

Manyezit Filtre Tozu ile Kordiyerit Seramik Üretimi ve Reaksiyon Kinetiğinin  
İncelenmesi

Şule Kılınç

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım 2017

Production of the Cordierite Ceramic with Magnesite Filter Powder and Analysis of the Reaction Kinetics

Şule Kılınç

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

November 2017

Manyezit Filtre Tozu ile Kordiyerit Seramik Üretimi ve Reaksiyon Kinetiğinin  
İncelenmesi

Şule Kılınç

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı Bilim Dalı  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

Kasım 2017

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı YÜKSEK LİSANS öğrencisi Şule Kılınç'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “**Manyezit Filtre Tozu ile Kordiyerit Seramik Üretimi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

**İkinci Danışman:** --

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye :** Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

**Üye :** Prof. Dr. Emel Özel

**Üye :** Doç. Dr. Fatma Tümsek

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr. Hürriyet ERŞAHAN  
Enstitü Müdürü

## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Ayşegül Aşkın danışmanlığında hazırlamış olduğum “**Manyezit Atıklarının Kordiyerit Seramiklerde Değerlendirilmesi**” başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 15/11/2017

Şule Kılınç

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı, doğal ve atık magnezitin kordiyerit oluşumunda başlangıç hammaddesi olarak kullanılabilirliğini araştırmak ve kordiyerit oluşum reaksiyonunu kinetik olarak incelemektir. İlk olarak ham manyezit kordiyerit hammadde bileşiminde kullanılmış (CM), ikinci olarak ise ham manyezit yerine manyezit filtre tozu kullanılarak (CMF) iki farklı kordiyerit malzeme hazırlanmıştır. Farklı ısıtma hızları (1,5, 2 ve 3 °C/dk) ve farklı sıcaklıklarda (1250, 1300 ve 1325 °C) sinterlenen örneklerin bulk yoğunluk, % su emme, % gözeneklilik değerleri ile tane boyutları belirlenmiştir. Kordiyerit malzemelerdeki fiziksel ve kimyasal farklılıkların belirlenmesi amacıyla XRD, SEM, DSC/TG analizleri yapılmış, Rietveld analizi ile de kantitatif analiz gerçekleştirilmiştir.

Kordiyerit malzemenin oluşumunda tane boyutu ve sinterleme sıcaklık parametreleri bilimsel açıdan öneme sahiptir. Tane boyutu azaldıkça malzemede bulk yoğunluk, % su emme ve % gözeneklilik azalmaktadır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça malzeme oluşumunda ikincil fazların varlığı azalmaktadır. 1250 °C’de CMF ve CM kordiyeritlerde XRD analizi sonucunda  $\alpha$ -kordiyerit, kristobalit, kuvars ve forsterit ortak fazları bulunarak manyezit filtre tozunun kordiyerit seramiklerde başlangıç hammadde olarak kullanılabildiği görülmüştür. Rietveld analizi sonucu ile 1250 °C ve 3 °C/dk sinterleme hızında CM’de % 53, CMF’de % 61 oranında ve 1325 °C’de % 61 oranında  $\alpha$ -kordiyerit fazı gözlenmiştir. En yüksek  $\beta$ -kordiyerit faz miktarı ise % 70 oranında 1,5 °C/dk sinterleme hızında 1300 °C’de gözlenmiştir.

Manyezit filtre tozu kullanılarak üretilen kordiyeritte 1145 °C’de faz oluşumunu tamamladığı gözlenmiş, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjileri ise KAS yöntemi ile 112,41 kJ/mol, FWO yöntemi ile 118,63 kJ/mol hesaplanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Kordiyerit, Reaksiyon Kinetiği, Rietveld, Kissinger

## SUMMARY

Primary purpose of this study is to research both usability of natural and waste materials as starting raw materials on formation of cordierite and reaction kinetics of cordierite formation. At first, raw magnesite was used in cordierite raw materials composition (CM), secondly instead of raw magnesite magnesite filter powder was used in cordierite raw materials composition (CMF) and two different cordierite sampling material were prepared. Bulk density, % water absorption, % porosity, particle size were determined by using different heating rate (1,5, 2 and 3 °C/min) and sintering temperature (1250, 1300 and 1325 °C). XRD, SEM, DSC/TG and Rietveld analyzes for quantitative analyzes were performed in an attempt to determine physical and chemical differences of cordierite materials formation.

In the formation of the cordierite, particle size and sintering parameters are site of special scientific interest. As long as decreasing particle size, bulk density, % water absorption and % porosity decrease. According as sintering temperature increases, secondary phases decrease in cordierite materials. As a result of XRD analysis at 1250 °C in CMF and CM cordierite,  $\alpha$ -cordierite, cristobalite, quartz and forsterite were determined, it is observed that magnesite filter powder can be used as starting raw materials. With Rietveld analysis results high quantity of  $\alpha$ -cordierite was determined % 53 in CM and % 61 in CMF at 1250 °C, % 61 in CMF at 1325 °C. Maximum  $\beta$ -cordierite phase quantity was observed % 70 at 1300 °C, 1,5 °C/min.

As a consequence in magnesite filter cordierite produced by using dust, it is observed the phase completed at its formation 1145 °C and the activation energy required for the reaction to occur is calculated 112,41 kJ/mol with KAS method, 118,63 kJ/mol with FWO method.

**Keywords:** Cordierite, Reaction Kinetics, Rietveld, Kissinger

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, görüşlerini paylaşan değerli danışman hocam Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN'a yardımlarından ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarına ve analizlerin yorumlanmasına destek veren İlksem Mühendislik Seramik Ar-Ge Eğitim ve Proje Hizmetleri Ltd. Şti. Şirket Müdürü Dr. İlknur Gülsever TATAR'a, Rietveld yöntemi ile kantitatif analiz yapmada yol gösteren Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim üyesi Doç. Dr. Hakan GAŞAN ve Doktora öğrencisi Akın ÖZCAN'a, LaTeX altyapısı ile tez yazmamda desteğini esirmeyen Makina Mühendisliği bölümünden Arş. Gör. Dr. Gökçe Mehmet AY'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme tüm fedakârlıklarından dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                  | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>ÖZET . . . . .</b>                                                                            | <b>vi</b>    |
| <b>SUMMARY. . . . .</b>                                                                          | <b>viii</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER. . . . .</b>                                                                      | <b>ix</b>    |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ . . . . .</b>                                                                 | <b>xi</b>    |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ. . . . .</b>                                                                | <b>xii</b>   |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ. . . . .</b>                                                   | <b>xiii</b>  |
| <b>1. GİRİŞ VE AMAÇ .....</b>                                                                    | <b>1</b>     |
| <b>2. KORDİYERİT SERAMİK HAKKINDA TEORİK BİLGİLER.....</b>                                       | <b>3</b>     |
| 2.1. Kordiyeritin Özellikleri .....                                                              | 3            |
| 2.1.1. Kordiyeritin termal özellikleri.....                                                      | 4            |
| 2.1.2. Kordiyeritin elektriksel özellikleri .....                                                | 5            |
| 2.1.3. Kordiyeritin mekanik özellikleri .....                                                    | 6            |
| 2.2. Kordiyerit Faz Yapısı .....                                                                 | 7            |
| 2.4. Kordiyerit Üretimi .....                                                                    | 11           |
| 2.4.1. Kordiyerit üretiminde kullanılan hammaddeler .....                                        | 11           |
| 2.4.2. Üretim Yöntemleri .....                                                                   | 13           |
| 2.5. Kordiyeritin Şekillendirme Yöntemleri .....                                                 | 16           |
| 2.6. Kordiyerit Kullanım Alanları ve Sektördeki Yeri .....                                       | 16           |
| <b>3. TERMAL YÖNTEMLER.....</b>                                                                  | <b>17</b>    |
| 3.1. Termal Analiz Yöntemleri .....                                                              | 17           |
| 3.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)-Diferansiyel termal analiz (DTA) teknikleri ..... | 17           |
| 3.1.2. Termogravimetrik (TG) analiz tekniği .....                                                | 18           |
| 3.2. İzotermal Olmayan Termal Analiz Yöntemi ile Kristalizasyon Kinetiği Hesaplamaları. ....     | 19           |
| 3.2.1. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi .....                                              | 20           |
| 3.2.2. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi.....                                                       | 21           |
| 3.2.3. Coats-Redfern (CR) yöntemi.....                                                           | 21           |

|                                                                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....</b>                                                                          | <b>24</b> |
| <b>5. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>                                                                             | <b>26</b> |
| 5.1. Kordiyerit Başlangıç Hammaddeleri ve Özellikleri .....                                                    | 27        |
| 5.2. Kordiyerit Kompozisyonunun Hazırlanması .....                                                             | 28        |
| 5.3. Kordiyerit Karışımlarının Öğütülmesi ve Elenmesi.....                                                     | 28        |
| 5.4. Şekillendirme .....                                                                                       | 30        |
| 5.5. Sinterleme .....                                                                                          | 30        |
| 5.6. Karakterizasyon .....                                                                                     | 31        |
| 5.6.1. Simultane termal analiz .....                                                                           | 31        |
| 5.6.2. X-Işınları kınırımı (X-Ray Difraksiyonu (XRD)) .....                                                    | 32        |
| <b>6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>                                                                            | <b>33</b> |
| 6.1. Su Emme, Gözeneklilik, Bulk Yoğunluğu Ölçümleri .....                                                     | 33        |
| 6.2. Kordiyerit Tozlarının Tane Boyutunun Belirlenmesi.....                                                    | 34        |
| 6.3. X-Işınları Difraksiyonu ile Faz Karakterizasyonu .....                                                    | 35        |
| 6.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)/Termogravimetrik (TG) Analizi ile<br>Termal Karakterizasyon ..... | 40        |
| 6.4.1. DSC analizi ile faz oluşum sıcaklıklarının belirlenmesi.....                                            | 40        |
| 6.4.2. Termal analiz ile kristalizasyon kinetiği hesaplamaları.....                                            | 44        |
| 6.4.2.1. KAS yöntemi ile aktivasyon enerjisi hesabı.....                                                       | 45        |
| 6.4.2.2. FWO yöntemi ile aktivasyon enerjisi hesabı.....                                                       | 47        |
| 6.4.2.3. Coats-Redfern yöntemi.....                                                                            | 48        |
| <b>7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>                                                                               | <b>53</b> |
| <b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>                                                                                   | <b>55</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil</u>                                                                                                                     | <u>Sayfa</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.1 Kordiyeritin ısı genleşme anizotropisi (Çınar, 2013).....                                                                    | 4            |
| 2.2 $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ üçlü faz diyagramı (Çınar, 2013).....                                                                | 9            |
| 5.1 Kordiyerit seramik üretimi akış şeması .....                                                                                 | 26           |
| 5.2 Öğütme işlemlerinde kullanılan bilyalı değirmen.....                                                                         | 29           |
| 5.3 Preslenerek şekillendirilen kordiyerit numuneleri .....                                                                      | 30           |
| 5.4 Kamara tipi yüksek sıcaklık fırını.....                                                                                      | 31           |
| 6.1 CMF ve CM Kordiyerit numunelerinin tane boyut dağılımları .....                                                              | 35           |
| 6.2 3 °C/dk ısıtma hızı ile 1250 °C’de sinterlenen CM ve CMF numunelerinin XRD grafiği.....                                      | 39           |
| 6.3 3 °C/dk ısıtma hızı ile 1300 °C’de sinterlenen CM ve CMF numunelerinin XRD grafiği.....                                      | 40           |
| 6.4 Farklı ısıtma hızında 1300 °C’de sinterlenen CMF kordiyerit numunelerinin XRD grafiği a) 1,5 °C/dk b) 2°C/dk c) 3 °C/dk..... | 41           |
| 6.5 3 °C/dk ısıtma hızında 1325 °C’de sinterlenen CMF kordiyerit numunesinin XRD grafiği .....                                   | 41           |
| 6.6 3 °C/dk ısıtma hızında 1325 °C’de sinterlenen CMF kordiyerit numunesinin SEM görüntüleri a)100µm, x200 b)10µm, x2000 .....   | 41           |
| 6.7 CMF’nin farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri.....                                                                         | 42           |
| 6.8 CM’nin farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri .....                                                                         | 43           |
| 6.9 CMF numunesinin sıcaklığa karşı % kütle kaybı eğrisi .....                                                                   | 43           |
| 6.10 CM numunesinin sıcaklığa karşı % kütle kaybı eğrisi.....                                                                    | 44           |
| 6.11 CMF’nin farklı dönüşümlerdeki $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafikleri.....                                                        | 46           |
| 6.12 CM’nin farklı dönüşümlerdeki $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafikleri.....                                                         | 46           |
| 6.13 CMF’nin farklı dönüşümlerdeki $1/T - \log(\beta)$ grafikleri.....                                                           | 47           |
| 6.14 CM’nin farklı dönüşümlerdeki $1/T - \log(\beta)$ grafikleri.....                                                            | 48           |
| 6.15 n=1 Avrami sabiti seçilerek çizilen $1/T$ 'ye karşılık ... grafiği .....                                                    | 50           |
| 6.16 n=2 Avrami sabiti seçilerek çizilen $1/T$ 'ye karşılık ... grafiği .....                                                    | 50           |
| 6.17 n=3 Avrami sabiti seçilerek çizilen $1/T$ 'ye karşılık ... grafiği .....                                                    | 50           |
| 6.18 CMF’nin dönüşüm değerlerine karşılık KAS ve FWO ile hesaplanan $E_a$ değerlerinin dağılım grafiği .....                     | 53           |
| 6.19 CM’nin dönüşüm değerlerine karşılık KAS ve FWO ile hesaplanan $E_a$ değerlerinin dağılım grafiği ....                       | 53           |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u>                                                                                                     | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.1 Endüstriyel kordiyerit seramiğin termal özellikleri (Anonim, 2017a).....                                       | 5            |
| 2.2 Endüstriyel kordiyerit seramiğin elektriksel özellikleri (Anonim, 2017a).....                                  | 6            |
| 2.3 Endüstriyel kordiyerit seramiğin mekanik özellikleri (Anonim, 2017a).....                                      | 7            |
| 2.4 Kordiyerit formlarının faz yapılarının özellikleri (Ebadzadeh ve Lee, 1998).....                               | 8            |
| 2.5 MgO–SiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üçlü faz diyagramındaki fazların yapısal özellikleri..... | 10           |
| 5.1 Kordiyerit başlangıç hammaddelerinin XRF kimyasal analiz sonuçları.....                                        | 27           |
| 5.2 Kordiyerit karışımlarının yüzde ağırlıkları .....                                                              | 28           |
| 5.3 CM ve CMF kordiyerit numunelerinin sinterleme parametreleri .....                                              | 31           |
| 6.1 Kordiyerit numunelerinin bulk yoğunluğu, su emme ve gözeneklilik değerleri                                     | 34           |
| 6.2 CMF ve CM kordiyerit tozlarının ortalama tane boyutu .....                                                     | 34           |
| 6.3 Rietveld analizinde kullanılan PDF kart numaraları.....                                                        | 36           |
| 6.4 CM ve CMF kordiyerit numunelerinin Rietveld faz analizi sonuçları .....                                        | 37           |
| 6.5 CM ve CMF kordiyerit numunelerinin fazları ve kimyasal formülleri .....                                        | 38           |
| 6.6 KAS yöntemi ile hesaplanan $Ea$ ve $R^2$ değerleri .....                                                       | 45           |
| 6.7 FWO yöntemi ile hesaplanan $Ea$ ve $R^2$ değerleri.....                                                        | 48           |
| 6.8 Avrami parametresinin farklı kristalizasyon mekanizmaları için değerleri<br>(Erkmen, 2012) .....               | 49           |
| 6.9 Avrami sabiti n değerlerine karşılık grafik denklemlerinden hesaplanan $R^2$ değerleri.....                    | 51           |
| 6.10 Coats-Redfern yöntemi ile CMF için hesaplanan $Ea$ ve $A$ değerleri .....                                     | 51           |
| 6.11 Coats-Redfern Yöntemi ile CM için hesaplanan $Ea$ ve $A$ değerleri.....                                       | 52           |
| 6.12 CMF ve CM kordiyerit seramik oluşumunda hesaplanan ortalama $Ea$ ve $A$ değerleri .                           | 52           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| <b><u>Simgeler</u></b> | <b><u>Açıklama</u></b>  |
|------------------------|-------------------------|
| B                      | Bulk yoğunluk           |
| Ea                     | Aktivasyon Enerjisi     |
| G                      | % Gözeneklilik          |
| R                      | İdeal gaz sabiti        |
| S                      | % Su emme               |
| T                      | Sıcaklık                |
| Å                      | Ångström                |
| $\alpha$               | Isıl genleşme katsayısı |
| $\ell$                 | Numune uzunluğu         |

| <b><u>Kisaltmalar</u></b> | <b><u>Açıklama</u></b>                               |
|---------------------------|------------------------------------------------------|
| ACMA                      | Australian Communications and Media                  |
| ASTM                      | Authority American Society for Testing and Materials |
| cif.                      | Kristolografik bilgi dosyaları                       |
| CR                        | Coats-Redfern                                        |
| DSC                       | Diferansiyel Taramalı Kalorimetri                    |
| DTA                       | Diferansiyel Termal Analiz                           |
| FWO                       | Flynn-Wall-Ozawa                                     |
| ICDD                      | Uluslararası Difraksiyon Veri Merkezi                |
| KAS                       | Kissinger–Akahira–Sunose                             |
| MAUD                      | Materials Analysis Using Diffraction                 |
| SEM                       | Taramalı Elektron Mikroskobu                         |

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

| <b><u>Kısaltmalar</u></b> | <b><u>Açıklama</u></b> |
|---------------------------|------------------------|
| TG                        | Termogravimetrik       |
| XRD                       | X-Ray Difraksiyonu     |
| XRF                       | X-Işınları Floresans   |



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seramik malzemeler mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerinden dolayı yüksek öneme sahiptir. Son 20 yılda özellikle enüstriyel seramik üretiminde ve geliştirilmesindeki çalışmalar giderek artmış ve bu seramiklerin kullanım alanları genişlemiştir. Özellikle son yıllarda savunma sanayi, makine ve kimya sanayinde metal malzemelere hem alternatif hem de destek malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle yüksek ısı değişiminin olduğu proseslerde özellikle kordiyerit seramikler seçilmektedir.

Kordiyerit, magnezyum alüminyum silikat minerali ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), doğal olarak bulunan bir mineraldir ve doğadaki halinde demir oksit oranı fazla olduğundan endüstriyel kordiyerit malzemeler sentetik yollarla üretilmektedir. Kordiyerit seramikler, yüksek refrakterlik ve yüksek sıcaklıklara dayanım özelliklerinden dolayı seramik sektöründe çokça kullanılan teknik seramiklerdir. Kordiyerit rezervleri Dünya’da Brezilya, Hindistan, Sri Lanka, Madagaskar ve Kanada’dadır (Çelik, 2013). Ülkemizde ise kordiyerit teknik seramik malzemeler seri olarak üretilmemekte, sayıca az miktarda şirket müşteriye özel olarak üretim gerçekleştirmektedir.

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$  üçlü faz sistemi içinde yer alan kordiyerit, yüksek mekaniksel ve kimyasal kararlılık, düşük ısı iletkenlik katsayısı ile mükemmel termal şok dayanımı ve düşük dielektrik sabiti gibi özelliklere sahiptir. Kordiyerit seramik birçok sektörde kullanılmakta ve katalitik konvertörlerde destek malzemesi, fırınlarda destek aksesuarı ve yalıtım malzemesi, mikrodalga ısı absorbe edici malzeme, katı-sıvı ayırım filtrelerinde kullanılmaktadır. Yaygın kullanımından dolayı üretim maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla kordiyerit başlangıç hammaddelerinin doğal hammaddelerden seçilmesi ve üretim parametrelerinden sinterleme şartlarının iyileştirilmesine yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Kordiyerit teknik seramikler günümüzde 3 farklı yöntem kullanılarak üretilmektedir ki bu yöntemler camın kristallendirilmesi, sol-jel teknikleri, stokiometriye uygun oksit ve geleneksel hammadde karışımların katı hal sentezidir. Bu yöntemlerin uygulanması kordiyerit seramiğin kullanım alanına göre değişkenlik göstermektedir. Örneğin literatüre göre sol-jel üretim tekniği ile hazırlanan nano-kordiyerit malzemesi yüksek frekans yonga indüktörleri (MLCI)’nde kullanılmaktadır (Wang vd., 2013). Bir diğer üretim yönremi olan camın kristrillendirilmesi işleminde genellikle soğuk pota indüksiyon eritme (CCIM) adımı kullanılmaktadır. Kordiyerit cam seramikler, elektronik, optik ve refrakter gibi farklı

endüstrilerde birçok uygulamaya sahip ilk endüstriyel cam-seramiklerdir. Örneğin, 50 yıldır kordiyerit cam seramik radomlar olarak kullanılmıştır. Alümina, cam-seramik ve ilgili seramik esaslı malzemeler, elektrik, elektronik ve yapısal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda elektronik devre atıklarında elektriksel ve mekanik özellikleri hala geliştirilmekte olan kordiyeritler, alumina seramiklerden daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. Anten kaportası radomların yanı sıra, daha da sert kordiyerit cam seramikleri için de başka uygulamalar öngörülmektedir. Motor bileşenleri olası bir uygulama alanıdır (Beall, 2009).

En çok kullanılan yöntemlerden bir diğeri olan katı hal sentezleme yöntemi ile üretilen kordiyerit seramikler genellikle fırınlarda taşıyıcı altık, poröz yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Türkiye'nin bilinen manyezit rezervi % 41-48 MgO içeriği bazında 111 milyon ton civarındadır. 2011 yılında manyezit ihracatı 276 bin ton karşılığı 90 milyon dolar, ithalatımız ise 58,5 bin ton karşılığı 46 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir (10. Kalkınma Planı, 2015). Ülkemizde MİGEM-2012'nin verilerine göre 2,3 milyon ton manyezit üretilmiştir. Manyezitin en büyük kullanım alanı refrakter sanayidir. Üretilen manyezitin % 90'dan fazlası kostik kalsine manyezit ve sinter manyezit olarak refrakter tuğla imalatında kullanılmaktadır (10. Kalkınma Planı, 2015).

Manyezit filtre tozu yakma bacalarından alınmaktadır ve genellikle harç üretiminde kullanılmaktadır (Anonim, 2018). Bu tez çalışmasında ham magnezit ve magnezit filtre tozunun alındığı Magnesite A.Ş. ve Kümaş A.Ş., manyezit ve magnezya (MgO-sinter manyezit) üretimi yapan dünyanın önemli şirketleri arasındadır. Örneğin Kümaş yılda 300.000 ton sinter manyezit, 120.000 ton tuğla, 60.000 ton harç üretim kapasitesine de sahiptir ve ayrıca filtre tozu olarak bu malzeme ortalama 63 mikron boyutunda ve her yıl yaklaşık 50.000 ton çıkmaktadır (Anonim, 2018).

Bu çalışmada başlangıç hammaddeleri olarak manyezit filtre tozu, ham manyezit, kuvars ve kaolin kullanılmış,, katı hal sentezleme yöntemi ile kordiyerit seramik üretmek amacıyla farklı sıcaklıklarda ve hızlarda sinterleşme sırasındaki kordiyerit oluşumunun reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Aynı zamanda magnezit filtre tozu kordiyerit seramik üretiminde, ham magnezite alternatif olarak kullanılarak değerlendirilmiştir.

Kordiyerit kompozisyonlarının DSC/TG analizi, XRD analizi ile Rietveld analizi yapılmıştır. Kordiyerit oluşum reaksiyonu için gerekli enerji miktarları KAS ve FWO yöntemleri kullanılarak belirlenmiş, CR yöntemi ile Avrami parametresi yaklaşık 1 standart sapmaya göre belirlenmiş ve aktivasyon katsayısı hesaplanmıştır.

## 2. KORDİYERİT SERAMİK HAKKINDA TEORİK BİLGİLER

### 2.1. Kordiyeritin Özellikleri

Kordiyerit  $(\text{MgFeMn})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ilk defa Herr Kammerrath ve Kammerjunker von Schlotheim tarafından 1801 yılında belirlenmiştir. Daha sonra Profesör A. G. Werner (Freiberg) tarafından Yunancada menekşe rengi anlamına gelen iyolit olarak tanımlanmıştır. 1809 yılında ise bir Fransız maden mühendisi ve yer bilimci olan Louis Cordier, kordiyeriti Yunancada iki renkli anlamına gelen dichroite ile adlandırarak ilk defa detaylı olarak incelemiştir. Bunun üzerine J.A.H. Lucas, Louis Cordier'i katkılarından dolayı onurlandırmak adına minerale 1813 yılında kordiyerit adını vermiştir (Zeck, 1973)

Kordiyerit, Gemoloji biliminde iyolit, Mineraloji biliminde ise kordiyerit olarak bilinmektedir. Kafes yapısı alumina silikat olan kordiyerit,  $(\text{MgFe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot (n\text{CO}_2, m\text{H}_2\text{O})$  ideal stokiyometrik formülüne ve çevre koşullarında ortorombik kristal yapıya sahiptir. Kömür damarlarının yanarak kayaların üstünde rekristalizasyona uğraması ve füzyonu sonucu oluşan kordiyerit, antropojenik bir mineraldir. Ayrıca volkanik kayaların sönməsi ile doğada doğal taş şeklinde bulunur (Anonim, 2016a).

