

17.3.2003

**FARKLI MAGNEZYUM KAYNAKLARINDAN
KORDİERİT ÜRETİMİ**

Gülsüm TOPATEŞ

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Şubat-2003

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gülsüm Topateş'in Farklı Magnezyum Kaynaklarından Kordierit Üretimi başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi. 07.02.2003 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. HASAN MANDAL

Üye : Doç. Dr. FERHAT KARA

Üye : Y. Doç. Dr. ALPAGUT KARA

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19.02.2003 tarih ve 6/2 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. İsmail ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****FARKLI MAGNEZYUM KAYNAKLARINDAN KORDİERİT ÜRETİMİ****GÜLSÜM TOPATEŞ****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Hasan MANDAL
2002, 39 sayfa**

Düşük ısı genleşme katsayısına sahip olmalarından dolayı kordierit seramikleri yüksek ısı şok direncinin gerekli olduğu uygulama alanlarında kullanılır. Sinterleme aralığının dar olması, yüksek viskoziteye sahip olmaları ve yoğunlaşma için yüksek sıcaklığın gerekmesi nedenleriyle kordierit üretimi diğer geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında daha zordur.

Bu çalışmada, farklı magnezyum kaynaklarının ve sinterleme sıcaklıklarının kullanılması ile kordierit oluşumu incelenmiş ve üretim için en uygun koşullar araştırılmıştır. Sinterlenen numuneler X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Numunelerin ısı genleşme davranışları dilatometre ile karakterize edilmiştir. 1150°C'nin üzerinde tüm kompozisyonlarda α -kordierit oluşmuştur. Hammadde olarak magnezyumca zengin kil kullanıldığında 1200°C'de yüksek yığımsal yoğunluğa ve sıfır görünür poroziteye ulaşılmıştır. Elde edilen numunenin ısı genleşme katsayısı $2.64 \times 10^{-6}/K$ olarak ölçülmüştür. Çalışmalar sonrası üretilen kordierit bünyelerin yüksek yoğunluğun ve ısı şok direncinin gerekli olduğu refrakter uygulamalarında kullanım potansiyeli vardır.

Anahtar Kelimeler: α -kordierit, magnezyum kaynağı, sinterleme sıcaklığı.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION OF CORDIERITE
FROM DIFFERENT MAGNESIUM SOURCES****GÜLSÜM TOPATEŞ****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program****Supervisor: Prof. Dr. Hasan MANDAL
2002, 39 pages**

Cordierite ceramics are used in thermal applications because of their low thermal expansion coefficient and superior thermal shock resistance. Narrow sintering range, high viscosity and necessity for high temperature for densification are the difficulties in the production of cordierite ceramics compared to other ceramics.

In this study, cordierite ceramics were synthesized by using different magnesium sources such as talc, sepiolite, Mg-rich local clay, magnesite and serpentine. Compositions were sintered at different temperatures to examine formation of cordierite. Sintered samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. Thermal expansion behaviour of cordierite samples were analysed by using dilatometer. In all compositions, α -cordierite formed as a major phase over 1150°C. High bulk density and nearly zero apparent porosity were achieved at 1200°C by using local clay as a raw material. Thermal expansion coefficient of this sample obtained as $2.64 \times 10^{-6}/K$, 50-800°C. Produced cordierite bodies have a potential in refractory applications where high density and thermal shock resistance are required.

Keywords: α -cordierite, magnesium sources, sintering temperature.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam ve eğitim hayatım boyunca gösterdiği sonsuz yardım ve destekten dolayı değerli hocam Prof. Dr. Hasan Mandal'a ,

Seramik mühendisliği eğitimim sırasında emeği geçen tüm hocalarıma,

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarını aldığım Araş. Gör. Şeniz R. Kuşhan'a ve Havva Ünlüce'ye

Yazım aşamasında desteğini esirgemeyen arkadaşım Gülay Kaya'ya

Ve bugünü sayelerinde yaşadığım anneme, babama ve kardeşime teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1-2
2. KORDİERİT SERAMİKLERİ.....	3-7
2.1 Kordieritin Kristal Yapısı ve Polimorfları.....	3-4
2.2. Kordierit Seramiklerinin Özellikleri.....	4-5
2.3. Kordierit Seramiklerinin Kullanım Alanları.....	5-7
2.3.1. Kordierit Seramiklerinin Yapısal Alanda Kullanımı.....	6
2.3.2.Kordierit Seramiklerinin Elektrik-Elektronik Alanda Kullanımı.....	6-7
3. KORDİERİT SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ.....	8-16
3.1. Başlangıç Kompozisyonunun Kordierit Seramiklerinin Üretimine Etkisi.....	8-9
3.2 Hammadde Tane Boyutunun Kordierit Seramiklerinin Üretimine Etkisi.....	9
3.3. Kullanılan İlavelerin Kordierit Seramiklerinin Üretimine Etkisi.....	9-10
3.4. Sinterleme Sıcaklığının ve Süresinin Kordierit Üretimine Etkisi.....	11
3.5. Kordierit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	11-15
3.5.1.Talk.....	12
3.5.2. Sepiyolit.....	11-12
3.5.3 Manyezit.....	13
3.5.4. Serpantin.....	13-14
3.5.5. Zeolit.....	14
3.5.6. Uçucu Kül.....	15
3.5.7. Sol-jel Yöntemi İle Kordierit Üretimi.....	15

3.6. Yoğun Kordierit Üretimi.....	15-16
3.7. Amaç.....	16
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	17-20
4.1.Hammaddelerin Spesifikasyonu.....	17
4.2. Tozların Hazırlanması.....	17-19
4.3. Tozların Tane Boyutunun Analiz Edilmesi.....	19
4.4. Tozların Şekillendirilmesi.....	19
4.5. Numunelerin Sinterlenmesi.....	19
4.6. Yoğunluğun Ölçülmesi.....	19-20
4.7. X-ışınları Difraktometresi ile Faz Tayini.....	20
4.8. Dilatometre ile Isıl Genleşme Davranışının İncelenmesi.....	20
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	21-34
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	35-36
7. KAYNAKLAR.....	37-39

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Kordieritin	c-yönündeki	projeksiyon	
görüntüsü.....			3
4.1. Seçilen kompozisyonların	MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	faz diyagramında	
gösterimi.....			18
5.1. KC ve KD kompozisyonlarına	ait	faz	
analizleri.....			22
5.2. KD-1 karışımındaki mevcut fazların	sıcaklık karşısında	değişimi.....	23
5.3. KD-2 karışımındaki mevcut fazların	sıcaklık karşısında	değişimi.....	25
5.4. KD-3 karışımının 1200°C'de sinterlenmiş	numunesine	ait SEM	
görüntüsü.....			27
5.5. KD-3 karışımının 1250°C'de sinterlenmiş	numunesine	ait SEM	
görüntüsü.....			28
5.6. KD-3 karışımındaki mevcut fazların	sıcaklık karşısında	değişimi.....	29
5.7. KD-4 karışımındaki mevcut fazların	sıcaklık karşısında	değişimi.....	30
5.8. KD-5 karışımının 1250°C'de sinterlenmiş	numunesine	ait SEM	
görüntüsü.....			32
5.9. KD-5 karışımındaki mevcut fazların	sıcaklık karşısında	değişimi.....	33
5.10. KD-2 ve KD-3 numunelerine ait ısı	genleşme eğrileri.....		34

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Kordierite ait polimorflar.....	4
2.2 Kordierit seramiklerinin özellikleri.....	5
4.1 Hammadde spesifikasyonları.....	17
4.2. Talk ile hazırlanan başlangıç kompozisyonları.....	18
5.1. Talk ile hazırlanan kompozisyonlardan elde edilen ve 1200°C’de sinterlenen numunelerin yığınsal yoğunluk ve görünür porozite değerleri.....	21
5.2 Başlangıç toz karışımlarına ait tane boyut dağılımı.....	22
5.3. KD-1 karışımının yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri.....	23
5.4. KD-1 karışımında 1100-1250°C’de oluşan fazların bağıl miktarları.....	24
5.5. KD-2 karışımının yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri.....	25
5.6. KD-2 karışımında 1100-1250°C’de oluşan fazların bağıl miktarları.....	26
5.7. KD-3 karışımının yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri.....	26
5.8. KD-3 karışımında 1100-1250°C’de oluşan fazların bağıl miktarları.....	29
5.9. KD-4 karışımının yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri.....	30
5.10. KD-4 karışımında 1100-1250°C’de oluşan fazların bağıl miktarları.....	31
5.11. KD-5 karışımının yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri.....	31
5.12. KD-5 karışımında 1100-1250°C’de oluşan fazların bağıl miktarları.....	33

1. GİRİŞ

Metal veya metal olmayan elementleri bir araya getirme sanatı ve bilimi seramik olarak tanımlanır. Bu tanım çanak-çömlek, porselen, kaplama, refrakter, çimento ve cam malzemelerinin yanında filtreleri, sensörleri, kesici uçları, ferroelektrikleri, metal olmayan manyetik malzemeleri ve cam seramikleri de içine alır [1].

Seramik üretiminde başlangıç malzemesi olarak bir veya daha fazla seramik bileşen, sıvı ve özel ilaveler kullanılır. Daha sonra bu malzemeler manyetik ayırma, yıkama, kırma, karıştırma, öğütme, filtrasyon veya püskürtmeli kurutma gibi işlemlerden geçer. Hazırlanan sisteme (çamur, plastik bünye veya granül malzeme) bağlı olarak uygun şekillendirme teknikleri kullanılır. Böylece belirli bir kompozisyona ve mikroyapıya sahip yaş ürünler elde edilir. Kurutma ile bünyeye dahil edilen sıvıların bir kısmı veya tamamı sistemden uzaklaştırılır. Yüzey işleme veya kaplama süreçlerinin ardından malzeme nihayi yapıya ulaşması için sinterlenir. Sinterleme sonrasında elde edilen ürün, tek bileşenli olabileceği gibi çok bileşenli kompozit yapıda da bulunabilir [2].

Seramik malzemeler, geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Geleneksel seramikler, gerek üretim gerekse satış açısından pazarda önemli bir paya sahip olmakla birlikte ileri teknoloji seramikleri 20. yüzyılın son çeyreğinde büyük bir gelişme göstermiştir.

1.1. İleri Teknoloji Seramikleri

İleri teknoloji seramikleri geleneksel seramiklerle kıyaslandığında hammadde, üretim yöntemi ve özellikler açısından önemli farklılıklar gösterir. İnce ve saf hammaddelerin seçilmesiyle ve üretim sırasında gelişmiş teknolojinin kullanılmasıyla üstün nitelikli malzemeler üretilir. İleri teknoloji seramikleri fonksiyonel ve yapısal olmak üzere ikiye ayrılır.

1.1.1. Fonksiyonel Seramikler

Fonksiyonel seramikler terimi; elektrik-elektronik, nükleer, manyetik ve optik fonksiyonları olan seramikleri kapsamaktadır. İleri teknoloji seramiklerinin %60'ından fazlası elektronik ve manyetik parçalardan oluşmaktadır. Nükleer santrallerde yakıt olarak UO_2 , elektrikli diş fırçaları ve bıçaklarda manyetik seramikler ve düşük dielektrik ve ısıl genleşme katsayısı nedeniyle kordierit elektrik-elektronik alanda kullanılır [3].

