

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

106399

KORDİYERİT SENTEZİ ve KATALİTİK
KONVERTER ALTLIK ŞEKİLLENDİRME

Kimya Yük. Müh. Sibel SEVİNÇTAV TARAR

F.B.E. Metalurji Anabilim Dalı Üretim Programında Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

106399
T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tez Savunma Tarihi : 13.07.2001
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Doç. Dr. Tarık BAYKARA (TÜBİTAK-MAM)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. H. Erman TULGAR (İTÜ)
: Prof. Dr. Osman ÖZKAN (İÜ)
: Prof.Dr. Serdar KÜÇÜKKARAGÖZ (YTÜ)
: Doç.Dr. Cemalettin YAMAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2001

HAYATTA EN HAKİKİ MÜRŞİT İLİMDİR, FENDİR.

MUSTAFA KEMAL ATATÜRK



TEŐEKKÖR

Uzun bir çalışmanın ardından tamamladığım doktora tezimde beni en doğru biçimde yönlendirmek için sınırsız yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOğLU'na tüm çalışmalarda sabırla yardımcı olduğu için sonsuz teőekkürlerimi sunuyorum. T B TAK-MAM laboratuvarlarında çalışmalarımı sürdürme me müsaade eden, ikinci tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Tarık BAYKARA'ya ve bana yardımcı olan tüm çalışma arkadaşlarıma da teőekk r etmek istiyorum.

Doktora alışması aşamasına gelebilmem için gerekli eğitim temelini kuvvetli biçimde atılmasında yıllarca sabırla, hoşgörü ile beni yönlendiren anneme ve babama, doktora çalışmalarımın her aşamasında sonsuz anlayışla yardım eden eşime de tüm sevgilerimi sunmak istiyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ	I
ŞEKİL LİSTESİ	II
ÇİZELGE LİSTESİ	VI
ÖZET	VII
ABSTRACT	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1 İleri Seramik Malzemeler	1
1.2 Katalitik Konverter	3
1.2.1 Tanım	3
1.2.2 Seramik Altlık	8
1.3 Kordiyerit	13
1.4 Sepiyolit	24
1.4.1 Sepiyolit'in Kullanım Alanları	26
1.4.2 Sepiyolit'in Fiziksel Özellikleri	27
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
2.1 Karakterizasyon Teknikleri	35
2.1.1 Tane Boyut Dağılımı	35
2.1.2 Termal Analiz	35
2.1.3 Kimyasal Analiz	35
2.1.4 Gözeneklilik	35
2.1.5 Görünür Yoğunluk	36
2.1.6 Ağırlık Kaybı	36
2.1.7 Pişme Küçülmesi	36
2.1.8 Termal Şok	36
2.1.9 Faz İncelemesi	36
2.1.10 Mekanik Test	37
2.1.11 Elektron Mikroskop İncelemesi	37
2.1.12 Yüzey Alan	37

3.	İRDELEME	38
3.1	Kordiyerit Toz Sentezi	42
3.2	Toz Şekillendirme	50
3.2.1	Ağırlık Kayıpları	51
3.2.2	Pişme Küçülmesi	59
3.2.3	Görünür Yoğunluk	67
3.2.4	Görünür Gözeneklilik	75
3.2.5	Eğme Dayanımı	83
3.2.6	Sıcaklığa Bağlı Faz Gelişimi	90
3.2.7	Mikroyapı İnceleme	98
3.2.8	Termal Şok Testi	105
3.3	Katalitik Konverter Altık Şekillendirme	106
4.	GENEL DEĞERLENDİRME	115
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	119
	KAYNAKLAR	121
	ÖZGEÇMİŞ	131

KISALTMA LİSTESİ

S.E.M. Tarama Elektron Mikroskobu

T.E.M. Geçirim Elektron Mikroskobu

D.T.A. Diferansiyel Termal Analiz

T.G.A. Termal Gravimetrik Analiz



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Benzinli bir motorda egzost emisyon bileşimi
Şekil 1.2	Otomobilde katalitik konverter yerleşimi
Şekil 1.3	Motorlarda egzost emisyonlarının karşılaştırılması
Şekil 1.4	Katalitik konverterin kesit görüntüsü
Şekil 1.4a	Katalitik konverterin fonksiyonu
Şekil 1.5	Katalitik konverter altlık çizim
Şekil 1.6	Ekstrüzyon şekillendirme basit gösterimi
Şekil 1.7	$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ faz diyagramı
Şekil 1.8	Kordiyerit seramiğinde termal genleşme dayanımı
Şekil 1.9	Sepiyolit molekül dayanımı
Şekil 2.1	Deneyisel çalışmalar akım şeması
Şekil 3.1a	Referans kordiyerit tozun x-ışınları ile faz analizi
Şekil 3.1b	Talk tozunun x-ışınları ile faz analizi
Şekil 3.1c	Kaolen tozunun x-ışınları ile faz analizi
Şekil 3.1d	Sepiyolit tozunun x-ışınları ile faz analizi
Şekil 3.2	Kaolen tane boyut dağılımı
Şekil 3.3	Al-hidroksit tane boyut dağılımı
Şekil 3.4	Sepiyolit tane boyut dağılımı
Şekil 3.5	Sepiyolit DTA-TGA analizi
Şekil 3.6	Sentetik kordiyerit faz dağılımı
Şekil 3.7	Sentetik kordiyerit taramalı elektron mikroskop görüntüsü
Şekil 3.8	Sentetik kordiyerit yoğunluk değişimi

Şekil 3.9	Sentetik kordiyerit yüzey alan değişimi
Şekil 3.10	Sentetik kordiyerit ürün örnekleri
Şekil 3.11	K1 numunesi ağırlık kaybı(1 saat sinterleme)
Şekil 3.12	K2 numunesi ağırlık kaybı(1 saat sinterleme)
Şekil 3.13	K3 numunesi ağırlık kaybı(1 saat sinterleme)
Şekil 3.14	K1 numunesi ağırlık kaybı(3 saat sinterleme)
Şekil 3.15	K2 numunesi ağırlık kaybı(3 saat sinterleme)
Şekil 3.16	K3 numunesi ağırlık kaybı(3 saat sinterleme)
Şekil 3.17	K1 numunesi ağırlık kaybı(5 saat sinterleme)
Şekil 3.18	K2 numunesi ağırlık kaybı(5 saat sinterleme)
Şekil 3.19	K3 numunesi ağırlık kaybı(5 saat sinterleme)
Şekil 3.20	K1 numunesi pişme küçülmesi(1 saat sinterleme)
Şekil 3.21	K2 numunesi pişme küçülmesi(1 saat sinterleme)
Şekil 3.22	K3 numunesi pişme küçülmesi(1 saat sinterleme)
Şekil 3.23	K1 numunesi pişme küçülmesi(3 saat sinterleme)
Şekil 3.24	K2 numunesi pişme küçülmesi(3 saat sinterleme)
Şekil 3.25	K3 numunesi pişme küçülmesi(3 saat sinterleme)
Şekil 3.26	K1 numunesi pişme küçülmesi(5 saat sinterleme)
Şekil 3.27	K2 numunesi pişme küçülmesi(5 saat sinterleme)
Şekil 3.28	K3 numunesi pişme küçülmesi(5 saat sinterleme)
Şekil 3.29	K1 numunesi görünür yoğunluk(1 saat sinterleme)
Şekil 3.30	K2 numunesi görünür yoğunluk(1 saat sinterleme)
Şekil 3.31	K3 numunesi görünür yoğunluk(1 saat sinterleme)
Şekil 3.32	K1 numunesi görünür yoğunluk(3 saat sinterleme)

Şekil 3.33	K2 numunesi görünür yoğunluk(3 saat sinterleme)
Şekil 3.34	K3 numunesi görünür yoğunluk(3 saat sinterleme)
Şekil 3.35	K1 numunesi görünür yoğunluk(5 saat sinterleme)
Şekil 3.36	K2 numunesi görünür yoğunluk(5 saat sinterleme)
Şekil 3.37	K3 numunesi görünür yoğunluk(5 saat sinterleme)
Şekil 3.38	K1 numunesi görünür gözeneklilik(1 saat sinterleme)
Şekil 3.39	K2 numunesi görünür gözeneklilik(1 saat sinterleme)
Şekil 3.40	K3 numunesi görünür gözeneklilik(1 saat sinterleme)
Şekil 3.41	K1 numunesi görünür gözeneklilik(3 saat sinterleme)
Şekil 3.42	K2 numunesi görünür gözeneklilik(3 saat sinterleme)
Şekil 3.43	K3 numunesi görünür gözeneklilik(3 saat sinterleme)
Şekil 3.44	K1 numunesi görünür gözeneklilik(5 saat sinterleme)
Şekil 3.45	K2 numunesi görünür gözeneklilik(5 saat sinterleme)
Şekil 3.46	K3 numunesi görünür gözeneklilik(5 saat sinterleme)
Şekil 3.47	K1 numunesi eğme dayanımı(1 saat sinterleme)
Şekil 3.48	K2 numunesi eğme dayanımı(1 saat sinterleme)
Şekil 3.49	K3 numunesi eğme dayanımı(1 saat sinterleme)
Şekil 3.50	K1 numunesi eğme dayanımı(3 saat sinterleme)
Şekil 3.51	K2 numunesi eğme dayanımı(3 saat sinterleme)
Şekil 3.52	K3 numunesi eğme dayanımı(3 saat sinterleme)
Şekil 3.53	K1 numunesi eğme dayanımı(5 saat sinterleme)
Şekil 3.54	K2 numunesi eğme dayanımı(5 saat sinterleme)
Şekil 3.55	K3 numunesi eğme dayanımı(5 saat sinterleme)
Şekil 3.56	K1 kompozisyonu sıcaklığa bağlı faz dağılımı

Şekil 3.57	K2 kompozisyonu sıcaklığa bağlı faz dağılımı
Şekil 3.58	K3 kompozisyonu sıcaklığa bağlı faz dağılımı
Şekil 3.59	K1, K2 ve K3 kompozisyonlarının üçgen diyagramda konumu
Şekil 3.60	K1 örneği mikroyapı görüntüleri
Şekil 3.61	K2 örneği mikroyapı görüntüleri
Şekil 3.62	K3 örneği mikroyapı görüntüleri
Şekil 3.63	Orijinal katalitik konverter altlık örneği mikroyapı görüntü ve analizi
Şekil 3.64	K1 örneği mikroyapı görüntü ve analizi
Şekil 3.65	K1 örneği tek taneler mikroyapı görüntü ve analizi
Şekil 3.66	K2 örneği mikroyapı görüntü ve analizi
Şekil 3.67	Katalitik konverter altlık örnekleri
Şekil 3.68	Katalitik konverter altlık örnekleri

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1	Seramik monolitın fiziksel özellikleri
Çizelge 1.2	Düşük termal genleşme seramikleri
Çizelge 1.3	Kordiyerit minerali teknik özellikleri
Çizelge 2.1	Hammadde kimyasal analizi
Çizelge 2.2	Kompozisyon hammadde dağılımı
Çizelge 2.3	Katkılı kompozisyon dağılımı
Çizelge 3.1	Ekstrüzyon çekimi numune çapları (mm)
Çizelge 3.2	Boy, dış çap, iç çap % çekme
Çizelge 3.3	Kalıp çapı ve uzunluğa göre çekme dağılımı

ÖZET

Kordiyerit sentezi ve katalitik konverter altlık şekillendirme isimli bu çalışmada hedef, ülkemizde geniş yatakları bulunan sepiyolit mineralinin ana hammadde olarak seramik şekillendirmede kullanılmasıdır.

Ülkemiz sepiyolit minerali bakımından zengin yataklara sahiptir. Eskişehir-Sivrihisar yöresi sepiyoliti, ticari uygulamalarda lületaşı ismi ile tanınmaktadır. Halk arasında deniz köpüğü veya beyaz altın olarak bilinir. Sepiyolit, Yunanca *Sepia* kelimesinden türemiştir. Sepia kelimesinin anlamı mürekkep balığıdır. Sepiyolite, mürekkep balığının gözenekli kemik yapısından dolayı böyle bir benzetme yapılmıştır. Günümüzde sepiyolit bir çok endüstriyel kullanım alanı bulunmaktadır. Reolojik, adsorbif ve katalitik özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir.

Bu çalışma, kordiyerit toz sentezi, toz şekillendirme ve katalitik konverter altlık eldesi olarak üç adımda yürütülmüştür. Birinci adım olan kordiyerit toz sentezi bölümünde sepiyolit, kaolen ve alüminyum-hidroksit kullanılarak kordiyerit eldesi incelenmiştir. İkinci adım olan toz şekillendirmede K1, K2 ve K3 olarak kodlanmış üç kompozisyon çalışılmıştır. K1 kompozisyonu talk, kaolen, alüminyum-hidroksit kullanarak, K2 kompozisyonu sepiyolit, kaolen, alüminyum-hidroksit kullanarak hazırlanmıştır. K3 kompozisyonu referans olarak kullanılmış olan kordiyerit tozudur. Katkı olarak baryumun etkisi her üç kompozisyonda da incelenmiştir. Pres ile şekillendirilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen K1, K2 ve K3 kompozisyonlarının fiziksel ve mikroyapı özellikleri ve sıcaklığa bağlı faz gelişimleri incelenmiştir.

Çalışmanın üçüncü adımını katalitik konverter altlık şekillendirme oluşturmuştur. Ekstrüzyon teknolojisi ile balpeteği formunda katalitik konverter altlık eldesi için optimum özelliklere sahip çamur hazırlama, şekillendirme ve sinterleme çalışmaları yapılmıştır.

Elde edilen verilere göre baryum oksit katkısı K2 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığını düşürmede olumlu sonuçlar vermiştir. Ayrıca tüm kompozisyonlarda alüminyum oksit oluşumunu engellemiştir.

Anahtar Kelimeler : Sepiyolit, kordiyerit, sinterleme, katalitik konverter

ABSTRACT

The aim of this work, named “Cordierite Synthesis and Catalytic Converter Support Processing” was to use sepiolite mineral as a raw material for cordierite powder synthesis and catalytic converter support processing.

Turkey has quite rich reserves of sepiolite mineral in Eskişehir-Sivrihisar region. The Sivrihisar sepiolite is known as “Lületaş” in commercial applications. This mineral is known as “sea foam” or “white gold” also. The “sepiolite” word is derived by the word “Sepia” in Greece. The meaning of sepia is the cuttle fish. This imitation has been done because of the porous structure of cuttle fish bone.

Recently, there is a lot of commercial applications of sepiolite. The high potential usage of this mineral is due to its rheologic, adsorptive and catalytic properties.

This work was carried out in three steps. The first step was the synthesis of cordierite powder, the second was the processing of synthetic cordierite powder and the third was the shaping process of catalytic converter support. In the first step, sepiolite, kaolen and aluminum-hydroxide were used as raw material for cordierite synthesis. In the second step, K1, K2 and K3 compositions were dry pressed and sintered at different temperatures... Talc, kaolen and aluminum-hydroxide were the raw materials for K1 composition; sepiolite, kaolen and aluminum-hydroxide were the raw materials for K2 composition ; K3 was the reference cordierite powder for K1 and K2 compositions. In the experimental work, the effect of barium oxide was investigated for each composition. Dry pressed and sintered samples were characterized by electron microscopy and phase analysis techniques.

In the third step, the catalytic converter support was shaped by extrusion method and the extruded samples were sintered at different temperatures.

Up to the results of this work, the barium oxide additive suppressed the aluminum oxide increase in K1, K2 and K3 compositions and decreased the sintering temperatures of K1 and K2 compositions.