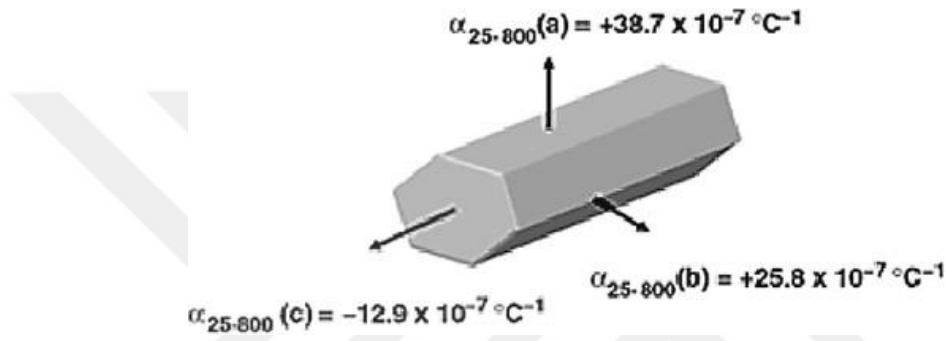
Optimum özelliklere sahip olan kordiyerit, 2:2:5 stokiyometrik oranında ve  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  formülündedir.  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  üçlü sisteminin oksitlerinden magnezyum alümina silikat olan kordiyerit (Rohan vd., 2004 ; Gökçe, 2002) ve stokiyometrik hesaba göre % 13,8 MgO, % 34,8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve % 51,4  $\text{SiO}_2$  içermektedir (Yılmaz ve Kara, 2010).

Doğada bulunan kordiyerit, magnezyum yanında demir de içermektedir. (Schairer ve Yagi, 1952),  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  denge diyagramı üzerinde çalışarak demir-kordiyerit üretmişlerdir. Bu tez çalışmasında ise  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  üçlü faz diyagramı üzerinden Magnezyum-kordiyerit ile çalışılmıştır.

### 2.1.1. Kordiyeritin termal özellikleri

Yüksek termal direnç malzemesi olarak bilinen kordiyerit, düşük termal genleşme katsayısı özelliğinden dolayı yüksek termal şok dayanımı ve düşük termal iletkenlik özellikleri ile dikkat çekmektedir (Li vd., 2015 ; Xu vd., 2016)

Şekil 2.1’de kordiyerit kafes yapısında a ve c kafes parametrelerinin termal genleşme katsayıları arasındaki fark görülmektedir. Bu farktan dolayı kordiyeritin termal genleşme katsayıları düşüktür (Çınar, 2013).



Şekil 2.1 Kordiyeritin ısı genleşme anizotropisi (Çınar, 2013)

Bir çalışmada termal genleşme katsayısı  $1,64 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (Yamuna vd., 2004), başka bir çalışmada  $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (Zhu vd., 2010), bir diğerinde ise  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (Sembiring vd., 2016) olarak hesaplanmış, bu çalışmalarda olduğu gibi diğer birçok çalışmada ortak nokta kordiyerit fazının ana faz olarak elde edilmesi olarak görülmüştür. Ayrıca kordiyerit refrakter olarak literatürde  $4,10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  termal genleşme katsayısına sahip endüstriyel kordiyerit seramikler de bulunmaktadır (Anonim, 2017b). Isıl genleşme katsayısı hesabı  $\alpha = (\Delta l) / (l \cdot \Delta T)$  eşitliği ile hesaplanmaktadır. Burada ısı genleşme katsayısı ( $\alpha$ ), oda sıcaklığındaki numune uzunluğu ( $l$ ), sıcaklık ( $T$ )’dir (Çınar, 2013).

Termal genleşme katsayısının düşük olması ise seramiğe termal şok direnci kazandırmaktadır. Hatta  $2,07 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  termal genleşme katsayısına sahip kordiyerit seramiğin  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de 300 termal şok döngüsünden sonra bile yapısını koruduğu bilinmektedir (Al-Harbi vd., 2015). Çizelge 2.1’de endüstriyel ölçekte kullanılan kordiyerit seramiğin termal özellikleri American Society for Testing and Materials (ASTM) standartları ile verilmiştir.

Çizelge 2.1 Endüstriyel kordiyerit seramiğin termal özellikleri (Anonim, 2017a)

| Özellik                            | Birim                                                      | Test                 | Değer |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|-------|
| <b>Maksimum Kullanım Sıcaklığı</b> | °C                                                         | Üzerinde yük olmadan | 1371  |
| <b>Termal Şok Direnci</b>          | $\Delta T$ (°C)                                            | Suda                 | 500   |
| <b>Termal İletkenlik</b>           | W/m.K R.T.                                                 | ASTM C408            | 3,00  |
| <b>Termal Genleşme Katsayısı</b>   | $\mu\text{m/m.}^\circ\text{C}$<br>(~25°C ile 1000°C arası) | ASTM C372            | 1,70  |
| <b>Özgül Isı, Cp</b>               | cal/g.°C R.T.                                              | ASTM C351            | 0,35  |

Kordiyerit malzeme üretimi esnasında oluşan çeşitli müllit, spinel, korundum, kristobalit, safir ve bunların farklı oranlarda oluşturduğu bir kombine faz gibi çeşitli ikincil fazlar malzemenin termal genleşme katsayısını artırdığı ve sinterlenebilirliğine olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir (Bind ve Ville, 1983). Bu nedenle bu gibi fazlar istenmeyen ikincil fazlar olarak geçmektedir. Fakat kordiyerit malzemedeki mekanik mukavemetinin artırılması amacıyla fazların veya sinterleme katkılarının eklenmesi kullanım alanına göre ayarlanmaktadır.

### 2.1.2. Kordiyeritin elektriksel özellikleri

Kordiyeritin endüstriyel önemini arttıran özelliklerden biri de elektriksel özellikleridir. Düşük dielektrik sabiti ve yüksek elektriksel direnci kordiyeritin elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahip olmasında en büyük avantajıdır. Yüksek ısı ve kimyasal kararlılığı ve çok düşük ısı genleşme katsayısına sahip olması ise kullanım kolaylığı sağlamaktadır.

Tüm bu özellikleriyle birlikte düşük üretim maliyetine sahip olması günümüzde kordiyerite olan ilginin artmasını sağlamaktadır. Yapılan pek çok çalışmada elektronik uygulamalarda çoğunlukla kullanılan alüminanın yerine kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Camerucci vd., 2001). Çizelge 2.2’de endüstriyel ölçekte kullanılan kordiyerit seramiğin belirleyici elektriksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 Endüstriyel kordiyerit seramiğin elektriksel özellikleri (Anonim, 2017a)

| Özellik                        | Birim       | Test       | Değer |
|--------------------------------|-------------|------------|-------|
| <b>Dielektrik Sabiti</b>       | 1MHz @ R.T. | ASTM D150  | 4,7   |
| <b>Dielektrik Dayanımı</b>     | kV/mm       | ASTM D116  | 5,11  |
| <b>Elektriksel Yalıtkanlık</b> | W.cm @ R.T. | ASTM D1829 | 1014  |

### 2.1.3. Kordiyeritin mekanik özellikleri

Kordiyerit seramikler önemli ısı ve elektriksel özelliklere sahip olmasına rağmen geniş ölçüde kullanılabilir olmasını engelleyen en önemli dezavantajı düşük mekanik özellikleridir (Mei vd., 2001).

Kordiyeritin mühendislik özelliklerine düşük yoğunlukları da eklendiği zaman bu malzemelerin yapısal uygulamalar için aranan özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Ancak bu malzemelerin kırılgan bir özelliğe sahip olmaları ve herhangi bir işaret göstermeden kırılmaları yapısal uygulamalarda kullanımlarını sınırlamaktadır. En önemli dezavantajları ise oldukça düşük kırılma tokluklarıdır. Bu malzemelerin yapısal uygulamalarda kullanılabilmesi için ani kırılma olasılıklarının giderilmesi yani kırılma tokluklarının artırılması gerekmektedir (Çelik, 2013).

Kordiyerit seramiklerin mekanik özelliklerinin artırılması amacıyla yapıya çeşitli katkı maddeleri eklenmektedir. Bu katkıların en önemli olanı ve yaygın olanı müllit fazıdır ve endüstriyel ölçekte de kullanım alanı bulunmaktadır. Bunun yanında  $B_2O_3$  katkısı kordiyerit mukavemetini 250 MPa artırmaktadır (Sumi vd., 2004). Yüksek yoğunluk sağlandığı takdirde kordiyerit seramiklerin mukavemeti artmaktadır. Zirkonya ( $ZrO_2$ ) ve zirkon ( $ZrSiO_4$ ) kordiyerite eklendiğinde yoğunlaşmayı artırdığından mukavemetini de artırmaktadır (Oliveira ve Fernandes, 2002). Çizelge 2.3'te endüstriyel ölçekte kullanılan bir kordiyerit seramiğe ait mekanik özellikler Australian Communications and Media Authority (ACMA) ve ASTM standartlarına göre verilmiştir.

Çizelge 2.3 Endüstriyel kordiyerit seramiğin mekanik özellikleri (Anonim, 2017a)

| Özellik                                     | Birim           | Test                   | Değer |
|---------------------------------------------|-----------------|------------------------|-------|
| <b>Basma Mukavemeti</b>                     | MPa @ R.T.      | ASTM C773              | 350   |
| <b>Çekme Mukavemeti</b>                     | MPa @ R.T.      | ACMA Test #4           | 25,5  |
| <b>Elastisite Modülü<br/>(Young Modülü)</b> | GPa             | ASTM C848              | 70    |
| <b>Eğme Mukavemeti<br/>(MOR)</b>            | MPa @ R.T.      | ASTM F417              | 117   |
| <b>Poisson Oranı, u</b>                     | -               | ASTM C818              | 0,21  |
| <b>Kırılma Tokluğu, <math>K_{IC}</math></b> | MPa x $m^{1/2}$ | Çentikli Numune Deneyi | -     |

## 2.2. Kordiyerit Faz Yapısı

Kordiyerit, 1824 yılına kadar hekzagonal kristal yapıya sahip olarak bilinmekteydi. Fakat 1928 yılında Gossner ve Mussnug doğal kordiyeritin ortorombik (pseudo-hekzagonal) simetrik yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir. 1936'da Takane ve Takeuchi tarafından boşluk grubu Cmc<sub>2</sub>m'den Cccm olarak değiştirilmiştir (Zeck, 1973). Gibbs (1966), çalışmasında Si and Al tetrahedral yapılarının kordiyeritin içte ve dışta hekzagonal halka yapısı oluşturduğunu belirtmiştir (Gibbs, 1966). Ayrıca ortorombik kordiyeritin kafes parametreleri ise  $a = 17,083$ ,  $b = 9,738$ ,  $c = 9,335$  Ångström (Å) olarak tanımlanmıştır (Rankin ve Merwin, 1918).

$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  bileşiğinin ortorombik ve hekzagonal polimorfik yapılarına göre kordiyeritin kabul edilmiş 3 formu vardır. Bunlar  $\alpha$ -kordiyerit,  $\beta$ -kordiyerit ve  $\mu$ -kordiyerittir. Kordiyeritin dimorf yapılı yüksek sıcaklık formu indialittir ve Al ve Si katyonlarının düzensiz dağılımı ve hekzagonal yapıya sahiptir (Dimitrijevic ve Dondur, 2007). Hem  $\mu$  hem de  $\alpha$  kordiyerit doğal olarak oluşan kordiyerit mineral haldeki kordiyerit özelliklerine yakındır; fakat özellikle  $\alpha$ -kordiyeritin daha da yakındır (Rankin ve Merwin, 1918). Bu nedenle endüstriyel ölçekte kullanılan kordiyerit formu  $\alpha$ -kordiyerit, bir diğer adıyla indialittir. Oksit tozlarının 1300-1460°C sıcaklıkları arasında katı hal reaksiyonu ile sentezlenebilir (Gören vd., 2006). 1450°C'nin altındaki sıcaklıkta kararlı bir yapıya sahiptir (Pahari vd., 2016). İndialitin kafes parametreleri  $a = 9,800$ ,  $c = 9,345$  Å olarak (Meagher ve Gibbs, 1977) boşluk grubu ise P6/mcc olarak tanımlanmıştır (Ebadzadeh ve Lee, 1998).

Ortorombik yapıdaki  $\beta$ -kordiyerit hekzagonal yapıdaki  $\mu$ -kordiyerittir ve özel şartlarda hazırlanabilir.  $\beta$ -kordiyerit formu camdan veya her iki kordiyerit formundan

hidrotermal olarak 830°C'nin altında oluşur (Karkhanavala ve Hummel, 1953). 1450°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlı yapıya sahip olan  $\beta$ -kordiyeritin erime noktası 1460°C'dir (Pahari vd., 2016). XRD analizlerine göre  $\beta$ -kordiyeritin düzlemler arası boşluğu  $\alpha$ -kordiyerite çok benzemektedir (Karkhanavala ve Hummel, 1953). Ayrıca 1400°C'nin altındaki sıcaklıklarda ortorombik yapıya sahip boşluk grubu Cccm olan düşük kordiyerit veya  $\beta$ -kordiyerit, yavaşça yüksek kordiyerit  $\alpha$ -kordiyerit dönüşür (Ebadzadeh ve Lee, 1998).  $\beta$ -kordiyerit aynı zamanda doğal kordiyeritin en yaygın safhasıdır (Miyashiro, 1975).

$\mu$ -kordiyerit 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda yarı kararlı hekzagonal yapıya kristalize olur. Bu kordiyerit formunun ortorombik faz yapısı ancak ince cam tozu gibi özel bileşimlerle hazırlanır (Gören vd., 2006; Pahari vd., 2016) ve bu karışımın düşük sıcaklıklar olan 800 ile 950°C (Sumi vd., 1998) arasındaki kristalizasyonu ile elde edilir (Gören vd., 2006). Yeterli difüzyon sağlandığı takdirde ve kontrollü ısı işlemi ile  $\mu$ -kordiyerit yalnızca  $\alpha$ -kordiyerite dönüşür (Ebadzadeh ve Lee, 1998). Çizelge 2.4'te kordiyerit formlarının yapısal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.4 Kordiyerit formlarının faz yapılarının özellikleri (Ebadzadeh ve Lee, 1998)

| Kordiyerit Formları                                                                         | Kristal Yapı | Boşluk Grubu | Oluşum Sıcaklığı                      | Üretim Yöntemi                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <b><math>\alpha</math>-kordiyerit</b><br>(indialit,<br>yüksek kordiyerit,<br>Mg-kordiyerit) | hekzagonal   | P6/mcc       | 1300-1460°C<br>Kararlı Yapı           | Katı Hal Reaksiyonu                              |
| <b><math>\beta</math>-kordiyerit</b><br>(Düşük Kordiyerit)                                  | ortorombik   | Cccm         | 1450°C'nin<br>Altında<br>Kararlı Yapı | Katı Hal Reaksiyonu/<br>Camın<br>Kristalizasyonu |
| <b><math>\mu</math>-kordiyerit</b><br>( $\beta$ -kuvars Katı Çözültisi)                     | ortorombik   | P6222        | 1000°C'nin<br>Altında<br>Kararlı Yapı | Camın<br>Kristalizasyonu                         |

Üçlü faz sisteminde sıvı ile denge halinde çeşitli kristal fazların sıcaklık-konsantrasyon ilişkilerini 1918 yılında Rankin ve Merwin araştırmış ve en önemli fazlarından biri olan kordiyeritin de içinde bulunduğu MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üçlü faz diyagramını geliştirmişlerdir. Bu çalışmada kordiyeritin katı çözeltisinin sıcaklıktan



Çizelge 2.5 MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üçlü faz diyagramındaki fazların yapısal özellikleri

| Faz          | Kimyasal Formül                                                 | Kristal Yapı                             | Boşluk Grubu      | Lattis Parametreleri (Å)             |
|--------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| Periklas     | MgO                                                             | izometrik - hekzaoktahedral              | Fm3m              | a =4,21                              |
| Forsiterit   | Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                | ortorombik                               | Pbnm              | a =4,7540<br>b =10,1971<br>c =5,9806 |
| Enstatit     | MgSiO <sub>3</sub>                                              | ortorombik                               | Pbca              | a =18,23<br>b =8,84<br>c =5,19       |
| Kristobalit  | SiO <sub>2</sub>                                                | tetragonal                               | P41212,<br>P43212 | a =4,9709<br>c =6,9278               |
| Tridimit     | SiO <sub>2</sub>                                                | triklinik                                | -                 | a =9,932<br>b =17,216<br>c =81,854   |
| Müllit       | Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>                 | ortorombik                               | Pbam              | a =7,5785<br>b =7,6817<br>c =2,8864  |
| Safir        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | triklinik                                | P1                | a =10,04<br>b =10,38<br>c =8,65      |
|              |                                                                 | monoklinik                               | P21/b             | a =11,27<br>b =14,4<br>c =9,93       |
| Korundum     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | trigonal                                 | R3c               | a =4,75<br>c =12,982                 |
| Spinel       | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                | izometrik                                | Fd3m              | a =0898                              |
| Kordiyerit   | Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> | ortorombik                               | Cccm              | a =17,083<br>b =9,738<br>c =9,335    |
| İndialit [1] | Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> | hekzagonal                               | P6/mcc            | a =9,8<br>c =9,345                   |
| Kuvars [1]   | SiO <sub>2</sub>                                                | α-kuvars:trigonal<br>β-kuvars:hekzagonal | P3121             | a =4,9133<br>b =5,4053               |

— [1] İndialit ve kuvars faz diyagramı üzerinde gösterilmemektedir. Kimyasal formül olarak indialit kordiyerit fazı ile, kuvars ise kristobalit fazı ile benzerlik göstermektedir.

## 2.3. Kordiyerit Üretimi

### 2.3.1. Kordiyerit üretiminde kullanılan hammaddeler

Kordiyerit sentezinde çok farklı başlangıç hammaddeleri kullanılmıştır. Bunlar genelleştirilirse MgO kaynağı olarak talk ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), manyezit ( $\text{MgCO}_3$ ), sinter manyezit, alkali magnezyum karbonat ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ );  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaynağı olarak kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), alumina ve  $\text{SiO}_2$  kaynağı olarak da kuvars ve diatomit en çok görülenleridir (Gökçe, 2002, Yalamaç, 2004). Bu tez kapsamında ise MgO kaynağı olarak manyezit filtre tozu ile öğütülmüş ham manyezit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaynağı olarak kaolin,  $\text{SiO}_2$  kaynağı olarak kuvars kullanılmıştır.

Doğada çok bulunan manyezit, magnezyum karbonat mineralidir. Teorik olarak  $\text{MgCO}_3$  kimyasal formülüne sahip olan manyezit trigonal-hekzagonal kristal yapısındadır ve yaklaşık % 52,3  $\text{CO}_2$ , % 47,7 MgO içerir (Abdel-Aal vd., 1994 ; Ayvazoğluyüksel, 2011). Sertliği 3,5-4,5, özgül ağırlığı 2,98 - 3,02 aralığındadır. Renksiz, beyaz, gri, sarımsı kahverengi, şeffaf-yarı şeffaf ve camsı-donuk-mat görünümde olabilmektedir (Anonim, 2017c). Manyezit cevheri doğada MgO yanında az miktarda hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve kalsiyum (Ca) minerallerini de içerir.

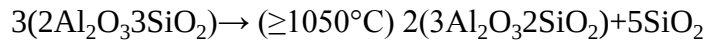
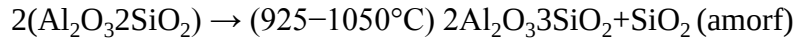
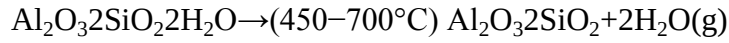
Manyezitin % 0,1'den az veya çok yabancı element içermesi ekonomikliğini belirlemektedir (Bayrak vd., 2015). Endüstride manyezitin kalitesi içeriğindeki bileşiklerin yüzdelere göre belirlenir (Erdoğan, 2002). MgO içeriği fazla olan manyezit cevheri kalitelidir. Bu tezde hammadde olarak kullanılan manyezit ise MgO yanında CaO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve eser miktarda  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  içermektedir. Ayrıca kimyasal bileşim, CaO/ $\text{SiO}_2$  oranı, dökme özgül ağırlık, periklas kristal boyutu, MgO oranı ve bor oranı manyezit ürünlerinin kalitelerini etkileyen parametrelerdir (Ayvazoğluyüksel, 2011).

Isıtma esnasında  $\text{CO}_2$  350 ile  $580^\circ\text{C}$  aralığında manyezit malzemeden uzaklaşır (Kaya, 2014). Manyezit cevheri  $700^\circ\text{C}$ 'de bozunmaktadır (Sadik vd., 2016) ve 700 -  $1000^\circ\text{C}$  arasında ısıtılarak kostik kalsine manyezite (Anonim, 2016c),  $1700^\circ\text{C}$ 'nin üstünde ısıtılarak ergitilmiş magnezyum oksite (Erdoğan ve Yıldız, 1995),  $1800$ - $2200^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıklarda yakılarak sinter manyezite dönüştürülmektedir. Sinter manyezit malzemenin ergime sıcaklığını yükseltmektedir. Manyezitte bulunan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , CaO gibi empürite oksitler düşük sıcaklıklarda ergiyerek MgO periklas tanelerinin büyümesini engelleyerek sinterleme kinetiğini olumlu etkilemektedir (Ülgüray, 1995). Bu nedenle magnezyum oksit, seramik endüstrisinde yüksek yoğunlukta sinterlenen seramik ürünlerine stabilizasyon sağlar ve tane büyümesini sınırlandırır (Ayvazoğluyüksel, 2011).

Manyezit minerali, magnezya refrakterlerin üretiminde yaygın kullanılan bir hammaddedir (Sadık vd., 2016). Özellikle bazik refrakter hammaddesi ve teknik seramiklerin üretiminde başlangıç hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Ülgüray, 1995). Manyezitin kordiyerit seramiklerde MgO kaynağı olarak kullanımı yaygındır (Tulyaganov vd., 2002; Sadık vd., 2016; Thomaidis ve Kostakis, 2015).

Kordiyerit üretiminde kullanılan diğer hammaddelerden biri de önemli bir kil bileşeni olan kaolindir. Bu grubun minerallerinin bileşimi  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dur (Anonim, 2016b). Kaolin yaklaşık % 39,50  $Al_2O_3$ , % 46,55  $SiO_2$ , % 13,95  $H_2O$  içerir ve doğada  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ , mika gibi safsızlıkları da yapısında az miktarda bulundurabilir (Yılmaz, 2013). Beyaz, krem ve sarı renklerde olabilen kaolin 2-2½ Mohs sertliğindedir.  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  kimyasal formülüne sahip kaolin, triklinik kristal yapıda ve P1 boşluk grubundadır (Anonim, 2016b).

Kaolin yaklaşık 200 °C'de hidroskopik suyunu kaybetmeye başlar (Hancıoğlu, 2015) ve yaklaşık 400 - 700 °C sıcaklık aralığında dehidroksilasyona uğrar (Ptáček vd., 2011). Yaklaşık 800 ve 1150 °C civarında amorf  $SiO_2$  oluşturarak artan sıcaklıkla kristalize olmaya başlar (Hancıoğlu, 2015). Aşağıda  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  formülüne sahip kaolinin ısı altındaki oluşturduğu kimyasal reaksiyonlar verilmiştir (Ptáček vd., 2011).



Kordiyeritin en önemli hammaddelerinden bir diğeri olan kuvars doğada yaygın olarak rastlanılan bir mineraldir ve kimyasal formülü  $SiO_2$ 'dir. Pek çok magmatik, metamorfik ve tortul kayaçların önemli bir bileşeni olan bu doğal silisyum dioksit, etkileyici bir çeşitlilik ve renkte bulunur (Anonim, 2016d). Genellikle renksiz, bazen beyaz; şeffaf-yarı şeffaf renktedir (Tuncuk, 2012). Saf halde % 46,5 Si ve % 53,3 O içeriğine sahip olan kuvars 7 Mohs sertlikte, kristal yapısı trigonal, boşluk grubu P3121'dir (Anonim, 2016d).

Kil karışımına kuvars eklenmesi Young modülünü ve mukavemetini azaltır, hacim fraksiyonlarında % 20'nin üzerine çıkarsa sinterlenen ürünün tokluğunu (950 °C) artırdığını

bilinmektedir. Kuvars hacim fraksiyonu ile birlikte ise malzemenin sertliğinde önemli artış sağlamaktadır (Kılıkoglu vd., 1998).

Literatürde manyezit atıklarının hammadde olarak seramiklerde kullanımı ile ilgili çeşitli çalışmalar mevcuttur. Erdoğan (2002) çalışmasında elektro filtre manyezit tozu atıklarını değerlendirerek sentetik sinter magnezya ve magnezyum bileşiklerini üretimi konusunda atık değerlendirme çalışması yapmıştır. Filtre tozu manyezit atıklarını cevher hazırlama tesislerinde kurulu bulunan elektro-filtre çıkışından alarak geri kazanmıştır. Bu çalışma manyezit atıklarının seramik endüstrisinde değerlendirilmesi konusunda örnek olmuştur (Erdoğan, 2002).