1.1.2. Yapısal Seramikler

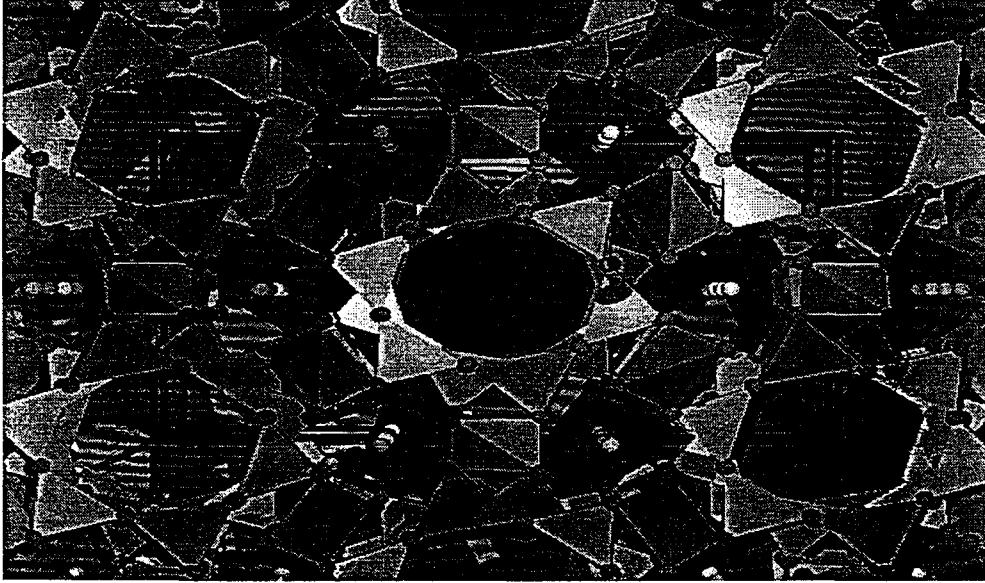
İleri teknoloji seramiklerinin artmakta olan kullanım alanlarından biri de yapısal uygulamalardır. Yapısal seramiklerin oda sıcaklığında yüksek mukavemete sahip olması ve/veya bu değeri yüksek sıcaklıklara kadar koruması, yüksek deformasyon direnci göstermesi, korozyon ve oksidasyona karşı dayanıklı olması gerekir. Bu uygulamalarda kullanılacak seramiklerin metallerle kıyaslandığında sahip oldukları en büyük avantaj hafif olmalarıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi performans gösterirler. Metallerle karşılaştırıldığında daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmaları ısıl Şok dirençlerini arttırır. Bu nedenle; filtre, katalizör gibi ani ısı değişimlerinin söz konusu olduğu uygulamalarda Al_2O_3 , SiC ve kordierit gibi seramik malzemeler tercih edilir.

2. KORDİERİT SERAMİKLERİ

2.1. Kordieritin Kristal Yapısı ve Polimorfları

Kordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$); $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ faz diyagramında yer alan önemli bir bileşendir ve %13.8 MgO, %34.8 Al_2O_3 ve % 51.4 SiO_2 'den meydana gelir [4].

Şekil 2.1.'de kordieritin kristal yapısı görülmektedir. Sarı renkli SiO_2 ve yeşil renkli Al_2O_3 tetrahedralarının köşelerinin birleşmesiyle meydana gelen polihedralar c eksenine paralel olarak üst üste dizilir ve kordieritteki hegzagonal kanalları meydana getirir. Hegzagonal kanallar yapı içerisinde çapı 5.6 olan boşluklar yaratır [5].



Şekil 2.1. Kordieritin c yönündeki projeksiyon görüntüsü [6]

Kordieritin üç polimorfu mevcuttur. Bunlardan ilki α -kordierittir ve yüksek sıcaklıkta oluşan kararlı halidir. Hegzagonal kristal yapısına sahip olup yüksek kordierit veya indialit olarak da adlandırılır. β -kordierit ise düşük sıcaklıkta kararlı olup, kristal yapısı ortorombiktir. μ -kordierit, kordierit üretimi sırasında seramik

bünyelerde oluşan yarı kararlı bir fazdır [4]. Çizelge 2.1.'de kordieritin polimorfları ve sahip oldukları özellikler görülmektedir.

Çizelge 2.1. Kordieritin polimorfları [7]

Polimorf	Bilimsel Adlandırmalar	Kristal Yapısı	Latis Parametreleri (nm)
α	Yüksek Kordierit (İndialit)	Hegzagonal	a=0.9770 c=0.9352
β	Düşük Kordierit	Ortorombik	a=0.9721 b=1.7062 c=0.9339
μ	β kuvars çözeltisi	Hegzagonal	a=0.5200 c=0.5345

α -kordierit 1050-1460°C arasında camsı fazdan kristalleşerek veya karışımdaki oksitlerin katı hal reaksiyonu sonrasında oluşur. 1460°C'den sonra düzensiz olarak ergiyerek önce müllite sonra da sıvı faza dönüşür. μ -kordierit 830 ve 900°C'de camsı fazın kristalleşmesi ile meydana gelir. Artan sıcaklık ile tamamen α -kordierite dönüşür. 1450°C'nin altında α -kordierit düşük bir hızla β -kordierite dönüşüm gösterir [7,8].

2.2. Kordierit Seramiklerinin Özellikleri

Kristal yapısında büyük boşluklar bulundurması ve yoğun olarak üretiminin zor olması nedeniyle kordieritin mekanik özellikleri oldukça kötüdür. Kordieritin mukavemet değeri 100 MPa olup, bu değer Al_2O_3 'ün mukavemetinin üçte birine eşittir [3]. Mekanik özelliklerin iyileştirilebilmesi için yoğunlaşmayı kolaylaştıran ilaveler kullanılacağı gibi ikinci bir faz ilavesi de yapılabilir. Kullanılan ikinci faz mekanik özellikleri istenilen değerlere getirirken, kordieritin ısı ve elektriksel özelliklerini de koruyabilmelidir. Bu nedenle genelde tercih edilen faz müllittir .

Yapısında bulunan boşluklar ve farklı boyutta elementler içermesi nedeniyle kordierit düşük ısı iletimine sahiptir. Bu özellik, zayıf mekanik mukavemet ile birleşince kordierit esaslı malzemelerde ısıl yorulmaya neden olur. Bu da malzemenin kullanım ömrünü azaltır [9].

Kordieritin sahip olduğu önemli özellikler düşük ısıl genişleme katsayısı (20-800°C arasında $1-2 \times 10^{-6}/K$) ve yüksek ısıl şok direncidir. Kristal yapıda bulunan boşluklar ve birim hücrenin artan sıcaklık ile z yönünde küçülmesi ısıl genişleme katsayısı değerini düşürür [10].

Kordieritin sahip olduğu düşük ısıl genişleme katsayısı birtakım katyon ilaveleriyle daha da azatılabilir. Hegzagonal boşluklara yerleşerek katyon ısıl genişleme katsayısını $2 \times 10^{-6}/K$ değerinden $0.4 \times 10^{-6}/K$ değerine kadar düşebilir [11].

Kordieritin kimyasal kararlılığı oldukça iyidir. Korozyon direnci de yüksek olup, 1100°C civarında kordierit esaslı seramiklerde korozyonun başladığı ve 1400°C'de kuvvetlendiği görülmüştür [12].

Kordieritin elektriksel özellikleri oldukça iyidir. Elektriksel direnci 10^{16} $\Omega.cm$, dielektrik sabiti 4-6, dielektrik mukavemeti 9,1 kV/mm'dir ve bu nedenle elektrik yalıtımında kullanılan ideal bir malzemedir [13].

Çizelge 2.2. Kordierit seramiklerinin özellikleri [14]

Özellik	Değer
Eğme mukavemeti(MPa)	100
Isı İletimi (W/m.K)	1,5
Isıl genişleme katsayısı ($10^{-6}/^{\circ}C$)	2
Elektrik direnci ($\Omega.cm$)	10^{16}

2.3. Kordierit Seramiklerinin Kullanım Alanları

Kordierit seramikleri, sahip oldukları düşük ısıl genişleme katsayısı ve dielektrik sabiti nedeniyle ısıl ve elektrik-elektronik alanda tercih edilen malzemelerdendir.

2.3.1. Kordierit Seramiklerinin Yapısal Kullanımı

Otomobillerin egsoz sistemlerinde bulunan bal peteği şeklindeki malzemeler egsoz gazından zararlı gazları ayrıştırarak atmosfere verilmesini engeller. 100 km'lik bir sürüş mesafesinde 20-30 g arasında atık partikül bal peteği üzerinde birikir. Bu tür bir uygulamada kullanılacak malzemenin yüksek poroziteye (%40-50), ısıl şok direncine ve yüzey alanına sahip olması gerekir. Bu nedenle kordierit esaslı seramikler bal peteği üretiminde tercih edilirler [15].

Termik santrallerde çevreye yayılan katı partiküllerin tutulmasında filtreler kullanılır. 800-1000 °C arasındaki bir sıcaklıkta kullanılacak olan filtreler mükemmel ısıl şok dayanım ve kimyasal kararlılık (yanma sırasında açığa çıkan kimyasallara karşı yüksek korozyon direnci) göstermelidir. Yüksek ısıl şok ve korozyon direnci nedeniyle filtre malzemesi olarak kordierit kullanılır [12].

Metal üretiminde; ergimiş metaldeki katı tanelerin uzaklaştırılmasında kullanılan filtreler ve metal şekillendirme uçları, seramik ürünlerin pişirildiği fırınlarda destekleyiciler, raflar, arabalar, kordierit esaslı seramiklerden üretilebilir [16]. Kendi kendini temizleyen fırınlarda da kordierit kullanılır [17].

2.3.2. Kordieritin Elektrik-Elektronik Alanda Kullanımı

Kordierit sahip olduğu düşük ısıl genleşme katsayısı ve dielektrik sabiti nedeniyle elektrik-elektronik alanda tercih edilen malzemelerdendir. Elektrik yalıtımında kordierit porselenler yaygın olarak kullanılır [13].

Kullanılan çeşitli elektronik aksamı (genellikle çipleri) nem, darbe gibi çeşitli dış etkilerden koruyabilmek için altlık veya paketleme malzemeleri kullanılmaktadır. Bu tür malzemelerin seçiminde üç önemli nokta bulunmaktadır. Altlık, kullanılan metal çipin ergime noktası altında sinterlenmeli, düşük dielektrik sabitine ve ısıl genleşme katsayısına sahip olmalıdır. Yüksek frekans entegre devrelerinde kordierit yukarıda belirtilen özellikleri sağlaması nedeniyle Al_2O_3 yerine kullanılmaktadır [18].

Elektronik sanayinde daha hızlı ve yüksek hafızaya sahip bilgisayarların gerekliliği nedeniyle kullanılan malzemelerin alternatiflerine ihtiyaç duyulmaktadır. Hafıza disklerinde altlık olarak kullanılan malzemelerin ortam filmini koruyabilmesi

için yüksek mukavemete, yüzey sertliğine ve düzgünlüğüne sahip olması gerekmektedir. Kullanılan alüminyum alaşımların yüzey düzgünlüğünün istenilen düzeyde bulunmaması, sünekliliği ve yüksek ısı genleşme katsayısına sahip olması bu malzemenin kullanımını sınırlar. Alüminyum alaşımlarla kıyaslandığında mekanik özelliklerinin daha iyi olması, mikroyapıdaki küresel taneciklerin yüzey düzgünlüğü sağlaması ve düşük ısı genleşme katsayısı nedeniyle kordierit bu tür uygulamalarda da tercih edilir [19]. Ayrıca kordierit, televizyonlarda bulunan tel veya karbon esaslı dirençlerde çekirdek malzeme ve elektromanyetik dalga absorplayıcısı olarak kullanılır.

3. KORDİERİT SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ

Kordierit seramiklerinin üretimi; dar sinterleme aralığı, bu aralığın yüksek viskozitesi ve diğer silikat esaslı seramiklerle kıyaslandığında yüksek sinterleme sıcaklığına ihtiyaç duyması nedeniyle zordur [20].

Kordieritin ergime noktasının hemen altında bulunan sinterleme aralığı oldukça dardır ve sinterleme sırasında malzemenin kompozisyonu kontrol etmek güçtür. Bu nedenle sinterleme oldukça dikkatli ve kontrollü yapılmalıdır [21].

Kordierit, anortit gibi diğer silikat esaslı malzemelerle kıyaslandığında daha yüksek sıcaklıkta sinterlenir. Anortit 1000°C'nin altında sinterlenebilirken, MgO'in reaktivitesinin düşük olması nedeniyle kordierit ancak 1200-1350°C arasında üretilir.

Tüm seramik malzemelerde olduğu gibi kordierit seramiklerinin üretiminde etkili olan çeşitli faktörler vardır. Bunlar; başlangıç kompozisyonu, hammaddelerin tane boyutu, kullanılan ilaveler, sinterleme sıcaklığı ve süresidir.