Keywords : sepiolite, cordierite, sintering, catalytic converter

1. GİRİŞ

1.1 İleri Seramik Malzemeler

Günümüzde geniş endüstriyel kullanım alanına sahip ileri seramik malzemelerin geleneksel seramiklerden ayrılarak yeni bir endüstri yaratmasının tarihi 1940 yılına kadar uzanmaktadır. Yirminci yüzyılın ikinci yarısından itibaren, geleneksel seramiklerin üretimi için doğal kaynaklar kullanılırken ileri seramikler için sentetik hammaddeler kullanılmaya başlanmıştır. İleri seramikler, geleneksel seramiklere göre daha yoğun, daha ince tanelere sahip, mukavemetleri, ısıl ve aşınma dirençleri daha yüksek malzemelerdir.

İleri seramik malzemelerin üretimi de geleneksel seramiklere göre daha gelişmiş bir teknoloji ve ekipman gerektirir. Geleneksel seramikler için kil, doğadaki haliyle alınıp kullanılırken ileri seramikler için sentetik hammaddelerin üretimi gereklidir. Şekillendirme, sinterleme, karakterizasyon adımlarında da ileri seramikler için daha hassas bir çalışma söz konusudur. Endüstriyel malzeme sınıflandırmasında ileri seramikler, inorganik malzemelerin içinde yer almaktadır.

İleri seramik malzemeler kendi aralarında da üç ana sınıfa ayrılırlar.

1. Oksit seramikler
2. Oksit olmayan seramikler
3. Kompozitler

İleri seramik malzemelerde hammadde sentezi için kullanılan yöntemler de özellikle 1970'li yıllardan sonra yenilenmiştir. Her bir hammaddenin üretimi, detaylı mühendislik bilgisi istemektedir. Hammadde sentezi katı, sıvı ve buhar hali olmak üzere üç farklı konumda gerçekleştirilebilir.

İleri seramikler, mekanik, elektrik, optik, kimyasal, nükleer özelliklerinden dolayı gitgide genişleyen bir kullanım alanına sahiptir. İleri seramik malzemelerin, mikroelektronik için altlık, katalitik konverter, ısı değiştirici, kesici uçlar, gaz türbinleri, yalıtkanlar, piezoelektrikler, sensörler, implant malzemeler, fiber optik ve absorbanlar gibi bir çok alanda endüstriyel uygulaması mevcuttur.

Dünya literatürü incelendiğinde son 20 yıl içinde, ileri seramik malzemeler konusunda yapılan çalışmaların gitgide genişleyen bir alanı kapsadığı görülür. Amerika Birleşik Devletleri'nde üniversite ve özel laboratuvarlarda yapılan çalışmaları, Avrupa ve Uzak Doğu ülkelerinde yapılan araştırma-geliştirme faaliyetleri izlemektedir. Ülkemizde, ileri seramik malzemeler konusunda yapılan çalışmalar, bahsedilen ülkelerdeki kadar hızla ilerleyememektedir. Ülkemiz, geleneksel seramik üretiminde Avrupa'da üçüncü, dünyada beşinci sırada yer almasına rağmen ileri seramikler konusunda dünyadaki önemli çalışmalar arasında ülkemizin adı geçmemektedir.

Ülkemizde sadece birkaç üniversite laboratuvarında ileri seramik ile ilgili çalışmalara başlanmıştır. Endüstriyel ölçekte kullanımına henüz geçilmemiş olsa da laboratuvar ölçekte devam eden araştırma-geliştirme çalışmaları yenidir. Kordiyerit Sentezi ve Katalitik Konverter Altlık Şekillendirme isimli bu çalışmanın hedefi de, ülkemizde üretimi bulunmayan, tamamen yurt dışından ithal edilen katalitik konverter ileri seramik altlık malzemenin hammadde tozunun yurt içi mineral kaynakları kullanılarak sentezlenmesi ve ekstrüzyon teknolojisi ile bal peteği formunda seramik altlığın şekillendirilmesidir.

1.2 Katalitik Konverter

1.2.1 Tanım

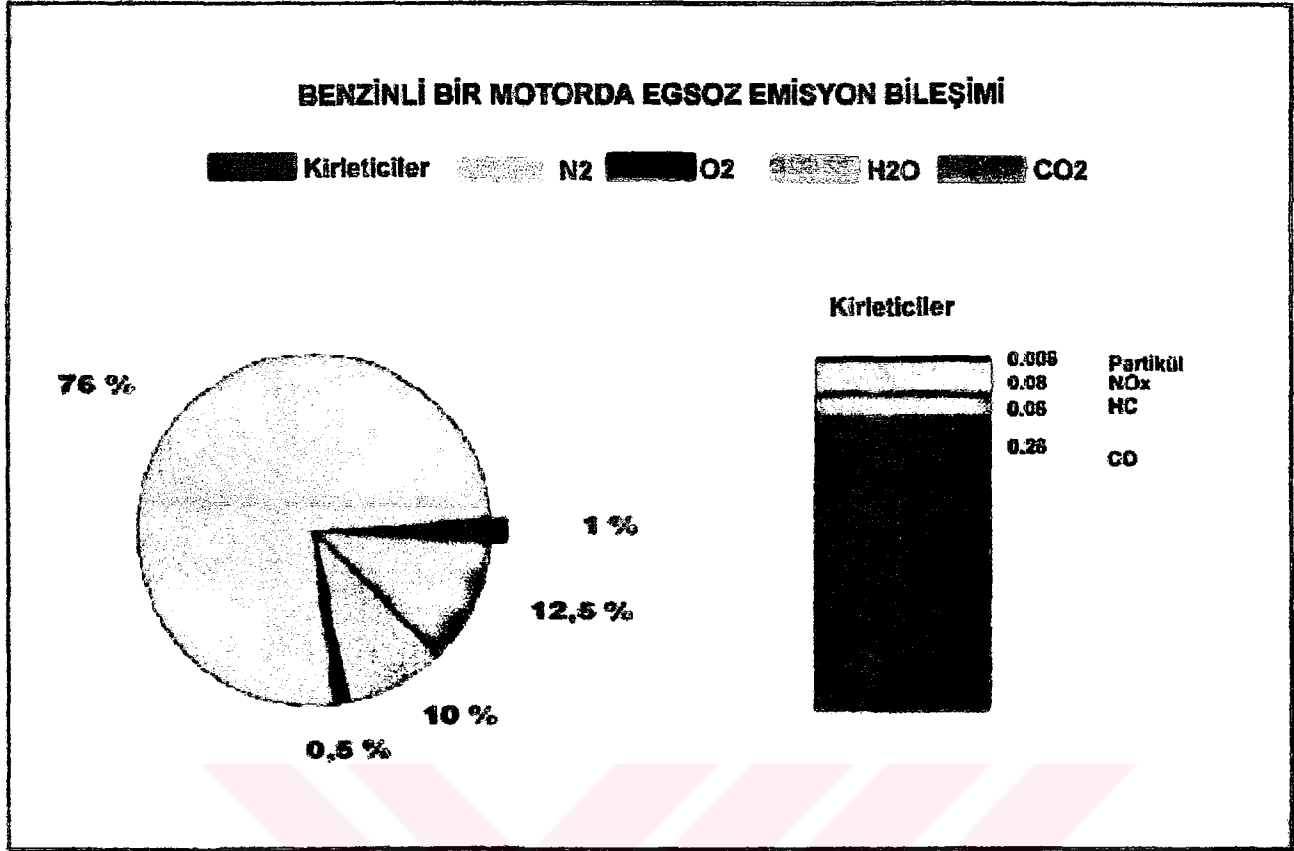
Benzin, mazot gibi hidrokarbon (HC) içeren yakıtların yanması sonucunda oluşan gaz atıklar karbonmonoksit (CO), hidrokarbonlar ve azot oksitler (NO_x) halinde atmosferi kirleterek ciddi bir sağlık problemi oluşturmaktadır. Diğer karbon (C) içerikli yakıtlar ile çalışan motorlar, endüstriyel motorlar ve evsel kazanlardan çıkan atık gazların da hava kirliliğini yaratmada bir payı var ise de motorlu araçlardan çıkan egzost gazı, hava kirliliğini oluşturmada en büyük paya sahiptir. Son yıllarda, otomobil sayısının devamlı artmasıyla hava kirliliği sorunu özellikle büyük yerleşim merkezlerinde kendini göstermiş ve kontrolü büyük önem kazanmıştır.

İçten yanmalı motorlarda, yakıtın yanması sırasında, yakıtı meydana getiren hidrokarbonlar, havadaki oksijen ile bileşikler oluşturur. Bir benzin motorunda egzost ile dışarı atılan bu bileşikler yaklaşık % 86,5 su, azot ve oksijen gibi zararsız gazlar, %12,5 CO_2 gazı içerir. Çevre ve insan sağlığına zararlı bileşikler egzost gazlarının %1 kısmını oluşturur. %1'lik bu gazlar, % 0,85 karbonmonoksit (CO), % 0,05 hidrokarbon (HC), % 0,08 azotoksit (NO_x) ve % 0,005 dumandan oluşur.(Şekil 1.1)

Karbonmonoksit, yakıtın tam yanmaması sonucu oluşan renksiz ve kokusuz bir gazdır. Havada %0,03 ve üzerinde bulunduğu takdirde öldürücüdür. Benzinli araçların özellikle rölantide çalışması sırasında yüksek miktarda oluşur.

Azot oksit de kokusuz ve tatsız bir gazdır. Motor içindeki yüksek sıcaklık nedeni ile oluşur. NO_x havanın oksijeni ile birleşip iki değerlikli azot oksit (NO_2) oluşturur. Bu gaz akciğer dokusunda hasara ve felce neden olur.

Hidrokarbonlar, yakıtın eksik yanması ve benzinin depodan buharlaşması ile ortaya çıkar. Bahsedilen hidrokarbonlar etilen, propilen, toluen, izobütilen, 1-3 bütadien, ksilen ve benzen içerirler. Nefes alma yollarında tahrişe yol açar, kanserojendir. Hidrokarbonlar, azot oksit ve güneş ışığı ile birleştiğinde ozon (O_3) meydana getirir. Zeminde film tabakası biçiminde biriken ozon gazı keskin kokuya sahip bir gazdır. Teneffüs edildiğinde mukozalarda tahrişe yol açar. Bu nedenle katalitik reaksiyon ile oksijene çevrilmesi gerekir.



Şekil 1.1 Benzinli bir motorda egzost emisyon bileşimi

Benzinli motorlarda yanma sonucu ortaya çıkan bu gazların, çevreye ve insan sağlığına olan zararları 1966 yılı öncesine kadar bilinmemekte ve kontrol edilmemekteydi. İlk olarak 1966 yılında Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'de Kaliforniya eyaleti ve 1968 yılında ABD Federal Hükümeti motor modifikasyonları ile sağlanabilen hidrokarbon ve karbonmonoksit kontrolünü öngördü. ABD Federal Hükümeti tarafından yenilenen emisyon yönergeleri ile 1970 yılında karbonmonoksit, hidrokarbon ve azot oksit emisyonlarında 10 kat bir azaltmaya gitme zorunluluğu getirildi.

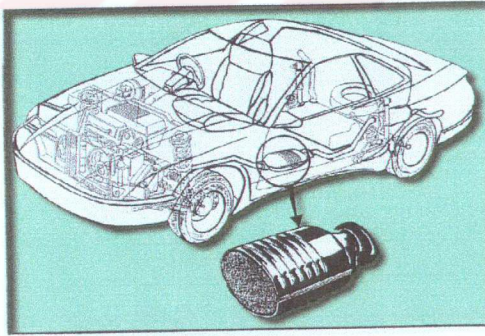
Karbonmonoksit, hidrokarbon ve azot oksit içeren kirli gazların zararsız gazlara çevrilmesi için günümüze kadar uygulanan çeşitli yöntemler arasında içten yanmalı motorun egzost hattına yerleştirilen katalitik konverter, ABD ve Japonya gibi gelişmiş ülkelerin hükümetlerince motorlu taşıt araçları için konulan ve gittikçe sıkılaştırılan emisyon standartlarını karşılayabilen en başarılı yöntem olmuştur.

Katalitik konverter hidrokarbon, karbonmonoksit ve azot oksitlerin (NO_x) aynı anda egzost gazından giderilmesini sağlar. Üç değişik komponentin birden dönüşümüne imkan verdiği için üç-yollu katalizör (three way catalyst) olarak isimlendirilir. Üç yollu bu katalizörlerle ABD'de 1980'den itibaren ve Japonya'da NO_x kirlenmesini kontrol etmek için kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonraki yıllarda yapılan değişiklikler ile otomotiv emisyon standart değerleri azaltılmış, 2000 yılından itibaren birçok ülkenin katalitik konverter kullanımına geçmesi zorunlu hale gelmiştir. 2000 yılından itibaren katalitik konverter kullanımı zorunlu olan ülkeler arasında Türkiye de bulunmaktadır.

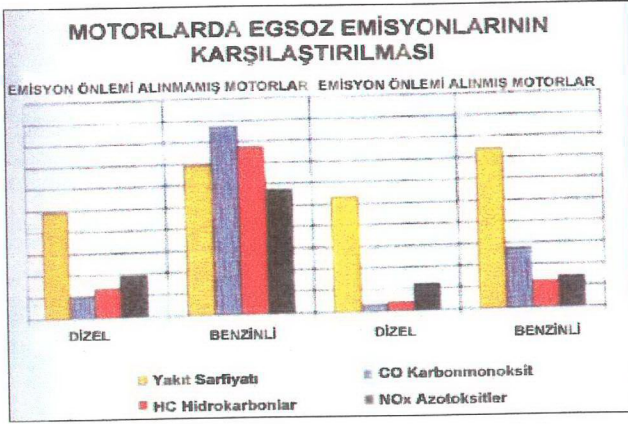
Otomobilde katalitik konverter yerleşimine ilişkin çizim Şekil 1.2'deki gibidir.

Günümüzde katalitik konverter sistemi hem benzin hem de dizel yakıt ile çalışan motorlarda kullanılmaktadır. Bu kullanım otomobil, kamyon, otobüs, hafif ticari araç, çekici, forklift, motosiklet motorlarını kapsar. İlk olarak benzinli taşıtlarda kullanılmaya başlanan katalitik konverter daha sonra dizel ile çalışan taşıtlarda da kullanılmaya başlanmıştır.

250°C - 750°C arasında katalitik yanma görevini tam olarak yerine getiren konverter için Şekil 1.3'de görüldüğü gibi bir emisyon karşılaştırması verilmiştir. Grafik incelendiğinde, emisyon önemi alınmamış motorda karbonmonoksit, hidrokarbon ve azot oksit emisyonu, çevre sağlığı açısından tehdit edici miktardadır. Katalitik konverter kullanıldığında ise yakıt sarfiyatı aynı miktarda olmasına rağmen zararlı gaz emisyonunda önemli düşüşler olmaktadır.