Ülgüray (1995) çalışmasında % 46,16 MgO içeren magnezit atık tozlarının MgO kaynağı olarak kullanılması ile yoğun seramik elde edildiğine ulaşmıştır ve ileri teknoloji seramikleri için avantaj teşkil ettiğini vurgulamıştır (Ülgüray, 1995).

Binal ve Ay (2014) çalışmalarında duvar, yer karo bünyelerinde yaklaşık % 40 oranında MgO içeren manyezit atığı % 20, % 25, % 40, % 50, % 60, % 70, % 80 oranlarında karo reçete bileşimine katmıştır. % 25 oranlarında yapılan atık ilavesinden sonra su emme değeri azalmış, küçülme değeri ise % 3,55'e kadar çıkmış, standart bünyenin pişmiş mukavemeti  $25,80 \text{ N/mm}^2$  (MPa) iken % 25 atık ilavesiyle bu değer  $27,02 \text{ N/mm}^2$ 'ye çıkmıştır. Termal genleşme katsayısı ise standart karoya (TS EN ISO 10545) göre  $(76, 2 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$  en düşük  $69, 8 \cdot 10^{-7} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$  (% 10 atık içeren numunede) elde edilmiştir. Optik dilatometre analizleri sonucu atık kullanılarak oluşturulan bünyelerin sinterleme sıcaklığının standart bünyeye oranla düşük olduğu görülmüştür. Elde edilen test sonuçları değerlendirildiğinde manyezit atıklarının seramik bünyelerde alternatif hammadde olarak ekonomiye kazandırılabilirliği görülmüştür. Ekonomik değeri olmayan endüstriyel katı atıklardan manyezit pasası atık sahalarında depolanmak suretiyle bertaraf edilmektedir. Atığı bertaraf etmek yerine duvar ve yer karosu bünyelerinde alternatif hammadde kaynağı olarak kullanmak atığın geri dönüştürülebilmesi açısından oldukça önemlidir (Binal, 2013).

### 2.3.2. Üretim Yöntemleri

Madencilik Faaliyetleri Uygulama Yönetmeliğinde “Kıymetli ve Yarı Kıymetli Mineraller” (Anonim, 2010) listesinde tanımlanan kordiyerit endüstriyel alanlarda kullanılması için çeşitli yöntemlerle üretilmektedir.

Kordiyerit üretiminde başlıca üç metot kullanılmaktadır. Bunlar süreçler kordiyerit bileşimine uygun camın kristallendirilmesi, sol-jel teknikleri, stokiometriye uygun oksit ve

geleneksel hammadde karışımların katı hal sentezidir (El-Buaishi vd., 2012; Gören vd., 2006).

Kordiyerit üretimi için en çok uygulanan yöntem, kordiyerit stokiometrisine göre hazırlanan  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  bileşenlerini barındıran hammaddelerin karışımının yüksek sıcaklıkta kat hal reaksiyonudur (Wallace ve Wenk, 1980; Shi vd., 2001; Taruta vd., 2004; Gören vd., 2006; Bejjaooui vd., 2010; Tunç, 2011; Çınar, 2013). Bu katı hal reaksiyonu toz metalurjisi yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Daha çok sentezleme yolu ile elde edilen endüstriyel kordiyerit (Çınar, 2013), birçok doğal mineral kullanılarak da üretilir ve üretim maliyeti bu yolla düşürülebilmektedir. Bu yöntem diğer bir kordiyerit üretim yöntemi olan sol-jel yöntemine göre daha kolay ve ucuzdur.

Kordiyerit seramiklerinin üretiminde, özellikle refrakter gibi endüstriyel uygulamalarda doğal hammaddelerden yararlanılır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklara dayanımı açısından sinterleme esnasında olabildiğince az camsı fazın oluşumu istenir (Abalı, 2006).

Kobayashi vd. ve arkadaşları çok ince magnezyum hidroksit partikülleri ile mikron altı partikül boyutuna sahip kaolinit tozları kullanarak hazırladıkları karışımla kordiyerit elde etmişlerdir (Kobayashi vd., 2000). 98 MPa basınç altında preslenerek şekillendirilmiş numuneleri 1350 °C de 1 saat sinterleme işlemine tabi tutmuşlar, elde edilen kordiyerit numunelerini karakterize etmişler, yaptıkları Diferansiyel Termal Analiz (DTA) analizi ile 950 °C'de  $\mu$ -kordiyerit ve 1010 °C'de  $\mu$ -kordiyeritin kristalizasyonu ile  $\alpha$ -kordiyerite dönüştüğünü tespit etmişlerdir.

Sumi ve arkadaşları (2004); yukarıdaki çalışmalarının devamı niteliğinde karışımda kaolin ile birlikte farklı miktarlarda % 2 boroksit içeren magnezyum borat kullanarak ( $2MgO \cdot B_2O_3$ ) daha düşük sıcaklıklarda kordiyerit eldesi üzerine çalışmışlardır (Sumi vd., 2004). Boroksit eklenen numunelerde ise 850-900 °C aralığında  $\alpha$ -kordiyerit gözlemlenmiştir. Oluşturdukları yoğun kordiyerit porozitesi neredeyse sıfır çıkmış, yarıiletken ara bağlantı uygulamalarında kullanılabilecek olan malzemenin 950 °C'deki termal genleşme katsayısı yaklaşık  $3 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ , eğilme dayanımı 200 MPa'ın altında, dielektrik katsayısı ise 1 MHz'de 5,5 olarak ölçülmüştür.

Abalı (2006), başlangıç hammaddeleri olarak % 40 kil, % 30 alumina ve % 30 talk tozlarının kullanmış endüstriyel bazda kordiyerit seramik üretmiştir (Abalı, 2006). Bu çalışmada kordiyerit 1100 °C ve 1300 °C aralığında sinterlenmiş ve bunun sonucunda fiziksel ve mekanik özelliklerin endüstriye uygunluğu görülmüştür. Bu tozlardan sinterlenmiş numuneler, XRD ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize

edilmiş, kordiyerit fazı büyük oranda 1100 °C'nin üzerinde gözlenmiştir. 1300 °C'de 2, 47 g/cm<sup>3</sup> yüksek bulk yoğunluk ve endüstriyel kordiyerite göre daha yüksek mukavemeti olan 96,28 MPa ve termal genleşme katsayısı ise 2,56.10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> elde edilmiştir.

Neto ve Moreno (Neto ve Moreno, 2007; Neto ve Moreno, 2008), % 40 kaolin, % 43,8 talk ve % 16,2 alumina kullanarak kordiyerit slip döküm çamuru hazırlamışlardır. En iyi döküm şartlarını % 1,5 poliakrilik bazlı Deflokülan olan Dolapix PLN ve pH'ı KOH ile 11'e ayarladığı seramik çamurda sağlamışlardır. Kordiyerit bileşimi daha sonra öğütülerek ve öğütmeden hazırlamış, öğütmenin reolojik özelliklerin değişiminde etkili olmadığı ancak döküm performansını olumlu etkilediğini görmüşlerdir. Ayrıca 1250 °C' de kordiyerit ana fazının yanında bir miktar safir, spinel, müllit ve kristobalit pikleri (ikincil fazlar) gözlenmiş, 1280 °C'nin üzerinde ise kordiyerit fazı tek faz olarak görülmüştür. XRD analizlerinde kordiyerit ile birlikte spinel veya kristobalit fazlarının varlığı, reaksiyonun tamamlanmadığını göstermektedir.

Ogiwara ve arkadaşları (2010) ise son derece saf ve ince amorf silis, α-alümina ve magnezyum tozları kullanarak kabul edilen en iyi özelliklerde (yüksek oluşum sıcaklığı hariç) kordiyeriti katı hal yöntemi ile 1430 °C'de 2 saat sinterleme sonucu sentezlemişlerdir. 1,8.10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> (R.T., 800 °C) termal genleşme katsayısı, %98 teorik yoğunluk, eğme dayanımı 243 MPa, kırılma tokluğu 3,5 M P a.m<sup>2</sup> ve dielektrik katsayısı 1 MHz ve 1 GHz geniş frekans aralığında 4,8 ve 5,2 çıkmıştır ve yeterince küçüktür (Ogiwara vd., 2010).

Fotoohi ve arkadaşları (2012) yüksek saflıktaki talk (10 µm), çok küçük tane boyutundaki kaolin (% 77 < 1µm) ve böhmit alumina hammaddelerini kullanarak, 1300°C' de 2 saatlik sinterleme ile tek fazlı kordiyerit üretmişlerdir. Mekanik aktivasyona tabi tutulan karışım, 20 MPa altında tek eksenli olarak kuru presleme ile şekillendirilmiştir. 1300 °C'de 2 saat sinterleme için 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı kullanılmıştır. Ek olarak yitriya stabilize edilmiş, zirkonya ve seryum dioksit tozları katkı maddesi olarak kullanılmıştır (Fotoohi ve Blackburn, 2012).

Al Harbi ve arkadaşları (2015) kordiyerit bazlı bal peteği monoliti üretmek amacıyla tek fazlı kordiyeriti, manyezit ve kaolin hammaddelerini kullanarak % 11,96 MgO, % 32,02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 51,3 SiO<sub>2</sub> bileşimindeki tozları, 300 rpm hızda dönen bilyalı değirmende öğütüp ekstrüzyonda şekillendirdikten sonra 1320 °C'de 3 saat sinterleme ile elde etmişlerdir. Ayrıca lineer termal genleşme katsayısını 2,07.10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup> bulmuşlar, 450 °C'de 300 termal şok döngüsünden sonra üretilen monolitin de yapısını koruduğunu görmüşlerdir (Al-Harbi vd., 2015).

## 2.4. Kordiyerit Şekillendirme Yöntemleri

Kordiyerit seramik üretiminde kullanım alanlarına göre çeşitli şekillendirme yöntemleri bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık fırınlarında pişirme destek malzemesi olarak kullanılan kordiyerit seramik daha çok alçı kalıba döküm (Mei vd., 2001; Neto ve Moreno, 2007; Neto ve Moreno, 2008) ve presleme yolu (Kobayashi vd., 2000; Banjuraizah vd., 2009; Fotoohi ve Blackburn, 2012; Finkelstein vd., 2015) ile üretilmektedir. Bunun dışında elektronik devre altlıkları olarak kullanılan kordiyerit seramikleri sol-jel prosesi ile üretildikten sonra preslenerek şekillendirilmektedir (Guo vd., 2014).

Katalitik konvertör gibi bal peteği seramik filtre olarak kullanılan kordiyeritler, genellikle hammaddelerin sulu ortamda karıştırılması, kurutularak çamur haline getirilmesi ve daha sonra ekstrüzyondan geçirilmesi ile elde edilmektedir (Das vd., 2002; Al-Harbi vd., 2015). Bağlayıcılar, plastikleştiriciler, kayganlaştırıcılar ve gözenek oluşturuç maddeler bu tür ekstrüzyon işleminde kullanılmaktadır. Ekstrüzyonda kullanılan kordiyerit çamurunda iyi plastisite, düşük hacim verimi ve çok düşük kalıp-alan kayma gerilmesi olması gerekmektedir. Bu amaçla polietilenglikol (PEG), gliserin gibi plastikleştiriciler (Das vd., 2002), sıvı yağ kayganlaştırıcılar olarak kullanılmaktadır.

## 2.5. Kordiyerit Kullanım Alanları ve Sektördeki Yeri

Kordiyerit seramikler, mükemmel termal şok direnci özelliğinden dolayı hızlı pişirme fırınlarında geniş bir kullanım alanına sahiptir (Camerucci vd., 1998) ve bu özelliği ile yüksek refrakterlik özelliği gösterirler. Kordiyerit seramikler katalitik konverter altlıklar, katı sıvı ayırım filtreleri, ısı ve ses yalıtım elemanları, yüksek termal şok direnç malzemeleri gibi birçok kullanım alanına sahiptir (Camerucci vd., 1998; Yamuna vd., 2004; Neto ve Moreno, 2008). Ayrıca fırınlarda aksesuar gibi uygulama alanı için yüksek saflıkta kordiyerit gerekmektedir (Gökçe, 2002).

Kordiyerit cam seramikler ise bilgisayar gibi bir elektronik cihazlarda kullanılan seramik devre kartı içeriğinde alüminanın yanında kullanılmaktadır (Tanei ve Iwanaga, 1994).

Pişirme aracı olarak günümüzde üstün verimliliğinden dolayı silisyum karbür ile kordiyeritten yapılan refrakter malzeme şamot yerine kullanılmaktadır. Kordiyeritin yüksek termal şok dayanımı olduğundan fayans gibi seramik malzemeler tünel fırına kordiyeritten yapılmış bir taşıyıcı içinde veya üzerinde 100-300 kere girebilirler. Buda kordiyeritli refrakterlerin diğerlerinden daha ekonomik olduğunu göstermektedir (Yılmaz ve Kara, 2010).

### 3. TERMAL YÖNTEMLER

#### 3.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz yöntemleri, bir malzemenin belirli bir sıcaklık programı altında yapısal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, ısı altında kimyasal reaksiyon esnasında absorblanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi, aktivasyon enerjisinin belirlenmesi amacıyla kullanılan bir yöntemlerdir (Anonim, 2016e).

Termal analiz teknikleri (DTA, DSC, TG) katı maddenin ısıtılmasıyla oluşan bozunmaların açıklanması için kullanılan tekniklerdir (Bayrakçeken vd., 2014). DTA/TG ve DSC/TG termal analiz yöntemleri ile yapılan analizlerde kontrollü sıcaklık programı uygulanır ve numunedeki değişim sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak belirlenmektedir.

##### 3.1.1. Diferantiyel taramalı kalorimetri (DSC)-Diferansiyel termal analiz (DTA) teknikleri

DTA tekniği, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulan bir numune ile referans materyal arasındaki sıcaklık farkının ( $\Delta T$ ) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesidir. Yakından ilişkili bir teknik olan DSC, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak numune ve referans materyaline ısı akışı hızındaki farkı ölçmektedir (Earnest, 1984).

Özel seramik bileşimlerinde kristalleşmenin meydana geldiği sıcaklıkların belirlenmesi için hazırlanan hammaddeler pelet veya toz şeklinde DTA/DSC analizine tabi tutulmaktadır. Çeşitli metaller için oksitlenme sıcaklığı, martensit dönüşüm sıcaklığı DTA ile belirlenebilmektedir. Malzemelerde kuruma, kristal bozunma, camsı geçiş sıcaklıkları, yapısal bozunma, karbonatların parçalanması, gaz çıkışı, kükürt oksidasyonu, dehidroksilasyon, hidrasyon gibi kimyasal ve fiziksel olaylar DTA ile belirlenmektedir (Erkmen, 2012).

DTA cihazının numune taşıyıcı tablaları değiştirilerek, (referans ve numune krezeleri arasında ısı iletimi sağlayabilen bağlantı parçaları ilavesi ile) cihaz kolaylıkla DSC hücresine dönüştürülebilir. Bu durumda cihaz numunedeki ısı alışverişini yani entalpi değişimini mW ya da kalori cinsinden ölçülebilir. DTA yönteminde ölçülen büyüklük sıcaklık, DSC analiz yönteminde ise ısıdır (Erkmen, 2012). DTA ve DSC cihazları hem izotermal hem de izotermal olmayan teknikle analiz yapmaktadır. Her iki analizde de fırın

içerisinde iki kroze bulunur ve bu krozelerden birinde numune, diğerinde referans malzeme bulunur. Al veya Pt olan krozeler farklı iki ısıtıcı ile ısıtılır ve soğutulur. Krozelerin sıcaklıkları değişimleri, altlarındaki termalçiftler ile ölçülür. DTA cihazında malzemelere verilen ısı farkı, zamanın bir fonksiyonu olarak, DSC cihazında ise sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir.

DSC'nin temel fonksiyonu ısı akışının etkin olduğu ergime, cam geçişleri ve egzotermik bozunmaların belirlenmesi şeklinde özetlenebilir. Bu geçişler enerji veya ısı kapasitesi değişimlerine sebep olduğundan yüksek hassasiyetle DSC tarafından algılanabilir. Bu cihazda numune ve referans arasındaki ısı iletim hızı farkı kaydedilir, Bu durumda DTA'dan farklı olarak ısı kapasitelerinin ölçülmesinde de faydalı bir araçtır. Ancak kristalizasyon ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği durumlarda DTA daha hassas sonuç verir (Erkmen, 2012).

Bu tez çalışmasında üretilen kordiyerit malzemenin ısı işlem sırasında oluşum basamaklarının incelenmesi ve aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi amacıyla DSC/TG analizi yapılmıştır. DTA ve DSC analizi arasındaki uyumdan dolayı, her iki analiz verileri ile belirlenen aktivasyon enerjileri arasında önemli bir fark bulunmamaktadır (Donald, 1995).

### 3.1.2. Termogravimetrik (TG) analiz tekniği

Bir maddenin kütlesinin, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği bu teknik, kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur. Termogravimetrik yöntem çok yönlü ve iyi kurulmuş gravimetri tekniği için modern sınır olarak kabul edilmektedir. Termogravimetride numune kütlesi ısıtılırken sürekli olarak izlenmesinden farklı olarak gravimetride uzun süre izotermal ısıtmanın ardından örnek tartılır. Konvansiyonel Termogravimetride, gravimetride karşılaşılanlardan (miktar olarak) daha küçük örnekler (miligram miktarları) kullanılmaktadır (Earnest, 1984).

Termogravimetrik analiz tekniğinde malzemenin ısı altındaki kütle kayıplarının ölçülmesi esnasında cihazda kullanılan çeşitli ekipmanlar mevcuttur. Bunlar hassas analitik termo terazi, fırın, inert veya reaktif gaz atmosferi sistemi (Argon, azot veya hava atmosferi gibi), cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmek için kullanılan mikro bilgisayar/mikro işlemcilerdir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiği termogramdır ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılmaktadır.

Termogravimetrik analiz yöntemi ile yalnızca kütle değişikliği ile ilişkili olaylar gözlemlenmektedir. Bu nedenle, diğer termal analiz teknikleri, erime, kristalleşme ve cam

geçişleri gibi kütlelenin değişmesine neden olmayan fiziksel olayları incelemek için gereklidir (Earnest, 1984).

### 3.2. İzotermal Olmayan Termal Analiz Yöntemi ile Kristalizasyon Kinetiği Hesaplamaları

Termal analiz yöntemi ile reaksiyon kinetiği hesaplarında dönüşüm derecesine ( $x$ ) karşılık aktivasyon enerjisinin ( $Ea$ ) değişiminin bilinmesi, çok basamaklı prosesleri tanımlanmakta ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinmekte yarar sağlamaktadır (Bayrakçı vd., 2014).

Diferansiyel Termal Analiz ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi için kullanılan kinetik yöntemlerin neredeyse tamamı için temel oluşturan eşitlik aşağıda verilmiştir (3.1) (Lyon, 1997). Bu eşitlik bir katının reaksiyon hızıdır.

$$dx/dt = k(T).f(x) \quad (3.1)$$

$x$ ,  $t$  sürede reaksiyona girmiş maddenin kesridir ve eşitlik 3.2.'de verilmiştir.  $f(x)$  reaksiyon mekanizmasına bağlı bir fonksiyon (Bayrakçı vd., 2014),  $k(T)$  mutlak sıcaklık  $T$ 'deki Arrhenius ifadesinde (Eşitlik 3.3) verilen hız sabiti olarak bilinen orantısal faktördür.

$$x = \frac{(m_i - m_t)}{(m_i - m_f)} \quad (3.2)$$

$$k(T) = Ae^{(-\frac{Ea}{RT})} \quad (3.3)$$

Arrhenius ifadesinde yer alan  $A$  Arrhenius sabiti frekans faktörüdür ( $1/dk$ ),  $Ea$  aktivasyon enerjisi (kJ/mol),  $R$  evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK) ve  $T$  sıcaklıktır (K). Reaksiyon hızı (3.1) ile Arrhenius eşitliği (3.3) birleştirilirse aşağıdaki eşitlik (3.4) elde edilir.

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{(-\frac{Ea}{RT})}f(x) \quad (3.4)$$

DSC/TG analizinde kullanılan kordiyerit hammaddelerinin  $\beta$  ısıtma hızları zamanın bir fonksiyonudur (Eşitlik 3.5).

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dx} \frac{dx}{dxdt} \quad (3.5)$$

Eşitlik 3.4 ve eşitlik 3.5 birlikte yazılırsa  $f(x)$ 'nın integre edilmiş formu  $g(x)$  diferansiyel denklem (3.6) elde edilir. Burada tanımlanan  $z = Ea/RT$ ' dir ve  $P(z)$  fonksiyonu matematiksel çözümleme için bir yaklaşım tanımlamasıdır (Ceylan ve Topçu, 2014).

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AEa}{\beta R} \int_z^\infty u^{-2} e^{-u} du = \frac{AEa}{\beta R} P(z) \quad (3.6)$$

Bu çalışmada kordiyerit oluşum tepkimesi üç farklı kinetik model kullanılarak incelenmiştir. Sabit dönüşümde reaksiyon hızının yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu prensibine dayanan model-free tekniği Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi ile model-fitting tekniği Coats-Redfern yöntemi ile uygulanarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

### 3.2.1. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi

Genişletilmiş Kissinger Yöntemi olarak bilinen KAS yöntemi, termal analiz ile kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan en önemli yaklaşımlardandır. Bu yöntem, reaksiyonun ekzotermik piki kaydedilirken miligram miktarlarındaki reaksiyona giren malzemenin farklı ısıtma hızlarında ısıtma işlemi tabi tutulduğu bir deney üzerine kurulmuştur (Blaine ve Kissinger, 2012).

KAS yönteminde *Aktivasyon Enerjisi (Ea)*'yı hesaplama işlemi modelsiz bir yaklaşımdır ve herhangi bir modelistik varsayım gerektirmemektedir. Dahası, bu izotrop olmayan yöntem, aşamalı  $x$  dönüşüm değerlerinde  $Ea$  değerlerini hesaplamaz, diğer yöntemler gibi sabit bir  $Ea$  varsayar. Dolayısıyla, bu yöntem reaksiyonun seyri sırasında oluşan karmaşıklıkları tespit edememektedir. Buna göre Kissinger eşitliği ile termal bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır (Pahari vd., 2016) ve eşitlik 3.6'ya  $P(x) = x^{-2}e^{-x}$  yaklaşımı uygulandığında aşağıda verilen KAS eşitliği elde edilir (Ceylan ve Topçu, 2014).

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \frac{AEa}{Rg(x)} - \frac{Ea}{RT} \quad (3.7)$$

Burada,  $\beta$  ısıtma hızı (K/dk),  $T$  maksimum tepkime hızına karşılık gelen ve en hızlı bozulan sıcaklık (yani DSC eğrisinde gözlenen maksimum ekzotermik pik sıcaklığı),  $E_a$  aktivasyon enerjisi (kJ/mol), *İdeal gaz sabiti* ( $R$ ) evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve  $A$  frekans faktörüdür (Pahari vd., 2016).

Sabit dönüşüm noktası olarak alınan ekzotermik pik sıcaklığı ( $T$ ), DTA/DSC analizi esnasında her bir ısıtma hızında ölçülür.  $\ln(\beta/T^2)$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği çizilir, grafiğin eğimi  $-E_a/R$ 'ye eşittir,  $E_a$  aktivasyon enerjisi buradan hesaplanmaktadır (Blaine ve Kissinger, 2012). 0'dan 1'e bir dönüşüm aralığında hesaplama yaparak, dönüşümün ilerleyen değerleri için aktivasyon enerjisi hesaplanabilir (Ceylan ve Topçu, 2014). KAS yönteminde genellikle birinci dereceden ( $n = 1$ ) reaksiyon sırası varsayımı yapılmaktadır (Blaine ve Kissinger, 2012).

### 3.2.2. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi

İzotermal olmayan DSC ölçümleri ile FWO yöntemini uygulamak için bazı ön şartların yerine getirilmesi gerekmektedir. Bu şartlar;

- Maksimum pikteki tepkime derecesinin sabit olması ve ısıtma hızından bağımsız olması,
- Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlılığının Arrhenius eşitliği ile ilişkilendirilmesi,
- Frekans faktörü hesaplamak için reaksiyon modelinin bilinmesidir (Mušanić, 2010).

FWO yönteminde aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacıyla, reaksiyon modeli için  $\log P(z) = -2.315 + 0.457z$  eşitliği ile verilen Doyle'ın yaklaşımı yapılmaktadır (Doyle, 1965). Bu yaklaşım ise eşitlik 3.8'i verir.

$$\log(\beta) = \log \frac{AE_a}{Rg(x)} - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (3.8)$$

$1/T$  'ye göre  $\log(\beta)$  grafiğe geçirildiğinde oluşan eğrinin eğimi  $-E_a/R$ 'yi verir. Aynı KAS yönteminde uygulandığı gibi 0'dan 1'e dönüşüm değerleri için hesaplama yapılarak aktivasyon enerjisi belirlenir (Ceylan ve Topçu, 2014).

### 3.2.3. Coats-Redfern (CR) yöntemi

Coats-Redfern yöntemi Arrhenius eşitliğinden türetilen modelsiz bir yöntemlerden biridir. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için KAS ve FWO yöntemleri uygundur, fakat frekans faktörü, belirgin reaksiyon düzeni ve aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında Coats-Redfern yöntemi kullanılmaktadır (Ceylan ve Topçu, 2014).