3.1. Başlangıç Kompozisyonunun Kordierit Seramiklerinin Üretimine Etkisi

Başlangıç kompozisyonunun kordieritin kristalleşme davranışına etkisini incelemek için Hwang ve Wu tarafından yapılan çalışmada MgO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramında iki farklı kompozisyon seçilmiştir [22]. Bu kompozisyonların mikroyapıları ile dönüşüm kinetikleri incelenmiştir. İlk kompozisyon tridimit, protoenstatit ve kordierit bölgeleri arasında MgO ve SiO₂'ce zengin bir alandan seçilmiştir. Diğer kompozisyon ise ilk kompozisyonun tam tersi bir bölgededir ve Al₂O₃ miktarı yüksektir.

Seçilen ilk kompozisyonda μ -kordierit ve α -kordierit miktarı başlangıçta birlikte artar. Bu olay, camsı fazdan hem μ -kordieritin ve α -kordieritin oluştuğunu gösterir. Daha sonraki aşamada α -kordierit oluşumunu sürdürürken, μ -kordierit miktarı azalmıştır. Bu da α -kordieritin dönüşüm sayesinde kristalleşmeye devam ettiğini gösterir.

Al_2O_3 miktarı yüksek olan kompozisyonda ise camsı fazın büyük bir kısmından μ -kordierit kristalleşir ardından α -kordierit oluşmaya başlar. Sonuçta birinci kompozisyona kıyasla daha az miktarda α -kordierit oluşmuştur.

3.2. Hammadde Tane Boyutunun Kordierit Seramiklerinin Üretimine Etkisi

Bölümün başında da bahsedildiği gibi tane boyutunun kordieritin oluşumunda büyük etkisi vardır. Awano ve ark. öğütmenin kordierit üretimine etkisini incelemek için yaptıkları çalışmada kordieritin stokiometrik oranını verecek şekilde silika, böhmit ve $Mg(NO_3)_2$ çözeltisi kullanmışlardır [23]. Karışım çöktürülmüş ve pH ayarlanarak jel haline getirilmiştir. Jel filtre edilmiş ve kurutulmuştur. Oluşan tozun bir kısmı öğütülmeden kalanı ise öğütülerek $1250^\circ C$ 'de sinterlenmiştir. 24 saat öğütülmüş numunede sadece kordierite rastlanırken, öğütme işlemi yapılmayan numunede kordieritin yanında müllit, spinel, periklas, safirin ve forsterit fazları da tespit edilmiştir. Öğütme sayesinde numune içinde bulunan elementlerin homojen dağılımı sağlanmış, herbir element arasındaki difüzyon mesafesi azalmasıyla katı faz reaksiyonu daha kolay gerçekleşmiştir.

3.3. Kullanılan İlavelerin Kordierit Seramiklerinin Üretimine Etkisi

İlave seçiminde dikkat edilmesi gereken iki nokta bulunmaktadır. İlki, ilavenin düşük ergime sıcaklığına sahip olmasıdır. Bu sayede sinterleme sırasında ilave, sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı sağlar. İkinci nokta ise kullanılan ilave katyonun iyon çapıdır. İyon çapı yapı içinde herhangi bir atomla yerdeğişimine sebep vermeyecek kadar büyük olmalıdır. Bu, malzemenin özelliklerinin korunması açısından önemlidir [17].

B_2O_3 , P_2O_5 , La_2O_3 gibi ilaveler kordieritin özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. Bu tür ilaveler sinterlemeyi ve nihayi özellikleri iyileştirir. Nadir toprak elementleri yüksek aktiviteye sahip olup oksitleri, sinterlenme sırasında viskoziteyi düşürerek yoğunlaşmayı sağlar [24].

İlavelerin kordierit üretimi üzerindeki etkisi Knickerbocker ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir [18]. B_2O_3 ve P_2O_5 ilave oksit olarak kullanılmıştır. Katkısız numunede ilk önce μ -kordieritin oluşmuş, ardından $1170^\circ C$ 'de yapının belirli bir kısmının α -kordierite dönüştüğü görülmüştür. B_2O_3 ve P_2O_5 içeren numunede ise çok az bir miktarda μ -kordierit meydana gelmiş ve ardından yapının tamamının α -kordierite dönüşmüştür. İlavelerin bu dönüşümler üzerindeki etkisi tam olarak bilinmemekle birlikte ya μ -kordieritin oluşumunu engelledikleri ya da μ 'dan α -kordierite çok hızlı bir dönüşüm sağladıkları düşünülmektedir.

Shi ve ark CeO_2 ilavesinin etkisini incelemek için ağırlıkça %2-10 arasında değişen miktarlarda CeO_2 'i stokiometrik kordierit kompozisyonuna ilave etmişlerdir [24]. CeO_2 katı halde, iyonların difüzyonunu ve faz dönüşümünü hızlandırarak kordieritin oluşum sıcaklığını düşürmüş ve kordieritin meydana gelmesini sağlamıştır. Sıvı faz oluştuktan sonra ise az miktardaki CeO_2 ilavesi viskoziteyi düşürerek kordieritin kristalleşmesini sürdürmüştür. Burada kullanılan ilavelerin miktarı önemli bir parametredir. En düşük kristalleşme sıcaklığına ağırlıkça %2-4 CeO_2 miktarında rastlanmıştır. İlave miktarının artmasıyla viskozite tekrar artarak Si, Al, Mg difüzyonunu zorlaştırmış ve kristalleşme sıcaklığı yeniden yükselmiştir.

Kullanılan ilavelerin miktarı kadar cinsi de önemlidir. Uygun olmayan ilaveler bazı durumlarda hem üretim sürecini hem de nihayi ürünün özelliklerini olumsuz bir şekilde etkileyebilir. Hing ve ark. yaptıkları çalışmada kordierit seramiklerinin çekirdekleşmesinde ve kristalleşmesinde önemli bir bileşen olan TiO_2 kullanmışlardır [25]. Ağırlıkça %5 TiO_2 ilavesi ürünün nihayi yoğunluğunu önemli bir biçimde azaltmıştır. Bunun nedeni ise TiO_2 ile başlangıç hammaddelerinden gelen K-Na gibi alkaliler ya da süreç sırasında oluşan safsızlıklar arasında meydana gelen katı hal reaksiyonudur. Reaksiyon sonrasında sinterlenme sırasında buharlaşan bir faz oluşmuş ve porozitesi yüksek bir mikroyapı elde edilmiştir.

3.4. Sinterleme Sıcaklığının ve Süresinin Kordierit Üretimine Etkisi

Kobayashi ve ark. tarafından yapılan çalışmada ilave malzeme kullanılmadan $Mg(OH)_2$ ve kaolen, $MgO.Al_2O_3.2SiO_2$ oranını verecek şekilde karıştırılmıştır [26]. Yapılan XRD analizi sonrasında $900^\circ C$ civarında amorf bir faz oluştuğu bu fazın artan sıcaklık ile $950^\circ C$ 'de μ -kordierite ardından $950-1200^\circ C$ civarında α -kordierite dönüştüğü görülmüştür.

Hwang ve Wu ise hazırladıkları numuneleri farklı sürelerde ısıtılma tabii tutmuşlar ve mikroyapıda meydana gelen değişikliği incelemişlerdir [22]. $950^\circ C$ 'de 30 dakika ısıtılma görmüş numunede μ -kordieritten oluşan dendritik yığınlara ve çok miktarda camsı faza rastlanmıştır. Isıtılma süresi 1 saate çıkarıldığında tüm yapıyı μ -kordierit kaplamış ve dendritik taneler birbiriyle temas etmeye başlamıştır. Açık renkli μ -kordierit tanelerinin yanında bazı bölgelerde koyu renkli, eşeksiz tanelerin oluştuğu görülmüş ve bu tanelerin de α -kordierite ait olduğu tespit edilmiştir. α -kordieritin konumuna bakarak, tanelerin μ -kordierit dendritlerinin arasından veya merkezinden oluşmaya başladığı söylenebilir. Isıtılma süresi 2 saate çıkarıldığında α -kordierit tanelerinin büyüdüğü, camsı faz miktarının ise önemli bir şekilde azaldığı görülmüştür.

3.5. Kordierit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Kordierit üretiminde hammadde olarak saf oksitler kullanıldığı gibi kimyasal kompozisyonu kordierite benzer mineraller de tercih edilebilir. Kordierit üretiminde kullanılan bazı hammaddeler şunlardır:

- * Tek bileşen içeren hammaddeler: Saf oksitler, hidroksitler ve karbonatlar
- * İki bileşen içeren hammaddeler: Kaolen, kil, talk, steatit ve sepiyolit
- * Üç bileşen içeren hammaddeler: Klorit

Son iki gruptaki hammaddelerin tercih edilmesiyle birden fazla oksit tek kaynaktan elde edilerek daha geniş bir pişirilme aralığına ulaşılır ve kordieritin

tamamen oluşması sağlanır [4]. Ayrıca yüksek reaktifliğe sahip hidrate hammaddeler kullanılırsa istenilen nihayi özelliklere ulaşılabilmektedir [26].

3.5.1. Talk

Talk, hidrate magnezyum silikat olup, kimyasal formülü $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur. Ülkemizde bilinen talk yatakları Balıkesir, Bolu, Eskişehir, Sakarya ve Sivas illerinde bulunur ve toplam rezerv 650.000 tondur [27].

Talkın ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır, fakat ateşe dayanıklıdır. Talkın başlıca kullanım alanları seramik, boya ve kaplama (dolgu) sanayileridir. Üretimi ve tüketimi sınırlı olan talkın, ülkemizde son yıllarda özellikle seramik ve kozmetik alanlarında giderek artan bir talebi mevcuttur [28].

Talk kordierit üretimi ile ilgili birçok çalışmada kullanılan bir malzemedir. Kordierit üretiminde manyezit yerine magnezyum kaynağı olarak talk kullanıldığında sinterleme sıcaklığı 40°C kadar düşürülmüş, daha yoğun ve üstün özelliklere sahip ürün elde edilmiştir. Nihayi yapıda tamamen kristalleşme sağlanmış, camsı faza ve serbest silikaya rastlanmamıştır.

3.5.2. Sepiyolit

$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan sepiyolit, Türkiye'de yoğun olarak Eskişehir bölgesinde çıkarılmaktadır ve yurtiçindeki rezervi 13.546.450 ton civarındadır [27].

Yüksek yüzey alanı, adsorbsiyon özelliği, mekanik dayanımı ve termal duyarlılığı nedeniyle sepiyolit, filtre ve katalitik uygulamalarda yaygın olarak tercih edilir. Madeni esaslı yağların, nebati yağların rafinasyonunda, atık su arıtma sistemlerinde, sigara filtrelerinde, otomobil egzozlarındaki katalitik konvertör ve fabrika bacaları için seramik filtre üretiminde kullanılır. Lifli yapıya sahip olmasına rağmen kanserojen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması, asbest yerine kullanılmasını da gündeme getirmiştir.

Ülkemizde çıkarılan kahverengi sepiyolit, yıllık 3-4 bin ton civarında Japonya'ya ihraç edilmekte ve Toyota otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır.

Korozyona dayanıklı otomobil boyası, otomobil iç döşemeleri ve katalitik konvertör üretiminde ihraç edilen sepiyolit kullanılmaktadır [28].

Sepiyolit minerali, Tarar ve Marşlıoğlu tarafından yapılan çalışmada kordierit hammaddesi olarak kullanılmıştır [29]. 1100-1300°C arasında sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş, elde edilen numunelerin mikroyapı ve faz analizleri yapılmıştır. 1250°C'de yapının önemli bir kısmının kordierit fazından meydana geldiği bulunmuştur.

Bir önceki bölümde de bahsedildiği gibi kordierit üretiminde talk yaygın olarak kullanılır. Ama, özellikle yurtiçinde çıkarılan talkta demir mineralinin gereken değerden yüksek olması hem sentez hem de kullanım sırasında sorunlara neden olur. Bu nedenle talk yerine demir içeriği daha düşük olan sepiyolit minerali kordierit üretiminde kullanılabilir alternatif bir malzemedir.