Şekil 1.2 Otomobilde katalitik konverter yerleşimi

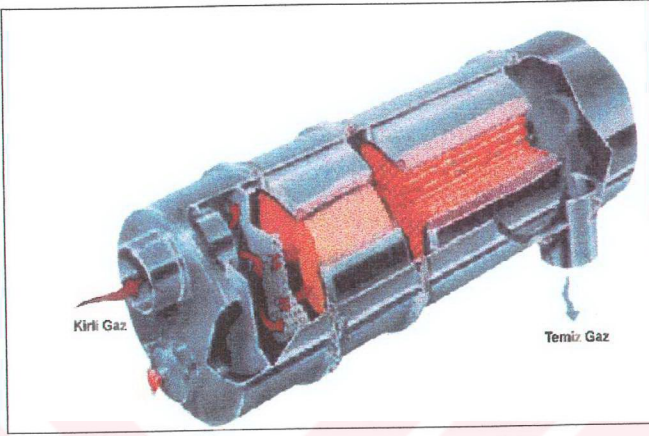


Şekil 1.3 Motorlarda egzost emisyonlarının karşılaştırılması

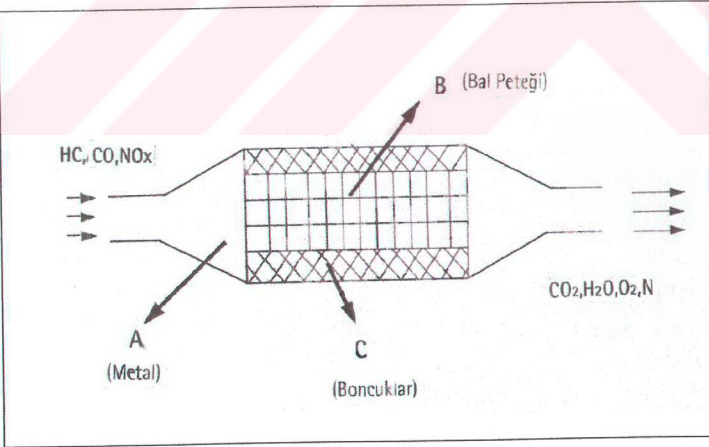
“Katalitik konverter” ismi ile bilinen ve zararlı yakıt gazlarını çevreye zararsız bileşimlere çeviren filtreler 3 ana bölümden oluşur:

- Seramik altlık
- Yüksek yüzey alanlı taşıyıcı
- Katalist

Katalitik konverterde katalistin yerleştirileceği altlık ısıya dayanıklı, gözenekli ve inert bir malzeme olmalıdır. Yüzey alanı arttırmak için altlık üzerine katalist, presipitasyon veya impregnasyon yöntemi ile kaplanır. (Şekil 1.4, 1.4a)



Şekil 1.4 Katalitik konverterin kesit görüntüsü



Şekil 1.4a Katalitik konverterin fonksiyonu

Katalitik konverter altlık üzerine kaplanan ve gazın yanması için gerekli katalitik reaksiyonu yapan katalist veya katalizör, oksidasyon, redüksiyon, hidrojenasyon, hidroliz, polimerizasyon reaksiyonlarında hızı arttırmak veya azaltmak için kullanılan reaksiyon yardımcılarıdır. Bugün 1000'e yakın organik veya inorganik katalist çeşidi bilinmekte ve endüstrinin çeşitli dallarında kullanılmaktadır. Literatürde verilen bilgiye göre ilk katalistler, alkolden etil-eter eldesi için 8. yüzyılda kullanılmıştır. Fakat katalist kelimesi ilk 1835 yılında J. Berzelius tarafından ortaya atılmıştır. Karbonmonoksit ve hidrokarbonların oksidasyonunda bilinen en etkili metal katalist, platindir. İnorganik katalist grubunda en çok kullanılan katalistler ise alümino - silikatlardır. Bunların içinde en bilineni zeolitlerdir. Zeolitler hem katalist hem katalist taşıyıcı olarak kullanılır.

Endüstride kullanılan diğer katalistler Fe, Ni, Rh, Pd, CuO, PdO ve CaO olarak sıralanabilir. Katalitik işlemlerde katalist kadar taşıyıcı da büyük öneme sahiptir. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $Al_2O_3-SiO_2$ ağırlıklı olarak kullanılan taşıyıcılardır. Yüksek yüzey alanlı malzemelerdir.

Katalitik konverter üretiminde en çok kullanılan katalistler platin (Pt), paladyum (Pd) ve rodyum (Rh)'dir. Platin ve paladyum katalistler, kurşun (Pb) ile zehirlenmeye uğrar ve görevini yerine getiremez. Katalitik konverterli otomobillerde kurşunsuz benzin kullanım zorunluluğu bu sebepten kaynaklanmaktadır.

1.2.2 Seramik Altlık

Monolit seramik altlık alanında son yıllarda önemli çalışmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir. Çalışmalarda kullanılan formlar daha çok köpük (foam structure) ve bal peteği (honeycomb structure) formudur. Bal peteği formunda altıgen bal peteği gözenek şeklinden farklı olarak ve emisyon miktarının gerektirdiği biçimde üretilmekte olan dörtgen, üçgen gözenek biçimli altlıklar da endüstride bu isim ile anılmaktadır. Katalitik konverter kullanımında, termal şok dayanımı nedeniyle kordiyerit malzeme tercih edilmektedir. Diğer bir alternatif malzeme ise silisyum karbürdür.(SiC)Katalitik konverter seramik altlık ürünün 3 değişik alanda geniş kullanımı mevcuttur. Bu alanlar,

- 1) Otomotiv egzost katalist altlığı
- 2) Dizel egzost filtreleri
- 3) Enerji santrallerinde azot oksit giderme filtreleridir.

Her 3 alanda da altlık malzeme yüksek sıcaklık, mekanik ve kimyasal yıpranma ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle altlık malzemesinin sıcaklık, mekanik ve kimyasal dayanımı yüksek olmalı ve bu mukavemeti uzun süre koruyabilmelidir. *

Özellikle bal peteği seramik altlıklar geleneksel pelet altlıklara göre konversiyonu daha kolay sağlamaktadır. İçerdiği gözenekler kare, sinuzoidal, üçgen, hegzagonal formunda olabilir. Tüm gözenek şekilleri literatürde genel olarak bal peteği olarak isimlendirilmiştir. Endüstriyel kullanımda seramik altlık için tercih edilen malzeme **kordiyerittir**. Zirkonyamüllit, müllit, alümina da yüksek ergime sıcaklıklarından dolayı bu amaç için denenmiştir. Fakat termal genleşme katsayıları kordiyerite göre 5-10 kat daha fazladır.

Kullanımda dikkat edilecek diğer bir nokta da, seramik altlık ile üzerindeki kaplamanın termal genleşme uyumudur. Kaplama malzemesinin genleşmesi altlık malzemeye göre daha yüksektir. Bu fark taşıyıcının tane boyutu, kaplama kalınlığı ve iyi tutma özelliğine sahip yapıştırıcı kullanımı ile dengelenebilir.

Katalitik konverter altlık malzeme olarak metal kullanımı da dünyadaki çeşitli uygulamalarda mevcuttur. Fakat metal malzemede korozyon dayanımı seramik kadar yüksek değildir. Yüzey iyileştirme işlemleri ile korozyon dayanımlı yeni çelik malzemeler otomobil pazarına girmeye çalışmaktadır. Maliyeti seramik monolite göre 2 kat daha yüksek olduğu için kullanım alanları enerji santrallerinde NO_x giderme, uçaklarda ozon(O₃) azaltma ve doğal gaz yakıtı ile çalışan otomobillerde katalitik konverter olarak sınırlanmaktadır.

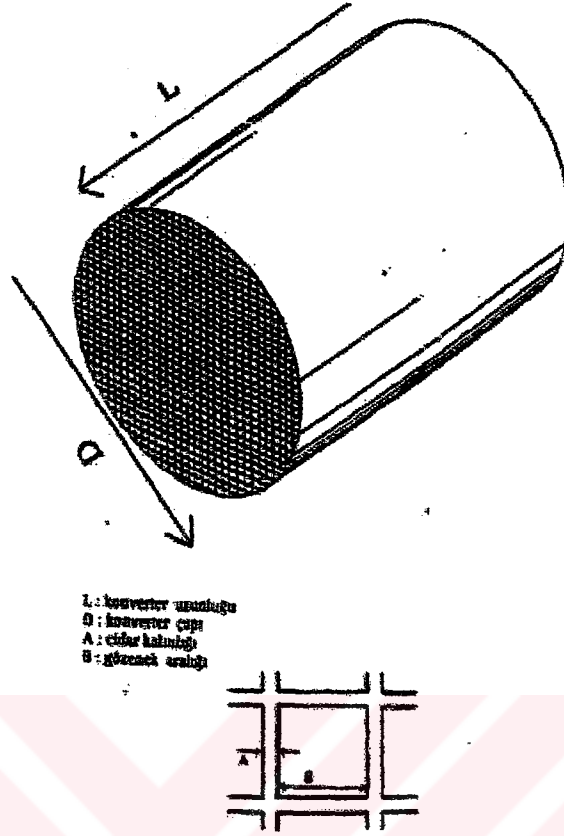
Günümüzde kullanılan katalitik konverter gözenek duvar kalınlığı 0,170 mm, gözenek yoğunluğu ise 60 adet/cm²'dir.(Çizelge 1.1)

* Enerji santrallerinde filtre kullanım ömrü en az 10.000 saat olmalıdır.

Çizelge 1.1 Seramik monolitin fiziksel özellikleri

Gözenek Yoğunluğu (Adet)	Kanal Çapı (İnç)	Gözenek Duvar Kalınlığı (İnç)
64	0,099	0,019
100	0,083	0,017
200	0,059	0,012
300	0,046	0,012
400	0,044	0,006

Katalitik konverter kullanımında karşılaşılan en önemli sorun ise motor çalıştıktan sonraki ilk birkaç saniye içinde (cold start state) katalistin aktive olmaması, bunun için belli bir sürenin geçmesi gerekliliğidir. Bu sorunun giderilmesi için yapılan çalışmalarda gözenek duvar kalınlığının azaltılarak aynı çaptaki alana daha fazla gözenek sığdırmak, böylece basınç kayıplarının düşürülmesi prensibi üzerinde yoğunlaşma olmuştur. Gözenek duvar kalınlığı 0,170 mm'den 0,05 mm'ye kadar indirilmiştir. Bu bilgiler patentlenmiştir.

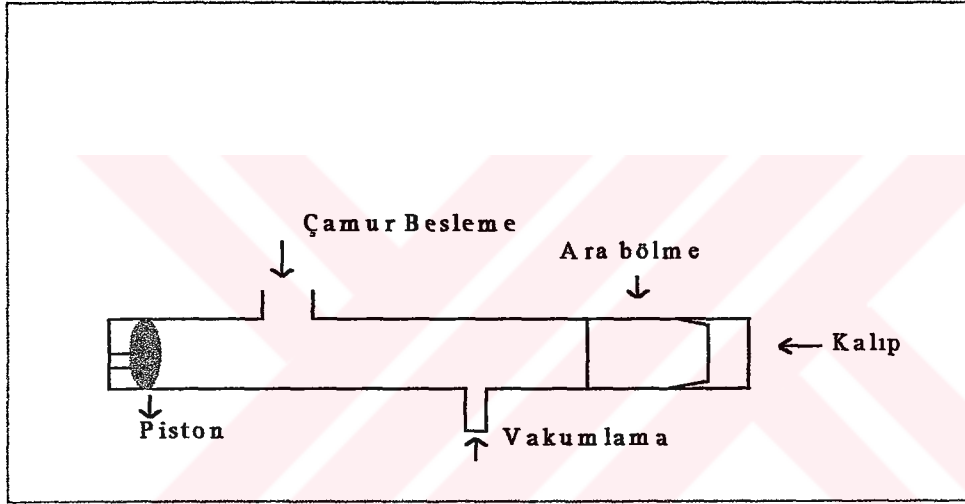


Şekil 1.5 Katalitik konverter altlık çizim

Katalitik konverterin verimli olarak çalışması için en önemli parametrelerden biri de hava-yakıt oranıdır. 14.7/1 (14.7 kg hava/1 kg yakıt) hava-yakıt karışımı katalitik konverterin görevini yerine getirmesi için optimum değerdir. Bu oranda Hava Fazlalık Katsayısı $\lambda=1$ değerindedir. Bu değerde katalitik konverter, zararlı gazların %90 oranında zararsız gazlara dönüşümünü gerçekleştirir. Bu değeri sağlamak için egzost gazındaki oksijen (O_2) miktarı bir sensör ile kontrol edilir. Hava-yakıt oranı istenen stokiometrik değerde ise $\lambda=1$ 'dir. Bu nedenle oksijen sensörü, λ sensörü olarak da isimlendirilir. Sensör, katalitik konverter girişine yerleştirilir. Hava-yakıt oranı optimum değer üzerinde olduğunda $\lambda=1$ 'den düşük olur. Bu durumda katalitik konverterin dönüştürme etkinliği azalır.

Kordiyerit Sentezi ve Katalitik Konverter Altlık şekillendirme başlıklı bu araştırmada kordiyerit sentezinin ardından elde edilen kordiyerit tozu ile altlık şekillendirme çalışması da yapılmıştır. Bu işlem için ekstrüzyon tekniği kullanılmıştır. Ekstrüzyon, plastik özellik

gösteren bir çamurun basınç yardımıyla bir kalıptan geçirilerek bu kalıbın şeklini alması yöntemidir. Seramik malzemeler için kullanılan iki tip ekstrüder vardır. Bunlar piston ve burğu tipi ekstrüderlerdir. Karıştırılmış çamur, ekstrüdere beslenmeden önce çamurun ilerleyeceği yol vakumlanır. Daha sonra çamur cihaza verilir. Piston basıncı yardımıyla ilerleyen çamur ana bölmeden geçerken yoğun bir çamur oluşturur ve kalıba doğru ilerler. Kalıbın şeklini alan çamur ekstrüder ağzından dışarı alınır. Çıkan ürünün akmasını önlemek için çamurun homojen olarak karıştırılması ve katkı miktarının hammadde özelliklerine göre optimum biçimde önceden belirlenmesi gerekir. (Şekil 1.6)



Şekil 1.6 Ekstrüzyon şekillendirme basit gösterimi

1.3 Kordiyerit

Egzost emisyonunu sağlayan katalitik konverter eldesi için kullanılacak hammaddenin düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek refrakterlik özelliği bulunmalıdır. Çünkü otomobil motoru harekete geçtikten sonra birkaç saniye gibi kısa bir sürede sıcaklık 800°C ve üzerine çıkmaktadır. Motor düzeneğinde monifold çıkışına yerleştirilen katalitik konverter malzemenin bu ani ısı artışını karşılayacak, kırılmayacak hatta genleşmesi sınır değerlere dahi ulaşmayacak özellikte olması gerekir. Bu zorunlu gereksinimi karşılayabilecek en iyi seramik hammaddesi **kordiyerittir**. Kordiyeritin yukarıda belirtilen özelliklerinin yanısıra oksit kaplama ve katalistlere inert olması, açık gözeneklilik ve yüksek mekanik dayanımına da sahip olması gereklidir. Kordiyerit, düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek termal şok dayanımı nedeniyle teknik olarak geniş öneme sahip bir seramik hammaddesidir. Ateşleme sistemlerinde izolatör olarak, içten yanmalı motorlarda metal kaplama malzemesi olarak, rekrakter üretiminde ana malzeme olarak, yüksek sıcaklık seramik fırınlarında ürün kaseti olarak, elektrik kazan yalıtkanı olarak, otomobil katalitik konverteri altlık malzemesi olarak, elektronik uygulamalarda ısı direnci olarak geniş kullanımı mevcuttur. Elektronik sanayindeki hızlı gelişmeye paralel olarak, kordiyeritin elektronik devre altlığı eldesinde kullanımı da gitgide genişleyen yeni bir tüketim alanıdır.

Kordiyerit, diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında sahip olduğu düşük termal genleşme katsayısından dolayı ısı değişiminin bulunduğu dallarda geniş uygulama alanı bulmuştur. (izelge 1.2) Kordiyerit bileşimi $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ formülündedir. İlk olarak Rankin ve Merwin kordiyerit bileşiminin bir kısmının 1460 °C'de müllite dönuştüğünü, bir kısmının da eridiğini gözlemiştir.