Coats-Redfern yönteminde  $f(x)$  fonksiyonu  $f(x)=(1-x)^n$  şeklinde tanımlanmaktadır. Burada  $n$  Avrami parametresi yani reaksiyon derecesidir ve eşitlik 3.9'da verilmiştir.

$$\frac{dx}{dt} = k(T)(1-x)^n \quad (3.9)$$

$$\frac{dx}{(1-x)^n} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (3.10)$$

Eşitlikte her iki tarafın  $\ln$ 'i alınırsa

$$\ln \frac{(1 - (1-x)^{(1-n)})}{(1-n)} = \ln \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (3.11)$$

$\frac{2RT}{E_a} \ll 1$  varsayımı yapılarak  $n=1$  için 3.12 ve  $n \neq 1$  için 3.13 eşitlikleri;

$$\ln \frac{-\ln(1-x)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (3.12)$$

$$\ln \frac{1 - \ln(1-x)^{(1-n)}}{T^2(1-n)} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.12'e göre  $\frac{1}{T}$  'ye karşılık  $\ln \frac{-\ln(1-x)}{T^2}$ , eşitlik 3.13'e göre ise  $\frac{1}{T}$  'ye karşılık  $\ln \frac{1 - \ln(1-x)^{(1-n)}}{T^2(1-n)}$  grafikleri çizilir. Elde edilen doğrusal grafik eğimi  $-\frac{E_a}{R}$  'yi ve kesim noktası  $\ln \frac{AR}{\beta E_a}$  'yı verir. Bu değerler ile aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti hesaplanmaktadır. Burada farklı  $n$ 'ler denenerek en yüksek  $R^2$ 'yi veren değer seçilir. Bunun yanında  $n$ , Avrami parametresi aşağıdaki eşitlikten de (3.14) hesaplanabilmektedir.

$$\frac{d[\ln - \ln(1-x)]}{d\ln[\beta]} = -n \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.14'te  $x$ , herhangi bir  $T$  sıcaklığında grafikte görülen ekzoterm piki boyunca, o sıcaklığa kadar olan kısmi alanın tüm pikin altında kalan alana oranıdır; yani kristalleşme yüzdesidir. Grafik üzerinden bir yazılım kullanarak da hesaplanabilir.  $\ln(-\ln(1 - x))$  düşey eksene ( $y$ ), ısıtma hızları  $\beta$  yatay eksene ( $x$ ) yerleştirilip grafikte veriler gösterildiği zaman, en küçük kareler metoduna göre çizilecek doğrunun eğimi Avrami sabitini,  $n$ 'yi verecektir (Erkmen, 2012). Bu tez çalışmasında  $n = 1$  alınmıştır.  $\alpha$ -kordiyerit fazlarının kristalleşmesi için hem yüzey hem de bulk kristalleşme mekanizmalarının eşzamanlı olarak oluşması nedeniyle tek bir  $n$  ve  $m$  parametresi değeri vermek mümkün değildir. Bununla beraber,  $n$  Avrami parametresi kristalleşme pikleri altındaki alanların belirlenmesindeki güçlük nedeniyle (çakıştıklarından dolayı) DTA veya DSC sonuçlarından bağımsız olarak hesaplanamaz (Azin vd., 2005).

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için genellikle KAS ve FWO yöntemleri yeterlidir, ancak ön-üstel faktör (Arrhenius sabiti) hesaplamada Coats-Redfern yöntemi kullanılabilir (Ceylan ve Topçu, 2014). Coats-Redfern yöntemi formülünde KAS ve FWO yönteminde hesaplanan  $E_a$  değerleri yerine konulduğu zaman sırasıyla KAS ve FWO eşitliklerine ait Arrhenius sabiti hesaplanmaktadır.

#### 4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kurama ve Kurama (2008) çalışmalarında, kordiyerit üretimi için aktif silis kaynağı olarak pirinç kabuğu külü (RHA) kullanılmıştır (Kurama ve Kurama, 2008). Kaolin, alumina ve talk hammaddelerini kullanarak kordiyerit üretmiş, aktif silikayı kaolin yerine ekleyerek kordiyerit üretimindeki etkisini incelemiştir. Katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanarak, preslenen kordiyerit numuneleri 950 °C ila 1350 °C arasında değişen sıcaklıklarda 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Daha düşük bir kristalleşme sıcaklığına sahip daha yüksek  $\alpha$ -kordiyerit içeriğinin karışım bileşiminde kaolinit yerine aktif silika kullanılarak elde edilebilmiştir.  $\alpha$ -kordiyerit oluşumunun aktivasyon enerjilerini hesaplamak için alumina referans alınarak 5, 10, 15 ve 20 °C/dk'lık farklı ısıtma hızları kullanılmış, 1200 °C'ye kadar hava ortamında DTA/TG analizi yapılmıştır. Bu verilerinden yararlanılarak Kissinger eşitliğinden kordiyerit oluşum reaksiyonunun aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Kaolin, talk ve alumina kullanılarak hazırlanan kordiyerit numunelerde 480 kJ/mol, kaolin yerine aktif silika katkılı numunelerde ise  $\mu$   $\alpha$ -kordiyerit geçişinin aktivasyon enerjisi 205 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu durum aktif silika ile hazırlanan numunelerin boyutlandırılmasını, aktif silisin düşük sıcaklıklarda diğer hammaddelerle kolayca reaksiyona girebileceğini göstermektedir. Maksimum kordiyerit oluşumu her iki numunede de 1350 °C'de elde edilmiştir. Kordiyerit seramiklerin yüksek sıcaklıklarda (1150-1350 °C) sinterlenmesi sırasında aktif silika, kaoline kıyasla diğer malzemelerle kolayca reaksiyona girmektedir.

Yürüyen ve ark. (2014) çalışmalarında kordiyerit üretimi için talk, kaolen, alumina başlangıç hammaddelerini kullanarak 1 saat süreyle değirmende mekanik olarak aktive etmişlerdir. Hazırlanan karışım 5, 10, 15 ve 20 °C/dk farklı ısıtma hızlarında 0-1400 °C aralığında DTA/TG analizine tabi tutularak, elde edilen verilerden Kissinger eşitliği ile kordiyerit oluşum aktivasyon enerjisi bulunmuştur (Yürüyen vd., 2014). Mekanik aktive edilmiş karışımın aktivasyon enerjisi 663 kJ/mol çıkarken, aktive edilmemiş karışımın aktivasyon enerjisi 535 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Mekanik aktivasyon sonrası kordiyerit oluşumu 70-80 °C daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Orosco ve ark. (2014) bu çalışmada, kaolin ve dolomit karışımının bir klor atmosferinde termal işleme tabi tutulan pirometalurjik bir rota kullanılarak kordiyerit sentezi ve reaksiyon mekanizması çalışmışlardır (Orosco vd., 2014). Kordiyerit üreten reaksiyonlar üzerindeki sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Hem reaktifler hem de ürünler XRD, X-Işınları Floresans (XRF), SEM ile analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlar, kordiyeritin 700

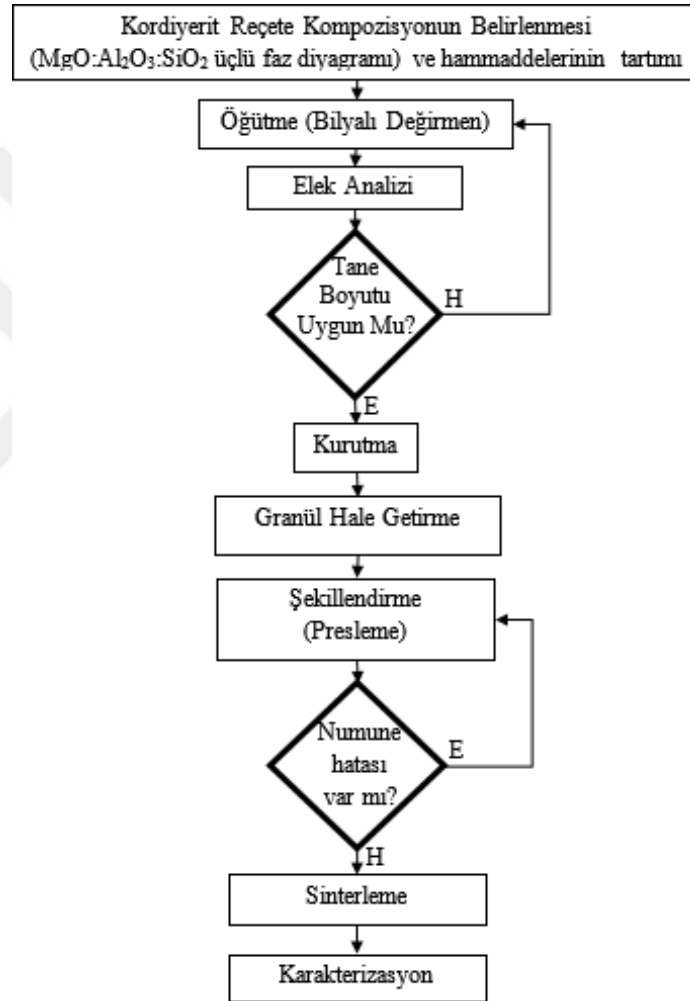
°C’de üretilmeye başlandığını ve bir safsızlık olarak var olan demirin elimine edilmesinin yaklaşık 700 °C’de başladığını göstermektedir. En iyi klorlama sıcaklığı ise 900 °C’dir ki bu sıcaklıkta seçici bir kordiyerit üretimi ve etkili bir demir eliminasyonu sağlanmıştır.

Obradovic ve ark. (2016) çalışmalarında kordiyeritin sinterleme sıcaklığını düşürmek amacıyla başlangıç karışımlarına % 5 oranında  $\text{MoO}_3$  eklemiştir (Obradović vd., 2016). Bu karışımlara 0 ile 160 dakika aralığında çeşitli sürelerde yüksek enerjili bir bilyalı değirmende mekanik aktivasyona tabi tutmuşlardır. Preslenerek şekillendirilen numuneler 1300 °C’de 2 saat süreyle sinterlenmiş,  $\text{MoO}_3$  eklenmesi ile DTA sonuçlarına dayanılarak 100 °C daha düşük sıcaklıklarda üretilmiştir. Kissinger eşitliği kullanılarak reaksiyon kinetiği parametrelerinin belirlenmesi ile uzun süreli öğütme süresi ile elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Mekanik işlem sırasında sisteme giren mekanik enerji, uygun proseslerin hayata geçirilmesi için gerekli enerjiyi düşürür. Örneğin, kordiyerit oluşumu için gerekli olan enerji aktive edilmemiş numune için 212 kJ/mol iken, en uzun aktive edilmiş numune için 70 kJ/mol’e düştüğü belirlenmiştir.

Pahari vd. (2016), çalışmalarında sol-jel tekniği kullanarak kordiyerit malzeme hazırlamışlardır (Pahari vd., 2016). Bunun için ince öğütülmüş dehidroksilatlanmış çin kili ve çökelen silika,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ’nin sulu bir tuz çözeltisine iyice karıştırılmış, ardından hidroliz edilmiştir. Bunu takiben 1:1 oranında  $\text{NH}_4\text{OH}$  ilavesiyle jel oluşumu sağlanmış ve dağılım ortamı sızdırmaz hale getirilmiştir. Yarı-kolloidal sol-jel yolu ile sentezlenen kordiyeritin termal bozunumunun kinetiği (5-7,5-10-12,5 ve 15 K/dk) beş farklı ısıtma oranı kullanılarak izotermal olmayan koşullar altında statik havadaki TG analizi yapılmıştır. Ayırıştırma işlemi için aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti gibi kinetik parametreleri belirlemek için FWO ve modelsiz KAS yöntemi uygulanmıştır. FWO yöntemi ile hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi, 0,2-0,80 aralıklarındaki fraksiyon dönüşümüyle  $70,57 \pm 4,07$  kJ/mol, modifiye Coats-Redfern yöntemi ve Kissinger yöntemi ile belirlenen aktivasyon enerjileri sırasıyla,  $63,32 \pm 3,86$  kJ/mole ve 62,04 kJ/mol’dür.

## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

Kordiyerit seramik çamuru hazırlanması, şekillendirilmesi, sinterlenmesi hakkında, son olarak elde edilen numunelerin karakterizasyonu hakkında bilgi verilmiştir. Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan kordiyerit başlangıç hammaddeleri hakkında bilgi verilmiştir ve şekil 5.1.'de verilen akış şemasına uygun olarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür.



Şekil 5.1 Kordiyerit seramik üretimi akış şeması

### 5.1. Kordiyerit Başlangıç Hammaddeleri ve Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kordiyerit fazı elde edilmesi amacıyla başlangıç hammaddeleri olarak öğütülmüş ham manyezit, manyezit filtre tozu, 74 mikron kuvars ve kaolin kullanılmıştır.  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  kordiyerit üçlü faz sisteminin oluşturulması amacıyla ilk olarak öğütülmüş ham manyezit MgO kaynağı olarak, kaolin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaynağı olarak, kuvars  $\text{SiO}_2$  kaynağı olarak kullanılmış ve CM kordiyerit bileşimi hazırlanmıştır. İkinci olarak ise öğütülmüş ham manyezit yerine manyezit filtre tozu kullanılarak CMF kordiyerit reçete bileşimi hazırlanmıştır. Hammaddelerin kimyasal analizleri Rigaku ZSX Primus II marka XRF cihazı ile yapılmıştır. Çizelge 5.1’de başlangıç hammaddelerin kimyasal analizleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 Kordiyerit başlangıç hammaddelerinin XRF kimyasal analiz sonuçları

| Bileşim                 | Manyezit | Manyezit Filtre Tozu | Kaolin  | Kuvars  |
|-------------------------|----------|----------------------|---------|---------|
| $\text{SiO}_2$          | 5,6000   | 0,4300               | 49,3908 | 99,1037 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,1000   | 1,2400               | 35,6704 | 0,5855  |
| $\text{TiO}_2$          | -        | -                    | 0,3445  | -       |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1,5820   | 0,0990               | 0,8643  | 0,1329  |
| CaO                     | 4,6700   | 2,5300               | 0,1733  | 0,0650  |
| MgO                     | 40,6700  | 87,5400              | 0,1458  | -       |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0,100    | 0,1200               | -       | -       |
| $\text{K}_2\text{O}$    | -        | -                    | 0,4943  | -       |
| $\text{SO}_3$           | 0,1000   | 0,1400               | -       | -       |
| Kızdırma kaybı          | 46,9100  | 7,7900               | 12,8510 | 0,1130  |

Kordiyerit seramiklerde değerlendirmek amacıyla MgO kaynağı olarak kullanılan öğütülmüş ham manyezit Kümaş Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş’den, manyezit filtre tozu Eskişehir MAŞ Magnesit A.Ş’den temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan ham manyezit madenlerden çıkarıldıktan sonra triyaj-kırma-eleme-manyetik separatör-optik separatör adımlarından geçirilmiş ve herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulmamıştır. Manyezit filtre tozu ise kalsinasyonu-sinterleme-soğutma adımlarından geçirilmiştir ve bu hammadde ısıtma işlemi fırının bacasında kullanılan filtrelerden vakum yolu ile alınmıştır. Manyezit filtre tozu bu ısıtma işlemi fırının atığıdır ve bu tez çalışmasında üretilen kordiyerit seramiklerin başlangıç hammaddesidir.

## 5.2. Kordiyerit Kompozisyonunun Hazırlanması

Kordiyerit hammaddeleri ile aynı stokiometrik oranda, farklı MgO kaynağı kullanılarak iki reçete bileşimi hazırlanmıştır. Ham manyezit, kuvars ve kaolin ile hazırlanan kompozisyon CM, manyezit filtre tozu, kuvars ve kaolin ile hazırlanan kompozisyon CMF olarak tanımlanmıştır. Şekil 2.2.'de verilen  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  üçlü faz diyagramı kordiyerit faz bölgesinden bir nokta seçilmiştir. Seçilen bu noktanın bileşimi stokiometrik olarak 2:2:5 ve kütlece % 19,44 MgO, % 57,22  $SiO_2$  ve % 24, 44  $Al_2O_3$ 'tür. Çizelge 54.2'de deneysel çalışmalarda hammaddelerin kimyasal bileşimine göre hazırlanan kordiyerit karışımlarının kompozisyonları verilmiştir.

Çizelge 5.2 Kordiyerit karışımlarının yüzde ağırlıkları

| Hammadde | CM  | Kızdırma Kaybı | Hammadde             | CMF | Kızdırma Kaybı |
|----------|-----|----------------|----------------------|-----|----------------|
| Manyezit | 35  | 16,42          | Manyezit Filtre Tozu | 20  | 1,55           |
| Kaolin   | 50  | 6,43           | Kaolin               | 60  | 7,71           |
| Kuvars   | 15  | -              | Kuvars               | 20  | -              |
| TOPLAM   | 100 | 22,85          | TOPLAM               | 100 | 9,26           |

## 5.3. Kordiyerit Karışımlarının Öğütülmesi ve Elenmesi

Kordiyeritin üçlü faz diyagramına göre hazırlanan CM ve CMF kompozisyonlarına göre hammaddeler hassas terazide tartılmıştır. 500 gram kuru madde karışımına %35 oranında (175 ml) su ve 2 ml cam suyu ( $Na_2SiO_3$ ) eklenerek alümina bilyalı porselen değirmende 2 saat sulu olarak öğütülmüştür. Yaklaşık 100 rpm hızla dönen bilyalı değirmen şekil 5.2'te verilmiştir.

Homojen bir karışım sağlanması amacıyla öğütme işleminden hemen sonra eleme işlemi yapılmıştır. Sulu karışım 38 mikron (40 mesh) elekten elenerek elek üstünde kalan miktar kurutularak % elek bakiye eşitlik 5.1 ve 5.2'ye göre hesaplanmıştır. % elek bakiye % 3'ün üzerinde çıktığında öğütme işlemine devam edilmiştir. CM kompozisyonu için % 2,3, CMF kompozisyonu için ise % 3 elek bakiye kabul edilerek deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

$$\%KM = \frac{KM}{S + KM} \cdot 100 \quad (5.1)$$



Şekil 5.2 Öğütme işlemlerinde kullanılan bilyalı değirmen

$$\%B = \frac{EU}{K \times \%KM} \cdot 100 \quad (5.2)$$

KM: Kuru madde miktarı (g)

S: Su miktarı

B: Bakiye

K: 100 ml'sinin ağırlığı

Belirli bir tane boyut aralığında olması amacıyla deneylerin tümünde kullanılan kordiyerit karışımı, 0,850 mm (20 mesh) elekten geçirilerek granül hale getirilmiştir. CM ve CMF kordiyerit karışımlarının elek altına geçen kısım ise susuzlatılarak kurutulmuştur.

#### 5.4. Şekillendirme

Hazırlanan kordiyerit tozları kuru presleme için %5-8 oranında nemlendirilmiştir. Granül hale getirilen CM ve CMF kordiyerit toz karışımları şekillendirilmek üzere 60 mm çapında metal kalıp içerisine 5 mm kalınlığında olacak şekilde yerleştirilmiştir. Laboratuvar ölçekli hidrolik preste  $150 \text{ kg/cm}^2$  basınç altında preslenen ve sinterleme prosesi için hazırlanan kordiyerit numuneleri şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 Preslenerek şekillendirilen kordiyerit numuneleri

#### 5.5. Sinterleme

Şekillendirilen kordiyerit numuneleri 1250, 1300, 1325 ve 1350 °C' de sinterlenmiştir. Sinterleme parametreleri çizelge 5.3'te verilmiştir. CM ve CMF numunelerinumuneleri için 1250 ve 1300 °C'lerdeki sinterleme sıcaklıklarında fırın 3 °C/dk ısıtma hızına programlanmıştır. Kordiyerit fazı bu iki sıcaklıkta da gözlenmiş, toz manyezit atığı kullanılan CMF kompozisyonu için 1300 °C sinterleme sıcaklığında 1,5 ve 2 °C/dk olmak üzere 2 farklı hız denemesi daha yapılmıştır. Ek olarak ise CMF kordiyerit numunesine 1325 °C, 3 °C/dk fırın sinterleme programı uygulanmıştır. Sinterleme işlemleri şekil 5.4'te verilen Protherm marka kamara tipi fırında yapılmıştır.

Çizelge 5.3 CM ve CMF numunelerinin sinterleme parametreleri

| Kordiyerit Numune Kodu | Sinterleme Sıcaklığı (°C) | Isıtma Hızı (°C/dk) |
|------------------------|---------------------------|---------------------|
| CM                     | 1250                      | 3                   |
| CMF                    |                           | 3                   |
| CMF                    | 1300                      | 3                   |
|                        |                           | 2                   |
|                        |                           | 1,5                 |
| CM                     | 1300                      | 3                   |
| CMF                    | 1325                      | 3                   |
| CM                     | 1325 [2]                  | 3                   |
| CMF                    | 1350 [2]                  | 3                   |

— [2] Erime gözlenmiştir.



Şekil 5.4 Kamara tipi yüksek sıcaklık fırını

## 5.6. Karakterizasyon

### 5.6.1. Simultane termal analiz

CM ve CMF kordiyerit numunelerinin sinterleme esnasında gözlenen kütle kayıpları ve pik sıcaklıkları kaydedilmiştir. Bu amaçla Setaram Labsys evo marka termal analiz cihazı ile 0-1200 °C aralığında, 50 ml/dk hızla argon inert gazı ortamında DSC ve TG

analizleri yapılmıştır. Bu analizler yardımıyla kordiyerit numunelerde sıcaklık farkı ile oluşan endotermik, ekzotermik bozunmalar ve oluşumlar, pik değerleri ile reaksiyon sırasında oluşan kütle kayıpları kaydedilmiştir.

DSC termal analiz yönteminde iki veya daha fazla temel analiz tekniğinin aynı anda tek bir numune üzerinde uygulanmaktadır. Bu tez çalışmasında alumina referans alınarak kordiyerit toz malzeme üzerinde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında yapılan DSC/TG analiz verilerinden ısı etkisi ile oluşan kristalizasyon aktivasyon enerjisi ve kütle kayıpları belirlenmiştir. Kordiyerit reaksiyonu için gerekli aktivasyon enerjisi KAS ve FWO yöntemleri ile hesaplanmış, Coats-Redfern (CR) yöntemi ile de Arrhenius sabitleri belirlenmiştir.

### **5.6.2. X-Işınlari kınırımı (XRD)**

Shimadzu marka XRD-6000 model XRD cihazı ile CM ve CMF kordiyerit numunelerinin faz analizi yapılmıştır. 1,506 Å dalga boyuna ile CuK $\alpha$  X-ışını kullanılmıştır. Bu cihaz ile yapılan analiz ile belirli sıcaklıklarda sinteilenmiş kordiyerit numunelerinin kalitatif, minerolojik, faz analizleri ve kristal yapı tanımlaması yapılmıştır.

Kantitatif analizler için ise XRD analizinden elde edilen ham veriler ile Uluslararası Difraksiyon Veri Merkezi (ICDD)'nin gelişmiş veritabanı olan PDF-4+ programı kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır. Rietveld yöntemi kullanılarak yapılan kantitatif analiz için Materials Analysis Using Diffraction (MAUD) programı kullanılmıştır (Lutterotti vd., 1997; Lutterotti, 2010). Bu amaçla XRD cihazında belirlenen her bir kordiyerit numune de oluşan faz için PDF-4+ veri tabanı programı üzerinden Kristolografik bilgi dosyaları (cif.) kaydedilerek MAUD programına aktarılmıştır. Kordiyerit numunelerinin XRD verileri ile standart bir regresyon yöntemi olan en küçük kareler yöntemine göre karşılaştırma yapılarak malzemedeki fazların içerikleri yüzde olarak belirlenmiştir.