3.5.3. Manyezit

Kimyasal formülü $MgCO_3$ olan manyezit, kristalin ve kriptokristalin olmak üzere iki farklı kristal yapıda bulunur. Kriptokristalin manyezit, kristalin manyezite göre yüksek saflıkta olup hemen hemen hiç demir içermez. Manyezit doğada bulunduğu halde kullanılmayıp 800-2000°C arasında kalsine edilerek MgO 'e dönüştürülür. Elde edilen MgO refrakter endüstrisinde bazik refrakter tuğla ve monolitik malzeme olarak kullanılır. Ayrıca manyezit; inşaat sanayinde izolasyon blokları ve hafif yapı elemanı olarak, ilaç ve kağıt endüstrisinde ve tıpta kullanılmaktadır [30].

3.5.4. Serpantin

$3MgO.2SiO_2.2H_2O$ kimyasal formülüne sahip olan serpantin kristal yapısı, SiO_2 tetrahedralarının ve $Mg(OH)_2$ 'nin oluşturduğu tabakaların dizilmesiyle meydana gelir. Fiber şeklinde olmayan serpantinler, kanserojen etkiye sahip değilken, asbest içerikli serpantinlerin kullanımı sağlık açısından zararlıdır. Yanmayan malzeme üretiminde kullanılan serpantin sahip olduğu yeşil renk nedeniyle süs eşyası olarak da

tercih edilir. Yüksek oranda MgO içermesine rağmen serpantinin kordierit üretiminde kullanımına rastlanamamıştır [31].

3.5.5. Zeolit

Kimyasal formülü $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ olan zeolitte M, değeri n olan kation, x/2'dir. M; Li, Na, Ca, K, Mg ve Ba gibi kationlardan oluşabilir, yapıya gevşek olarak bağlanır ve çeşitli iyon değişimi yöntemleriyle tamamen veya kısmen diğer kationlarla yer değiştirebilir. Kristalin zeolit, Al_2O_3 ve SiO_2 tetrahedralarından oluşur. Bu tetrahedralar birbirlerine köşelerinde bağlanarak zeolitin yapısını meydana getirir. Yapıda eş boyutta gözenekler mevcuttur

Son yılların önemli endüstriyel hammaddelerinden biri olan doğal zeolit, radyoaktif atıkların (Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli çeşitli izotoplar zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir.), atık suların, baca gazlarının ve petrol sızıntılarının temizlenmesinde (Yeni geliştirilen zeolit içerikli malzeme 0.5 gr/cm^3 özgül ağırlığa ve 0.97 gr yağ adsorblama kapasitesine sahiptir ve 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır.) kullanılmaktadır [28].

Bedard'ın ve Flaningen'in yapmış olduğu çalışmada iyon değişimi yöntemi ile zeolitteki Na, Mg ile yer değiştirmiştir [32]. Daha yüksek yaş ve nihayi yoğunluğa ulaşmak için Mg-zeolit kalsine edilmiş ardından $1000-1350^\circ\text{C}$ arasında sinterlenmiştir. Nihayi ürün incelendiğinde yapıda %95 civarında kristalin kordierite rastlanmış ve en az %90 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Elde edilen kordieritin tane boyutu $10-500 \text{ nm}$ arasında olup bu da malzemenin sertlik değerini arttırmıştır.

Chandrasekhar ve arkadaşları magnezyum içerikli zeolit kullanarak 1150°C 'de kordierit üretmişlerdir ve ürettikleri malzemenin özelliklerini incelemişlerdir [8]. Dönüşüm sonrasında meydana gelen hacimsel genleşme nedeniyle malzemenin pişme küçülmesinin ve yoğunluğunun azaldığı, su emme değerinin ise arttığı görülmüştür.

3.5.6. Uçucu Kül

Geleneksel hammaddelerin dışında bir çalışma olan uçucu külden kordierit üretimi Kumar ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir [33]. Ağırlıkça %61,37 SiO₂ ve %26,50 Al₂O₃ içeren uçucu külle birlikte alümina ve talk başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır. 1350°C'de sinterlenen numune incelendiğinde ana faz olarak α-kordierite rastlanmıştır. Müllit ve μ-kordierit tespit edilen diğer fazlardır. Üretilen kordierit refrakter amaçlı kullanılan kordieritle benzer özellikler göstermekle birlikte artan sıcaklık karşısında daha yüksek kırılma modülü değerine sahiptir.

3.5.7. Sol-jel Yöntemi İle Kordierit Üretimi

Sol-jel yöntemi ile kordierit üretimi sayesinde kimyasal kompozisyon mükemmel bir şekilde kontrol edilir, sinterleme sıcaklığı düşürülür ve daha yoğun kordierit üretilebilir [21].

İmer ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada izopropanol ve etanol çözeltilerinden kordierit sentezlenmiştir [16]. Çalışmada, Mg ve Al-nitrür ve TEOS (tetraetilortosilikat [Si(OC₂H₅)₄]) başlangıç malzemelerinden uygun oranda karışım hazırlanmış, hazırlanan karışım pH değeri ayarlanarak çöktürülmüş ve kurutularak toz haline getirilmiştir. Oluşan amorf Mg₂Al₄Si₅O₁₈ faz kalsine edilerek 1100 °C'de kordierit elde edilmiştir. Bu yöntemle düşük sıcaklıkta yüksek saflığa ve homojeniteye sahip yoğun bir malzeme üretilebilir. Fakat başlangıç malzemelerinin pahalı olması ve üretim sürecinin karmaşıklığı karşılaşılan olumsuzluklardır.

3.6. Yoğun Kordierit Üretimi

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi yüksek yoğunluğa sahip kordierit üretimi oldukça zordur. Yoğun kordierit elde etmek için; başlangıç tozlarının tane boyutunu düşürmek, sinterleme sıcaklığını ve/veya süresini arttırmak, ilave oksitlerden yararlanmak veya sol-jel gibi özel yöntemleri kullanmak gerekir.

Kobayashi ve ark. ilave kullanmadan, sadece kaolen ve magnezyum klorür (MgCl₂) başlangıç malzemeleri ile yoğun kordierit üretmişlerdir [26,35]. MgCl₂ çöktürülerek magnezyum hidroksit [Mg(OH)₂] haline getirilmiş, ardından saflığı

yüksek olan kaolenle karıştırılmıştır. Karışım 1350°C'de, 1 saat sinterlenmiştir. Yapılan faz analizi sonrasında numunede spinel ve kordierit fazları tespit edilmiş ve numunenin yoğunluğu hesaplanmıştır. Ulaşılan teorik yoğunluk %95'in üzerindeyken, görünür porozite değeri sifıra yakındır.

İlave malzeme kullanmadan yoğun kordieritin elde edilmesini Awano ve ark. da çalışmıştır [23]. 48 saat öğütülen numunede %100 yoğunluğa ulaşılırken, öğütme süresi 24 saate düşürüldüğünde teorik yoğunluğun %92'si elde edilmiştir. Öğütme yapılmayan numunede ise teorik yoğunluk %62'ye kadar düşmüştür.

Sumi ve ark. B₂O₃ ilavesi ile yoğunlaşmayı sağlamışlardır. Ağırlıkça %2 B₂O₃, Mg(OH)₂ ve kaolen kullanılmıştır [35]. İlave sayesinde 900°C'de %0 görünür porozite değerine ulaşılmıştır. İlave miktarı %3'e çıkarıldığında kordieritin düşük olan mukavemeti 250 MPa yükselmiştir.

Malachevsky ve ark. tamamen yoğun kordierite düşük sıcaklıkta Bi₂O₃ kullanarak ulaşmışlardır [17]. İlave edilen Bi₂O₃ katalizör gibi davranarak 930°C'de kordierit fazının elde edilmesini sağlamıştır. Sol-jel gibi özel yöntemlerle 900-1000°C arasında kordieritin oluşumunun gerçekleştiği düşünülürse, ulaşılan sıcaklığın oldukça düşük olduğunu söylemek gerekir.

Zirkon esaslı ilaveler, kordieritin sinterleme aralığını genişletir ve sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı kolaylaştırır. Zirkonya, zirkona kıyasla reaktiftir ve daha fazla miktarda sıvı faz oluşturur. Bu nedenle ilave olarak zirkon yerine zirkonya kullanıldığında yüksek yoğunluğa ulaşılır. Yoğunlaşma sağlandığından dolayı malzemenin mukavemeti de artmaktadır [36].

3.7. Amaç

Bu çalışma ile kordierit üretiminde farklı hammaddeler kullanılmıştır. Sinterleme işlemi farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek kordierit oluşumu incelenmiştir. Bu sayede istenilen özelliklere sahip kordierit üretimi için uygun hammaddeler ve koşullar tespit edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Hammaddelerin Spesifikasyonları

Tez çalışmasında farklı başlangıç malzemelerin kordierit üretimine etkisini incelemek için Çizelge 4.1.'deki hammaddeler kullanılmıştır.

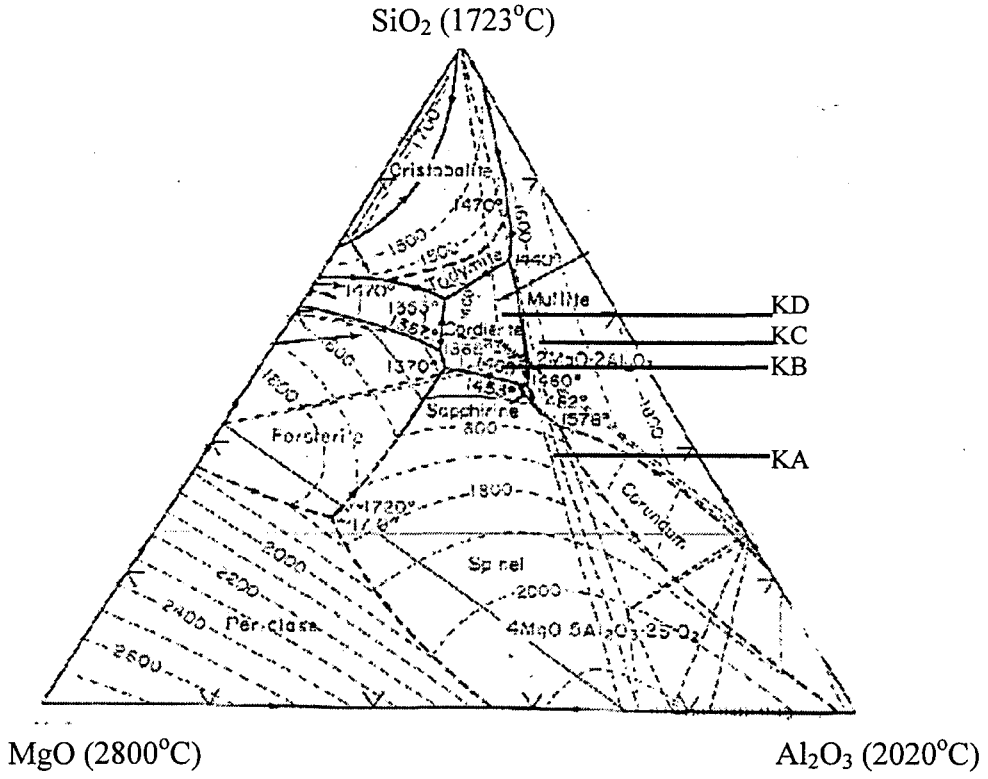
Çizelge 4.1.Hammadde Spesifikasyonları

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	A. Z.
Talk	46	10.50	31	0.10	0.10	1.90	1.10	9.60
Sepiyolit	49.90	1.13	22	-	0.14	0.41	0.25	22.8
Eskişehir Kili	12.33	0.73	35.78	0.08	-	0.31	3.01	47.28
Manyezit	-	-	45.56	-	-	0.28	2.52	49.71
Serpantin	40.22	0.26	35.98	-	-	7.39	0.80	15.35
CC-31	50.73	35.41	0.51	0.47	2.44	0.63	0.31	9.6
Seydişehir Alümina	-	98.50	-	-	-	0.02	-	-

4.2. Tozların Hazırlanması

Başlangıç kompozisyonunun kordierit üretimine ve nihayi ürünün yoğunluğuna etkisini araştırmak için farklı kompozisyona sahip numuneler hazırlanmıştır. Çizelge 4.2.'de çalışma sırasında kullanılan kompozisyonlar görülmektedir.