Çizelge 1.2 Düşük termal genleşme seramikleri

Formül	Kristal Yapı	Termal Genleşme Katsayısı ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	Kullanım Alanı
$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (Kordiyerit)	Ortorombik	12	Katalitik konverter altlığı
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Tetragonal	20	Isı değiştirici
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	Ortorombik	15	Isı değiştirici
Si_3N_4	Hegzagonal	33	Yüksek sıcaklık yapı malzemesi
SiC	Hegzagonal	43	Yüksek sıcaklık yapı malzemesi

Kordiyerit Sentezi ve Katalitik Konverter Altlık Şekillendirme başlıklı bu çalışmada kordiyerit toz sentezi ve karakterizasyonu çalışmanın önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Kordiyerit ile ilgili olarak yapılan literatür taramasında bu kil mineralinin geniş bir endüstriyel kullanıma sahip olduğu görülmüştür. İnternet www.mineral.galleries.com adresinden yapılan taramada, endüstride kullanılan kordiyerit mineralinin teknik özellikleri ile ilgili bilgi derlenmiştir. (Çizelge 1.3)

Doğal kordiyerit minerali doğada az bulunur. İlk defa Cordière isimli Fransız bilim adamı tarafından 19. yüzyılın başlarında bulunan bu minerale kordiyerit ismi verilmiştir. Dünyadaki kordiyerit rezervleri Brezilya, Hindistan, Sri Lanka, Madagaskar ve Kanada'da bulunmaktadır. Bu rezervler endüstriyel ölçekte ihtiyacı karşılayacak miktarda olmadığı için daha çok sentezleme ile elde edilen kordiyerit yoğun olarak tüm dünyada tüketilmektedir. Sentetik üretimde değişik hammaddeler ve farklı kompozisyonlar ile çalışmak mümkündür. Birçok bilim adamı kordiyerit sentezi ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Literatürde, kordiyerit sentezi için en çok kullanılan malzemeler kil, talk, alumina, magnezit olarak verilmektedir. Ayrıca kaolen, karışıma plastik davranış vererek şekillendirmeyi kolaylaştırmak amacıyla kullanılmaktadır.

Kordiyerit sentezi konusunda geniş çalışmalar yapan Singer, hammadde karışımı olarak % 43 talk, % 35 kaolen ve % 22 Al_2O_3 kullanmıştır. Bu kompozisyonun termal genişmesini $0,53.10^{-6}$ cm / °C (0-200 °C) olarak belirlemiştir. Lamar da kordiyerit sentezinde kaolen kullanmıştır. Sentezlediği kordiyerit ürünün termal genişmesi katsayısını $0,23.10^{-6}$ cm/°C (0-200 °C) olarak belirlemiştir.

Bilimadamları tarafından yapılan kordiyerit sentezi çalışmalarında ortak bir kompozisyon vardır. Bu kompozisyon % 14 MgO, % 35 Al_2O_3 ve % 51 SiO_2 içerir.

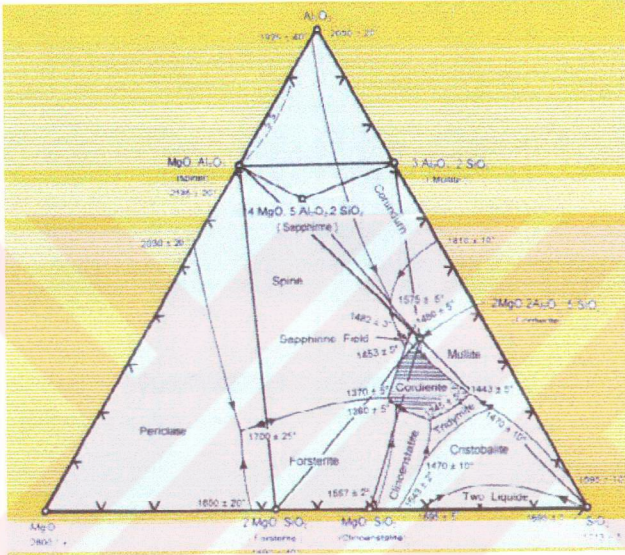
Çizelge 1.3 Kordiyerit minerali teknik özellikleri

Özellikler	Birim	Standart	Değer
Kimyasal formül	---	---	2 MgO. 2 Al ₂ O ₃ . 5 SiO ₂
Yoğunluk	gr/cm ³	ASTM C20	2.60
Renk	---	---	Pleokroik
Kristal yapı	---	---	Ortorombik
Su emme	%	ASTM C373	0.02-3.2
Basma dayanımı	MPa	ASTM C773	350
Çekme dayanımı	MPa	ACMA Test4	25.5
Eğme dayanımı	MPa	ASTM F417	117
Elastisite modülü	GPa	ASTM C848	70
Maksimum dayanma sıcaklığı	°C	---	1371
Termal genleşme katsayısı	Mm/m-°C (25-1000°C)	ASTM C372	1.7

Jackson, 1976 yılı çalışmasında aynı kompozisyonun eldesi için serpentini ve kaolin kullanmıştır. (Jackson F.L., 1976) Karışımın hazırlanmasında önce serpentini 2 saat yaş öğütmüş ve ardından 200 mesh elekten geçirmiştir. Daha sonra kaolin ile karıştırdığı serpentini, 24 saat süre ile yaş olarak öğütmüştür. Karışımı 150 °C'de 48 saat kurutmuştur. % 10 su ilavesi ile nemlendirme yapmış ve 16000 psi'de kuru presleme ile tozu şekillendirmiştir. Örnekleri 1000 °C'ye kadar çeşitli sıcaklıklarda kalsine etmiştir. Kalsine edilen numunelerde, sıcaklığa bağlı olarak kordiyerit dönüşümü arttıkça termal genleşme katsayısının düştüğünü gözlemiştir.



Kordiyerit eldesinde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, kordiyeritin dar pişme aralığına sahip olmasıdır. Bu bağlamda, bu aralığın dışına düşük bir fark ile de çıkmış olsa kordiyerit ile birlikte veya yerine müllit, forsterit ve cam fazı gelişir. (Şekil 1.7)



Şekil 1.7 MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramı

Literatürde % 5-20 zirkon katkısının, kordiyerit pişme aralığında iyileşmeye neden olduğu belirtilmektedir. Basta ve Said, Mısır talkı ve teknik alumina ile yaptıkları kordiyerit sentezinde % 10 Al₂O₃ katkısının pişme aralığını genişletip termal genleşme katsayısını $0,42.10^{-6} / ^\circ \text{C'ye}$ (20 - 400 °C) düşürdüğünü kanıtlamıştır. (Basta ve Said ,1973)

Bugün 3 farklı formda kordiyeritin tanımı bilinmektedir. Bunlar α - kordiyerit, β - kordiyerit ve μ - kordiyerit fazlarıdır. α - kordiyerit yüksek sıcaklıkta elde edilir. Doğal kordiyerittir. β - kordiyerit düşük sıcaklık, μ - kordiyerit yarı kararlı düşük sıcaklık kordiyeritidir. α - kordiyerit saf oksitlerin katı-hal reaksiyonu ile sentezlenebilir.

β - kordiyerit, 830 °C altında camın hidrotermal reaksiyonu ile elde edilir. μ - kordiyerit ise ince cam tozunun 800 °C'de kristalizasyonu sonucu oluşur. Bu 3 kordiyerit formunun refraktif indeks ve termal genleşme katsayıları birbirinden farklıdır.

Kordiyeritin kristal yapısı ortorombiktir. Pişirme sırasında müllit fazı önce oluşur. Kordiyerit arttıkça müllit azalır. Bu sırada hegzagonal kordiyerit gelişir. Yüksek sıcaklıkta uzun süre beklendiğinde ortorombik yapıya dönüşüm olur. 980 °C'de ısıtmada kaolen bir silis matriks içinde ince taneli müllit oluşturarak parçalanır. Kordiyerit sentezinde kaolen miktarı az tutulmalıdır. Çünkü kaolen sinterleme sırasında büzülmei artırır, yoğunluk artışı engeller.

Kordiyerit içine alumina ilavesi karışımın refrakterliğini artırır, fakat normal zaman ve sıcaklıkta yüksek genleşmeli korundum istenmeyen bir ürün olarak kalır. Bu nedenle alumina yerine alüminyum - hidroksit kullanılmalıdır.

Hammadde olarak talk kullanıldığında da dikkatli olmak gerekir. Çünkü talk ısıtıldığında silisi serbest bırakır. Bu da bünyede genleşmenin artmasına neden olur.

Literatürde kordiyerit pişirme aralığını genişletmek için yapılan çalışmalar mevcuttur. Katkı olarak FeO, MgO, CaO, TiO₂, ZnO, Pb₃(OH)₂(CO₃)₂ çalışılmıştır. Fakat katkıların olumlu etkisi gözlenmemiştir. Bazıları oluşan kordiyerit miktarını düşürmüş, bazıları gözenekliliği arttırmıştır.

Vicente, kordiyerit eldesi için Madrid sepiyolitini kullanmıştır. Bu hammaddenin kordiyeritin oluşum sıcaklığını düşürdüğünü göstermiştir. (Garcia-Vicente, 1969)

Kordiyeritin kullanıldığı önemli alanlardan biri de elektronik sanayidir. General Electric Corporate Research and Development'dan James Hodge, elektronik paketleme malzemesi olarak kordiyerit - müllit karışımlarını çalışmıştır.(Hodge, 1989) Müllit oluşumunun kordiyerit yoğunluğunun, maksimum teorik yoğunluğa ulaşmasını engellediğini belirlemiştir. Çünkü 1400 °C üzerinde yapılan bu çalışmada eriyik kordiyerit, müllit tane sınırlarına penetre edememektedir. Bu nedenle kordiyerit çalışmalarında müllit oluşumunun yakından takip edilmesi gerekir. Kordiyerit pişiriminde dikkatle incelenmesi gereken diğer fazlar enstatit ve camı fazlardır. Bu fazlar, termal genleşme katsayısının artmasına, elektrik direncinin düşmesine neden olur.

Kordiyerit eldesi konusunda son 30 yıl içinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, farklı hammaddeler ve katkıları kullanarak değişik çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Lachman, çalışmasında hammadde olarak kaolen, talk ve alumina kullanmıştır. Düşük termal genleşme katsayısı elde etmek için magnezya ve alumina miktarı zenginleştirilmiş kompozisyonun daha olumlu sonuç verdiğini göstermiştir. Ayrıca az miktarda alkali katkısının, pişme hızının, stokiometrik kordiyerit kompozisyonunun ve ekstrüzyon ile şekillendirmenin termal genleşmeyi düşürdüğünü belirtmiştir. Lachman'ın çalışmasına göre kaolen+talk+alumina karışımı 1365 °C üzerinde sıvı oluşturmaktadır. (Lachman, 1981)

Gossner ve Mursnug, $a=17.10\text{\AA}$, $b=9.78\text{\AA}$, $c=9.33\text{\AA}$ olarak kordiyeritin ortorombik latis uzunluklarını belirlemişlerdir. Basta ve Said de 1973 yılında yayınladıkları çalışmalarında kaolen, Mısır talkı ve alumina kullanarak kordiyerit sentezlemiştir. Çalışma sonucunda, kaolenden mullit ve kuvars, talktan enstatit, klinoenstatit ve kuvars geliştiğini bulmuşlardır. Alumina katkısı olmayan örnekler, kordiyeritin dar pişme aralığından dolayı 1410°C'de bozulmuştur. Tüm kompozisyonlarda 1310°C'ye kadar azalarak ilerleyen çekme davranışı gözlenmiştir. 1310 °C'den sonra alumina katkı miktarı azaldıkça çekme artmıştır. 1410 °C'de en yüksek alumina miktarı en düşük çekmeyi vermiştir. Tüm bu sonuçlara göre, alumina miktarı arttıkça gözeneklilik artmıştır. Alumina, kordiyerit pişme aralığını genişletmiştir.

Literatür taramasında kordiyeritin farklı bir kullanımına dair örnekler de görülmüştür. Bunlardan biri de kordiyerit camının kuyumculukta kullanımıdır. Hummel ve Reid de yaptıkları kordiyerit çalışmasında kordiyerit camının kuyumculukta ve porselen sırrı olarak kullanımını incelemişlerdir. (Hummel-Reid, 1952) Rankin ve Merwin'in oluşturduğu, daha sonra da Bowen ve Greig tarafından yeniden düzenlenen $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ üçgen diyagrama göre kordiyerit bölgesi kompozisyonu ile çalışan Hummel ve Reid, MAS(magnezya-alumina-silika) camının termal genleşme katsayısının LAS(lityumoksit-alumina-silika) camına göre daha düşük olduğunu bulmuştur. Yüksek magnezya içeren kordiyerit cam kompozisyonlarının zirkon porselende sır olarak kullanılabilirliğini göstermişlerdir.

Kordiyerit sentezinde dikkat edilmesi gereken nokta, dar pişme aralığından başka indialit ile kordiyerit arasındaki benzer yapıdır. Indialit hegzagonal, kordiyerit ortorombik yapıdadır. Kordiyerit sentezinde önce indialit fazı gelişir. Uzun süre sinterlemede kordiyerit fazına dönüşüm görülür. Indialit fazı, X-ışını incelemelerinde $2\theta=29^\circ$ ve $2\theta=30^\circ$ 'de tek pik verirken kordiyerit bu açıda ikili veya üçlü pik verir. Sinterleme için seçilen sıcaklık ve süre,

camsı fazın oluşumuna izin vermeyecek değerde olmalıdır. Çünkü camsı faz, termal genleşme katsayısını artırır.

Lamar ve Warner'a göre, DTA incelemelerinde 1300°C'de görülen egzotermik pik kordiyerit oluşumunu gösterir. Fakat Sorrel, bu pikin mullit sayesinde oluştuğunu, 1240-1330 °C arasındaki endotermik piklerin kordiyerit olduğunu söyler. Sorrel'e göre kordiyerit oluşumu mullite bağlıdır. Çünkü kristalizasyon hızı mullit oluşumu ile orantılıdır. Yani kordiyerit oluşumunu hızlandırmak için bir miktar mullit katkı olarak kullanılmalıdır. (Sorrell, 1960)

Boskovic ve Gasic'in kordiyerit çalışmasında termogravimetrik incelemeye göre 1300 °C üzerinde deformasyon başlamıştır. 1360 °C'de ergime meydana gelmiştir. Bu nedenle maksimum sıcaklık 1300 °C olarak alınmıştır. Boskovic ve Gasic'in yaptıkları X-ışın incelemesine göre 1100 °C altında kordiyerit gelişmemiştir. 1100 °C'de enstatit, kuvars, kristobalit, mullit görülmüştür. 1100 °C'de uzun süre pişirme ile yeni faz oluşmamıştır. Mevcut fazların kristalinitesi artmıştır. Bu farklılık, intensitedeki artış ve piklerdeki daralmadan gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuç, uzun süreli pişirmenin kordiyerit miktarını arttırmadığı, sadece hegzagonal indialiti ortorombik kordiyerite dönüştürdüğü olmuştur.

Literatür incelemelerinde kordiyerit eldesinde en çok kullanılan hammaddelerin kaolinit, talk, magnezit, pirofilit ve alumina olduğu görülmüştür. Bu hammaddeler ile ilgili yapılan incelemelerin sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : Kompozisyona plastiklik verir. 980 °C'de silika matriks içinde ince taneli mullit oluşturmak üzere dekompoze olur. Daha da ısıtılırsa mullit kristalleri büyür. Silika matriks kristobalite dönüşür. 1595 °C'de ötektik oluşturur. Oluşan mullit, yapıya mukavemet verir.

Talk ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 1000 °C'de dekompoze olur. İnce taneli protoenstatit oluşturur. Ayrıca 1000 °C'de silika matrikste MgSiO_3 verir. Daha da ısıtılırsa enstatit oluşur. 1547 °C'de sıvıya dönüşür.

Magnezit (MgCO_3) : Kordiyeritin pişme aralığını artırır.

Pirofilit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 1000 °C'de serbest silikaya dönüşür. Kordiyerit kompozisyonunda çekmeyi azaltır. Pişme aralığını genişletir. Pişme mukavemetini artırır.

Alumina (Al_2O_3) : Yüksek sıcaklık ve uzun süre kullanıldığında kompozisyonu olumlu etkiler. Refrakterliği artırır. Eğer düşük sıcaklık uygulanırsa korundum oluşur. Bu faz, pişme aralığını, termal genleşmeyi, camsı faz miktarını olumsuz etkiler. Genleşme artar. Kırılgan bir faz oluşur.