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümünde verilecek sonuçlar International Conference on Energy and Environment Research (7-11 Eylül 2016) ve International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences (20-21 Nisan 2017) kongrelerinde sunulmuş ve kongre özel sayılarında yayınlanmıştır (Aşkın vd., 2017b; Aşkın vd., 2017a)

### 6.1. Su Emme, Gözeneklilik, Bulk Yoğunluğu Ölçümleri

Tüm seramik malzemelerin yoğunluğu büyük öneme sahiptir. Yoğunluk bir malzemenin mekanik özelliklerini, termal özelliklerini ve ortam içinde bulunan malzemelerden dolayı korozyon ve mekanik aşınma davranışlarını etkilemektedir. Yoğunluk ölçümü metodu Arşimet prensibine dayanmaktadır ve katı malzemelerin yoğunluklarının ölçümünde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1250, 1300 ve 1325 °C’de 3 °C/dk ısıtma hızında sinterlenen kordiyerit numunelerinin bulk yoğunluğu, su emme ve gözeneklilik değerlerinin hesaplanması amacıyla Arşimet prensibine dayalı yoğunluk kitli hassas terazi kullanılmıştır. Eşitlik 6.1, 6.2 ve 6.3’e göre hesaplanan değerler çizelge 6.1’de verilmiştir.  $m_a$  kuru numunenin havadaki ağırlığı,  $m_b$  su emdirilmiş numunenin havadaki ağırlığı,  $m_c$  su emdirilmiş numunenin su içindeki asılı ağırlığıdır. bulk yoğunluk (B), % su emme (S) ve % gözeneklilik (G) verileri aşağıdaki denklemler ile hesaplanmıştır.

$$B = \frac{m_a}{m_b - m_c} \quad (6.1)$$

$$S = \frac{m_b - m_a}{m_b - m_c} * 100 \quad (6.2)$$

$$G = \frac{m_b - m_a}{m_b} * 100 \quad (6.3)$$

Çizelge 6.1 Kordiyerit numunelerinin bulk yoğunluğu, su emme ve gözeneklilik değerleri

| Sinterleme Sıcaklığı (°C) | Kordiyerit Kompozisyonu | Bulk Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> ) | Su Emme % | Gözeneklilik % |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------|----------------|
| 1250                      | CM                      | 1,67                                | 24,00     | 39,50          |
|                           | CMF                     | 1,62                                | 23,30     | 38,80          |
| 1300                      | CM                      | 1,67                                | 22,60     | 39,00          |
|                           | CMF                     | 1,63                                | 23,00     | 37,30          |
| 1325                      | CM                      | Erime gözlenmiştir                  |           |                |
|                           | CMF                     | 1,64                                | 22,50     | 36,50          |

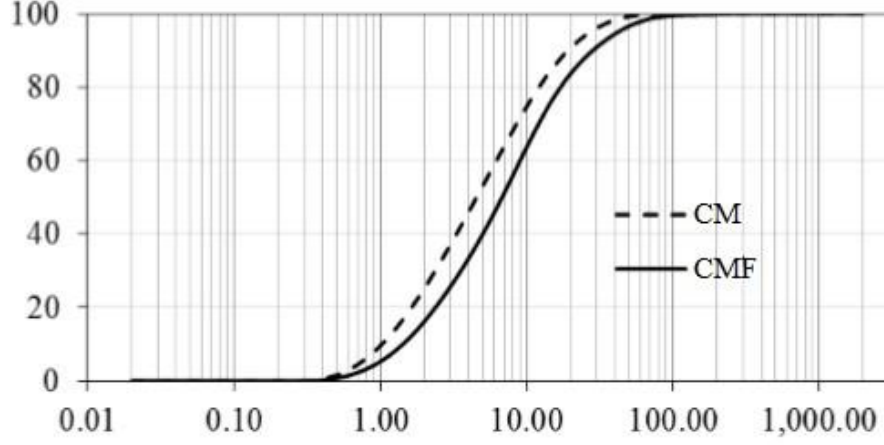
## 6.2. Kordiyerit Tozlarının Tane Boyutunun Belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan kordiyerit tozunun tanecik büyüklüğü önemli bir parametredir. Malzemenin tanecik boyutuna göre en iyi şekilde ayrılması gerekir. Bu amaçla CMF ve CM kordiyerit toz karışımının ortalama tane boyutu MasterSizer2000 marka tane boyut ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

Bilyalı değirmende 2 saat süre ile 100 rpm’de öğütülen CMF ve CM kompozisyonlarının özgül yüzey alanı, yüzey ağırlıklı ortalama ve hacim ağırlıklı ortalamaları ile beraber D10, D50, D80 ve D90 tane boyutu çizelge 6.2’de verilmiştir. Bu örneklerin tane boyut dağılım eğrileri şekil 6.1’te verilmiştir ve CMF ve CM için sırasıyla ortalama tane boyutları sırasıyla 6,767 ve 4,528  $\mu\text{m}$ ’dir.

Çizelge 6.2 Kordiyerit elde etmek üzere oluşturulmuş toz karımının başlangıçtaki tane boyut özellikleri

| Özellik                                    | CMF   | CM    |
|--------------------------------------------|-------|-------|
| Özgül Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)      | 1,71  | 2,37  |
| Yüzey Ağırlıklı Ortalama ( $\mu\text{m}$ ) | 3,05  | 2,53  |
| Hacim Ağırlıklı Ortalama ( $\mu\text{m}$ ) | 12,01 | 7,88  |
| D10 ( $\mu\text{m}$ )                      | 1,42  | 1,02  |
| D50 ( $\mu\text{m}$ )                      | 6,77  | 4,53  |
| D80 ( $\mu\text{m}$ )                      | 16,95 | 12,07 |
| D90 ( $\mu\text{m}$ )                      | 28,15 | 19,05 |



Şekil 6.1 2 saat süre ile 1000 rpm'de öğütülen CMF ve CM kompozisyonlarının tane boyut dağılımları

### 6.3. X-Işınları Difraksiyonu ile Faz Karakterizasyonu

Kordiyerit numunelerinin faz içeriklerinin ve kimyasal formüllerinin belirlenmesi amacıyla kalitatif XRD analizi, bu fazların yüzde miktarlarının belirlenmesi amacıyla Rietveld yöntemi ile tam kantitatif faz analizi yapılmıştır. XRD analizi  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu altında ( $1,54 \text{ \AA}$ ) Shimadzu marka XRD-6000 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Kantitatif XRD analizi Rietveld yöntemi kullanılarak ile yapılmış, kordiyerit malzemeyi oluşturan fazların miktarsal oranları hesaplanmıştır. Yöntem uygulanırken en küçük kareler yöntemine göre hesaplama yapan MAUD yazılım programında kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları tanıtılarak kristal haldeki mineraller ve miktarları belirlenmiştir. Bu program üzerinde orijinal XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluk sigma standart sapma oranı bazında belirlenmektedir (Lutterotti vd., 1997; Palatinus ve Chapuis, 2007; Lutterotti, 2010). Rietveld analizi yapılırken sigma değeri minimum değerde tutulmaya çalışılmıştır.

Çizelge 6.3'te MAUD programında kullanılmak üzere PDF kart numaraları verilmiştir. Orijinal XRD grafiği ile bu tez çalışmasında üzerinde çalışılan XRD grafiklerinin uygunluğunu artırmak için  $\alpha$ -kordiyerit ve  $\beta$ -kordiyerit için iki farklı PDF kart numarası kullanılmıştır. Çizelge 6.4.'te elde edilen fazlarının kütlece yüzde miktarları, Rietveld faz analizi sonuçları verilmiştir (\* a ve b çizelge 6.3'te verilen PDF kart numaralarına göre tanımlanmıştır).

Çizelge 6.3 Rietveld analizinde kullanılan PDF kart numaraları

| Faz                                   | PDF Kart No (CIF) |
|---------------------------------------|-------------------|
| $\alpha$ -kordiyerit                  | 01-082-1884a      |
| $\alpha$ -kordiyerit                  | 00-013-0293b      |
| $\beta$ -kordiyerit                   | 01-076-6035a      |
| $\beta$ -kordiyerit                   | 01-072-0172b      |
| Kristobalit                           | 00-039-1425       |
| Forsiterit                            | 00-034-0189       |
| Kuvars                                | 00-033-1161       |
| Enstatit                              | 00-019-0768       |
| Spinel                                | 00-021-1152       |
| Proto-enstatit<br>(Magnezyum Silikat) | 04-007-8621       |

Çizelge 6.4'te verilen Rietveld analiz sonuçlarına göre ise 1250 °C'de sinterlenen CM kordiyerit numunesinde % 53  $\alpha$ -kordiyerit gözlenirken, bu faz CMF numunesinden artarak % 61 oranından gözlenmiştir. XRD grafiğinde yaklaşık 2 $\theta$  Bragg açısındaki pikte kuvars minerali CM numunesinde, CMF numunesine göre çok daha az gözlenmektedir. CM kordiyerit numunesinde toplamda yaklaşık % 4 olan kuvars, CMF numunesinde ise yaklaşık % 15 ağırlık oranında bulunmaktadır. Kuvarsın bir üst fazı olan ve sıcaklık arttıkça dönüştüğü faz olan kristobalit ise başlangıçtaki manyezit XRF'inde % 5,6 iken CM kompozisyonunda kütlece % 26, başlangıçtaki manyezit XRF'inde % 0,43 iken CMF kompozisyonunda ise kütlece % 16 oranında gözlenmiştir.

XRD'lerden ve Rietveld analizinden yola çıkarak en yüksek  $\alpha$ -kordiyerit faz içeriği yaklaşık % 54 ağırlık oranı ile 2 °C/dk ısıtma hızında sinterlenen numunede, en yüksek  $\beta$ -kordiyerit faz oranı ise % 70 ağırlık oranı ile 1,5 °C/dk ısıtma hızında sinterlenen CMF kordiyerit numunesinde gözlenmiştir. Rietveld analizine göre CMF kordiyerit numunesinin yapısında % 61,21 oranında  $\alpha$ -kordiyerit, % 12,07 $\pm$ 2,06 oranında  $\beta$ -kordiyerit ve % 26,71 $\pm$ 1,56 oranında ise  $\gamma$ -kordiyerit bulunmaktadır. Bu faz yapıları ise magnezyum alüminyum silikatın farklı kristal yapıdaki türevleridir.

1325 °C'de ise maksimum miktarda kordiyerit fazı gözlenmiştir, sıcaklık arttıkça toplam kordiyerit içeriği artmaktadır, CMF kompozisyonunda CM kompozisyonuna göre daha yüksek miktarda kordiyerit oluşumları gözlenmektedir. Bunun nedeni manyezit filtre tozundaki MgO içeriğinin % 87,54, öğütülmüş manyezitteki MgO içeriğinin ise %40, 67

olmasıdır. Sıcaklık 3 °C/dk hızda 1300 °C'den 1325 °C'ye çıkarken forsiteerit, kuvars ve proto-enstatit'in yaklaşık % 3'ünün kordiyerit fazı yapısına girdiği gözlenmektedir.

Çizelge 6.4 CM ve CMF numunelerinin Rietveld faz analizi sonuçları

| Numune               | CM %          | CMF %        | CM %           | CMF %         | CMF %         | CMF %         | CMF %         |
|----------------------|---------------|--------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Sıcaklık(°C)         | 1250          | 1250         | 1300           | 1300          | 1300          | 1300          | 1325          |
| Hız(°C/dk)           | 3             | 3            | 3              | 3             | 2             | 1,5           | 3             |
| $\alpha$ -kordiyerit | 53,7<br>±1,7a | 61,1a        | 44,4<br>±15,1b | 47,37a        | 54,2b         | 5,7<br>±0,6a  | 61,2b         |
| $\beta$ -kordiyerit  | -             | -            | 7,3a           | 1,41<br>±0,1b | 11,0<br>±1,3b | 70,6<br>±1,6b | 12,1<br>±2,0b |
| Kristobalit          | 26,1<br>±9,4  | 16,2<br>±1,1 | -              | -             | 7,3<br>±0,3   | -             | -             |
| Forsiterit           | 16,1<br>±0,8  | 7,4<br>±0,5  | -              | 19,81<br>±1,5 | 17,4<br>±1,1  | 10,9<br>±0,5  | -             |
| Kuvars               | 4,1<br>±0,2   | 15,2<br>±0,9 | -              | 1,41<br>±0,1  | -             | -             | -             |
| Enstatit             | -             | -            | 48,2<br>±13,7  | -             | -             | -             | -             |
| Spinel               | -             | -            | -              | -             | -             | 0,9           | -             |
| Proto-enstatit       | -             | -            | -              | 29,9<br>±1,8  | 9,9<br>±0,45  | 11,7<br>±0,7  | 26,7<br>±1,5  |
| Sigma                | 3,13          | 2,74         | 2,33           | 2,73          | 2,30          | 2,09          | 2,07          |

XRD kalitatif analizine göre 1250, 1300 ve 1325 °C'de sinterlenen kordiyerit numunelerine ait faz analiz sonuçları Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.5 CM ve CMF numunelerinin fazları ve kimyasal formülleri

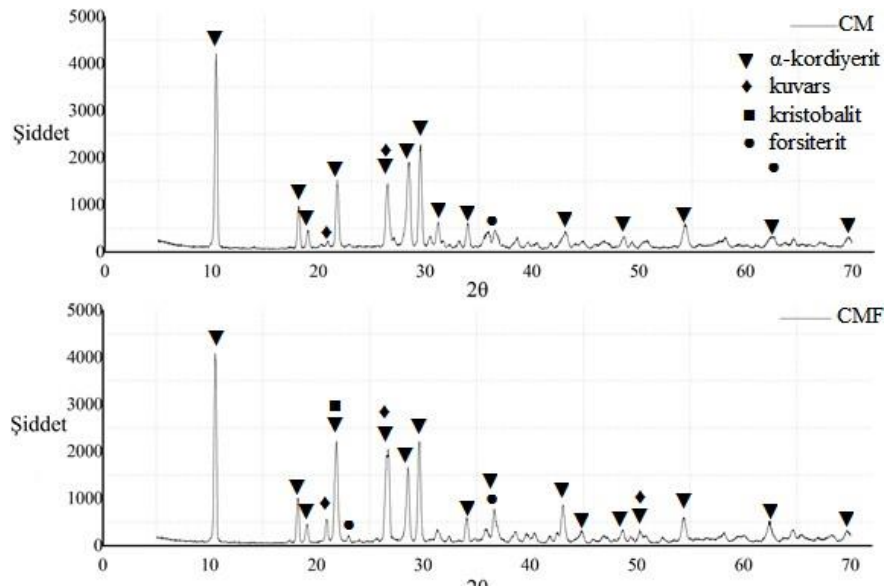
| Kordiyerit Kompozisyonu | Sıcaklık (°C) | Isıtma Hızı (°C/dk) | Faz                  | Kimyasal Formül            |
|-------------------------|---------------|---------------------|----------------------|----------------------------|
| CM                      | 1250          | 3                   | $\alpha$ -kordiyerit | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | Kristobalit          | $SiO_2$                    |
|                         |               |                     | Kuvars               | $SiO_2$                    |
|                         |               |                     | Forsterit            | $Mg_2SiO_4$                |
| CMF                     | 1250          | 3                   | $\alpha$ -kordiyerit | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | Kristobalit          | $SiO_2$                    |
|                         |               |                     | Kuvars               | $SiO_2$                    |
|                         |               |                     | Forsterit            | $Mg_2SiO_4$                |
| CMF                     | 1300          | 1,5                 | $\alpha$ -kordiyerit | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | $\beta$ -kordiyerit  | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}(H_2O)$ |
|                         |               |                     | Forsterit            | $Mg_2SiO_4$                |
|                         |               |                     | Spinel               | $MgAl_2O_4$                |
|                         |               |                     | Proto-enstatite      | $MgSiO_3$                  |
|                         | 1300          | 2                   | $\beta$ -kordiyerit  | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | $\alpha$ -kordiyerit | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | Kristobalit          | $SiO_2$                    |
|                         |               |                     | Forsterit            | $Mg_2FeSiO_4$              |
|                         |               |                     | Proto-enstatite      | $MgSiO_3$                  |
| CM                      | 1300          | 3                   | $\alpha$ -kordiyerit | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | $\gamma$ -kordiyerit | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | Proto-enstatite      | $MgSiO_3$                  |
|                         |               |                     | Forsterit            | $Mg_2SiO_4$                |
|                         |               |                     | Kuvars               | $SiO_2$                    |
| CMF                     | 1300          | 3                   | $\alpha$ -kordiyerit | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | $\beta$ -kordiyerit  | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | $\gamma$ -kordiyerit | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | Enstatit             | $MgSiO_3$                  |
|                         | 1325          | 3                   | $\beta$ -kordiyerit  | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | $\alpha$ -kordiyerit | $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$       |
|                         |               |                     | Proto-enstatite      | $MgSiO_3$                  |

XRD analizine göre 1250 °C’de sinterlenen CM ve CMF kompozisyonlarında aynı fazlar oluşmuştur. Şekil 6.2’de verilen XRD’lere göre oluşan fazlar  $\alpha$ -kordiyerit, kristobalit, kuvars ve forsterittir. Hem CMF hem de CM kordiyerit numunelerinde  $\alpha$ -kordiyerit ana faz

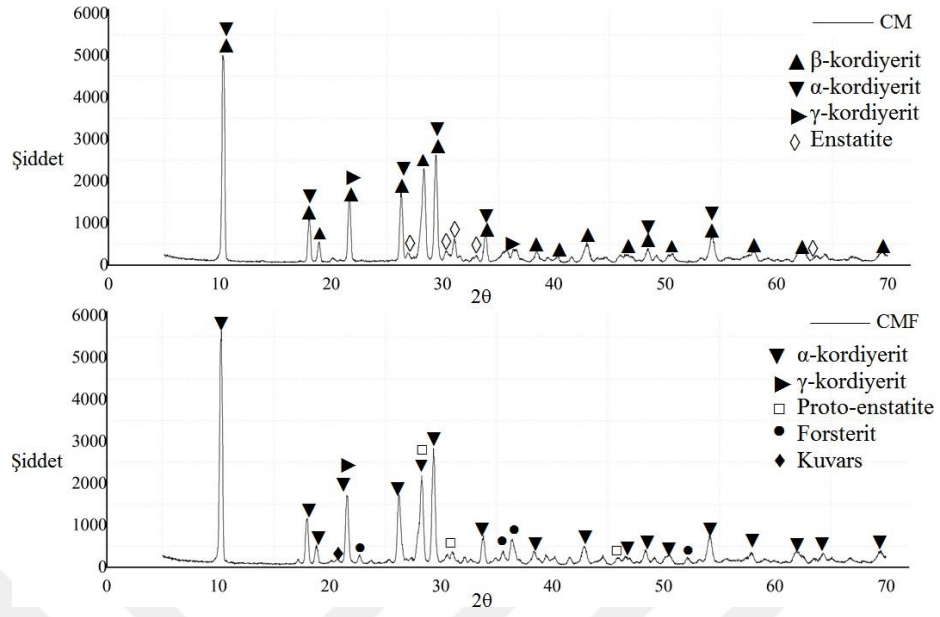
olarak, kristobalit, kuvars ve forsterit az miktarda yan fazlar olarak görülmektedir. Her iki XRD paterninde görülen ortak ana faz olan  $\alpha$ -kordiyeritin hücre parametreleri  $a = 9,769$ ,  $b = 9,337$ 'dir.

Şekil 6.3'de  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen CM ve CMF kompozisyonlarında oluşan ortak fazlar  $\alpha$ -kordiyerit ve  $\gamma$ -kordiyerit olarak tanımlanmış (Dimitrijevic ve Dondur, 2007) olan magnezyum alüminyum silikattır.  $\gamma$ -kordiyerit fazı ortorombik yapıda olup CM kordiyerit numunesinde gözlenen  $\beta$ -kordiyerit ile benzerlik göstermektedir. Bu iki kordiyerit fazı arasındaki fark hücre parametreleridir. CM ve CMF kordiyerit numunelerinde gözlenen  $\gamma$ -kordiyerit fazında  $a = 16,387$ ,  $b = 8,835$ ,  $c = 7,853$ , CM kordiyerit numunesinde gözlenen  $\beta$ -kordiyerit fazında ise  $a = 17,063$ ,  $b = 9,745$ ,  $c = 9,337$ 'dir. Her iki XRD paterninde ise ana faz hekzagonal yapıdaki  $\alpha$ -kordiyerittir, hücre parametreleri CM kordiyerit numunesinde  $a = 9,7635$ ,  $b = 9,3465$ , CMF kordiyerit numunesinde ise  $a = 9,770$ ,  $b = 9,352$ 'dir.

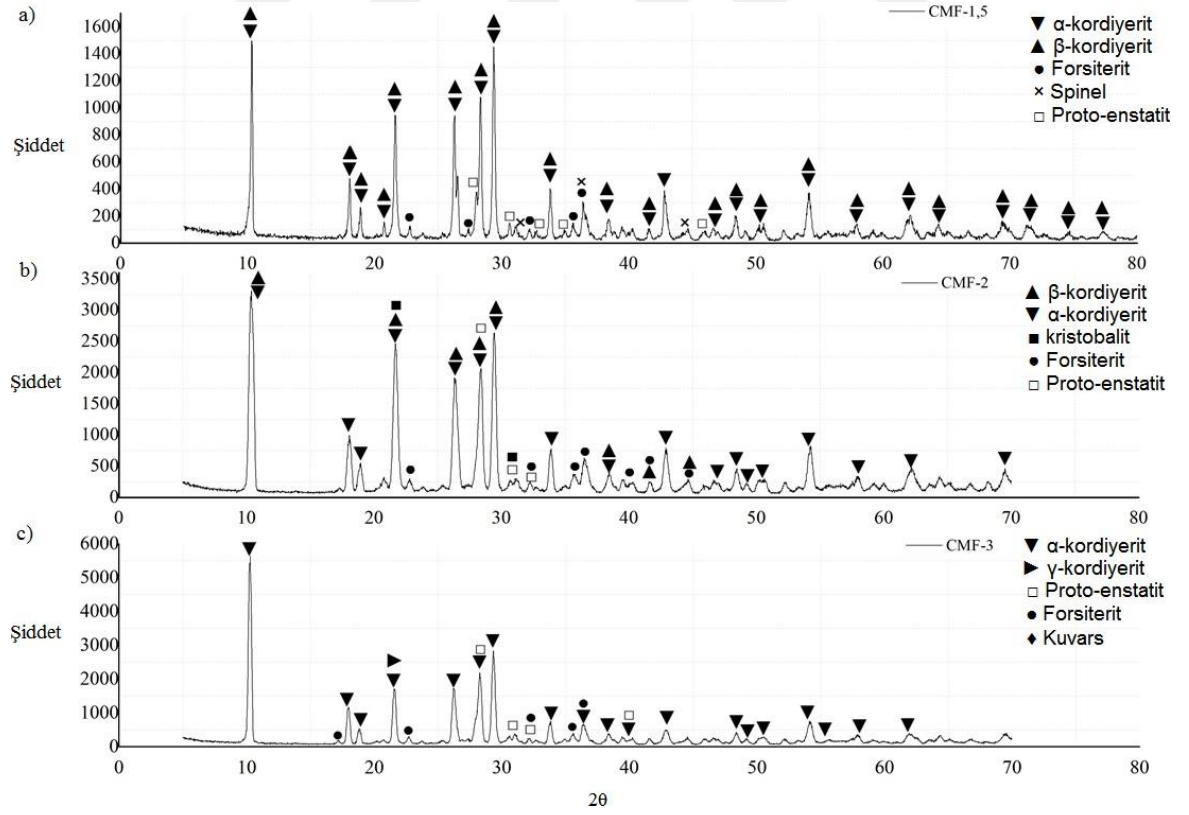
Şekil 6.4'te  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen CMF kordiyerit numunesinin farklı ısıtma hızlarına karşılık yapıda oluşan fazların farkı birlikte verilmiştir. Şekil 6.5'te verilen XRD grafiği  $1325\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de  $3\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$  hızla sinterlenen CMF kordiyerit numunesine aittir ve yapıda  $\alpha$ -kordiyerit,  $\beta$ -kordiyerit ve proto-enstatit (magnezyum silikat) fazları gözlenmiştir.  $1325\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de,  $\beta$ -kordiyerit miktarı % 12'ye yükselirken,  $\alpha$ -kordiyerit % 61 olmuştur. Kordiyerit fazı yaklaşık olarak toplam % 75 gözlenmiştir. Kordiyerit seramiklerindeki ana faz ve istenen faz,  $\alpha$ -kordiyerit fazıdır.



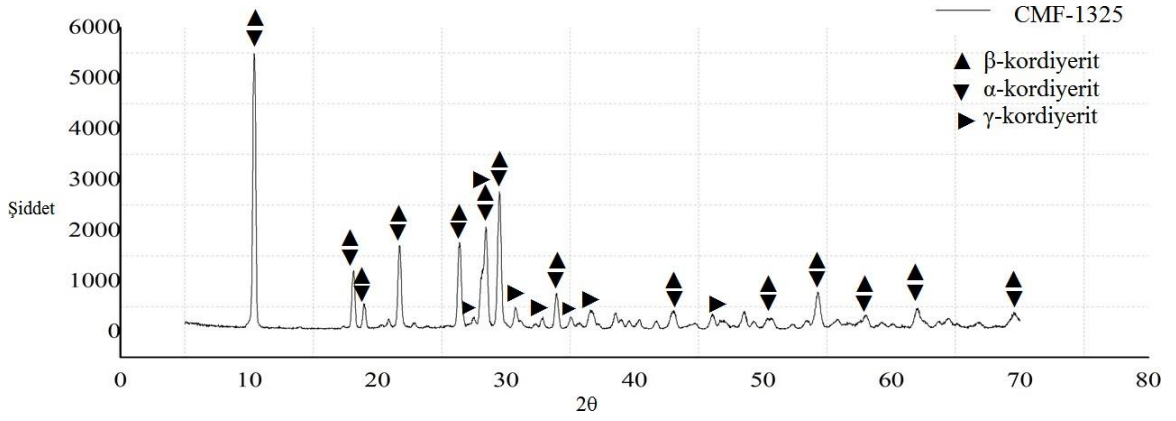
Şekil 6.2  $3\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$  ısıtma hızı ile  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen CM ve CMF numunelerinin XRD grafiği



Şekil 6.3 3 °C/dk ısıtma hızı ile 1300 °C’de sinterlenen CM ve CMF numunelerinin XRD grafiği

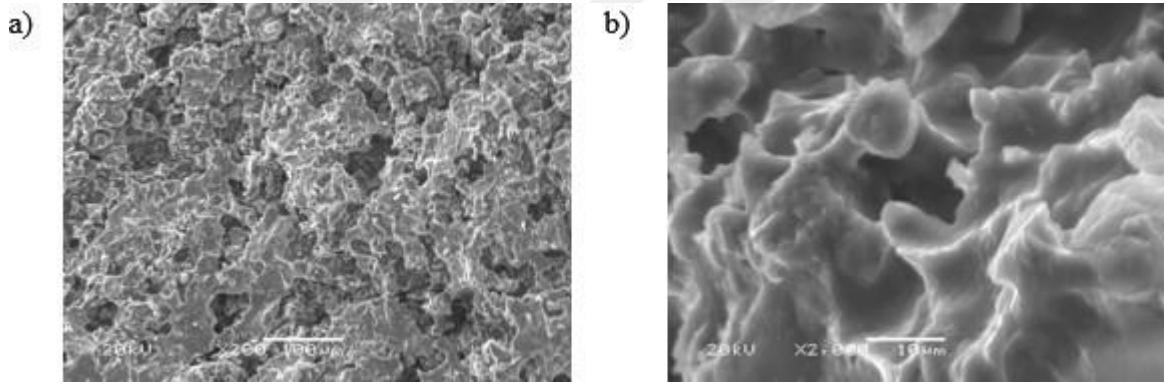


Şekil 6.4 Farklı ısıtma hızında 1300 °C’de sinterlenen CMF numunelerinin XRD grafiği  
a) 1,5 °C/dk b) 2 °C/dk c) 3 °C/dk



Şekil 6.5 3 °C/dk ısıtma hızında 1325 °C’de sinterlenen CMF numunesinin XRD grafiği

1325 °C’de sinterlenen CMF numunelerinin bir parçasının SEM görüntüsü ise şekil 6.6’da verilmiştir.