Kompozisyonların seçimi sırasında, MgO-SiO₂-Al₂O₃ faz diyagramında mümkün olduğunca farklı noktalar seçilmeye çalışılmış ve bunun hem kordierit oluşumuna hem de nihayi ürünün yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. KA ve KB , KC ve KD kompozisyonlarında MgO oranı eşit iken, SiO₂ ve Al₂O₃ miktarları farklıdır.



Şekil 4.1. Seçilen kompozisyonların MgO-SiO₂-Al₂O₃ faz diyagramında gösterimi [37]

Çizelge 4.2. Talk ile hazırlanan başlangıç kompozisyonları

Kompozisyon	% MgO	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
KA	18.8	43.4	37.8
KB	18	31	51
KC	13.8	34.8	51.4
KD	13.8	31	55.2

Tozların hazırlanması sırasında iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntemde Filio ve ark.'nın yaptığı çalışmaya benzer olarak hammadde karışımları kuru olarak halkalı öğütücüde ~ 15 sn öğütülmüştür [38]. İkinci yöntemde ise kompozisyona

uygun olarak hazırlanan karışımlar porselen değirmende iki saat sulu olarak öğütülmüştür.

4.3. Tozların Tane Boyutunun Analiz Edilmesi

Hazırlanan toz karışımların tane boyutunu analiz etmek için Malvern Mastersize 2000 markalı tane boyut analiz cihazı kullanılmıştır.

4.4. Tozların Şekillendirilmesi

Hazırlanan tozlar Alfa markalı, tek eksenli el presinde $\sim 20 \text{ kg/cm}^2$ basınç ile pelet haline getirilmiştir.

4.5. Numunelerin Sinterlenmesi

Numuneler 10°C/dk hızla $1100\text{-}1250^\circ\text{C}$ arasında değişen sıcaklıklara ısıtılmıştır. Bu sıcaklıklarda 1 saat sinterlendikten sonra yine aynı hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur.

4.6. Yoğunluğun Ölçülmesi

Yoğunluk ölçümü için Arşimet yöntemi kullanılmıştır. Bunun için öncelikle numunelerin kuru ağırlıkları alınmıştır (W_1). Ardından numuneler saf suyun içinde ~ 4 saat kaynatılmıştır ve açık porozitelerin tam olarak ıslatılabilmesi için numuneler 24 saat suyun içinde bekletilmiştir. Daha sonra numuneler suyun içersinde Arşimet terazisi yardımıyla asılı olarak tartılmışlardır (W_2). Sudan çıkarılıp yüzeydeki su silindikten sonra tekrar tartılmışlardır (W_3). Yoğunluklar aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Yığınsal Yoğunluk} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \text{Suyun Yoğunluğu} \dots\dots\dots(4.1.)$$

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times \text{Suyun Yoğunluğu} \dots\dots\dots(4.2.)$$

Ayrıca, Camscan S4 serisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile numunelerden alınan ikincil elektron görüntüleri ile yoğunlaşma davranışı incelenmiştir.

4.7. X-ışınları Difraktometresi ile Faz Tayini

Numunelerin faz tayini, Rigaku Rint-2000 serili X-ışınları difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. 5-50° arasında 2°/dk hızla tarama yapılmış ve numune içindeki fazlar tesbit edilmiştir.

4.8. Dilatometre ile Isıl Genleşme Davranışının İncelenmesi

Numunelerin ısıl genleşme davranışı, Linseis markalı dilatometre ile incelenmiştir. Numuneler 10°C/dk hızla 800°C'ye ısıtılarak ısıl genleşme katsayıları tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

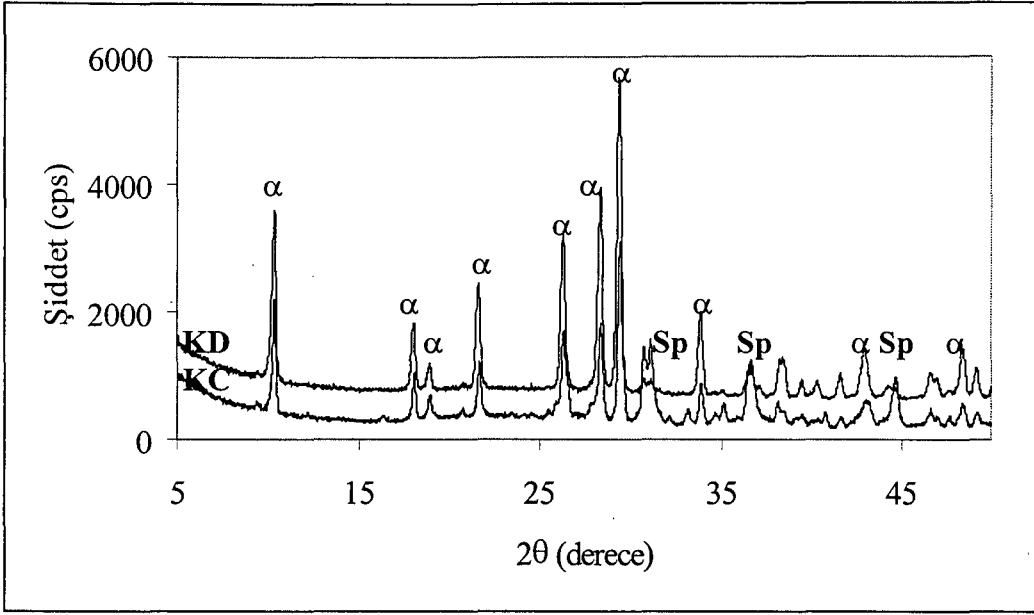
Tez çalışmasının ilk aşamasında, talk kullanılarak dört farklı kompozisyon hazırlanmış, sinterlenmiş ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 5.1.'de kompozisyonların yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1. Talk ile hazırlanan kompozisyonlardan elde edilen ve 1200°C'de sinterlenen numunelerin yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri

Kompozisyon	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)
KA	2.07	30.09
KB	2.40	2.03
KC	2.55	0.55
KD	2.47	2.06

Numunelerin yoğunluk değerleri ve bileşimleri incelendiğinde SiO₂ miktarının yoğunlaşma üzerinde etkiliği olduğu görülür. SiO₂ miktarı en az olan KA kompozisyonunda en düşük yoğunluğa ulaşılırken, artan SiO₂ ile yoğunluk değerleri de yükselmiştir. SiO₂'ce zengin olan KC ve KD kompozisyonlarında en yüksek yığınsal yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Yoğunluk üzerinde etkili olan diğer bir bileşen de MgO'dir. Düşük reaktiviteye sahip olan MgO sinterlenmeyi zorlaştırır. Bu nedenle artan MgO miktarı ile yoğunlaşma azalır. MgO miktarı en yüksek olan KA ve KB kompozisyonlarının en düşük yoğunluk değerlerinde olması bu olayı kanıtlar.

En yüksek yoğunluklara sahip KC ve KD kompozisyonlarının içerdiği fazların tespit edilmesi için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 5.1.'deki XRD analizleri incelenirse; Al₂O₃ miktarı yüksek olan KC kompozisyonun, KD'ye kıyasla düşük miktarda α -kordierit ile birlikte spinel ve enstatit içerdiği görülür. Bu nedenle çalışmanın diğer aşaması için KD kompozisyonu seçilmiştir.



Şekil 5.1. KC ve KD kompozisyonlarına ait faz analizleri (α :kordierit, Sp:spinel)

Uygun kompozisyon tespit edildikten sonra, Çizelge 4.1.'de yer alan hammaddeler kullanılarak beş farklı toz karışımı hazırlanmıştır. Karışımların tane boyut analizleri Çizelge 5.2.'de görülmektedir. Hazırlanan karışımlar farklı sıcaklıklarda sinterlenerek kordierit sentezlenmiştir.

Çizelge 5.2. Başlangıç toz karışımlarına ait tane boyut dağılımları

Karışım No	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)
KD-1	0.57	2.07	12.18
KD-2	1.40	3.78	18.02
KD-3	0.55	1.45	5.12
KD-4	0.56	1.38	4.96
KD-5	0.62	1.69	7.01

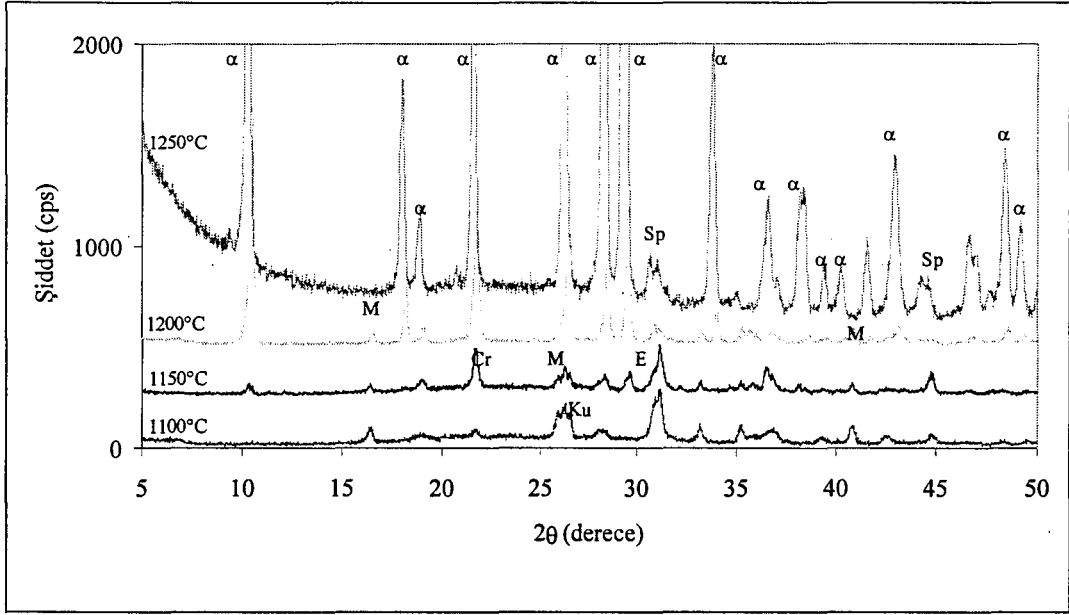
Çizelge 5.3.'te talk kullanılarak hazırlanan karışımın, KD-1, yoğunluk ve görünür porozite (%) değerlerinin sıcaklık karşısında değişimi görülmektedir.

Çizelge 5.3. KD-1 karışımının yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri

Sıcaklık	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)
1100°C	2.21	20.62
1150°C	2.48	3.90
1200°C	2.47	2.06
1250°C	2.39	0.88

KD-1 karışımının yığınsal yoğunluğu 1200°C'ye kadar artmış, bu sıcaklık değerinden sonra azalmıştır. Görünür porozite ise artan sıcaklık ile düşmüş ve 1250°C'de %0.88 değerine ulaşmıştır.

Şekil 5.2.'de ise KD-1 karışımının farklı sıcaklıklardaki XRD analizleri bulunmaktadır. KD-1 karışımında hammadde olarak kullanılan talk 1100°C'de suyunu atarak enstatite (MgSiO₃), kil ise müllite (3Al₂O₃.2SiO₂) dönüşmüştür. Bu fazların yüksek miktarda bulunması, hammaddelerin birbirleri ile reaksiyona girmeden önce kendi içlerinde birtakım tepkimelerin gerçekleştiğini gösterir. Numunenin yığınsal yoğunluğunun düşük ve görünür porozitenin (%) yüksek olması nedeniyle sinterleme yeni başlamıştır. 1150°C'de müllit azalırken, kuvars tamamen ortadan kaybolmuştur. Kordieritin varlığı ve yoğunluk değerinin çok hızlı artması, fazlar arasında reaksiyonun başladığının işaretidir. Bu sıcaklıkta, kordierit dışında oluşan diğer bir faz da kristobalittir. 1200°C'de; enstatit ve spinel (MgAl₂O₄) gibi fazların difüzyonu ile kordierit oluşumu devam eder. Belirtilen fazların miktarının azalması bu olayı kanıtlar. 1250°C'ye gelindiğinde diğer fazlar tamamen kaybolurken, yapıda kordierit ve az miktarda spinel mevcuttur. Çizelge 5.4'te mevcut fazların bağıl miktarları bulunmaktadır.