Literatürde görülen diğer ilgi çekici çalışmalar da Einarsrud ve Pedersen'in ortak yaptığı çalışmadır. Sol-jel yöntemi ile kordiyerit aerogel ve xerojel elde etmişlerdir. Çalışmada maksimum yoğunluk 2.5 g/cm^3 olarak bulunmuştur. Densifikasyonun $800-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de başladığı belirtilmiştir. Bir diğer çalışmada da liç ederek kordiyeritin termal genleşmesi düşürülmüştür. (Einarsrud - Pedersen, 1999)

Tüm malzemelerin hacmi, artan sıcaklık ile birlikte artış gösterir. Sebebi, malzemeyi oluşturan atomların artan sıcaklığa paralel olarak hızlanan hareketidir. Artan sıcaklık ile atom titreşim ivmeleri ve atomlararası mesafe meydana gelen titreşimden dolayı genleşir. Bu da malzemedeki termal genleşmeye neden olur. Malzemenin termal dayanımını belirleyen faktör termal genleşme katsayısıdır. Bu değer ne kadar düşük olursa malzemenin termal dayanımı o kadar yüksek olacaktır.

Daha önce de belirtildiği gibi kordiyerit malzemeye, seramikler alanında geniş kullanım imkanı sağlayan özelliği termal genleşme katsayısının düşük olmasıdır. Artan sıcaklık ile birlikte atom yapısında yüksek seviyede bir hareketlenme meydana gelmediği için kordiyeritin termal genleşmesi düşüktür. Bu da izolatör, refrakter, ani sıcaklık artışının meydana geldiği otomobil motorları ve elektronik altlık eldesinde kordiyeriti üstün kılan bir özelliktir. Literatürde verilen dilatometrik genleşme ölçümlerine göre kordiyeritin termal genleşme katsayısı sıfıra yakın değerlerdedir. (Şekil 1.8)

Malzemelerin termal şok dayanımını belirleyen termal genleşme katsayısı α ile ifade edilmektedir.

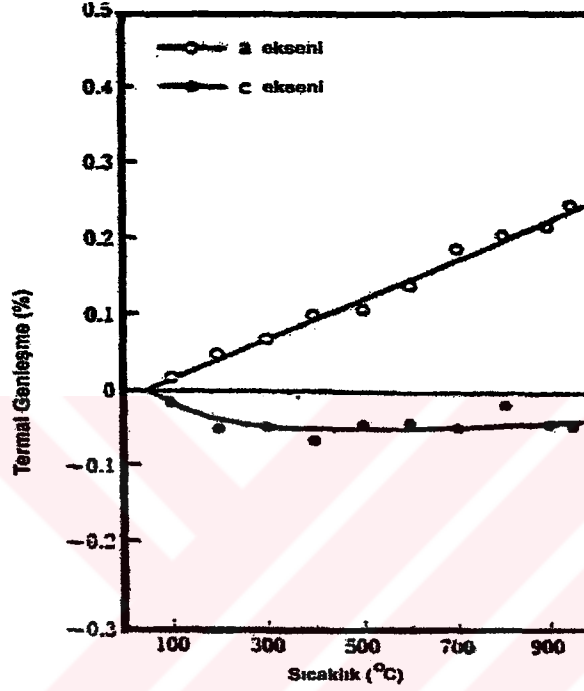
$$\alpha = \Delta l / (l_0 \cdot \Delta T) \quad (1.1)$$

Δl = uzunluk değişimi

l_0 = oda sıcaklığında numune uzunluğu

ΔT = sıcaklık artışı

α için in/ in $^{\circ}$ C veya cm/cm $^{\circ}$ C birimleri kullanılmaktadır. Termal genleşme dayanımı yüksek olan malzemelerde Δl değerinin düşük olması gerekir. Termal genleşme dilatometrik ölçümler ile belirlenebilir. Sıcaklığa bağlı olarak numunede meydana gelen genleşme, ürünün termal dayanımını ve ani sıcaklık değişimlerine gösterdiği mukavemetini belirler.



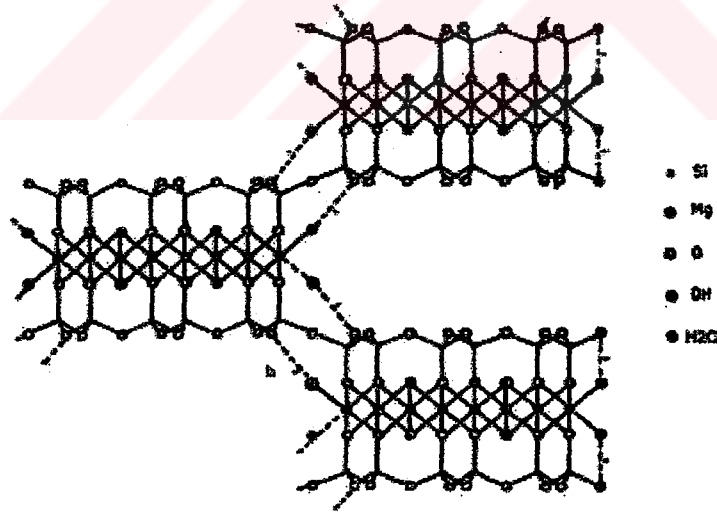
Şekil 1.8 Kordiyerit seramiğinde termal genleşme dayanımı

Kordiyerit, seramik hammaddeleri arasında en düşük termal genleşme katsayısına sahip malzeme olarak kabul edilmektedir. Literatüre göre kordiyeritin bu özelliğinin, içerdiği alüminyum ve silis atomlarının dizilişine bağlı olduğu kabul edilmektedir. Fakat bu özelliği ile ilgili olarak dünyada yapılan çalışmalar da halen devam etmektedir. Farklı katkıları kullanarak kordiyeritin termal genleşmesinde meydana gelen olumlu veya olumsuz değişiklikler ile ilgili bilgiler mevcuttur. Tüm bu detaylı çalışmalara rağmen kordiyeritin termal genleşme özelliği tam olarak açıklığa kavuşmamıştır.

1.4 Sepiyolit

Bu araştırmada, referans kordiyerit ve talktan elde edilen kordiyerit ile sepiyolit mineralinden elde edilen kordiyerit karşılaştırılmıştır. Çalışmanın amacı, ülkemizde zengin yatakları bulunan sepiyolit mineralinin kordiyerit eldesinde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Sepiyolit minerali katalitik, reolojik ve absorbtif özelliklerinden dolayı dünyada geniş bir kullanıma sahiptir. Ülkemizde bulunan sepiyolit rezervlerinin büyük bir bölümü bu ihtiyacı karşılamak için ihraç edilmektedir. Fakat düşük bedeller ile ihraç edilen bu mineralin yurt içinde değerlendirilmesi ve şekillendirilmiş ürün olarak yurt dışına gönderilmesi ülkemiz için önemli bir kazanç kaynağı olacaktır.

Sepiyolit, ilk olarak 1847 yılında tanınmıştır. Halk dilinde deniz köpüğü, dağ kadifesi isimleri ile tanınır. Sepiyolit, Yunanca *sepia* kelimesinden türemiştir. Mürekkep balığı anlamını taşır. Sepiyolit, mürekkep balığının gözenekli yapısına benzer özelliklere sahip olmasından dolayı böyle adlandırıldığı sanılmaktadır. Hafif, gözenekli, fiberimsi bir yapısı vardır. Magnezyum silikat esaslı bir kil mineralidir. Açık formülü $\text{Si}_{12}\text{Mg}_3\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4,8\text{H}_2\text{O}$ 'dır. (Şekil 1.9)



Şekil 1.9 Sepiyolit molekül dağılımı (Purdue University, 1975)

Sepiyolit taneleri küresel veya fiber şeklindedir. Küresel şekilli tanelere sahip olan sepiyolit β -sepiyolittir. Fiber şekilli tanelere sahip olan sepiyolit α -sepiyolittir. Fiberlerin uzunluğu 0.2-2 mikron, çapı 100 Å'dır. α -sepiyolit'in yoğunluğu 2.3 g/cm^3 , spesifik yüzey alanı 800-900 m^2/gr 'dir. Sepiyolit, ortorombik kristal yapıya sahiptir. $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 'dir.

Sepiyolit'in kristal yapısında $a=13.4 \text{ Å}$, $b=26.8 \text{ Å}$, $c=5.28 \text{ Å}$ değerdedir. Sepiyolit için 1955 yılında Nagy ve Bradley, 1956 yılında Brauner ve Preisinger tarafından iki yapısal model tarif edilmiştir. Her iki modelde de su molekülleri 3 grupta toplanmaktadır.

1. zeolitik su

1. molekül suyu

2. hidroksil suyu

Sepiyolit, 16 adet zeolitik su molekülü içerir. Molekül suyunun uzaklaştırılması sırasında sepiyolit, dehidrate olur. Bu aşamadaki sepiyolite, sepiyolit anhidrit denilmektedir.

Diğer taraftan, Martin ve Vivaldi 1959 ve 1966 yıllarında molekül suyunun sıcaklık artışına paralel olarak iki adımda uzaklaştırıldığını rapor etmiştir. 250°C ve 650°C 'de suyun $\frac{1}{2}$ miktarı verilmektedir. X-ışın incelemelerine göre d ve I değerlerinde sıcaklığa bağlı değişimler meydana gelir. Kristal latisin a ve b değerlerinde, ısınmaya bağlı olarak azalma yani kristal yapıda küçülme olur. $a=10.9 \text{ Å}$, $b=23.3 \text{ Å}$ değerine düşer.

Sepiyolit tanelerinin yüzey özellikleri bu mineralin reolojik özelliklerini etkiler. Sayısız miktarda küçük fiberin bir araya gelmesinden oluşan sepiyolit, düşük katyon değiştirme özelliğinden ve zincir yapısından dolayı su ile şişmez. Ancak demetler, mekanik karıştırma gördüğünde ve bu karıştırma ortalama bir kesme kuvvetine sahipse tek taneler ayrılarak düzensiz bir şekilde üst üste gelirler. Kapalı bir yapı oluşturarak sıvıyı içeride tutarlar. Böylece viskozite artar. Eğer mekanik karıştırma yoğun bir şekilde devam ederse taneler demetten ayrılır. Viskozite daha da artar. Bu durumda, suyun büyük bir bölümü taneler arasında tutulur. $\text{pH} \geq 10$ olan bazik ortamlarda ve sisteme başka bir dispersan katıldığında mikrofiber görünümlü taneler akış yönünde sıralanır. Bu şekilde taneler birbiri üzerinde kayarak viskozitenin azalmasına neden olur. Ancak sisteme elektrolit katılıp yüksek karıştırma hızı uygulandığında tanelerin rastgele birbirine kenetlenerek sağlam bir yapı oluşturmasıyla artan viskozite karıştırma hızının azalmasıyla azalabilir. Artmasıyla yine artabilir.

1.4.1 Sepiyolitın Kullanım Alanları

Rezerv bakımından dünyadaki en büyük iki sepiyolit yatağı Türkiye ve İspanya'da bulunmaktadır. İspanya sepiyolitın endüstriyel kullanımına uzun yıllar önce başlamış olmasına karşın Türkiye'de bu mineral kapsamlı olarak yeni tanınmaktadır. Özelliklerine bağlı olarak işlendiği takdirde bu mineralin çok geniş kullanım alanı mevcuttur. Japonya başta olmak üzere teknolojileri gelişmiş ülkeler bunun bilincindedir. Sepiyolit kullanımında Japonya ilk sırayı almıştır. Sepiyolit mineralinin absorbtif, reolojik ve katalitik özellikleri bu mineralin birçok endüstri dalında kullanımına imkan vermektedir.

Absorbtif özelliklerine bağlı olarak sepiyolitın kullanım alanlarına atıksu arıtma sistemleri, gastrointestinal ilaçlarda toksin ve bakteri emme, yağ ve parafin rafinasyonu, böcek ilaçları taşıyıcısı, koku giderme, deterjanlarda ağartıcı olarak kullanımları örnek verilebilir. Sepiyolit, reolojik özelliklerine göre de kirli sudaki ağır metallerin tutulmasında, kireç gidermede, eczacılıkta pelet ve tablet imalinde, kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı imalinde, lastik endüstrisinde dolgu eldesinde, boya sanayinde kalınlaştırıcı eldesinde, krem, şampuan, kozmetik imalinde, katalitik özelliklerine bağlı olarak da otomobil egzostlarında ve fabrika bacalarında seramik filtre imalinde, petrokimya sanayinde desülfürizasyonda ve denitrojenasyonda kullanılmaktadır.

Sepiyolitın yüzey alanını arttırarak yukarıda bahsedilen uygulamalarda daha efektif kullanımını sağlamak üzere asit ile aktivasyonu yapılmaktadır. Sülfürik asit(H_2SO_4), nitrik asit(HNO_3), hidroklorik asit(HCl) ile aktive edilebilen sepiyolitte gözeneklilik 50-60 kat artar. Yüzey alan artar.

Kordiyerit Sentezi ve Katalitik Konverter Altlık Şekillendirme isimli bu çalışmada, Eskişehir-Sivrihisar yöresinden alınan kahverengi sepiyolit, kordiyerit hammaddesi olarak kullanılmıştır. Bu bölgede görünür rezerv, 12 milyon tondur. Sepiyolit yatağı, dolomitik zonda bulunmaktadır. Lineer bir dağılım yoktur. Dolomitik zonun hemen altında dolomitli sepiyolit, daha altta kahverengi sepiyolit, zeminde siyah sepiyolit vardır. Kahverengi sepiyolitın rengi içerdiği %3 karbondan kaynaklanır. Sivrihisar yöresi beyaz sepiyoliti %60, kahverengi sepiyoliti %85-90 sepiyolit içerir. Sivrihisar yöresi sepiyoliti, ticari uygulamalarda lületaşı ismi ile tanınmaktadır. Yatağın normal nemi %40'dır.

1.4.2 Sepiyolitın Fiziksel Özellikleri

Sepiyolitın fiziksel özelliklerinin belirlemek amacıyla beyaz sepiyolit ve kahverengi sepiyolitın sıcaklığa bağlı faz değişimleri X-ışınları ile incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen faz değişimlerinde belirlenen fazlar silisyum ve magnezyum esaslı fazlardır. Bunlar kuvars(silisyum oksit), kristobalit(silisyum oksit), periklas(magnezyum oksit), kireç(kalsiyum oksit), forsterit(magnezyum silikat), enstatit(magnezyum silikat), akermanit(kalsiyum magnezyum silikat), augit(kalsiyum magnezyum demir silikat), monticellit(kalsiyum magnezyum silikat), kalsit(kalsiyum karbonat), dolomit(kalsiyum magnezyum karbonat)tir.

X-ışın incelemelerine göre, beyaz sepiyolit 650 °C’de bozulurken kahverengi sepiyolitın bozunma sıcaklığı 750 °C’dir. Yapılan kimyasal analizlerde beyaz sepiyolitın kahverengi sepiyolite göre daha yüksek miktarda kalsiyum içerdiği görülmüştür. Kalsiyum içeriğinin sinterleme sıcaklığına olumsuz etkisi literatürde bilinmektedir. Kahverengi sepiyolitın gözenekliliği % 72’dir. Deneysel çalışmalarda baryum oksit katkısının etkisi de çalışılacaktır. Bu çalışmada beyaz sepiyolitın yüksek miktarda kalsiyum içermesi, katkı etkisinin irdelenmesinde de sorun yaratabileceğinden kordiyerit sentezinde kahverengi sepiyolit kullanılmasının daha verimli sonuçlar vereceği belirlenmiştir. Bu bağlamda, sadece kahverengi sepiyolitte yapılmış olan sıcaklığa bağlı yoğunluk ve yüzey alan değişimleri de incelenmiştir.