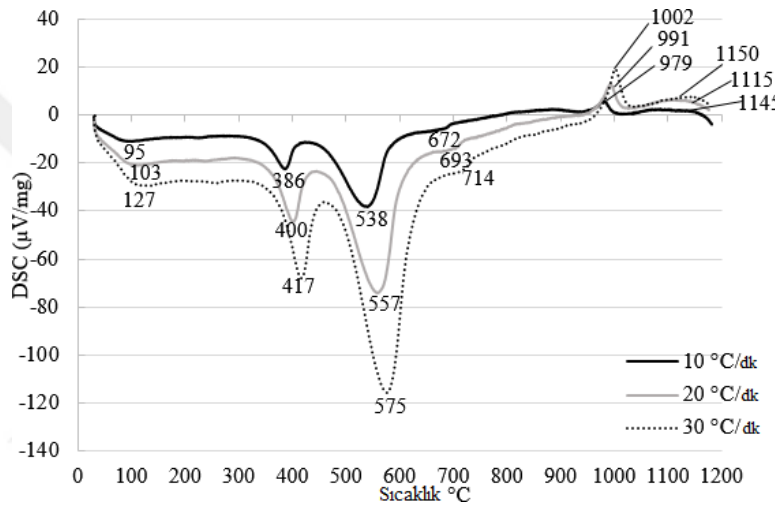
Şekil 6.6 3 °C/dk ısıtma hızında 1325 °C’de sinterlenen CMF numunesinin SEM görüntüleri a)100μm, x200 b)10μm, x2000

## 6.1. DSC/TG Analizi ile Termal Karakterizasyon

### 6.1.1. DSC analizi ile faz oluşum sıcaklıklarının belirlenmesi

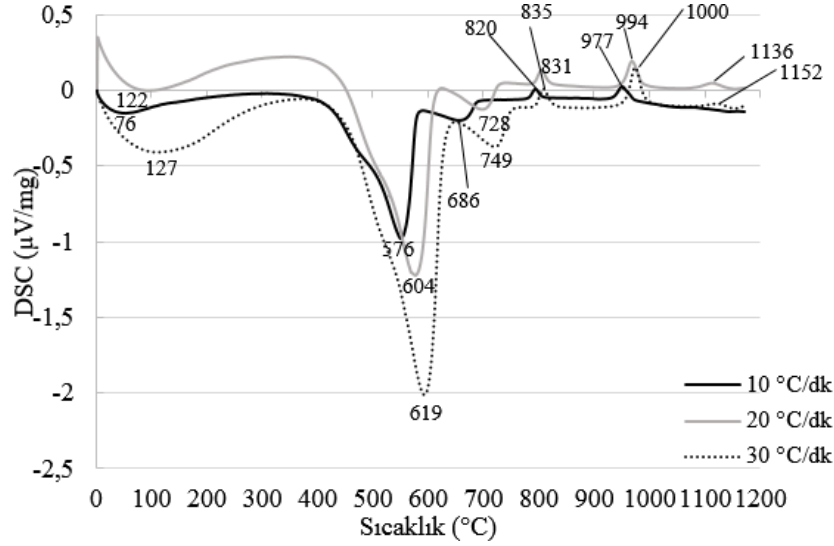
CM ve CMF kordiyerit numunelerinin DSC/TG analizi ile kordiyeritin oluşumu sırasında ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal olaylar belirlenmiştir. Sıcaklığa karşı ısı akışı ve kütle kayıpları grafiğe geçirilmiştir. Gözlenen endotermik pikler malzemede herhangi bir bileşenin bozunduğunu, ekzotermik pikler ise yeni bir faz oluşumunun meydana geldiğini göstermektedir. Numuneler farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30 °C/dk) oda sıcaklığından 1200 °C’e kadar ısıtılma tabi tutulmuştur.

CMF örneğinin şekil 6.7’de verilen DSC analizine göre 10, 20 ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında sırasıyla ilk endotermik piklerin görüldüğü 95, 103 ve 127 °C sıcaklıklarda suyun buharlaşması gerçekleşmiştir (Tang vd., 2011). 386, 400 ve 417 °C ikinci endotermik piklerde ise, zayıf organik grupların magnezyum hidroksit ve kaolinitin dehidroksilasyonu gerçekleşmiştir (Almeida vd., 2018). En güçlü endotermik piklerin görüldüğü 538, 557 ve 575 °C’lerde kaolin dehidrasyonu gerçekleşerek (Kobayashi vd., 2000), yapıdaki  $\alpha$ -kuvarsın hekzagonal  $\beta$ -kuvarsa dönüşümü gerçekleşmektedir (Tucker vd., 2001; Obradović vd., 2016). Devamında 672, 692 ve 714 °C sıcaklıklarında ise bu dönüşüm tamamlanmaktadır. CMF numunesinde kordiyerit fazı gözlenmiş 979, 991 ve 1002 °C’de başlamış, 1145, 1115 ve 1150 °C’de kordiyerit oluşumu maksimuma ulaşmıştır.



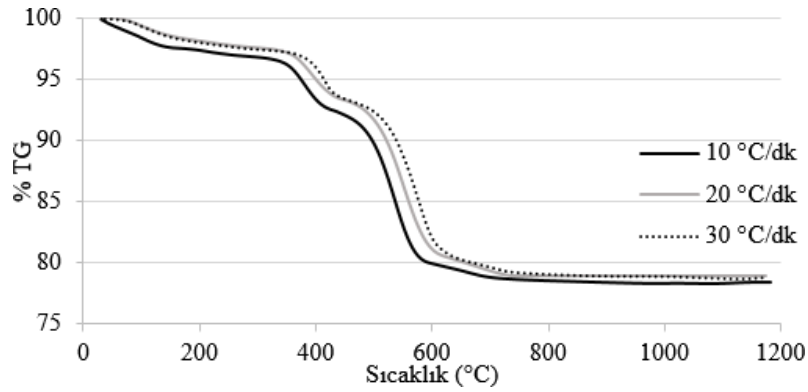
Şekil 6.7 CMF’nin farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri

CM örneğinin şekil 6.8’de verilen DSC analizine göre 10, 20 ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında sırasıyla ilk endotermik piklerin görüldüğü 76, 122 ve 127 °C sıcaklıklarda suyun buharlaşması gerçekleşmiştir. En güçlü endotermik piklerin görüldüğü 576, 604 ve 619 °C’lerde ise kaolin dehidrasyonu başlamış kuvars bozunmaya uğramıştır (Tucker vb., 2001, Obradovic vd., 2016). Devamında 686, 728 ve 749 °C sıcaklıklarında ise bu dönüşüm tamamlanmış olup, SiO<sub>2</sub> bazı kristalin olmayan spinel bileşenlerin pikleridir (Obradovic vd., 2016). CM numunesinde kordiyerit pikleri ilk olarak 820, 835 ve 835 °C ekzotermik pik sıcaklıklarında gözlenmiştir. Kordiyerit oluşum ekzotermik piklerinde 20 ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında sırasıyla 994-1136 °C ile 1000-1152 °C aralıklarında iki ekzotermik pik daha gözlenmiştir ve bu piklerde kristalin faz değişimi gerçekleşmiştir (Tang vd., 2011). 977, 1136 ve 1152 °C’lerdeki ekzotermik piklerde kordiyerit oluşumu maksimuma ulaşmıştır.

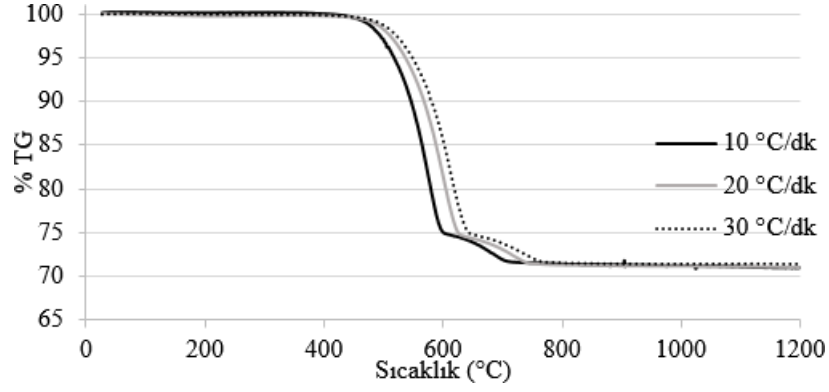


Şekil 6.8 CM'nin farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri

CMF ve CM numunelerinde 10, 20 ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında TG analizi sırasındaki kütle kayıpları belirlenmiştir. CMF numunesinde 10, 20 ve 30 °C/dk'da yüzde kütle kayıpları sırasıyla % 21,61, % 21,09 ve % 21,28'dir ve şekil 6.9'de sıcaklığa karşı çizilen % TG grafiği verilmiştir. CM numunesinde 10, 20 ve 30 °C/dk'da yüzde kütle kayıpları sırasıyla % 29,11, % 29,02 ve % 28,65'dir. Şekil 10'de sıcaklığa karşı çizilen % kütle kaybı grafiği verilmiştir.



Şekil 6.9 CMF numunesinin sıcaklığa karşı % kütle kaybı eğrisi



Şekil 6.10 CM numunesinin sıcaklığa karşı % kütle kaybı eğrisi

### 6.1.2. Termal analiz ile kristalizasyon kinetiği hesaplamaları

Bu tez çalışmasında kordiyerit seramik malzemelerin yüksek sıcaklıklarda sinterlenirken kimyasal tepkimelerin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerji miktarları, aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bunun için termogravimetrik analiz sonuçlarından hesaplamalarda yararlanılmıştır. KAS, FWO ve CR Yöntemleri kullanılmıştır.

CM ve CMF numunelerinde faz dönüşümü sırasında oluşan kütle kayıplarının dönüşüm derecesi eşitlik 6.4'e göre hesaplanmıştır (Pahari vd., 2016). Burada  $x$  dönüşüm derecesi,  $m_i$  numunenin başlangıç kütlesi,  $m_f$  numunenin final kütlesi,  $m_t$  numunenin herhangi bir  $t$  anındaki kütlesidir.

$$x = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (6.4)$$

10, 20 ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında ölçülen numune başlangıç kütleleri sırasıyla CMF numunelerinde 28,5, 28,1 ve 28,9 mg, CM numunelerinde ise 24,67, 32,43 ve 36,77 mg'dir. DSC/TG analiz verilerinden  $x$  dönüşüm derecesi hesaplanarak 0 ile 1 aralığındaki varsayılan değerlere karşılık gelen sıcaklık değerleri kullanılarak KAS, FWO ve CR yöntemleri ile kinetik parametreler hesaplanmıştır. KAS ve FWO Yöntemleri ile  $E_a$  aktivasyon enerjileri, CR yöntemi ile de  $A$  Arrhenius sabiti (pre-eksponansiyel faktör) belirlenmiştir.

### 6.1.2.1. KAS yöntemi ile aktivasyon enerjisi hesabı

KAS yöntemi reaksiyon mertebesi bilinmeksizin dönüşüm derecesinin 0 ile 1 aralığında varsayılan değerleri için aktivasyon enerjisinin tayin edilebildiği bir integral yöntemdir (Bayrakçı vd., 2014). Kordiyeritin kristalleşme aktivasyon enerjisi hesaplanması amacıyla KAS Yöntemi kullanılmıştır. CM ve CMF numunelerinin 10, 20 ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında yapılan DSC/TG analizi sonucunda aktivasyon enerjileri eşitlik 6.5'e göre belirlenmiştir.

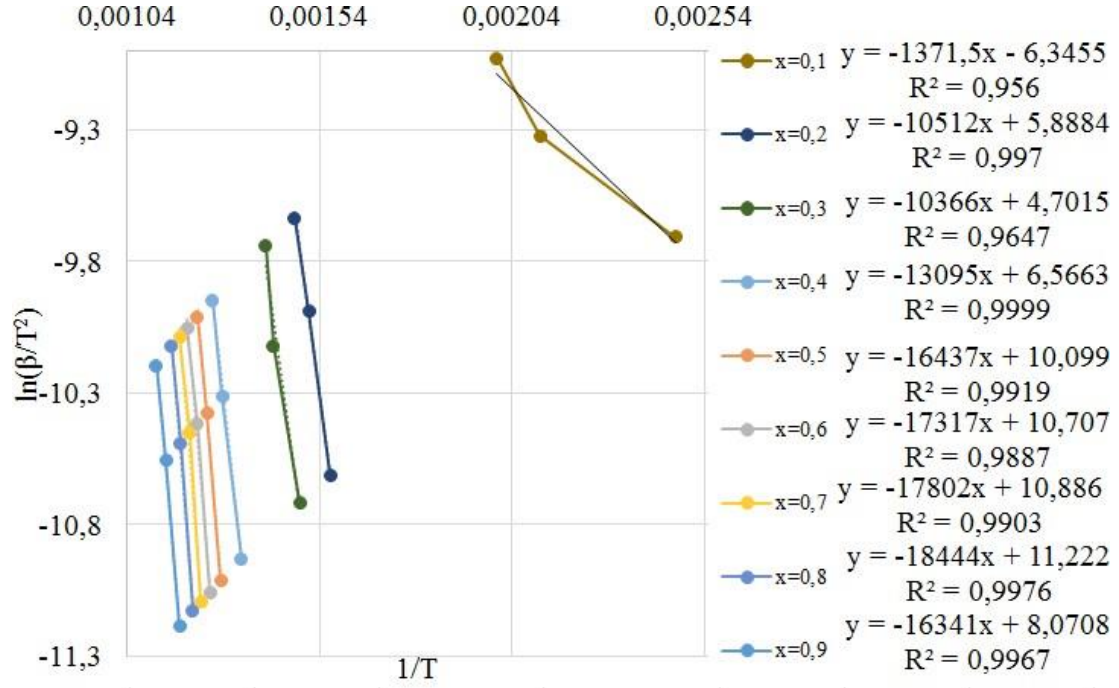
$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \frac{AEa}{Rg(x)} - \frac{Ea}{RT} \quad (6.5)$$

Bu denkleme göre  $1/T$  'ye karşılık  $\ln(\beta/T^2)$  değerleri  $x$  dönüşümünün 0 ile 1 aralığındaki değerleri için grafiğe geçirilmiştir. Bunun için TG analiz verilerinde 0 ile 1 aralığındaki dönüşüm değerlerine karşılık gelen sıcaklıklar kullanılmıştır.

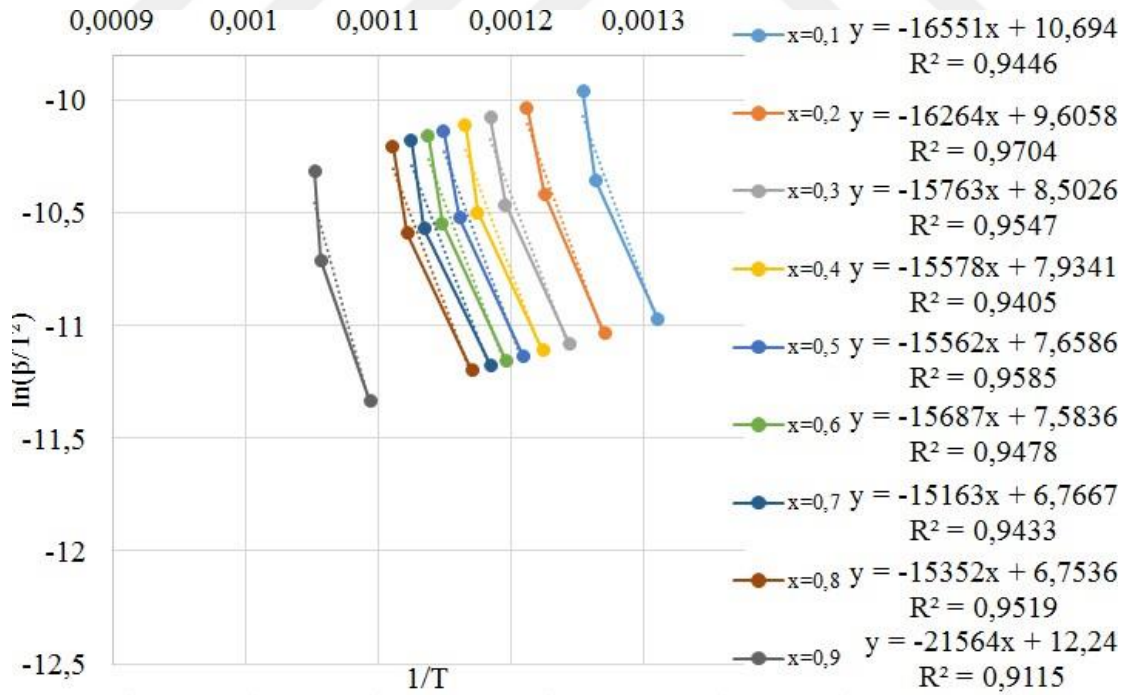
Şekil 6.11'da CMF şekil 6.12' CM numunesine ait KAS grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerde denklemleri verilen doğruların eğimi  $-\frac{Ea}{R}$  'yi vermektedir ve ideal gaz sabiti  $R = 8,314 \text{ J/molK}$  alınarak  $Ea$  değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 6.6'da ise hesaplanan  $Ea$  değerleri ile  $R^2$  değerleri verilmiştir. KAS yöntemine göre CMF numunelerinde  $Ea=112,41 \text{ kJ/mol}$  ve ( $R^2_{\text{ort}}=0,99$ ), CM numunelerinde  $Ea= 136,24 \text{ kJ/mol}$  ve ( $R^2_{\text{ort}}=0,95$ )'dir.

Çizelge 6.6 KAS yöntemi ile hesaplanan  $Ea$  ve  $R^2$  değerleri

| Dönüşüm,<br>x   | CMF     |              |       | CM     |              |       |
|-----------------|---------|--------------|-------|--------|--------------|-------|
|                 | -Ea/R   | Ea<br>kJ/mol | $R^2$ | -Ea/R  | Ea<br>kJ/mol | $R^2$ |
| 0,1             | -1371,5 | 11,40        | 0,96  | -16551 | 137,61       | 0,96  |
| 0,2             | -10512  | 87,40        | 1,00  | -16264 | 135,22       | 0,97  |
| 0,3             | -10366  | 86,18        | 0,96  | -15763 | 131,05       | 0,95  |
| 0,4             | -13095  | 108,87       | 1,00  | -15578 | 129,52       | 0,94  |
| 0,5             | -16437  | 136,66       | 0,99  | -15562 | 129,38       | 0,96  |
| 0,6             | -17317  | 143,97       | 0,99  | -15687 | 130,42       | 0,95  |
| 0,7             | -17802  | 148,01       | 1,00  | -15163 | 126,07       | 0,94  |
| 0,8             | -18444  | 153,34       | 1,00  | -15352 | 127,64       | 0,95  |
| 0,9             | -16341  | 135,86       | 1,00  | -21564 | 179,28       | 0,91  |
| <b>Ortalama</b> | -13521  | 112,41       | 0,99  | -16387 | 136,24       | 0,95  |



Şekil 6.11 CMF'nin farklı dönüşümlerdeki  $1/T - \ln(\beta/T^2)$  grafikleri



Şekil 6.12 CM'nin farklı dönüşümlerdeki  $1/T - \ln(\beta/T^2)$  grafikleri

### 6.1.2.2. FWO yöntemi ile aktivasyon enerjisi hesabı

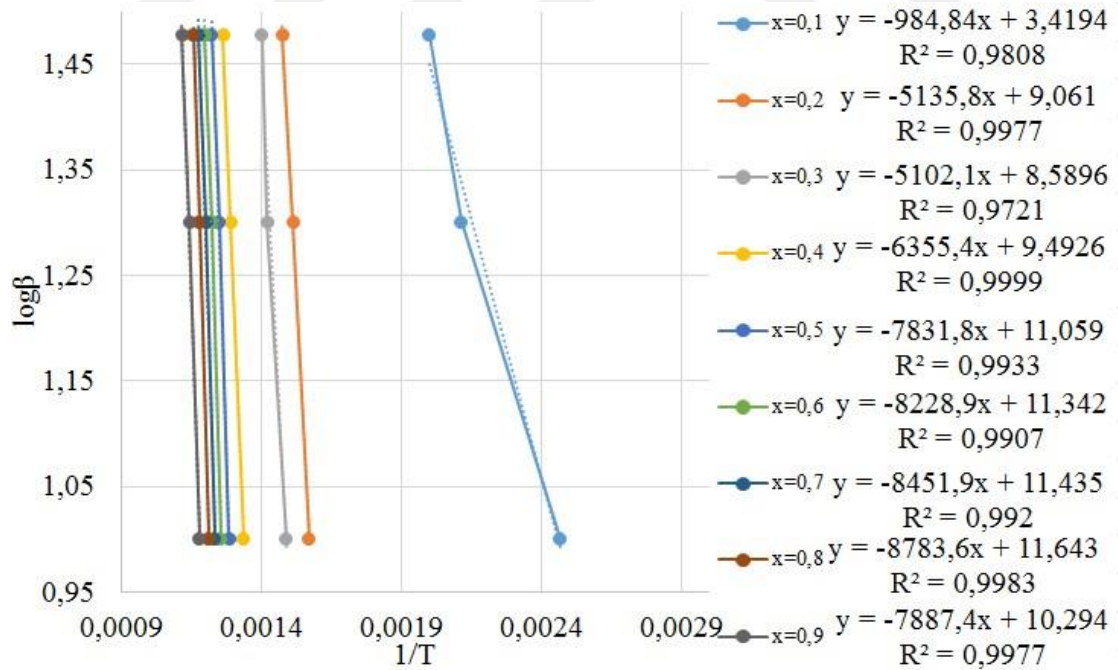
FWO yöntemi Flynn-Wall-Ozawa tarafından bağımsız bir şekilde geliştirilmiş izotermal olmayan verileri hesaplamak için oluşturulmuş bir integral yöntemidir.

CM ve CMF örneklerinin 10, 20 ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında yapılan DSC/TG analizi sonucunda aktivasyon enerjileri eşitlik 6.6'ya göre belirlenmiştir.

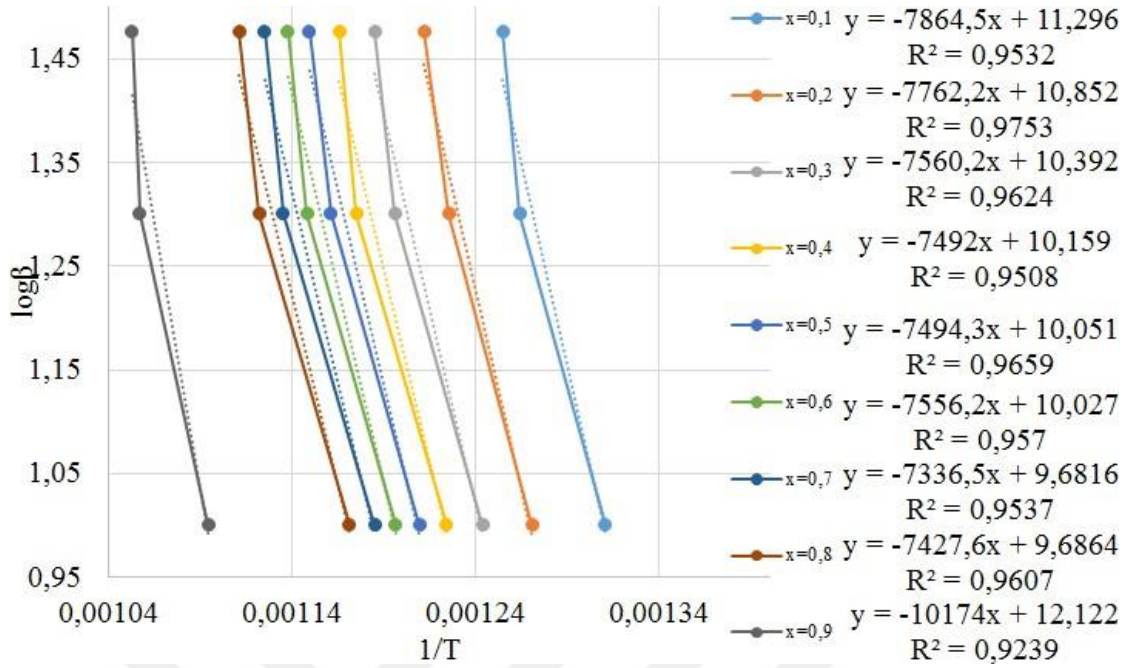
$$\log(\beta) = \log \frac{AEa}{Rg(x)} - 2,315 - 0,457 \frac{Ea}{RT} \quad (6.6)$$

Bu denkleme göre  $1/T$  'ye karşılık  $\log(\beta)$  değerleri  $x$  dönüşümünün 0 ile 1 aralığındaki değerleri için grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğruların eğimleri  $-0,457 \frac{Ea}{R}$  değerlerini vermektedir ve ideal gaz sabiti  $R = 8,314 \text{ J/molK}$  alınmıştır.