Şekil 5.2. KD-1 karışımındaki mevcut fazların sıcaklık karşısında değişimi (α : kordierit, M: müllit, E: enstatit, Ku: kuvars, Cr: Kristobalit, ve Sp: Spinel)

Çizelge 5.4. KD-1 karışımında 1100-1250°C'de oluşan fazların bağıl miktarları(+:zayıf, ++:orta, +++:şiddetli, ++++:çok şiddetli)

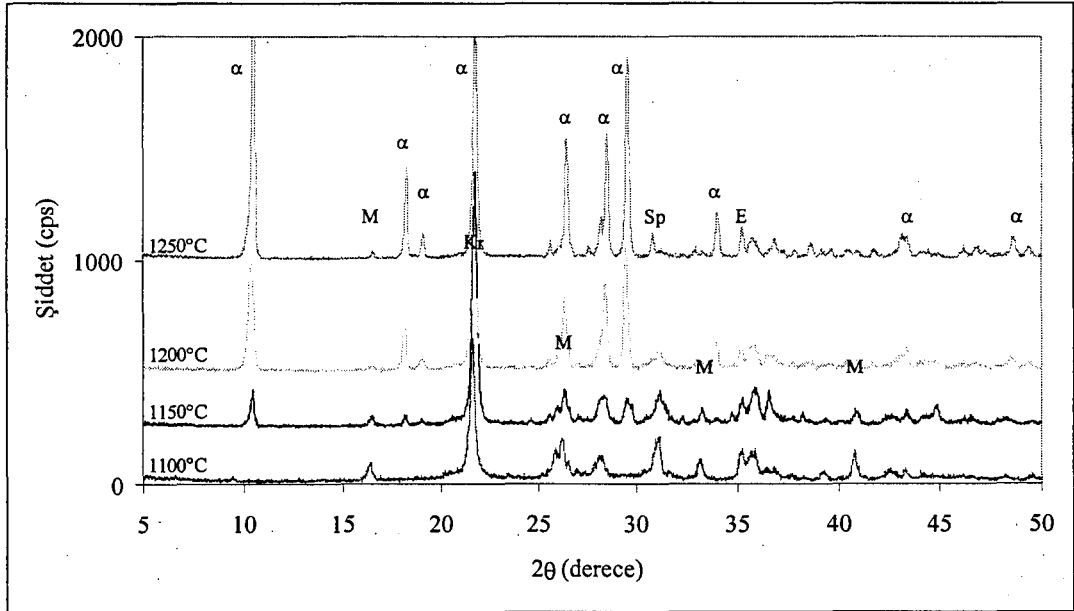
Sıcaklık (°C)	K	M	E	Ku	Kr	Sp
1100	-	++	+++	++	-	+++
1150	+	++	++	-	+++	+++
1200	+++	+	+	-	-	+
1250	++++	-	-	-	-	++

KD-2 karışımında hammadde olarak sepiyolit kullanılmıştır. Numunelerin yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri Çizelge 5.5.'te yer almaktadır.

Çizelge 5.5. KD-2 karışımının yığımsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri

Sıcaklık (°C)	Yığımsal Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)
1100	2.03	26.35
1150	2.16	17.43
1200	2.19	17.6
1250	2.10	12.3

KD-1 karışımına kıyasla KD-2 karışımının yığımsal yoğunluğunun düşük ve görünür porozitesinin (%) yüksek olmasının nedeni ortalama tane boyutunun daha büyük olması ve diğer hammaddelerle kıyaslandığında düşük miktarda safsızlık içermesi olabilir.



Şekil 5.3. KD-2 karışımındaki mevcut fazların sıcaklık karşısında değişimi (α:kordierit, E:enstatit Kr:kristobalit, M:müllit ve Sp:spinel)

Şekil 5.3.'te bulunan XRD analizleri incelendiğinde, 1100°C'de yüksek miktarda kristobalit fazı mevcuttur. Bu fazın yanında müllit, enstatit ve spinel fazları oluşmuştur. 1150°C'de farklı olarak kordierite rastlanır. 1200°C'ye gelindiğinde, kordierit miktarı hızlı bir artış göstermiştir. 1250°C'de ana faz olarak bulunan kordierit ile birlikte müllit, enstatit ve spinel mevcuttur. Yoğunluk değerinin düşük olması ve diğer fazların varlığı sinterlenmenin henüz tam olarak gerçekleşmediğini gösterir. Çizelge 5.6.'da KD-2 karışımındaki mevcut fazlar bulunmaktadır.

Çizelge 5.6. KD-2 karışımında 1100-1250°C'de oluşan fazların bağıl miktarları (+:zayıf, ++:orta, +++:şiddetli, ++++:çok şiddetli)

Sıcaklık (°C)	K	E	Kr	M	Sp
1100	-	++	+++	++	++
1150	+	++	+++	++	++
1200	+++	+	++	+	+
1250	++++	+	-	+	+

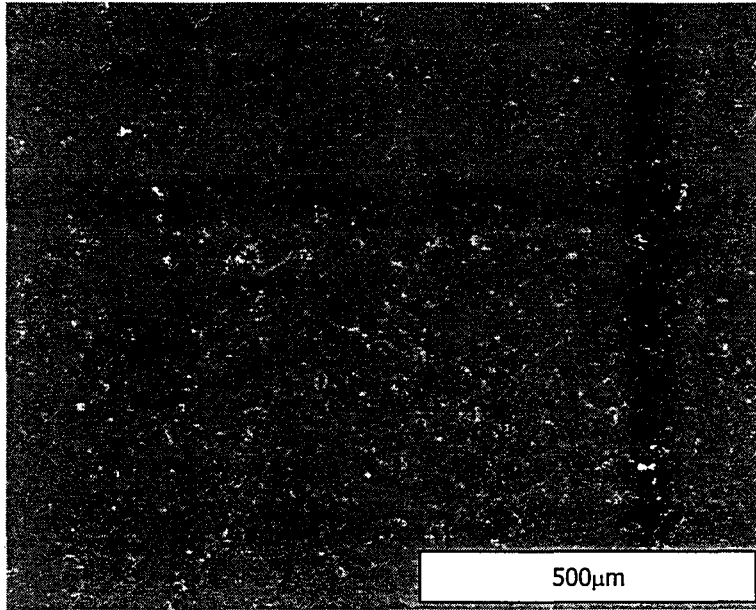
Hammadde olarak Eskişehir kili kullanılan KD-3 karışımına ait yoğunluk, görünür porozite (%) değerleri Çizelge 5.7.'de bulunmaktadır.

İlk karışımın yoğunlaşma davranışına benzer bir davranışa KD-3 karışımında da rastlanmıştır. Yığınsal yoğunluk değeri 1200°C'ye kadar artmış ve bu sıcaklıktan sonra azalmıştır. Bu davranışın nedenini anlamak için KD-3 kompozisyonun 1200°C'de ve 1250°C'de sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin kırık yüzeylerinde SEM görüntüleri alınmıştır.

Çizelge 5.7. KD-3 karışımının yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri

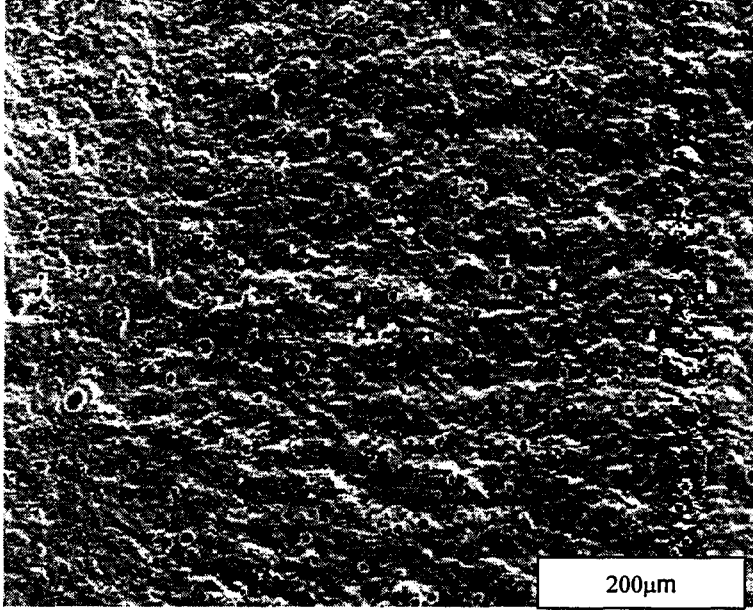
Sıcaklık	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)
1100°C	2.05	28.25
1150°C	2.62	1.02
1200°C	2.58	0.11
1250°C	2.48	0.25

KD-3 karışımına ait Şekil 5.4.'te görülen ilk SEM görüntüsü 1200°C'de sinterlenen numuneye aittir. Numunenin görüntüsü incelendiğinde yoğunlaşmanın tam olarak sağlandığı görülür. Bu görüntü ulaşılan yüksek yığınsal yoğunluk ve düşük görünür porozite değerlerini doğrular niteliktedir.



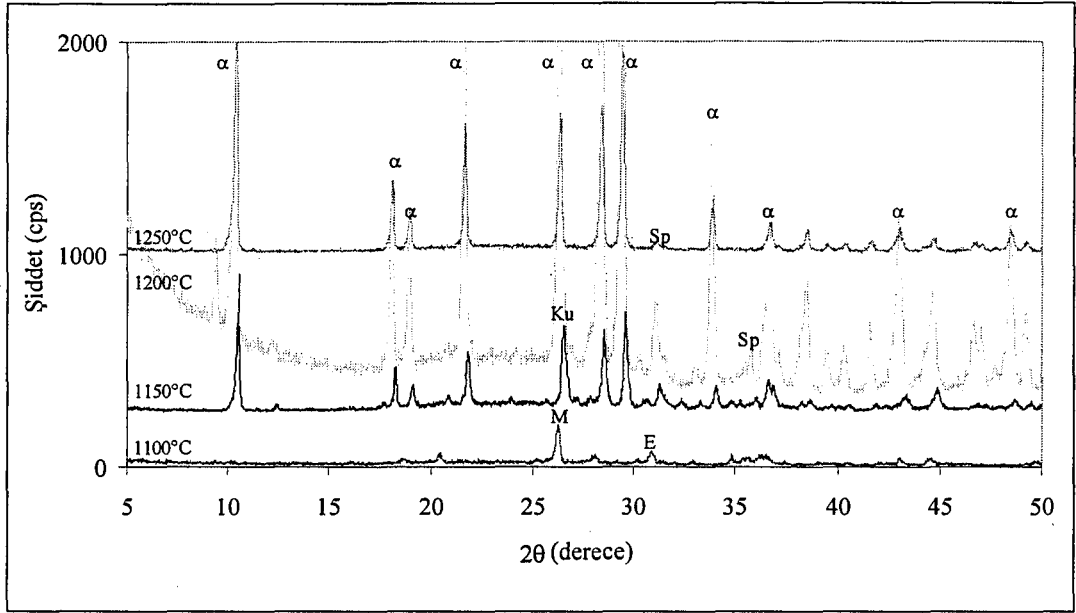
Şekil 5.4. KD-3 karışımının 1200°C'de sinterlenmiş numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.5.'te ise 1250°C'de sinterlenen numunenin görüntüsü yer almaktadır. Yüksek sıcaklık nedeniyle meydana gelen kaynama, numunenin yığinsal yoğunluğunu azaltmıştır. Benzer yoğunlaşma davranışına tüm numunelerde rastlanmıştır.



Şekil 5.5. KD-3 karışımının 1250°C'de sinterlenmiş numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.6.'de bulunan KD-3 karışımına ait XRD analizleri incelendiğinde; 1100°C'de müllitin ve enstatitin, 1150°C'de bu fazların reaksiyona girmesiyle kordieritin meydana geldiği görülür. Yoğunluk artışı da bu sıcaklıkta gerçekleşmiştir. 1200°C'de yapıda kordierit ve spinel mevcut iken, 1250°C'de sadece kordierit fazı bulunmaktadır. Bu fazların bağlı miktarları da Çizelge 5.8.'de görülmektedir.