Kahverengi sepiyolit için sıcaklığa karşı yoğunluk ölçümlerine göre artan sıcaklık ile doğru orantılı olarak yoğunluk da artmıştır. Bu artış, sepiyolitte sıcaklığa bağlı bir yoğunlaşmayı belirtmektedir. X-ışın incelemelerinde de sıcaklığa bağlı faz değişimleri gözlenmiştir. Yüzey alan değerleri 150 °C’de yükselmekte, 650 °C’ye kadar bu değeri korumaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda hızla düşmektedir. En büyük düşüş 900-1000°C aralığında olmaktadır. Yoğunluk ve yüzey alan değerleri birlikte incelendiğinde, kahverengi sepiyolit için 950-1200°C aralığında sinterlenmenin meydana geldiği söylenebilir. Beyaz sepiyolit, kahverengi sepiyolite göre 4 kat daha fazla kalsiyum içerdiği için sinterlemede yüksek sıcaklık gerektirmesi kahverengi sepiyolitın deneysel çalışmalarda tercih edilmesinde ikinci neden olmuştur. Bu nedenle beyaz sepiyolitın sinterlenme çalışması yapılmamıştır.

Tüm bu sonuçlar irdelendiğinde kordiyerit sentezi için kahverengi sepiyolitın daha düşük sıcaklıkta dönüşüm sağlayacağı görülmektedir. Bu bağlamda, kordiyerit eldesinde kahverengi sepiyolit minerali hammadde olarak alınmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kordiyerit toz sentezi ve şekillendirme çalışmasının esas amacı, ülkemizde geniş rezervleri bulunan ve milli bir servet olarak nitelenen *sepiyolit* mineralinin, endüstriyel anlamda bir çok uygulaması bulunan kordiyerit eldesinde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Deneysel çalışmalarda ayrıca baryum oksit katkısının karışımlar üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Katkı olarak baryum elementinin seçilmesindeki neden literatürde kordiyerit toz eldesinde baryum etkisi ile ilgili çalışmaların bulunamamış olmasıdır. Periyodik tabloda bulunan elementler incelendiğinde baryumun geniş iyon çapına sahip bir element olduğu görülür. Bu özelliğinden dolayı kordiyerit yapısında oluşturacağı gözeneklerin de diğer katkıların oluşturacağı gözeneklerden daha fazla olması gerekir. Bu gözeneklilik de katalitik konverter altlık üzerine yerleştirilen taşıyıcı ve katalist için daha verimli kaplama kolaylığı getirir. Çünkü katalitik konverterin kaplanması için belli bir yüzdede homojen gözeneklilik zorunludur. Bu bağlamda baryumun katkı olarak seçilmesinin temel nedeni gözenekliliğin artırılmasıdır. Çalışmalarda baryum oksit yerine baryumun bir tuzu olan baryum asetat tercih edilmiştir. Böylece katkının sıcaklığa bağlı olarak daha kolay ve çabuk reaksiyona girmesi sağlanacaktır. Baryum asetat tuzunun kimyasal formülü $Ba(CH_3COO)_2$ 'dir. Baryum karbonata göre daha fazla organik karbon içerdiğinden baryum karbonattan daha fazla gözeneklilik oluşturulacağı düşünülmüştür.

Deneysel çalışmalar üç bölümde yapılmıştır.

1. Kordiyerit toz sentezi
2. Toz şekillendirme
3. Katalitik konverter altlık şekillendirme

Çalışmanın birinci adımı olan kordiyerit toz sentezinde, ikinci adım olan toz şekillendirmeye bir ön çalışma olması amacıyla sepiyolit, kaolen ve alüminyum-hidroksit hammadde olarak kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen karışımın faz gelişimi, tane boyutu, yoğunluk ve yüzey alanında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

İkinci adım olan toz şekillendirme çalışmasında, üç farklı kompozisyonda karışım karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kordiyerit eldesi üzerine yapılan çalışmaların literatür bilgileri gözden geçirildiğinde sentetik kordiyerit eldesi için talk, kaolen ve alumina hammaddesinin ağırlıklı olarak kullanıldığı görülür. Bu çalışmada da talk, kaolen ve alumina

karışımı K1 kodlu kompozisyon olarak seçilmiştir. Çalışmanın esasını oluşturan sepiyolit, kaolen ve alumina karışımı da K2 kodlu kompozisyon olarak incelenmiştir. Sepiyolit, Eskişehir-Sivrihisar yöresinden, kaolen Uşak'tan, aluminyum-hidroksit yurt dışından temin edilmiştir. İlk adımda kaolen ve alüminyum-hidroksitin tane boyut dağılım analizi yapılmıştır. Magnezyum kaynağı olarak kullanılan sepiyolit de tane boyut dağılımı, kimyasal analizi, DTA-TGA, porozite ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Yoğunluğu $2,14 \text{ gr/cm}^3$ ölçülen sepiyolit, % 64.82 SiO_2 , % 3.9 Al_2O_3 , % 28.8 MgO içermektedir. Gözenekliliği %72'dir.

Talk, kaolen, aluminyum-hidroksit ve sepiyolit, kaolen, aluminyum-hidroksit ile hazırlanan K1 ve K2 kompozisyonları ile elde edilen sentetik kordiyerit karşılaştırması, yurt dışından alınan ticari kordiyerit ile yapılmıştır. Bu referans kompozisyon K3 olarak kodlanmıştır. Katkı olarak baryum oksit etkisi her üç kompozisyonda da incelenmiştir. Katkı ilavesi, ağırlıkça %1, %3, %5 baryum asetat olarak belirlenmiştir. Katkılı kompozisyonlar ile katkısız kompozisyonlar karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır.

K1, K2 ve K3 kompozisyonlarının stokiometrik oranlarının belirlenmesi için talk ve kaolen hammaddelerinin kimyasal analizi yapılmıştır.(Çizelge 2.1) Doğal kordiyerit mineralinin stokiometrisi %14 MgO , %35 Al_2O_3 ve %51 SiO_2 içerir. Bu değerlere göre K1, K2 ve K3 kompozisyonu için kullanılan hammadde miktarları Çizelge 2.2'de verilmektedir. Kompozisyonları hazırlamadan önce sepiyolit, talk ve kaolen minerali, 15 adet alumina bilya ile altı saat bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütme, yaş sulu ortamda yapılmıştır. Öğütme süresi sonunda hammadde toz, 270 mesh elekten geçecek tane boyutuna sahiptir. Bu işlemin ardından K1 ve K2 kompozisyonu için talk+kaolen*+aluminyum-hidroksit[□] ve sepiyolit[↓]+kaolen+aluminyum-hidroksit karışımlarının homojen dağılımlarını sağlamak için iki saat bilyalı değirmende kuru ortamda bir kez daha karıştırma yapılmıştır. Çalışmanın akım şeması Şekil 2.1'de verilmektedir.

Bu araştırmada, ağırlıklı olarak şekillendirilmiş kordiyerit üzerinde çalışılmıştır. Kordiyerit toz sentezi ve ekstrüzyon teknolojisi ile katalitik konverter altlık eldesi, çalışmanın daha küçük bir bölümünü kapsamaktadır.. Bu nedenle daha çok kuru pres ile şekillendirilmiş karışımların karakterizasyonu ve sonuçları üzerinde durulacaktır. Hazırlanan K1 (talk+kaolen+alüminyum-hidroksit), K2 (sepiyolit+kaolen+alüminyum-hidroksit) ve K3 (referans kordiyerit) kompozisyonları kuru pres ile şekillendirmede kullanılan kompozisyonlardır.

Çizelge 2.1 Hammadde kimyasal analizi

Mineral→ Element (%ağırlıkça)	Talk	Sepiyolit	Kaolen
MgO	32	28.8	0.83
Al ₂ O ₃	0.33	3.9	23
SiO ₂	63	64.82	71
Na ₂ O	0.2	0.14	0.1
K ₂ O	0.1	0.4	4.2
Fe ₂ O ₃	3.8	0.9	--

Çizelge 2. 2 Kompozisyon hammadde dağılımı (%ağırlıkça)

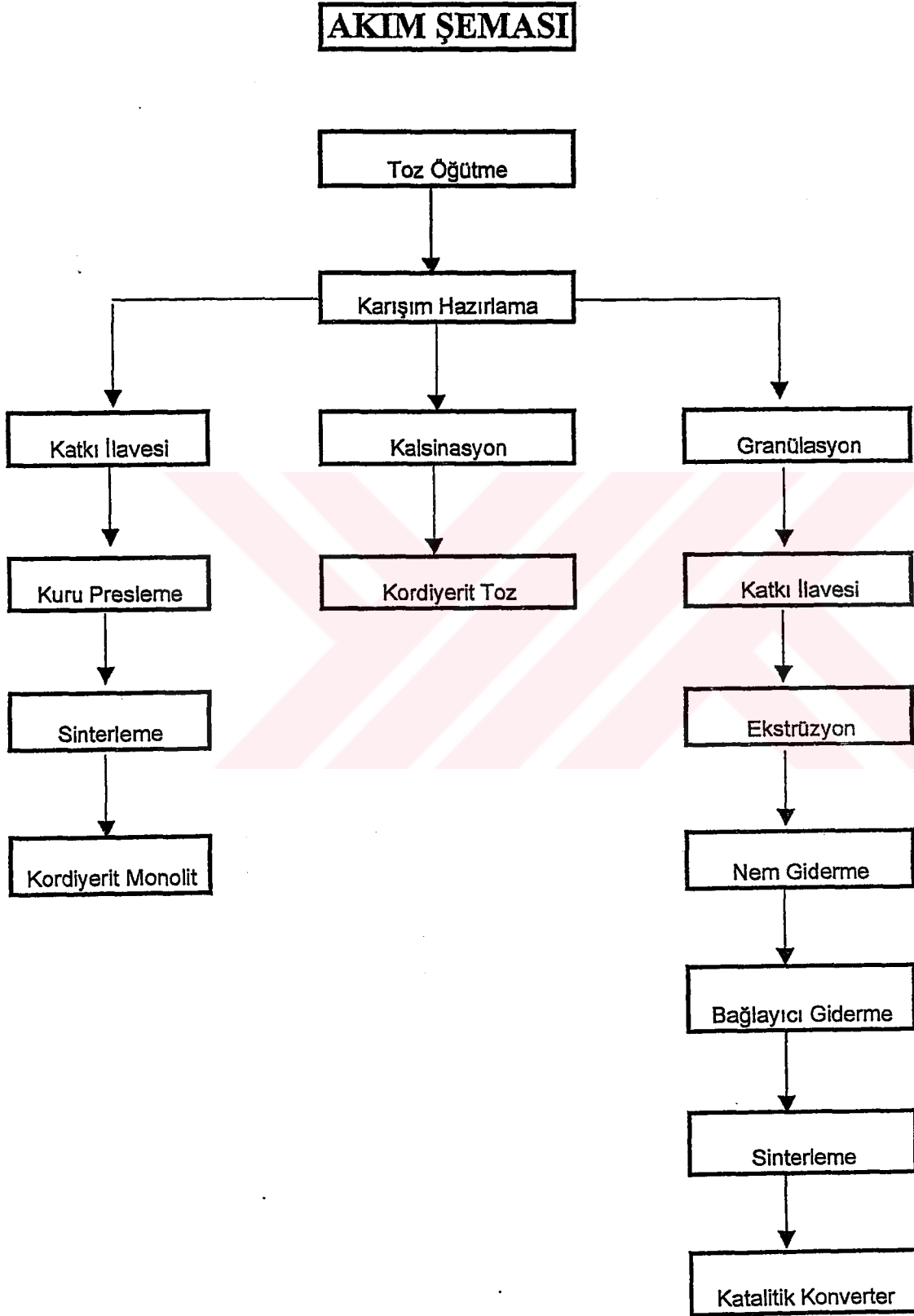
Mineral→ Kompozisyon	Talk	Kaolen	Sepiyolit	Al ₂ O ₃
K1	46.6 gr	30 gr	--	28 gr
K2	--	27 gr	52 gr	27 gr
K3 #	--	--	--	--

K3 kompozisyonu, referans olarak kullanılan ticari kordiyerittir.

* Uşak kaoleni kullanılmıştır.

□ Alcoa-alüminyum hidroksit kullanılmıştır.

↓ Eskişehir-Sivrihisar yöresi Tatarlar mevkii kahverengi sepiyoliti kullanılmıştır.



Şekil 1.2 Deneysel çalışmalar akım şeması

K1, K2 ve K3 kompozisyonlarının katkısız ve katkılı karışım kodları Çizelge 2.3’de verilmektedir. Baryum-oksit katkısının miktarı yüzde ağırlıkça’dır. Hazırlanan katkılı kompozisyonlar kuru preste 1 ton/cm² basınç altında a=4,17 cm , b=0,85 cm, c= 0,39 cm boyutlara sahip kalıp ile şekillendirilmiştir. Her bir kompozisyondan 54 adet olmak üzere toplam 648 adet örnek elde edilmiştir. Her bir örneğin a(boy) (a1: sinter öncesi, a2: sinter sonrası), b(en) (b1: sinter öncesi, b2: sinter sonrası), c(yükseklik) (c1: sinter öncesi, c2: sinter sonrası) ve m(ağırlık) (m1: sinter öncesi, m2: sinter sonrası) değerleri ölçülmüştür.

Şekillendirilen numuneler farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiştir. Sinterleme için NaberTherm-16 lt.-1700°C sinter fırını kullanılmıştır. 1100°C, 1200°C, 1250°C, 1260°C, 1275°C, 1300°C, 1325°C, 1335°C, 1350°C’de 1 saat, 3 saat, 5 saat ve sadece 1260°C için 10 saat sinterleme programı katkılı ve katkısız tüm kompozisyonlara uygulanmıştır.

Çizelge 2.3 Katkılı kompozisyon dağılımı (%ağırlıkça)

Kompozisyon kodu	K10	K11	K13	K15	K20	K21	K23	K25	K30	K31	K33	K35
Katkı (% ağırlıkça baryum-oksit)	0	1	3	5	0	1	3	5	0	1	3	5

1100°C-1350°C aralığında ve farklı sürelerde sinterlenen numunelerin, sinter öncesi ve sinter sonrası boyut farkı ölçülerek a,b,c, boyutlarındaki yüzde çekmeler ve m (ağırlık) değerindeki yüzde ağırlık kayıpları bulunmuştur. Sinterleme sırasında her bir sıcaklık ve süre için her kompozisyondan üçer örnek sinterlenmiştir. Tüm hesaplamalarda üçer örneğin ölçüm sonuçlarının ortalaması alınmıştır.

Çalışmanın üçüncü adımında da katalitik konverter altlık şekillendirme çalışılmıştır. Şekillendirme için gerekli kalıp dizaynını belirleyebilmek için 1990-1997 yılları arasındaki katalitik konverter ile ilgili patentler taranmıştır. Tarama sonucunda yurt dışı patentlere göre 41 mm. çapında ve 189 gözenek içeren çelik kalıp yaptırılmıştır. Kalıbın kalınlığı 17 mm., gözenek boyutu 2.1*2.1mm, gözenekler arası kalınlık 0.55 mm’dir. Ekstrüder çamurunun hazırlanmasında %20 nemlendirilen toz karışımı vakumlu mikserde üç saat karıştırılmıştır.

Daha sonra karışım, hidrolik bir pres ile çalışan ekstrüderin hammadde bölümüne yerleştirilmiştir. 40 ton basınç ile yapılan şekillendirme işleminde, ekstrüderin ağzından çıkan çamur, ağzın önünde bulunan kalıbın şeklini almıştır. Şekillendirilmiş katalitik konverter altlık iki gün oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra etüvde 110°C sıcaklıkta 2 saat tutulan örnekler 1260°C'de sinterlenmiştir. Sinterlemeye bağlı olarak örneklerde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu adım, çalışmanın ufak bir bölümünü kapsar.