Şekil 6.13'da CMF, şekil 6.14'de CM numunesine ait FWO grafikleri verilmiştir. Çizelge 6.7'de ise hesaplanan  $Ea$  değerleri ile  $R^2$  değerleri verilmiştir. FWO yöntemine göre CMF numunelerinde  $Ea=118,62 \text{ kJ/mol}$  ve ( $R^2_{ort}=0,99$ ), CM numunelerinde  $Ea=142,85 \text{ kJ/mol}$  ve ( $R^2_{ort}=0,95$ )'dir.



Şekil 6.13 CMF'nin farklı dönüşümlerdeki  $1/T - \log(\beta)$  grafikleri



Şekil 6.14 CM'nin farklı dönüşümlerdeki  $1/T - \log(\beta)$  grafikleri

Çizelge 6.7 FWO yöntemi ile hesaplanan  $Ea$  ve  $R^2$  değerleri

| Dönüşüm, x      | CMF            |              |       | CM             |              |       |
|-----------------|----------------|--------------|-------|----------------|--------------|-------|
|                 | -0,457<br>Ea/R | Ea<br>kJ/mol | $R^2$ | -0,457<br>Ea/R | Ea<br>kJ/mol | $R^2$ |
| 0,1             | -983,64        | 17,89        | 0,98  | -7864,5        | 143,08       | 0,95  |
| 0,2             | -5135,8        | 93,43        | 1     | -7762,2        | 141,21       | 0,97  |
| 0,3             | -5102,1        | 92,82        | 0,97  | -7560,2        | 137,54       | 0,96  |
| 0,4             | -6355,4        | 115,62       | 1     | -7492          | 136,30       | 0,95  |
| 0,5             | -7831,8        | 142,48       | 0,99  | -7494,3        | 136,34       | 0,96  |
| 0,6             | -8228,9        | 149,7        | 0,99  | -7556,2        | 137,47       | 0,95  |
| 0,7             | -8451,9        | 153,76       | 0,99  | -7336,5        | 133,47       | 0,95  |
| 0,8             | -8743,7        | 159,07       | 1     | -7427,6        | 135,13       | 0,96  |
| 0,9             | -7853,8        | 142,88       | 1     | -10174         | 185,09       | 0,92  |
| <b>Ortalama</b> | -2770,7        | 118,62       | 0,99  | -7851,9        | 142,85       | 0,95  |

### 6.1.2.3. Coats-Redfern yöntemi

Coats-Redfern yöntemi, Arrhenius denkleminde türetilen modelsiz bir yöntemdir. KAS ve FWO Yöntemlerinde hesaplanan kinetik parametrelerin doğrulanması için, dönüşümün bir fonksiyonu olarak Arrhenius sabiti Coats-Redfern metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Arrhenius sabitinin hesaplanması amacıyla KAS ve FWO yöntemlerinden elde edilen aktivasyon enerjileri aşağıda verilen Coats-Redfern eşitliklerinde (6.7 ve 6.8) kullanılmıştır (Ceylan ve Topçu, 2014). Denklemlerde verilen Avrami sabiti ( $n$ ) malzeme özelliklerine göre seçilmektedir. Seçim için başlangıç kriterleri çizelge 6.8’de verilmiştir.

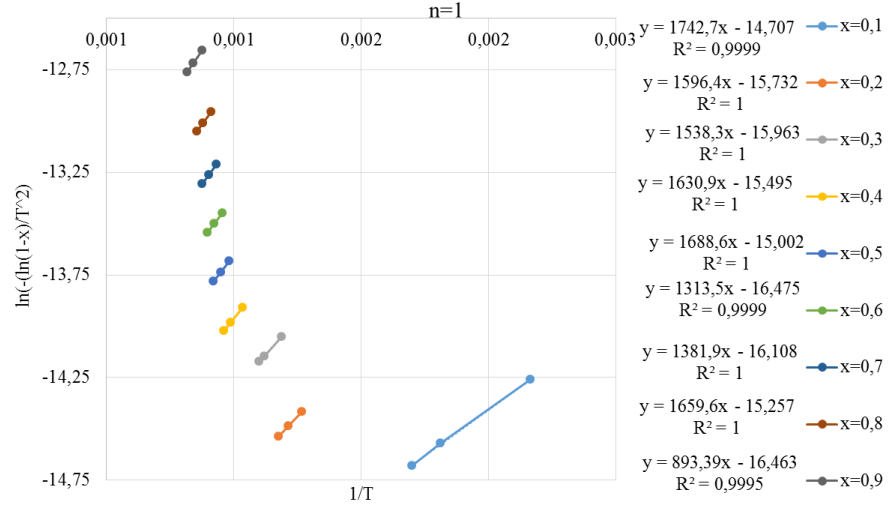
$$\ln\left(-\frac{\ln(1-x)}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{\beta Ea} - \frac{Ea}{RT} (n = 1) \quad (6.7)$$

$$\ln\left(\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{\beta Ea} - \frac{Ea}{RT} (n \neq 1) \quad (6.8)$$

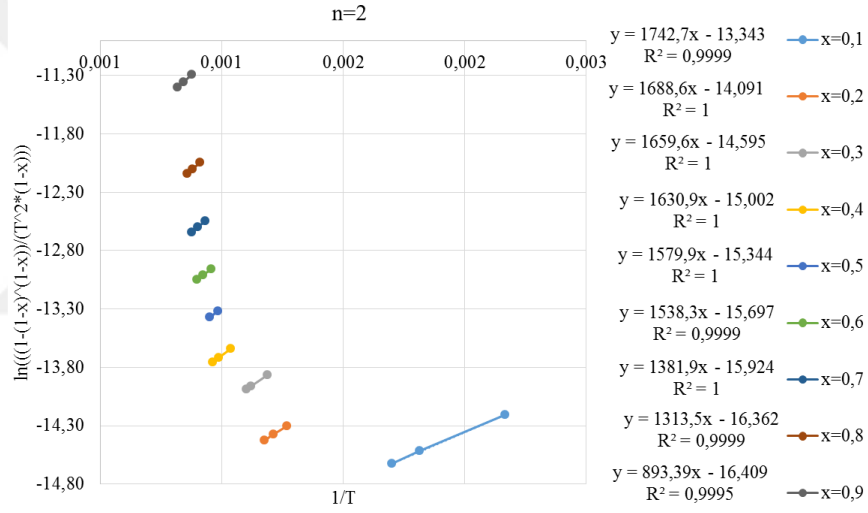
Çizelge 6.8 Avrami parametresinin farklı kristalizasyon mekanizmaları için değerleri (Erkmen, 2012)

| Kristalleşme Mekanizması                                                                                          | Büyüme Boyutu | n |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---|
| Sabit çekirdek sayısı koşullarında hacim kristalizasyonu (bu durumda çekirdek sayısı ısıtma hızından bağımsızdır) | 3-boyutlu     | 3 |
|                                                                                                                   | 2-boyutlu     | 2 |
|                                                                                                                   | 1-boyutlu     | 1 |
| Artan çekirdek sayısı ile beraber gelişen hacim kristalizasyonu                                                   | 3-boyutlu     | 3 |
|                                                                                                                   | 2-boyutlu     | 2 |
|                                                                                                                   | 1-boyutlu     | 1 |
| Yüzey Kristalizasyonu                                                                                             |               | 1 |

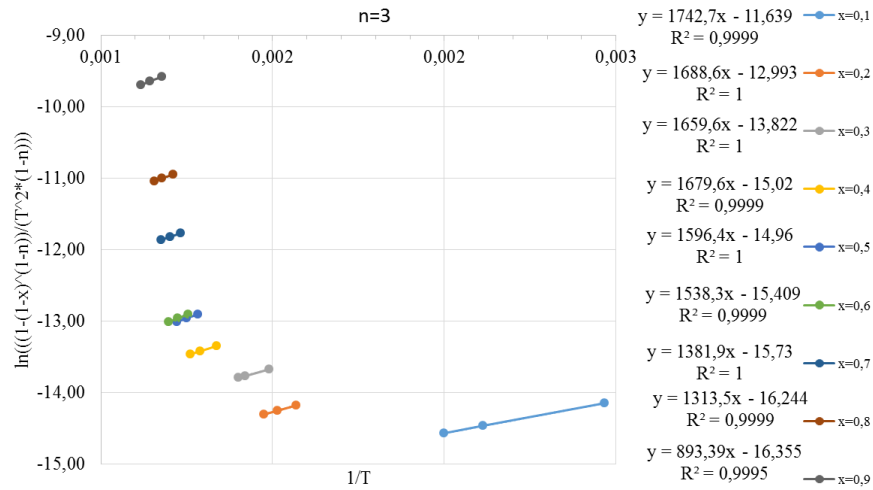
Coats-Redfern yöntemine göre  $n$  Avrami parametresini seçerken yol gösterici olarak çizelge 6.8 kullanılarak  $n=1$ ,  $n=2$  ve  $n=3$  varsayılarak Coats-Redfern denklemlerinde işlemler yapılmıştır. Bu yöntem ile eşitlik  $n=1$  seçilerek eşitlik 6.7’e göre  $1/T$ ’ye karşılık  $\ln\frac{-\ln(1-x)}{T^2}$  ve  $n=2$  ve  $n=3$  değerleri seçilerek eşitlik 6.8’e göre  $1/T$ ’ye karşılık  $\ln\frac{1-\ln(1-x)^{(1-n)}}{T^2(1-n)}$  grafikleri (Şekil 6.15, 6.16 ve 6.17) çizilmiştir. Elde edilen doğruların  $R^2$  değerleri çizelge 6.9’da toplu olarak verilmiştir. Burada farklı  $n$ ’ler denenerek en yüksek  $R^2$ ’yi veren değer seçilmiş ve tablodaki verilere göre en yüksek  $R^2$   $n=1$  Avrami sabitinde gözlenmiştir.



Şekil 6.15 n=1 Avrami sabiti seçilerek çizilen  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln \frac{-\ln(1-x)}{T^2}$  grafiği



Şekil 6.16 n=2 Avrami sabiti seçilerek çizilen  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln \frac{1-\ln(1-x)^{(1-n)}}{T^2(1-n)}$  grafiği



Şekil 6.17 n=2 Avrami sabiti seçilerek çizilen  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln \frac{1-\ln(1-x)^{(1-n)}}{T^2(1-n)}$  grafiği

Çizelge 6.9 Farklı n değerleri için hesaplanmış  $R^2$  değerleri

| X dönüşüm değerleri | $R^2$   |         |        |
|---------------------|---------|---------|--------|
|                     | n=1     | n=2     | n=3    |
| 0,1                 | 0,9999  | 0,9999  | 0,9999 |
| 0,2                 | 1,0000  | 1,0000  | 1,0000 |
| 0,3                 | 1,0000  | 1,0000  | 1,0000 |
| 0,4                 | 1,0000  | 1,0000  | 0,9999 |
| 0,5                 | 1,0000  | 1,0000  | 1,0000 |
| 0,6                 | 0,9999  | 0,9999  | 0,9999 |
| 0,7                 | 1,0000  | 1,0000  | 1,0000 |
| 0,8                 | 1,0000  | 0,9999  | 0,9995 |
| 0,9                 | 0,9995  | 0,9995  | 0,9995 |
| Ortalama:           | 0,99992 | 0,99991 | 0,9998 |

Avrami sabiti n=1 olarak seçildikten sonra hem KAS hem de FWO yöntemine göre hesaplanan  $E_a$  verileri yerine konduğunda A Arrhenius sabitleri hesaplanmış ve her bir dönüşüm değerine karşılık gelen değerler çizelge 6.10 ve çizelge 6.11’de verilmiştir.

Çizelge 6.10 Coats-Redfern yöntemi ile CMF için hesaplanan  $E_a$  ve A değerleri

| Dönüşüm,<br>x | KAS Yöntemi     |             |             |             | FWO Yöntemi     |             |             |             |
|---------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
|               | $E_a$<br>kJ/mol | A           |             |             | $E_a$<br>kJ/mol | A           |             |             |
|               |                 | 10<br>°C/dk | 20<br>°C/dk | 30<br>°C/dk |                 | 10<br>°C/dk | 20<br>°C/dk | 30<br>°C/dk |
| 0,1           | 11,40           | 3E-10       | 7E-10       | 1E-09       | 17,89           | 7E-11       | 2E-10       | 4E-10       |
| 0,2           | 87,40           | 4E-15       | 1E-14       | 3E-14       | 93,43           | 1E-15       | 5E-15       | 1E-14       |
| 0,3           | 86,18           | 2E-14       | 6E-14       | 1E-13       | 92,82           | 5E-15       | 2E-14       | 4E-14       |
| 0,4           | 136,66          | 4E-17       | 2E-16       | 4E-16       | 115,62          | 1E-15       | 4E-15       | 8E-15       |
| 0,5           | 108,87          | 8E-15       | 2E-14       | 5E-14       | 142,48          | 6E-17       | 2E-16       | 4E-16       |
| 0,6           | 143,97          | 9E-17       | 3E-16       | 7E-16       | 149,70          | 4E-17       | 1E-16       | 3E-16       |
| 0,7           | 148,01          | 1E-16       | 3E-16       | 7E-16       | 153,76          | 4E-17       | 1E-16       | 3E-16       |
| 0,8           | 153,34          | 9E-17       | 3E-16       | 7E-16       | 159,07          | 4E-17       | 1E-16       | 3E-16       |
| 0,9           | 135,86          | 2E-15       | 8E-15       | 2E-14       | 142,88          | 9E-16       | 3E-15       | 7E-15       |
| Ortalama      | 112,41          | 8E-11       |             |             | 118,63          | 2E-11       |             |             |

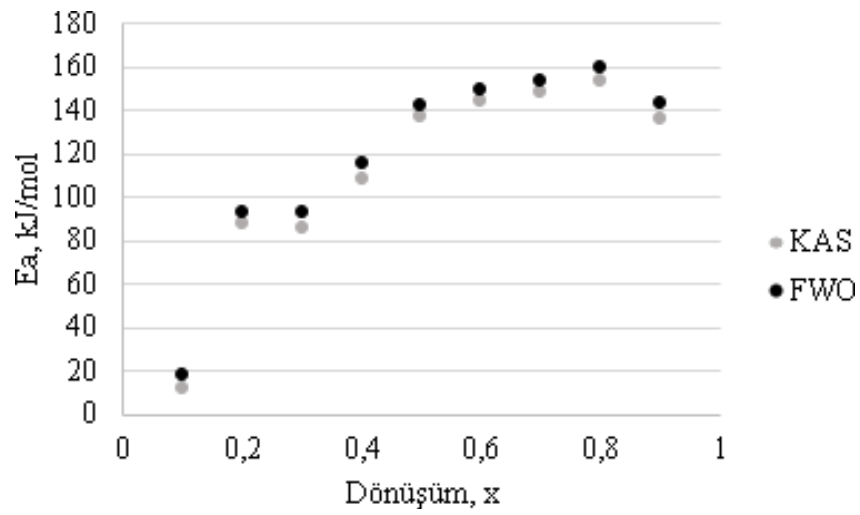
Çizelge 6.1 Coats-Redfern Yöntemi ile CM için hesaplanan  $E_a$  ve  $A$  değerleri

| Dönüşüm,<br>x | KAS          |             |             |             | FWO          |             |             |             |
|---------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
|               | Ea<br>kJ/mol | A           |             |             | Ea<br>kJ/mol | A           |             |             |
|               |              | 10<br>°C/dk | 20<br>°C/dk | 30<br>°C/dk |              | 10<br>°C/dk | 20<br>°C/dk | 30<br>°C/dk |
| 0,1           | 137,61       | 1E-17       | 4E-17       | 8E-17       | 143,08       | 5E-18       | 2E-17       | 4E-17       |
| 0,2           | 135,22       | 6E-17       | 2E-16       | 4E-16       | 141,21       | 3E-17       | 1E-16       | 2E-16       |
| 0,3           | 131,05       | 3E-16       | 1E-15       | 2E-15       | 137,54       | 1E-16       | 4E-16       | 8E-16       |
| 0,4           | 129,52       | 6E-16       | 2E-15       | 4E-15       | 136,30       | 2E-16       | 1E-15       | 2E-15       |
| 0,5           | 129,38       | 1E-15       | 4E-15       | 7E-15       | 136,34       | 4E-16       | 2E-15       | 3E-15       |
| 0,6           | 130,42       | 1E-15       | 6E-15       | 9E-15       | 137,47       | 5E-16       | 3E-15       | 4E-15       |
| 0,7           | 126,07       | 4E-15       | 2E-14       | 2E-14       | 133,47       | 1E-15       | 6E-15       | 1E-14       |
| 0,8           | 127,64       | 5E-15       | 2E-14       | 3E-14       | 135,13       | 2E-15       | 8E-15       | 4E-14       |
| 0,9           | 179,28       | 3E-17       | 1E-16       | 2E-16       | 185,09       | 2E-17       | 7E-17       | 2E-16       |
| Ortalama      | 136,24       | 6E-15       |             |             | 142,85       | 2E-15       |             |             |

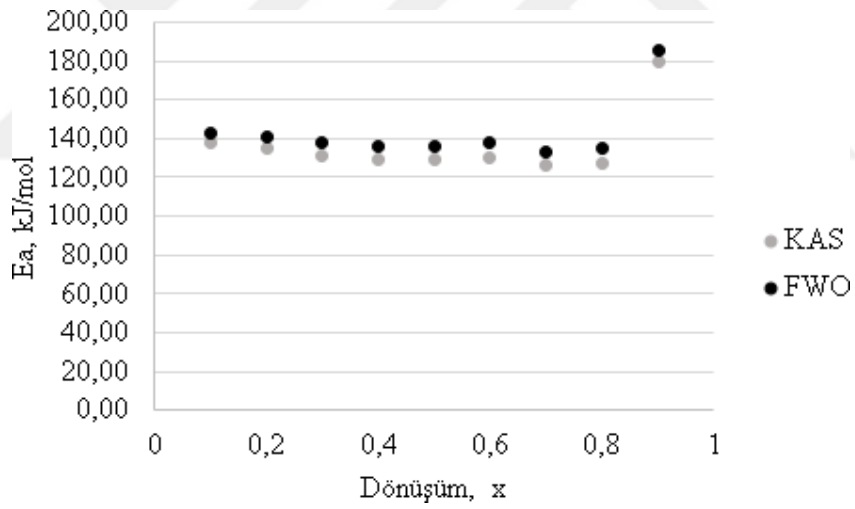
Kordiyerit oluşması için gerekli enerji miktarları KAS ve FWO yöntemi ile hesaplanmış, Arrhenius sabitleri ise Coats-Redfern yöntemi ile belirlenmiştir. Her bir kordiyerit kompozisyonu için gerekli ortalama  $E_a$  ve  $A$  değerleri Çizelge 6.12’de verilmiştir.  $E_a$  değerlerinin dönüşüm değerlerine karşılık dağılım grafikleri ise şekil 6.18 ve şekil 6.19’da verilmiştir. Ek olarak kordiyerit oluşumunda gerekli aktivasyon enerjisinin yanında hesaplanan  $A$  Arrhenius sabitleri her bir CMF ve CM kordiyerit numunelerine bakıldığında (Çizelge 6.12) birbirine yakındır ve sırasıyla KAS yöntemine göre 8E-11 ve 2E-11, FWO yöntemine göre 6E-15 ve 2E-15’tir.

Çizelge 6.12 CMF ve CM için kordiyerit seramik oluşumunda hesaplanan ortalama  $E_a$  ve  $A$  değerleri

| Kordiyerit<br>numune | KAS          |       |               | FWO          |       |               |
|----------------------|--------------|-------|---------------|--------------|-------|---------------|
|                      | Ea<br>kJ/mol | $R^2$ | Coats-Redfern | Ea<br>kJ/mol | $R^2$ | Coats-Redfern |
|                      |              |       | A             |              |       | A             |
| CMF                  | 112.41       | 0.99  | 8E-11         | 118.63       | 0.99  | 2E-11         |
| CM                   | 136.24       | 0.95  | 6E-15         | 142.85       | 0.95  | 2E-15         |



Şekil 6.18 CMF'nin dönüşüm değerlerine karşılık KAS ve FWO ile hesaplanan  $E_a$  değerlerinin dağılım grafiği



Şekil 6.19 CM'nin dönüşüm değerlerine karşılık KAS ve FWO ile hesaplanan  $E_a$  değerlerinin dağılım grafiği

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; kordiyerit oluşumunda kaolin ve kuvars yanında MgO kaynağı olarak manyezit filtre tozu ile öğütülmüş ham manyezit tozları kullanılmıştır. Aynı kompozisyona sahip sırasıyla CMF ve CM numunelerine XRD ve Rietveld analizi ile DSC/TG analizi uygulanmıştır. Buna ek olarak bu numunelerin kinetik davranışları izotermal olmayan yöntemler ile incelenmiştir.

1. CMF ve CM numunelerinde sıcaklık arttıkça % gözeneklilik azalmaktadır. Ortalama tane boyutları 6,77  $\mu\text{m}$  CMF ve 4,53  $\mu\text{m}$  CMF numunelerinde bulk yoğunluk sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Tane boyutu düşük olan numunede ise daha düşük bulk yoğunluk ve % su emme gözlenmiştir.
2. Kordiyerit numunelere yapılan kalitatif analizlerde çeşitli fazlar gözlenmiştir. Hem CMF hem de CM'de kordiyerit faz çeşitlerinden  $\alpha$ -kordiyerit fazı ana faz olarak gözlenirken, az miktarda ise hammaddelerin kimyasal analizinde verilen eser miktardaki safsızlıklardan dolayı ise ikincil fazlar da gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklıkları arttıkça ikincil fazların kordiyerit faz yapısına katılarak azaldığı ve kaybolduğu görülmüştür. Bu fazlar kordiyeritin sinterleme parametrelerine göre değişkenlik göstermektedir. 1250 °C'de sinterlenen CMF ve CM numunelerinde fazlar ortaktır ve bu fazlar  $\alpha$ -kordiyerit, kristobalit, kuvars ve forsterittir. Bu iki reçete kompozisyonu karşılaştırıldığında kordiyerit üretiminde manyezit filtre tozunun MgO kaynağı olarak hammadde bileşiminde kullanımı uygun bulunmuştur.
3. 1300 °C'de farklı ısıtma hızları denendiğinde ise ana faz olan  $\alpha$ -kordiyeritin yapısını koruduğu, CMF'te 1,5 °C/dk ile 2 °C/dk'lık ısıtma hızlarında  $\beta$ -kordiyerit, 3 °C/dk'lık ısıtma hızında ise  $\beta$ -kordiyerit yanında  $\gamma$ -kordiyerit olduğu gözlenmiş, CM'de ise yine 3 °C/dk'lık ısıtma hızında  $\alpha$ -kordiyerit yanında  $\gamma$ -kordiyerit oluşumu gözlenmiştir.
4. Kordiyerit numunelerine Rietveld analizi yöntemi ile kantitatif analiz yapılmış ve kırınım/yansıma vasıtasıyla analiz yapan ve kantitatif faz analiz sihirbazına sahip olan MAUD programında PDF Kartları kullanılarak sigma değeri maksimum 3,13'ün altında tutulacak şekilde hesaplanmıştır. CMF ile CM karşılaştırıldığında ana faz  $\alpha$ -kordiyerit CMF numunelerinde daha yüksek miktarda bulunmaktadır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça  $\alpha$ -kordiyerit oluşum miktarı artış gözlenmektedir. En yüksek miktarda  $\alpha$ -kordiyerit fazı 1250 ve 1325 °C'de sinterlenen CMF numunelerinde

gözlenmiş, 1250 °C ve 3 °C/dk sinterleme hızında CM'de % 53, CMF'de % 61 oranında ve 1325 °C'de ise % 61 oranında  $\alpha$ -kordiyerit fazı gözlenmiştir. En yüksek  $\beta$ -kordiyerit faz miktarı % 70 oranında 1,5 °C/dk sinterleme hızında 1300 °C'de gözlenmiştir. Artan sıcaklıkta ise ikincil fazların varlığı azalmakta ve  $\alpha$ -kordiyerit fazının oluşumu artmaktadır. CMF başlangıç toz karışımında XRF sonucu kızdırma kaybı % 7,79 iken, CM'de % 46,91 kadardır.