Şekil 5.6. KD-3 karışımındaki mevcut fazların sıcaklık karşısında değişimi (α :kordierit, E:enstatit
Ku:kuvars, M:müllit ve Sp:spinel)

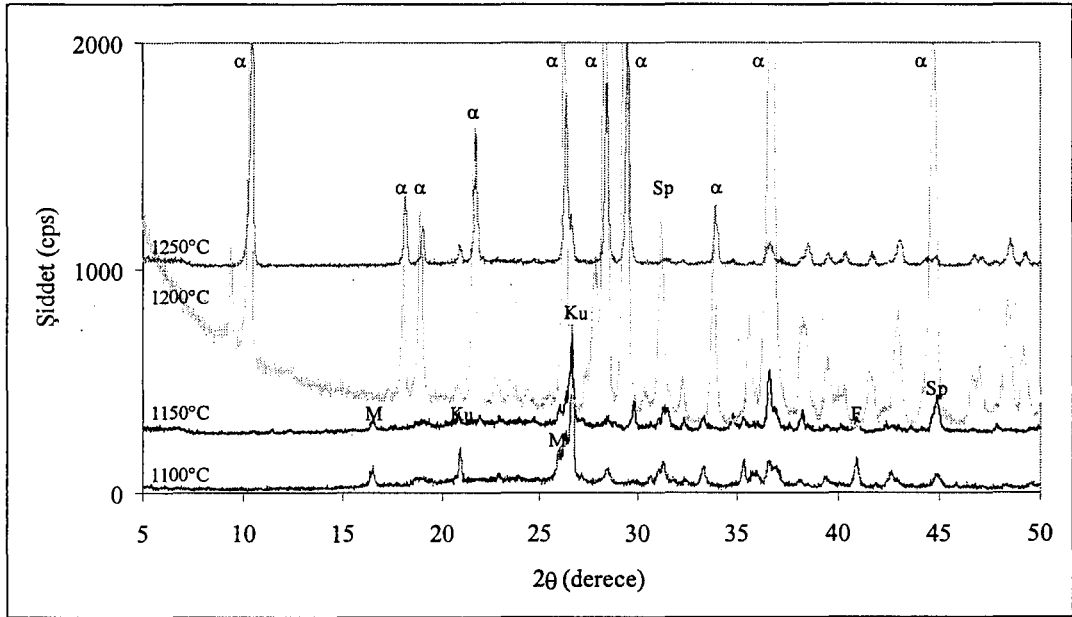
Çizelge 5.8. KD-3 karışımında 1100-1250°C’de oluşan fazların bağıl miktarları (+:zayıf, ++:orta,
+++:şiddetli, ++++:çok şiddetli)

Sıcaklık (°C)	K	M	E	Ku	Sp
1100	-	+++	++	-	+
1150	+++	-	-	++	+
1200	++++	-	-	-	+
1250	++++	-	-	-	-

Manyezit ile hazırlanan KD-4 karışımının yoğunluğu ve görünür porozite (%) değerleri Çizelge 5.9.’dan, XRD analizleri ve yorumları Şekil 5.7’den. ve Çizelge 5.10.’dan incelenebilir.

Çizelge 5.9. KD-4 karışımının yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri

Sıcaklık	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)
1100°C	2.09	25.27
1150°C	2.42	5.67
1200°C	2.48	4.65
1250°C	2.48	0.31



Şekil 5.7. KD-4 karışımındaki mevcut fazların sıcaklığa bağlı değişimi (α:kordierit, F:forsterit
Ku:kuvars, M:müllit ve Sp:spinel)

Yüksek miktarda kil ve manyezit içeren KD-4 kompozisyonunda da kil içeren diğer numunelerde görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda müllit meydana gelmiş ve artan sıcaklık ile bu faz kuvars ve forsterit ile reaksiyona girerek kordieriti

oluşturmuştur. 1100°C'den 1150°C'ye geçildiğinde yoğunluk değeri kordierit oluşumu ile birlikte artmıştır. 1250°C'de ise yapıda sadece kordierit mevcuttur.

Çizelge 5.10. KD-4 karışımında 1100-1250°C'de oluşan fazların bağıl miktarları (+:zayıf, ++:orta, +++:şiddetli, ++++:çok şiddetli)

Sıcaklık (°C)	K	M	F	Ku	Sp
1100	-	++	++	++++	++
1150	+	++	++	++++	+++
1200	+++	-	-	-	+++
1250	++++	-	-	-	-

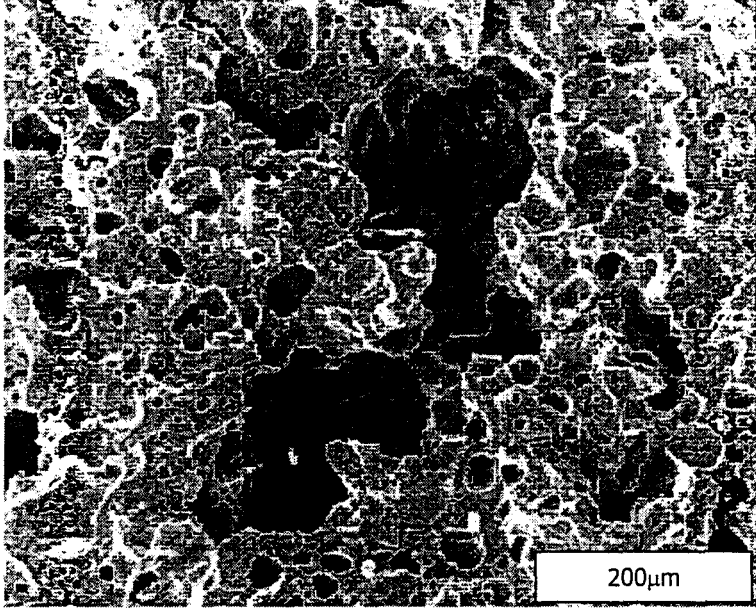
Serpantin içeren KD-5 karışımına ait yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri Çizelge 5.10.'da görülmektedir.

Çizelge 5.11. KD-5 karışımının yığınsal yoğunluk ve görünür porozite (%) değerleri

Sıcaklık (°C)	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)
1100	2.43	6.64
1150	2.58	1.25
1200	2.44	0.39
1250	1.77	26

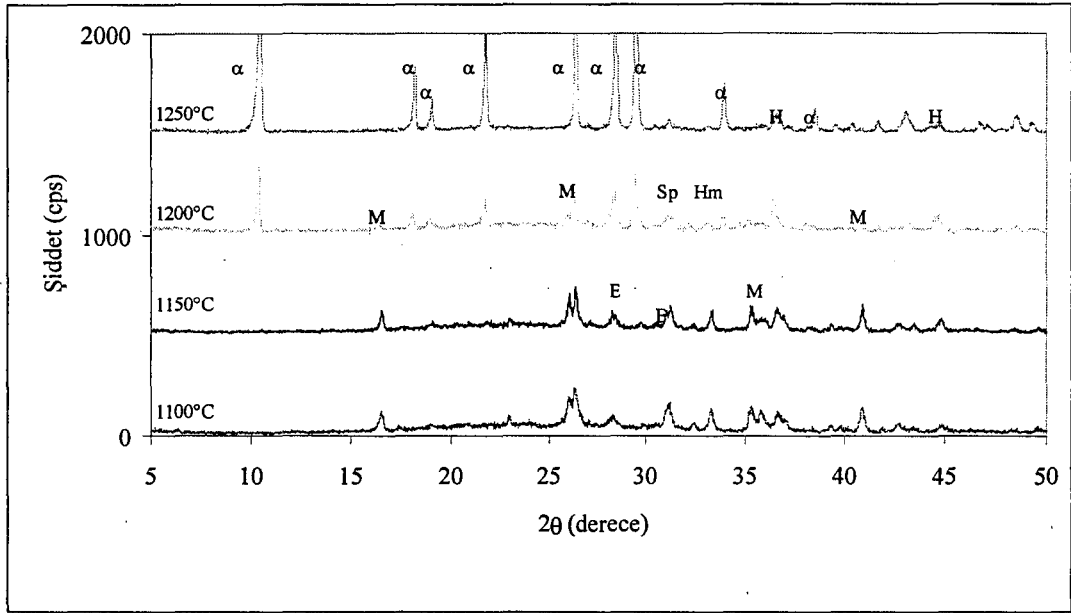
KD-5 karışımında, diğer numunelerle kıyaslandığında düşük sıcaklıkta yüksek yoğunluğa ulaşmıştır. Hammadde olarak yüksek demir içerikli serpantin kullanılması yüksek yoğunluğa ulaşılmasını sağlamıştır. Fe₂O₃, kompozisyondaki diğer oksitlerle ötektik oluşturarak düşük sıcaklıkta sıvı faz meydana getirmiş ve bu

sayede yoğunlaşma gerçekleşmiştir. 1200°C'den 1250°C'ye geçildiğinde yoğunluk değerinde önemli bir azalma görülmüştür. Numunenin oldukça düşük yoğunluğa sahip olduğunu Şekil 5.8.'deki SEM görüntüsü de desteklemektedir. Artan sıcaklık ile birlikte 200 µm çapında, üç boyutlu ve birbirleri ile bağlantılı poroziteler oluşmuştur.



Şekil 5.8. KD-5 karışımının 1250°C'de sinterlenmiş numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.9.'daki faz analizleri incelendiğinde, KD-5 numunesinde 1100°C'de diğer fazların yanında Fe_2O_3 ve hemisit ($FeAl_2O_4$) fazlarının yer aldığı görülür. 1150°C'de oluşmaya başlayan kordierit, 1200°C'de yüksek oranda yapıda bulunur. Sıcaklık 1250°C'ye çıktığında yapıda sadece kordierit ve hersinit fazı mevcuttur. Fazları bağlı miktarları Çizelge 5.12.'de görülmektedir.



Şekil 5.9. KD-5 karışımındaki mevcut fazların sıcaklık karşısında değişimi (α:kordierit, E:enstatit H:hersinit, Hm:hematite, M:müllit ve Sp:spinel)

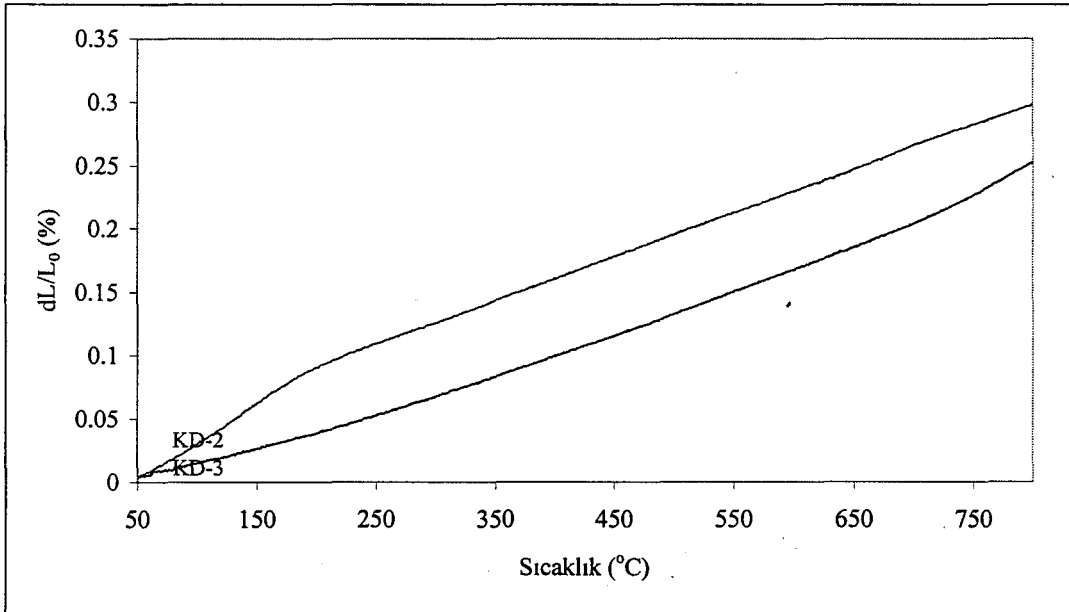
Çizelge 5.12. KD-5 karışımında 1100-1250°C'de oluşan fazların bağıl miktarları (+:zayıf, ++:orta, +++:şiddetli, ++++:çok şiddetli)

Sıcaklık (°C)	α	M	E	Sp	Fe ₂ O ₃	H
1100	-	++++	++	++	+++	+
1150	+	++++	++	++	++	++
1200	+++	++	-	+	+	++
1250	++++	-	-	+	-	+

Kordieritin en önemli özelliği olan ısıl genişleme davranışını karakterize etmek için KD-2 ve KD-3 kompozisyonlarının 1200°C'de sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin dilatometre ile analizleri yapılmıştır. Numunelerin ısıl genişleme eğrileri Şekil 5.12.'de görülmektedir. KD-3 numunesinin ortalama ısıl genişleme katsayısı değeri $2,63 \cdot 10^{-6}/K$ iken KD-2'de bu değer $4,22 \cdot 10^{-6}/K$ 'e kadar yükselmiştir. KD-3

numunesinin KD-2 ile kıyaslandığında yüksek miktarda kordierit içermesi ve diğer fazların miktarının az olması ısıl genişleme katsayısını düşürmüştür.