2.1 Karakterizasyon Teknikleri

Kordiyerit sentezi için kullanılan hammaddelerin ve elde edilen örneklerin karakterizasyonu için çeşitli ekipman ve cihazlar kullanılmıştır. Bu ekipmanlar aşağıda verilmektedir.

2.1.1 Tane Boyut Dağılımı

Kil ve alüminyum-hidroksit tozunun tane boyut dağılımını belirlemek için Micromeritics-Sedigraph 5000 D cihazı kullanılmıştır. Bu hammaddelerin tane boyutu 1 mikronun üzerinde olduğu için sedigraph ile ölçümlerde sonuç alınmıştır. Fakat sepiyolit ince taneli ve tiksotropik bir mineral olduğu için sedigraphda tane boyut ölçümü yapılamamıştır. Bu nedenle Malvern-Zetasizer 3 cihazında lazer ile tane boyutu ölçülmüştür.

2.1.2 Termal Analiz

Sepiyolit mineralinin ve K1, K2 kompozisyonlarının sıcaklığa göre davranışını belirlemek için diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analizler yapılmıştır. Bu şekilde hammadde ve kompozisyonların gerektireceği sinterlenme planı belirlenmiştir. Diferansiyel analizde sıcaklık artışına bağlı olarak karışımın harcadığı enerji ve oluşan faz değişimleri, termogravimetrik analiz ile de karışımın içerdiği nem incelenmiştir. DTA-TGA analizleri SETARAM-STA1500 marka termal cihazda yapılmıştır.

2.1.3 Kimyasal Analiz

Kordiyerit eldesinde kullanılan hammaddelerin kantitatif element içerikleri eritiş yöntemi ile belirlenmiştir. Atomik absorpsiyon yöntemi ile analizleri yapılan örnekler kızdırma kaybından sonra eritişe tabi tutulmuştur. Atomic Absorption – Perkin Elmer 2300 spektrometresi ile yapılan analizlerde ± 0.5 hassasiyetle çalışılmıştır. Spektrometreden alınan bilgiye göre K1 ve K2 kompozisyonlarının stokiometrik oranları belirlenmiştir.

2.1.4 Gözeneklilik

Sepiyolit minerali içerdiği fiberli yapıdan dolayı yüksek gözenekliliğe sahiptir. Kordiyerit sentezinde hammadde olarak kullanılan sepiyolit in yüzde olarak gözenekliliği son ürünü etkileyecektir. Bu nedenle sepiyolit in kümülatif gözeneklilik dağılımı Micromeritics-Autopore Mercury Porosimeter cihazında ölçülmüştür.

2.1.5 Görünür Yoğunluk

Hammadde yoğunluklarının belirlenmesi için Micromeritics-1320 Autopycnometer ile yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Özellikle sepiyolit mineralinin farklı sıcaklıklardaki davranışının takibi için farklı sıcaklıklarda kalsine edilen sepiyolit numunelerinin yoğunlukları ölçülmüştür. Böylece sepiyolit sıcaklığa bağlı yoğunlaşması incelenmiştir. Fakat daha sonra meydana gelen arızadan dolayı cihaz kullanılamamıştır. Bu etaptan sonra, kordiyerit ürün ile ilgili görünür yoğunluk ölçümleri suda kaynatma yöntemi ile yapılmıştır.

2.1.6 Ağırlık Kaybı

Her bir kompozisyona ait tüm numunelerde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak belli oranda ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Örneklerin sinter öncesi ve sinter sonrası ağırlıkları alınarak ortalama ağırlık kayıpları hesaplanmıştır.

2.1.7 Pişme Küçülmesi

Tüm numunelerde, sinter sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen küçülmeler a(boy), b(en), c(yükseklik) boyutlarında ölçülmüş ve pişme küçülmesi $(a_1 - a_2)/a_1 \cdot 100$ formülü ile hesaplanmıştır. Bu formülde a_1 değeri sinter öncesi, a_2 değeri sinter sonrası ölçüm sonuçlarını belirtmektedir.

2.1.8 Termal Şok

Termal dayanım özelliği düşük termal genleşme katsayısı veya yüksek termal şok dayanımı olarak tarif edilebilir. Kordiyerit de, ileri seramik malzemeler arasında en düşük termal genleşme katsayılı seramik hammaddelerinden biridir. 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C'de ısıtılan sinterlenmiş örnekler, 15 dakika bu sıcaklıklarda bekletildikten sonra alınan örnekler 18°C suya batırılmıştır. Her bir sıcaklık için bu döngü 5 kez tekrarlanmıştır.

2.1.9 Faz İncelemesi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen her bir kompozisyona ait örneklerde fazların belirlenmesi için Schimadzu XRD-6000 difraktometresi kullanılmıştır. Bakır (Cu) tüp ile çalışılmıştır. Bakır tüp için λ dalga boyu değeri 1,5405 Å'dır. $2\theta = 2-70^\circ$ aralığında çalışılmıştır. d değerleri

Bragg kanununa göre ($n\lambda=2d\sin\theta$) hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak gelişen veya kaybolan fazların intensite ve sayım karşılaştırması yapılmıştır.

2.1.10 Mekanik Test

Sinterlenen örneklerin mekanik dayanımlarının belirlenmesi için 3 noktalı eğme testleri yapılmıştır. Instron Corp., model 1115 ile yapılan mekanik testlerde mesnet uzunluğu 25 mm olarak alınmıştır. Mekanik test ile ilgili olarak eğilme tokluğu hesaplamaları ve bu değerlerin grafiğe dönüştürülmesi ile ilgili bilgiler irdelene bölümünde yer almaktadır.

2.1.11 Elektron Mikroskopi İncelemesi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin mikroyapı incelemesi JEOL-JSM 5410 LW taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır. Düşük vakumda yapılan incelemelerde yeterli bilgi alınmadığı için çalışmalar yüksek vakumda yapılmıştır. Görüntüler, altın ile kaplanmış numunelerden alınmıştır.

2.1.12 Yüzey Alan

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen sepiyolit toz örneklerin yüzey alan değerlerinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen azalma Micromeritics-Flowsorb-II-2300 cihazı ile ölçülmüştür. Azot adsorbsiyonu ve desorbsiyonu ile ölçme yöntemine göre çalışan yüzey alan ölçerde ortamın sıcaklığı ve basınç değeri önemlidir. B.E.T.(Brauner, Emmett, Teller)'in ortak çalışmaları sonucu bulunmuş olan bu yöntemde kalibrasyon için ortam sıcaklığı ve basıncı değerleri kullanılır. Özellikle aktif tozlarda yapılacak ölçümlerde sıcaklık ve basınç değerlerinin hassasiyetle belirlenmesi gerekir.

3. İRDELEME

Sepiyolit, dünya endüstrisinde bir çok dalda geniş kullanımı olan bir kil mineralidir. Özellikle kedi kumu olarak ülkemizde marketlerde dahi yirmişer kilogramlık paketler halinde satılmaktadır. Bu absorbtif özelliğinden dolayı da sadece evlerde değil, sanayide de sıvı ve gaz separasyon-filtrasyonunda yüksek miktarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı da, absorbtif, reolojik ve katalitik özelliklerinin geniş bir yelpazede uygulama imkanı sunduğu sepiyolit mineralinin seramik malzemelerde kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

Ülkemizde bulunan büyük sepiyolit rezervleri yurt dışına düşük fiyata toz olarak satılmaktadır. Halbuki bu değerli mineralin çok çeşitli maksatlar için işlenerek satılması ülkemize önemli miktarda gelir sağlayabilir. Bu nedenle sepiyolit mineralinin, termal şok dayanımı yüksek kordiyerit tozu sentezinde ve katalitik konverter altlık eldesinde kullanım imkanlarının ortaya çıkarılması bu çalışmanın ana hedefidir.

Yapılan sentez ve şekillendirme işlemlerinde, elde edilen sonuçların karşılaştırılması için Almanya-Adolf Gottfried firmasından referans kordiyerit tozu alınmıştır. Ön karakterizasyon çalışmalarında bu referans tozun, X-ışınları ile faz incelemesi yapılmıştır. 1000-1300°C aralığında kalsine edilen tozda her bir sıcaklıkta elde edilen örneğin X-ışın analizi sonucuna göre bu tozun 1300°C üzerinde ısı işleme tabi tutulduğu düşünülebilir. Çünkü tüm örnekler için aynı açılarda aynı intensite değerleri alınmıştır.(Şekil 3.1a)

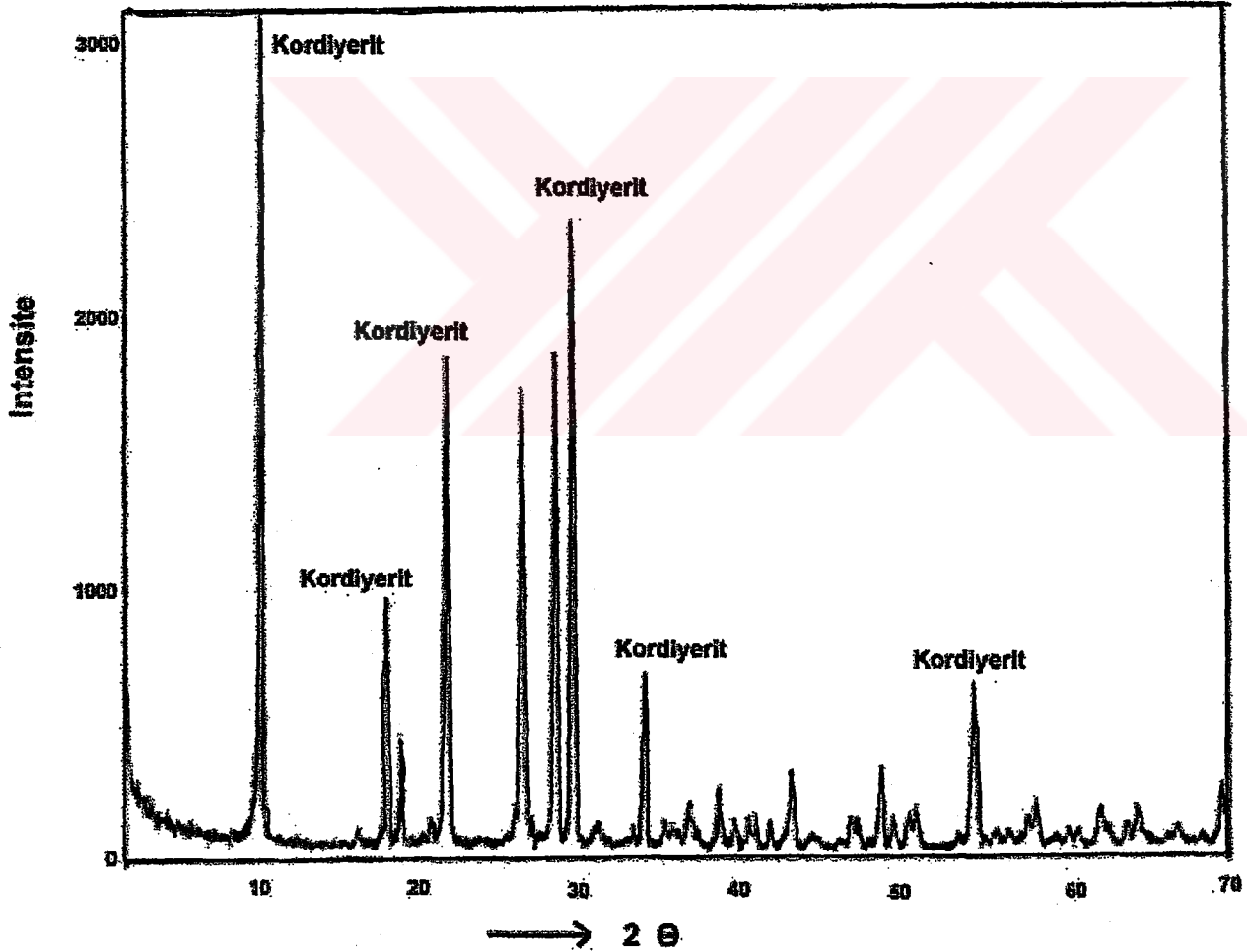
Referans tozun 3 ana piki vardır. $2\theta=10.4^\circ$, $2\theta=28.4^\circ$ ve $2\theta=29.5^\circ$ 'de görülen bu piklerin intensiteleri 100, 58 ve 81'dir. Sayımlar da sırasıyla 1064, 622 ve 863'dür.Bu piklerden başka 5 adet daha pik görülmektedir.

K1 ve K2 kompozisyonlarında kullanılan talk ve kaolenin faz dağılımı da Şekil 3.1b ve Şekil 3.1.c'de verilmiştir. Talk hammaddesi talk ve kalsit fazlarını, kaolen hammaddesi ağırlıklı olarak kaolen ve kuvars fazlarını içermektedir.

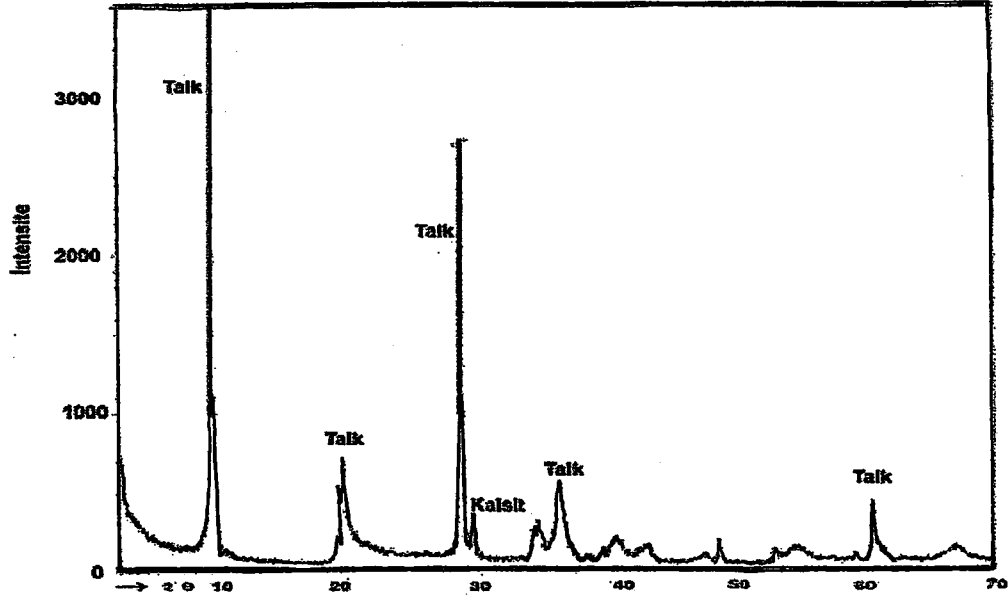
Çalışma,

- Kordiyerit sentezi
- Toz şekillendirme
- Katalitik konverter altlık eldesi

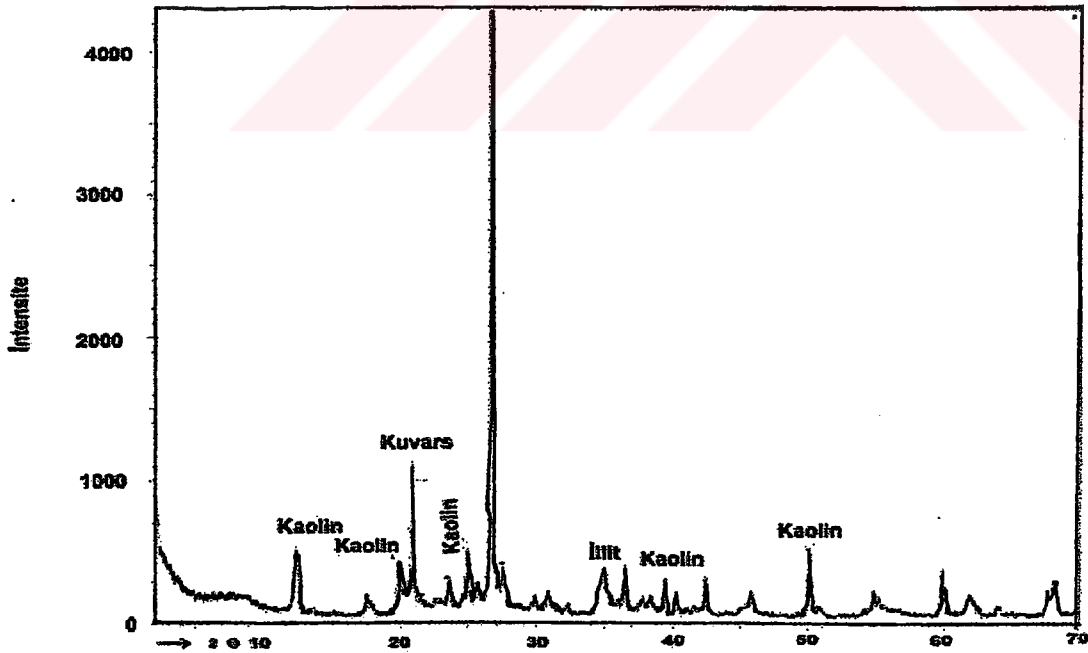
olarak üç bölümde yürütülmüştür.