5. Pişme intervali dar olan kordiyerit, üretimdeki zorluklarına rağmen 1325 °C'de sinterlenen CMF numunesinde kütlece yaklaşık %75 oranında gözlenmiştir. Proto-enstatit fazı ise CMF numunesindeki magnezyum filtrre tozunun yüksek MgO (% 87,54) içeriğinden dolayı yeterli miktardaki SiO<sub>2</sub> ile birleşerek kütlece % 26 gözlenmiştir.
6. CMF ve CM numunelerine yapılan DSC analizleride ısıtma hızları karşılaştırılmıştır. CMF numunesinde kordiyerit ana fazı maksimum 10, 20 ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında sırasıyla 1145, 1115 ve 1150 °C ikinci ekzotermik piklere karşılık gelen sıcaklıklarda, CM'de ise sırasıyla 977, 1136 ve 1152 °C sıcaklıklarında gözlenmiştir. Bu sıcaklıklar  $\alpha$ -kordiyeritin olduğu sıcaklıklardır (Cheraghi vd., 2018). CMF numunesinin DSC analizi sürecinde gözlenen ve CM'den farklı olarak ikinci endotermik pikte zayıf organiklerin bozunması magnezyum hidroksit ve kaolinit dehidroksilasyonu yaklaşık % 5 kütle kaybı ile, kuvars bozunması ise yaklaşık % 13 kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. CM'de ise kuvars bozunması ikinci endotermik piklerdedir. CMF kompozisyonunda 3, CM kompozisyonunda 2 endotermik pik olmasının nedeni ise öğütülmüş manzeyit ile hazırlanan kompozisyonda kızdırma kaybının CMF'e göre daha fazla olmasıdır.
7. Kinetik çalışmalarda CMF kordiyerit için KAS yöntemi kullanılarak 0,99  $R^2$  standart sapma değeri ile hesaplanan ortalama  $E_a$  112,41 kJ/mol, FWO yöntemi kullanılarak yine aynı  $R^2$  değeri ile hesaplanan ortalama  $E_a$  ise 118,63 kJ/mol'dür. CM kordiyerit numunesinde ise bu değerler sırasıyla 0,95  $R^2$  değeri ile 136,24 ve 142,85 kJ/mol'dür. FWO ve KAS yöntemleri karşılaştırıldığında ortalama  $E_a$  değerleri birbirine çok yakın değerdedir. CMF ile CM kordiyerit numuneleri karşılaştırıldığında ise manyezit filtre tozu kullanılan CMF'te aktivasyon enerjisi daha düşüktür, bunun nedeni ise manyezit filtre tozunun çeşitli safsızlıklar içermesi ve fırın bacası çıkışından alınan bir toz olmasıdır. Buna ek olarak ise CMF kompozisyonunun ortalama tane boyutu CM kompozisyonuna göre daha yüksektir (6,77  $\mu$ m CMF > 4,53  $\mu$ m CMF), tane boyutu arttıkça tozların birim kütle başına yüzey alanı azalmakta, reaksiyona giren tanelerin reaksiyona girmek için ihtiyacı olan enerji ise buna bağlı olarak artmaktadır.

Bu çalışmanın devamında ise kordiyerit seramiğin mekanik mukavemetini artırma üzerine bir çalışma yapılabilir. Bu amaçla hammadde bilemişimine katkı malzemesi eklenebilir, ya da alumina içeriği değiştirilerek çeşitli denemeler yapılabilir.

Kordiyerit fazına ikincil bir yan faz eklenmesi (anortit, mullit fazı vb.) ve bu iki faz hammadde karışımının ön sinterleme işlemine tabi tutularak kordiyerit seramiklerin sinterlenebilirliğinin iyileştirilmesi üzerine bir çalışma yapılabilir.

Kordiyerit seramik üretiminde başlangıç hammadde içeriği değiştirilerek talk, kaolin ve alumina kullanıldığında sinterleme parametreleri değiştirilmeden aynı proses basamakları uygulandığında elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abalı, S., 2006, Farklı hammadde kaynaklarından kordiyerit seramik üretimi, *Metalurji Dergisi* 147, 20–22. URL: [www.metalurji.org.tr/dergi/dergi145/d145{\\\_}1921.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi145/d145{\_}1921.pdf).
- Abdel-Aal, E., Ibrahim, I., Rasha, M. ve Ismail, A., 1994, Hydrometallurgical processing of Egyptian magnesite ore for production of magnesium sulphate, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 165–175.
- Al-Harbi, A., Özgür, C. ve Khan, M., 2015, Fabrication and characterization of single phase cordierite honeycomb monolith with porous wall from natural raw materials as catalyst support, *Ceramics International* 41.3, 3526–3532. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.11.009. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214017428>.
- Almeida E.P., Brito I.P., Ferreira H.C., Lira H.L., Santana L.N.L., Neves G.A., 2018, Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide. *Ceramics International* 44, 1719–1725. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.10.102. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217322940?via%3Dihub>
- Anonim, 2010, *Maden ruhsatlarının gruplandırılması, V. Grup madenler: Kıymetli ve yarı kıymetli mineraller*. URL: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/11/20101106-6.htm>.
- 2016a, *Cordierite*. URL: <https://www.mindat.org/min-1128.html> (Erişim Tarihi: 01/01/2016).
- 2016b, *Kaolinit*. URL: <https://www.mindat.org/min-2156.html> (Erişim Tarihi: 10/05/2017).
- 2016c, *Manyezit sinter üretimi, MAŞ. Kütahya*. URL: [http://www.mas.com.tr/internet{\\\_}tr/Hakkimizda/MAS/;jsessionid=763BA53B43588DB529F8DD70100D86B2](http://www.mas.com.tr/internet{\_}tr/Hakkimizda/MAS/;jsessionid=763BA53B43588DB529F8DD70100D86B2).
- Anonim, 2016d, *Quartz*. URL: <http://www.mindat.org/min-3337.html> (Erişim Tarihi: 12/15/2016).
- 2016e, *Termal analiz yöntemleri*. URL: <http://www.an-ka.com/termal-analiz-cihazlari-ve-yontemleri> (Erişim Tarihi: 12/30/2016).

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 2017a, *Ceramic properties tables*. URL: [http://www.ferroceramic.com/Cordierite{\\\_}table.htm](http://www.ferroceramic.com/Cordierite{\_}table.htm) (Erişim Tarihi: 08/01/2017).
  - 2017b, *Cordierite refractory*. URL: [http://www.alibaba.com/product-detail/Cordierite - Refractory{\\\_}519868997 .html ? spm = a2700 . 7724838 . 30 . 42 . 33VuTz{\&}s=p](http://www.alibaba.com/product-detail/Cordierite-Refractory{\_}519868997.html?spm=a2700.7724838.30.42.33VuTz{\&}s=p) (Erişim Tarihi: 08/01/2017).
  - 2017c, *Magnesite*. URL: <https://www.mindat.org/min-2482.html> (Erişim Tarihi: 08/12/2017).
  - 2018, *Kümaş Manyezit Sanayi A.Ş.* URL: <http://kumasref.com> (Erişim Tarihi: 11/01/2018).
- Ayvazoğlu, G., 2011, The optimization of dissolution behaviour of electrofilter magnesite dust waste and determination of its recyclebility, Yüksek Lisans Tezi, 68. ISBN: 9783940276391.
- Azin, N., Camerucci, M. ve Cavalieri, A., 2005, Crystallisation of non-stoichiometric cordierite glasses, *Ceramics International* 31.1, 189–195. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2004.04.002.
- Aşkın, A., Tatar, I. ve Kılınç, S., 2017a, Investigation of the reaction kinetic of cordierite ceramics production by using magnesite filter powder, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 6.10, 42–48. ISSN: 2319-8753. URL: [https://www.ijirset.com/upload/2017/icetas/8{\\\_}IJIRSET{\\\_}SPL{\\\_}ISSUE{\\\_}10.pdf](https://www.ijirset.com/upload/2017/icetas/8{\_}IJIRSET{\_}SPL{\_}ISSUE{\_}10.pdf).
- Aşkın, A., Tatar, I., Kılınç, S. ve Tezel, Ö., 2017b, The Utilization of waste magnesite in the production of the cordierite ceramic, *Energy Procedia* 107, 137–143. ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.12.151. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610216317404>.
- Banjuraizah, J., Mohamad, H. ve Ahmad, Z., 2009, Crystal structure of single phase and low sintering temperature of  $\alpha$ -cordierite synthesized from talc and kaolin, *Journal of Alloys and Compounds* 482.1-2, 429–436. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.04.044.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bayrak, B., Laçın, O. ve Saraç, H., 2015, Ham manyezit cevherinin glukonik asit çözeltilerinde çözündürülmesini optimizasyonu, *Anadolu University Journal of Science and Technology* 16.2, 195. ISSN: 2146-0205. DOI: 10.18038/btd-a.35162. URL: <http://dergipark.gov.tr/doi/10.18038/btd-a.35162>.
- Bayrakçeken, H., Naktiyok, J., Okur, H., Özer, A. ve Gülaboğlu, M., 2014, Non-isothermal calcination kinetics of phosphate rock, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences* 20.7, 266–271. ISSN: 1300-7009. DOI: 10.5505/pajes.2014.67044. URL: <http://pajes.pau.edu.tr/eng/jvi.asp?pdire=pajes{\&}plng=eng{\&}un=PAJES-67044>.
- Beall, G. H., 2009, Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates, *Journal of the European Ceramic Society* 29.7, 1211–1219. ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.010.
- Bejjiaoui, R., Benhammou, A., Nibou, L., Tanouti, B., Bonnet, J., Yaacoubi, A. ve Ammar, A., 2010, Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite, *Applied Clay Science* 49.3, 336–340. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2010.06.004. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.004>.
- Binal, G., 2013, Manyezit atıklarının seramik karo özelliklerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi.
- Bind, J. ve Ville, D., 1983, *Low thermal expansion modified cordierites*. URL: <https://www.google.com/patents/US4403017>.
- Blaine, R. ve Kissinger, H., 2012, Homer Kissinger and the Kissinger equation, *Thermochimica Acta* 540, 1–6. ISSN: 00406031. DOI: 10.1016/j.tca.2012.04.008. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.008>.
- Camerucci, Urretavizcaya, G., Castroa, M. ve Cavalieria, A., 2001, Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials, *Journal of the European Ceramic Society* 21.16, 2917–2923. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00219-9. URL: [www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221901002199](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221901002199).

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Camerucci, M., Cavalieri, A. ve Moreno, R., 1998, Slip casting of cordierite and cordierite mullite materials, *Journal of European Ceramic Society* 18, 2149–2157. DOI: DOI : 10 . 1016 / S0955 - 2219(98 ) 00108 - 3. URL: [https://www.researchgate.net/publication/248453457{\\\_}Slip{\\\_}casting{\\\_}of{\\\_}cordierite{\\\_}and{\\\_}cordierite{\\\_}mullite{\\\_}materials](https://www.researchgate.net/publication/248453457{\_}Slip{\_}casting{\_}of{\_}cordierite{\_}and{\_}cordierite{\_}mullite{\_}materials).
- Cheraghi A., Shoushtarizadeh H., Malekfar R., Alizadehc O. 2018. Synthesis of <math>\alpha</math> cordierite nanoparticles from bentonite using thermal shock assisted solid-state reaction method. *Advanced Powder Technology* 29.1, 124-129. DOI: 10.1016/j.appt.2017.10.019. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883117304156>
- Çelik, C., 2013, Kordiyerit+müllit, kordiyerit+anortit, kordiyerit+müllit+anortit kompozit refrakterlerinin mikroyapısal incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi, 37–58. URL: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Ceylan, S. ve Topçu, Y., 2014, Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology* 156, 182–188. ISSN: 1873-2976. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.040. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.040>.
- Çınar, M., 2013, Katı hal reaksiyonu ile kordiyerit oluşumuna  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  katkılarının etkisi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 112. URL: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Das, N., Madhusoodana, C. D. ve Okada, K., 2002, Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion, *Journal of the European Ceramic Society* 22.16, 2893–2900. ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00045-6.
- Dimitrijevic, R. ve Dondur, V., 2007, Thermally induced conversion of  $\text{Mg}^{2+}$  cation exchanged LTA, FAU, GIS and SOD zeolites: Syntheses and characterization of  $\gamma$ -cordierite, a new  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  polymorph, *Journal of the Serbian Chemical Society* 72.12, 1351–1362. ISSN: 0352-5139. DOI: 10.2298/JSC0712351D. URL: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51390712351D>.
- Donald, I. W., 1995, The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC, *Journal of Materials Science* 30.4, 904–915. ISSN: 00222461. DOI: 10.1007/BF01178424.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Doyle, C., 1965, Series approximations to the equation of thermogravimetric data, *Nature* 207.4994, 290–291. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/207290a0. URL: <http://www.nature.com/nature/journal/v207/n4994/abs/207290a0.html> %  
<http://www.nature.com/nature/journal/v207/n4994/pdf/207290a0.pdf>.
- Earnest, C., 1984, Modern thermogravimetry, *Analytical Chemistry* 56.13, 1471A–1486A. DOI: 10.1021/ac00277a786. URL: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00277a786>.
- Ebadzadeh, T. ve Lee, W., 1998, Processing-microstructure-property in mullite-cordierite composites, *Journal of the European Ceramic Society* 22.9, 837–848.
- El-Buaishi, N., Janković-Častvan, I., Jokić, B., Veljović, D., Janačković, D. ve Petrović, R., 2012, Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route, *Ceramics International* 38.3, 1835–1841. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.10.008. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884211008637>.
- Erdoğan, N., 2002, Kümaş elektro filtre tozu atıklarından manyezyum bileşikleri üretimi, Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Erkmen, Z., 2012, *Modern fizik takviyeli malzeme karakterizasyonu ve temel ilkeleri*. 1<sup>st</sup> edition. Yalın Yayıncılık. URL: <http://www.kitapyurdu.com/kitap/modern-fizik-takviyeli-malzeme-karakterizasyonu-ve-temel-ilkeleri/270467.html>.
- Finkelstein, G., Dera, P. ve Duffy, T., 2015, High-pressure phases of cordierite from single-crystal X-ray diffraction to 15 GPa, *American Mineralogist* 100.8-9, 1821–1833. ISSN: 19453027. DOI: 10.2138/am-2015-5073.
- Fotoohi, B. ve Blackburn, S., 2012, Effects of mechanochemical processing and doping of functional oxides on phase development in synthesis of cordierite, *Journal of the European Ceramic Society* 32.10, 2267–2272. ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.015. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.015>.
- Gibbs, G., 1966, The polymorphism of cordierite I: The crystal structure of low cordierite, *The American Mineralogist* 51, 1068–1087.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gökçe, H., 2002, Doğal hammaddelerden sentetik kordiyerit seramiklerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 127. URL: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Gören, R., Özgür, C. ve Göçmez, H., 2006, The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures, *Ceramics International* 32.1, 53–56. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.01.001.
- Guo, X., Nakanishi, K., Kanamori, K., Zhu, Y. ve Yang, H., 2014, Preparation of macroporous cordierite monoliths via the sol-gel process accompanied by phase separation, *Journal of the European Ceramic Society* 34.3, 817–823. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.016. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.016>.
- Hancıoğlu, Ç., 2015, Kaolin ve bentonit türü killerde bulunan silikaların belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 86.
- Karkhanavala, M. ve Hummel, F., 1953, The polymorphism of cordierite, *Journal of the American Ceramic Society* 36.12, 9–12. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1953.tb12825.x.
- Kaya, K., 2014, Çimento döner fırınlarında kullanılan bazik refrakter tuğlaların kontrol parametrelerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi. Bartın Üniversitesi.
- Kobayashi, Y., Sumi, K. ve Kato, E., 2000, Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives, *Ceramics International* 26.7, 739–743. DOI: 10.1016/S0272-8842(00)00013-4. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884200000134>.
- Kurama ve Kurama, 2008, The reaction kinetics of rice husk based cordierite ceramics, *Ceramics International* 34.2, 269–272. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.09.017.
- Kılıkoğlu, V., Vekinis, G., Maniatis, Y. ve Day, P., 1998, Mechanical performance of quartz-tempered ceramics: part I, strength and toughness, *Archaeometry* 40.2, 261–279. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1998.tb00837.x. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1475-4754.1998.tb00837.x/abstract>.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, Y., Cheng, X., Zhang, R., Wang, Y. ve Zhang, H., 2015, Effect of excess MgO on the properties of cordierite ceramic sintered by solid-state method, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12.2, 443–450. ISSN: 17447402. DOI: 10.1111/ijac. 12174. URL: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ijac.12174/ full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ijac.12174/full).
- Lutterotti, L., 2010, Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268.3-4, 334–340. ISSN: 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.09.053. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.09.053>.
- Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H., Schultz, A. ve Richardson, J., 1997, Combined texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra, *Journal of Applied Physics* 81.2, 594. DOI: [http : / / dx . doi . org / 10 . 1063 / 1 . 364220](http://dx.doi.org/10.1063/1.364220). URL: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.364220>.
- Lyon, R. E., 1997, An integral method of non-isothermal kinetic analysis, *Thermochimica Acta* 297.1-2, 117–124. DOI: [doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00158-5](http://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00158-5). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603197001585>.
- Madencilik Politikaları, T. C. Kalkınma Bakanlığı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Onuncu Kalkınma Planı 2014-2018. ISBN: 978-605-9041-27-0, Yayın no: KB: 2926 - ÖİK: 753, 2015
- Meagher, E. ve Gibbs, G., 1977, The polymorphism of cordierite II: The crystal structure of indialite, *Canadian Mineralogist* 15.1, 43–49. DOI: 10.1016/S0955-2219(97)00000- 9.
- Mei, S., Yang, J. ve Ferreira, J., 2001, Densification and morphology of cordierite-based glass-ceramics, *Materials Letters* 47.4-5, 205–211. ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00236-6.
- Miyashiro, A., 1975, Cordierite–indialite relations, *American Journal of Science* 255.1, 43–62. DOI: 10.2475/ajs.255.1.43. URL: [http://www.ajsonline.org/content/ 255/1/43.abstract](http://www.ajsonline.org/content/255/1/43.abstract).
- Mušanić, S., 2010, Applicability of non-isothermal DSC and Ozawa method for studying kinetics of double base propellant decomposition, *Central European Journal of Energetic Materials* 7.3, 233–251. URL: [http : / / yadda . icm . edu . pl / baztech / element / bwmeta1.element.baztech-article-BAT6-0014-0004](http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAT6-0014-0004).

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Neto, R. ve Moreno, R., 2007, Rheological behaviour of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing cordierite foams, *Applied Clay Science* 37.1-2, 157–166. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2006.12.007.
- 2008, Effect of mechanical activation on the rheology and casting performance of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing dense cordierite bodies, *Applied Clay Science* 38.3-4, 209–218. DOI: 10.1016/j.clay.2007.03.007. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131707000701>.
- Obradović, N., Đorđević, N., Filipović, S., Marković, S., Kosanović, D., Mitrić, M. ve Pavlović, V., 2016, Reaction kinetics of mechanically activated cordierite-based ceramics studied via DTA, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124.2, 667–673. ISSN: 15882926. DOI: 10.1007/s10973-015-5132-9.
- Ogiwara, T., Noda, Y., Shoji, K. ve Kimura, O., 2010, Solid state synthesis and its characterization of high density cordierite ceramics using fine oxide powders, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 118.1375, 246–249. ISSN: 1882-0743. DOI: 10.2109/jcersj2.118.246. URL: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/jcersj2/118.246?from=CrossRef>.
- Oliveira, F. ve Fernandes, J., 2002, Mechanical and thermal behaviour of cordierite–zirconia composites, *Ceramics International* 28.1, 79–91. ISSN: 0272-8842. DOI: doi.org/ 10.1016 / S0272 - 8842(01 ) 00061 - X. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288420100061X>.
- Orosco, P., Ruiz, M. ve González, J., 2014, Synthesis of cordierite by dolomite and kaolinitic clay chlorination: Study of the phase transformations and reaction mechanism, *Powder Technology* 267, 111–118. ISSN: 1873328X. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.07.009. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.07.009>.
- Pahari, G., Singh, J. ve Parya, T., 2016, Non-isothermal decomposition kinetics of cordierite precursor synthesized through semi-colloidal route from thermo-gravimetric data, *Journal of The Australian Ceramic Society* 52.2, 41–51.
- Palatinus, L. ve Chapuis, G., 2007, SUPERFLIP - A computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions, *Journal of Applied Crystallography* 40.4, 786–790. ISSN: 00218898. DOI: 10.1107/S0021889807029238.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sumi, K., Kobayashi, Y. ve Kato, E., 1998, Synthesis and sintering of cordierite from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society* 32.190662, 1029–1032. ISSN: 15512916. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02442.x/abstract>.
- 2004, Low temperature fabrication of cordierite ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide mixtures with boron oxide additions, *Journal of the American Ceramic Society* 82.3, 783–785. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01837.x. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02442.x/abstract>.
- Tanei, H. ve Iwanaga, S., 1994, *Ceramic composition and ceramic circuit board*. URL: <http://www.google.sr/patents/US5342674>.
- Tang, B., Fang, Y., Zhang, S., Ning, H. ve Jing, C., 2011, Preparation and characterization of cordierite powders by water-based sol-gel method, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* 18, 221–226. URL: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/12469/1/IJEMS18{\}283{\}29221-226.pdf>.
- Taruta, S., Hayashi, T. ve Kitajima, K., 2004, Preparation of machinable cordierite/mica composite by low-temperature sintering, *Journal of the European Ceramic Society* 24.10-11, 3149–3154. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.008. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221903008665>.
- Thomaidis, E. ve Kostakis, G., 2015, Synthesis of cordieritic materials using raw kaolin, bauxite, serpentinite/olivinite and magnesite, *Ceramics International* 41.8, 9701–9707. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.04.039. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215007841>.
- Tucker, M., Keen, D. ve Dove, T., 2001, A detailed structural characterization of quartz on heating through the a b phase transition, *Mineralogica* 65.4, 489–507. ISSN: 0026461X. DOI: 10.1180/002646101750377524.
- Tulyaganov, D., Tukhtaev, M., Escalante, J., Ribeiro, M. ve Labrincha, J., 2002, Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite, *Journal of the European Ceramic Society* 22.11, 1775–1782. ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00506-4.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tunç, T., 2011, Doğal zeolitten üretilen kordiyeritin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi. URL: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Tuncuk, A., 2012, Kuvars cevherinin kimyasal yöntemlerle saflaştırılması, Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Ülgüray, C., 1995, a, Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. URL: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>.
- Wallace, J. ve Wenk, H., 1980, Structure variation in low cordierites, *American Mineralogist* 65, 96–111. URL: [{\\\_}Structure{\\\_}variation{\\\_}in{\\\_}low{\\\_}cordierites">https://www.researchgate.net/publication/253688919{\\\_}Structure{\\\_}variation{\\\_}in{\\\_}low{\\\_}cordierites](https://www.researchgate.net/publication/253688919).
- Wang, S., Lu, H. ve Hou, Z., 2013, Sol–emulsion–gel synthesis of cordierite ceramics for high-frequency multilayer chip inductors, *Ceramics International* 39.2, 991–997. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2012.07.017. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212006402>.
- Xu, X., Xu, X., Wu, J., Lao, X., Zhang, Y. ve Li, K., 2016, Effect of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructure, thermal shock resistance and thermal conductivity of cordierite-mullite-corundum composite ceramics for solar heat transmission pipeline, *Ceramics International* 42.12, 13525–13534. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.145. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.145>.
- Yalamaç, E., 2004, İnce spinel ve kordiyerit seramik tozlarının mekano kimyasal yöntemlerle hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi. İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi, 0–56. URL: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Yamuna, A., Johnson, R., Mahajan, Y. R. ve Lalithambika, M., 2004, Kaolin-based cordierite for pollution control, *Journal of the European Ceramic Society* 24.1, 65–73. ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00269-3.
- Yürüyen, S., Toplan, N., Yıldız, K. ve Toplan, H., 2014, Talk-kaolen-alumina seramik sisteminde kordiyerit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 14, 37–41. URL: <http://dergipark.ulakbim.gov.tr/akufemubid/article/view/5000134880/5000123675>.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Yılmaz, 2013, Epoksi/Kaolin kompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yılmaz ve Kara, F, 2010, Refrakter malzeme üretimi, *MYO-ÖS-Ulusal Meslek Yüksekokulları Öğrenci Sempozyumu*, 21–22. URL:  
<http://docplayer.biz.tr/7197333-Refrakter-malzeme-uretdmd.html>.
- Zeck, H., 1973, Symmetry, crystal structure , polymorphism, crystallographic orientation, and axial ration of cordierite. Literature review, *Bulletin of the Geological Society of Danmark* 22.1, 39–49. URL: <https://2dgm.dk/xpdf/bull22-01-39-49.pdf>.
- Zhu, K., Yang, D., Wu, J. ve Zhang, R., 2010, Synthesis of cordierite with low thermal expansion coefficient, *Advanced Materials Research* 105-106, 802–804. DOI: 10 . 4028 / www . scientific . net / AMR . 105 - 106 . 802. URL: <https://www.scientific.net/AMR.105-106.802>.