Şekil 5.10. KD-2 ve KD-3 numunelerine ait ısıl genişleme eğrileri



6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın ilk aşamasını oluşturan kompozisyon seçimi sonrasında Hwang ve Wu ile benzer sonuçlara ulaşılmıştır [21]. KC ve KD kompozisyonlarına ait XRD analizleri incelenirse; α -kordierit fazının yanında orta şiddette spinelin KC kompozisyonunda, daha yüksek SiO_2 ve daha düşük Al_2O_3 içeren KD kompozisyonunda yoğun bir şekilde α -kordieritin meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda kompozisyonun kordierit üretimindeki etkisi kanıtlanmış olur.

Uygun kompozisyonun tespit edilmesinin ardından farklı hammaddelerin kullanılmasıyla beş ayrı kompozisyon hazırlanmıştır. Tüm kompozisyonlarda bileşimi tamamlamak için kullanılan kaolen $\geq 1100^\circ\text{C}$ 'de müllite ve kristobalite dönüşmüştür. Magnezyum kaynağı olarak kullanılan hammaddeler de (manezit hariç), sularını atarak enstatit fazını oluşturmuştur. Bu fazlar artan sıcaklıkla birlikte reaksiyona girerek yüksek yoğunluğa sahip kordierit meydana getirmişlerdir. KD-3 ve KD-4 karışımlarında 1150°C 'nin üzerinde yüksek miktarda α -kordierit fazı elde edilmiştir. 1250°C 'de tüm kompozisyonlarda ana faz olarak α -kordierit sentezlenmiştir.

Numunelerin yoğunlaşma davranışı incelendiğinde tüm kompozisyonlarda belirli bir sıcaklığa kadar yığınsal yoğunluğun arttığı daha sonraki sıcaklık değerlerinde azaldığı tespit edilmiştir. Yapılan SEM çalışması yüksek sıcaklık sonrasında gerçekleşen kaynama nedeniyle yığınsal yoğunluk değerinin azaldığını göstermiştir.

Kordieritin en önemli özelliği olan ısı genleşme katsayısı dilatometre ile ölçülmüştür. KD-2 ve KD-3 kompozisyonlarından hazırlanan numunelerin ısı genleşme katsayıları sırasıyla $4.22 \times 10^{-6}/\text{K}$ ve $2.64 \times 10^{-6}/\text{K}$ 'dir. KD-3 kompozisyonundan elde edilen numunenin düşük ısı genleşme katsayısına sahip olması XRD analizi sonuçlarını doğrulamaktadır. Numunedeki yüksek α -kordierit içeriği nedeniyle oldukça düşük ısı genleşme katsayısına ulaşılmıştır. KD-2 kompozisyonundan hazırlanan numunenin kristobalit ve müllit içermesi yüksek ısı

genleşme katsayısına sahip olmasına neden olmuştur. Sundar ve ark. Tarafından sol-jel yöntemi ile 1270°C'de sinterlenerek üretilen kordierit bünyenin ısı genleşme katsayısı değeri $3.34 \times 10^{-6}/K$ 'dir [2]. Pal ve ark. da sol-jel yöntemi ile hazırladıkları malzemenin ısı genleşme katsayısını $2.85 \times 10^{-6}/K$ olarak ölçmüşlerdir [19]. Her iki malzemenin de özel yöntemlerle üretildiği düşünülürse geleneksel yöntemle ve doğal hammaddelerle hazırlanan KD-3 karışımı ile elde edilen ısı genleşme katsayısı değerinin oldukça iyi olduğu söylenebilir.

Kordierit oluşumunun kullanılan hammaddelerin farklı fazlara dönüşmesinden sonra başladığı dikkate alındığında müllit, enstatit gibi bileşenlerin yapıya direkt ilavesi ile daha düşük sıcaklıkta ve sürede kordierit üretilebilir.

Çalışma sırasında geleneksel magnezyum kaynaklarından farklı olarak magnezyumca zengin Eskişehir kili ve serpantin ile de kordierit sentezlenmiştir. Serpantin yüksek miktarda demir bileşenleri içermesi nedeniyle ancak saflaştırma işleminin ardından kordierit üretiminde kullanılabilmesi belirtilmelidir.

7. KAYNAKLAR

1. KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. ve UHLMANN, D.R., *Introduction To Ceramics*, Wiley&Sons, Inc., Newyork, 1 (1976).
2. REED, J.S., *Principles Of Ceramic Processing*, Wiley&Sons, Inc., Newyork, 14 (1994).
3. RICHERSON, D.W, *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker, Inc., Newyork, 186 (1992).
4. <http://ceramicindustry.com/CDA/ArticleInformation>
5. SUNDAR, S., VEPA, S ve UMARJI, M., *Effect of substitution of Ca^{+2} on thermal expansion of cordierite*, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 1876 (1993).
6. <http://www.newn.cam.ac/prlw/prlw/minp/cord.html>
7. GLENDENNING, M. ve LEE, E., *Microstructural development on crystallizing hot-pressed pellets of cordierite melt-derived glass containing B_2O_3 and P_2O_5* , J. Am. Ceram. Soc., **77**, 1259 (1997).
8. CHANDRASEKHAR, S. ve PRAMADA, P., *Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms*, Ceramics International, **28**, 184-185 (2002).
9. CAMERRUCCI M.A., CAVALIERI A.L., MOREZO R., *Slip casting of cordierite and cordierite-mullite materials*, J. Eur. Ceram. Soc., **18**, 2149 (1998).
10. MERCURIO, D., THOMAS, P, MERCURIO, J., FRIT, B. ve ROULT, G., *Thermal expansion study of alkali-substitued cordierites*, (Ed:With, G., Terpstra R. ve Metselaar, R.) Elsevier Applied Science, K. İrlanda, 72-75, (1989).
11. MERCURIO, D., THOMAS P.,MERCURIO, J., FRIT, B., KIM, Y.H. ve ROULT, G., *Powder neutron diffraction study of the thermal expansion of K-subtituted cordierite*, J. Mater. Sci., **24**, 3976 (1989).
12. TAKAHASHI, J., KAWAI, Y. ve SHIMADA, S., *Hot corrosion of cordierite ceramics by Na- and K-salts*, J. Eur. Ceram. Soc., **18**, 1121 (1998)
13. BUCHANON R., *Properties of ceramic insulators*, Ceramic Materials for Electronic, Newyork, 3-7, 23, **28** (1986).

14. KOMEYA, K. ve MATSUI, M., *High temperature engineering materials*, Material Science and Technology (Ed:Swain, M.), Almanya, 524 (1992)
15. SCHWARTZ, M., *Engineering applications of ceramic materials*, American Society for Metals, ABD, 85-86 (1985)
16. İMER, K., YENER, Ö., ÇINAR, M. ve TAŞ, C., *Synthesis of SiO₂, enstatite and cordierite from isopropanol and ethanol solutions*, III. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed:Günay, V., Mandal, H. ve Özgen, S.), Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye,.No:19.,48-57 (1994).
17. MALACHEVSKY, M., FISCINA, E. ve ESPARZA D., *Preparation of synthetic cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux*, J. Am. Ceram. Soc., **84**, 1575-77 (2001).
18. NICKERBOCKER, S., KUMAR A. ve HERRON, L., *Cordierite glass ceramics for multilayer ceramic packaging*, Am. Ceram. Soc. Bull.,**72**, 93-94 (1993).
19. OHN, B., CHOI, Y. ve LEE, K., *Controlled crystallization and characterization of cordierite glass-ceramics for magnetic memory disk substrate*, J. Mater. Sci. **35**, 4815 (2000).
- 20 PAL, D., CHAKRABORTY, A.K. ve SEN, S., *The synthesis, characterization and sintering of sol-gel derived cordierite*, J. Mater. Sci., **31**, 3995 (1996).
- 21 EINARSRUD, M., PEDERSEN, S., LARSEN, E. ve GRANDE, T., *Characterization and sintering of gels in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂*, J. Eur. Ceram. Soc., **19**, 389-97 (1999).
22. HWANG, S. ve WU, J. M., *Effect of composition on microstructural development in MgO.Al₂O₃.SiO₂ glass-ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 1029 (1998).
23. AWANO, M.,TAKAGI, H. ve KUWAHARA, Y., *Grinding effect on synthesis and sintering cordierite*, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2535-36,40 (1992).
24. SHI, Z., LIANG, K.ve GU, R., *Effect of CeO₂ on phase transformation towards cordierite in MgO-Al₂O₃-SiO₂ system*, Mat. Lett., **51**, 68-72 (2001).
25. HING, P., SINHA, V.ve LING, P., *The effect of some processing parameters on the sinterability, microstructures and properties of sintered cordierite glass ceramics*, Journal of Material Processing Technology, **63**, 604-9 (1997).

26. KOBAYASHI, Y., SUMI, K., ve KATO, E., *Synthesis and sintering of cordierite ceramics from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolinite*, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 1029-32 (1998).
27. http://www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/tur_rez.asp
28. <http://www.dpt.gov.tr/dptweb/ekutup/oik480html>
29. TARAR, S.ve MARŞLIOĞLU, M., *Kordierit sentezi ve katalitik konvertör altlık şekilendirme*, V. Seramik kongresi Bildiriler Kitabı (Ed:Günay, V. ve Yücel, O.), Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, No:21, 318-24 (2001).
30. <http://www.dpt.gov.tr/dptweb/ekutup/oik477html>
31. <http://minerals.galerias.com/minerals/silicate/serpenti>
32. BEDARD, R. ve FLANINGEN, M., *High density cordierite ceramics from zeolites*, U. S. Patent No:5064790 (1991).
33. KUMAR, S., SINGH, K.K. ve RAMACHANDRARAO P., *Processing cordierite form fly-ash and its refractory properties*, J. Mat. Sci. Lett., **19**, 1263-65 (2000).
34. KOBAYASHI, Y., SUMI, K., ve KATO, E., *Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium hydroxide compounds and kaolinite without additives*, Ceramics International, **26**, 742-43 (2000).
35. SUMI, K., KOBAYASHI, Y. ve KATO, E., *Low temperature fabrication of cordierite ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide with boron oxide*, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 783 (1999).
36. OLIVEIRA, C.F., FRANCO, J., A. ve FERNANDES, *Influence of zirconia and zircon additions on the properties of dense cordierite ceramics*, Key. Eng. Mat. Vols., 206-213, 1029-32 (2002).
37. BERGERON, G.C. ve RISBUD, S.H., *Introduction To Phase Equilibria In Ceramics*, The American Ceramic Society, Ohio, 115 (1984)
38. FILIO, J. M., SUGIYAMA, K., KASAI, E. ve SAITO, F., *Effect of dry mixed grinding talc, kaolinite, gibbsite on preparation of cordierite ceramics*, J. Chem. Eng. Jap., **26**, 565 (1993).