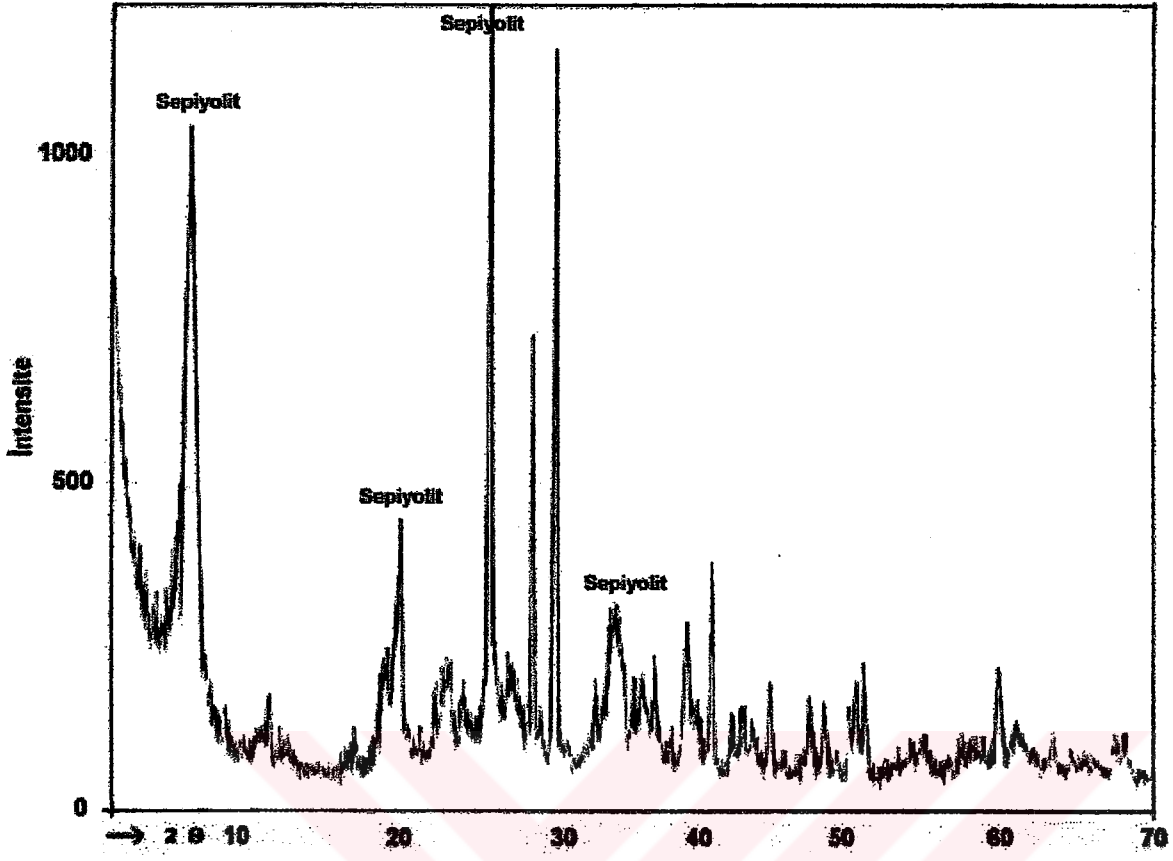
Şekil 3.1a. Referans kordiyerit tozun x-ışınları ile faz analizi



Şekil 3.1b. Talk x-ışınları ile faz analizi



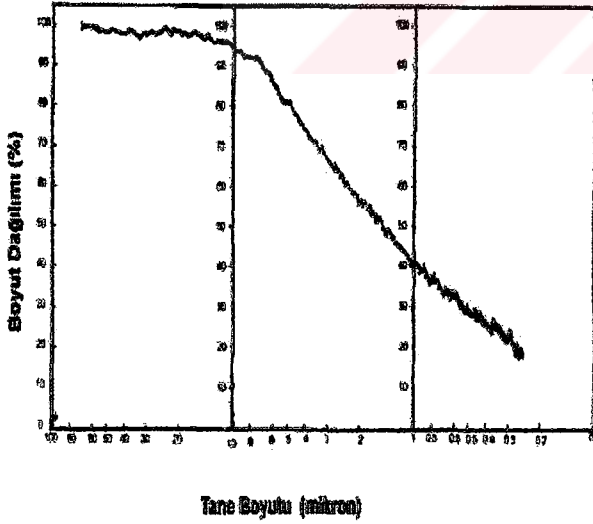
Şekil 3.1c. Kaolen x-ışınları ile faz analizi



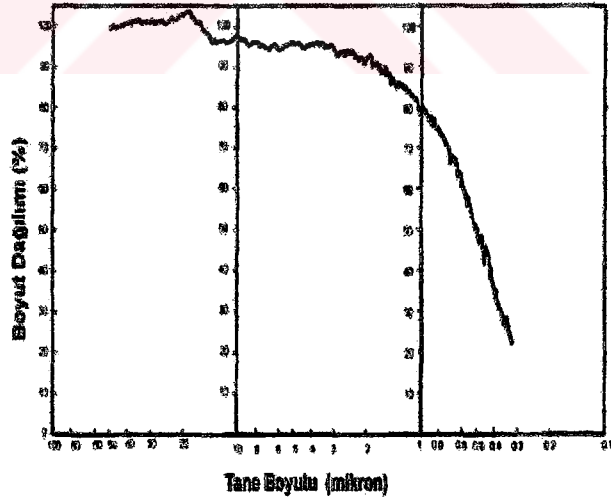
Şekil 3.1d. Sepiyolit x-ışınları ile faz analizi

3.1 Kordiyerit Toz Sentezi

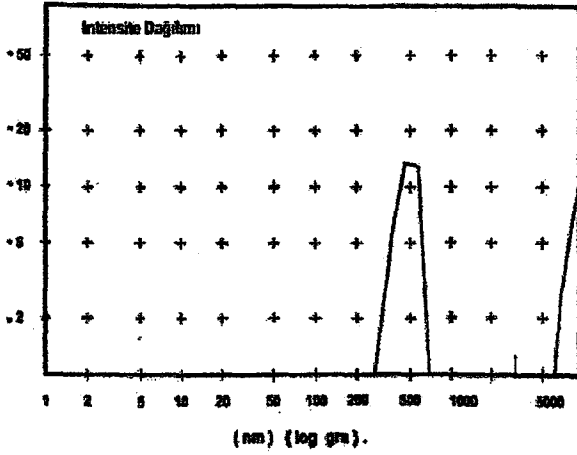
Kordiyerit toz sentezi çalışmasının ilk adımında sepiyolit, kaolen ve alüminyum-hidroksitin öğütme sonrası tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Kaolen ve alüminyum-hidroksitin sedigraph cihazında ve solüsyon içinde yapılan tane boyut ölçümleri Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de verilmektedir. Kaolen için ortalama tane boyutu 1,5 mikrondur. Alüminyum-hidroksitin ortalama tane boyutu 0.4 mikrondur. Sepiyolit için de 500 nanometre ortalama tane boyutu ölçülmüştür. (Şekil 3.4) Termal gravimetrik analiz(TGA) sonuçlarına göre sepiyolit ilk olarak 80 °C 'de %4.5 bir ağırlık kaybına uğramaktadır. Bu kayıp, fiziksel suyun verilmesine karşılık gelmektedir. Toplam ağırlık kaybı % 20'dir. Bu değer hem yüzeysel hem de kanallardaki su kaybını ifade etmektedir. Diferansiyel termal analizde de(DTA) 90°C, 350°C, 698°C ve 832°C'de endotermik pikler alınmıştır. 90°C piki zeolitik suyun, 350-800°C arasındaki pikler bağlı su ve hidroksil gruplarının uzaklaştığını göstermektedir. 843°C'de bir egzotermik pik, sepiyolit kristallendiğini belirtir. Artan sıcaklığa göre meydana gelen ısı değişimleri Şekil 3.5'deki gibidir. Eskişehir-Sivrihisar sepiyolitinin gerçek yoğunluğu da 2,14 g/cm³ olarak ölçülmüştür.



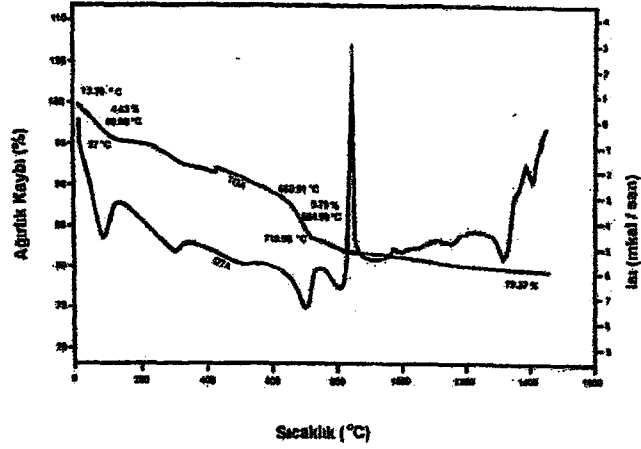
Şekil 3.2 Kaolen tane boyut dağılımı



Şekil 3.3 Al-hidroksit tane boyut dağılımı



Şekil 3.4 Sepiyolit tane boyut dağılımı



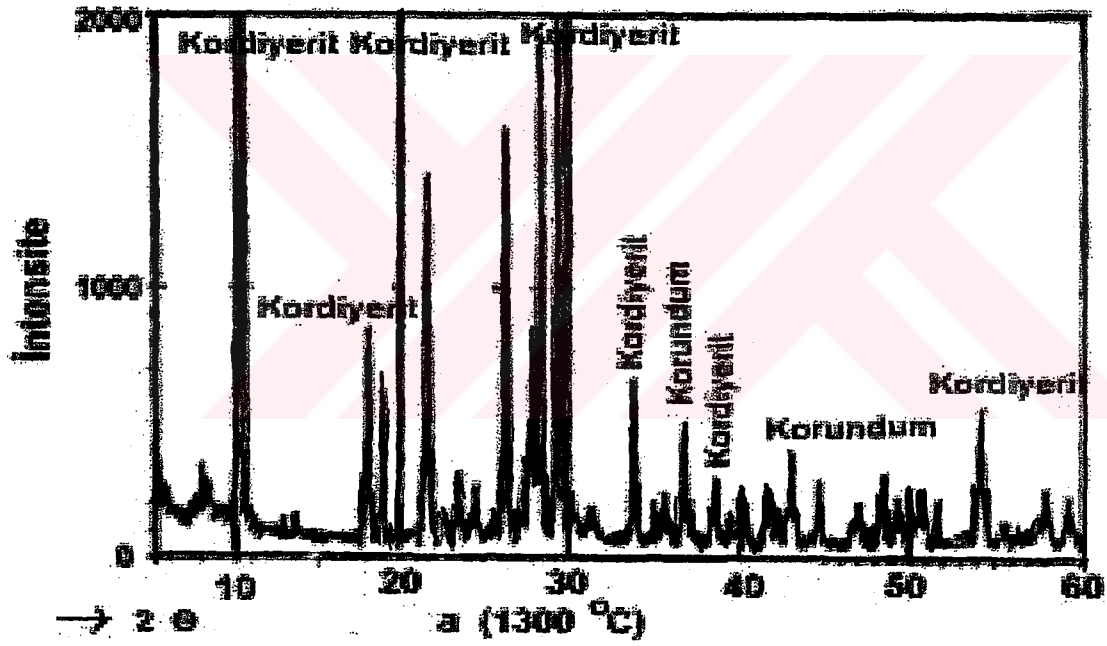
Şekil 3.5 Sepiyolit DTA-TGA analizi

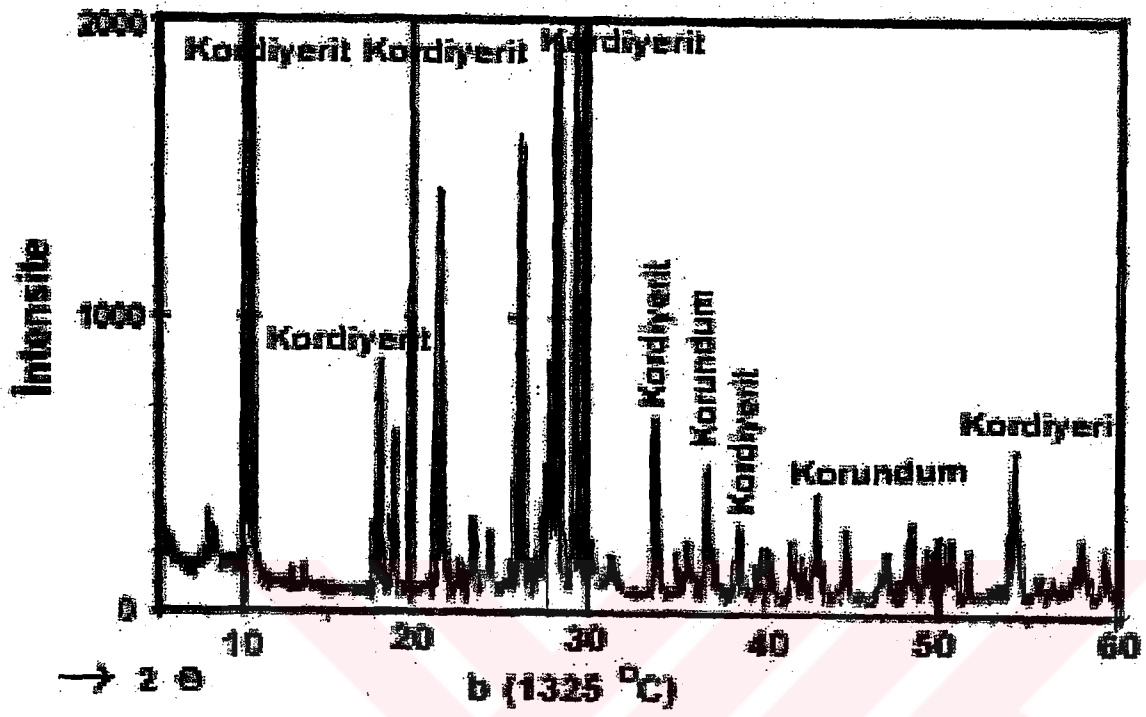
Sepiyolit, kaolen ve alüminyum-hidroksit karışımının hammadde olarak kullanıldığı bu çalışmada kalsinasyon sıcaklıkları 1050°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1325°C, 1350°C alınmıştır. 5 °C/dakika sıcaklık artışı ile ısıtılan örneklerin X-ışınları difraksiyonu ile faz analizi yapılmıştır. Bakır lamba ile yapılan analizin hesaplamalarında $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ olarak alınmıştır. (Şekil 3.6)

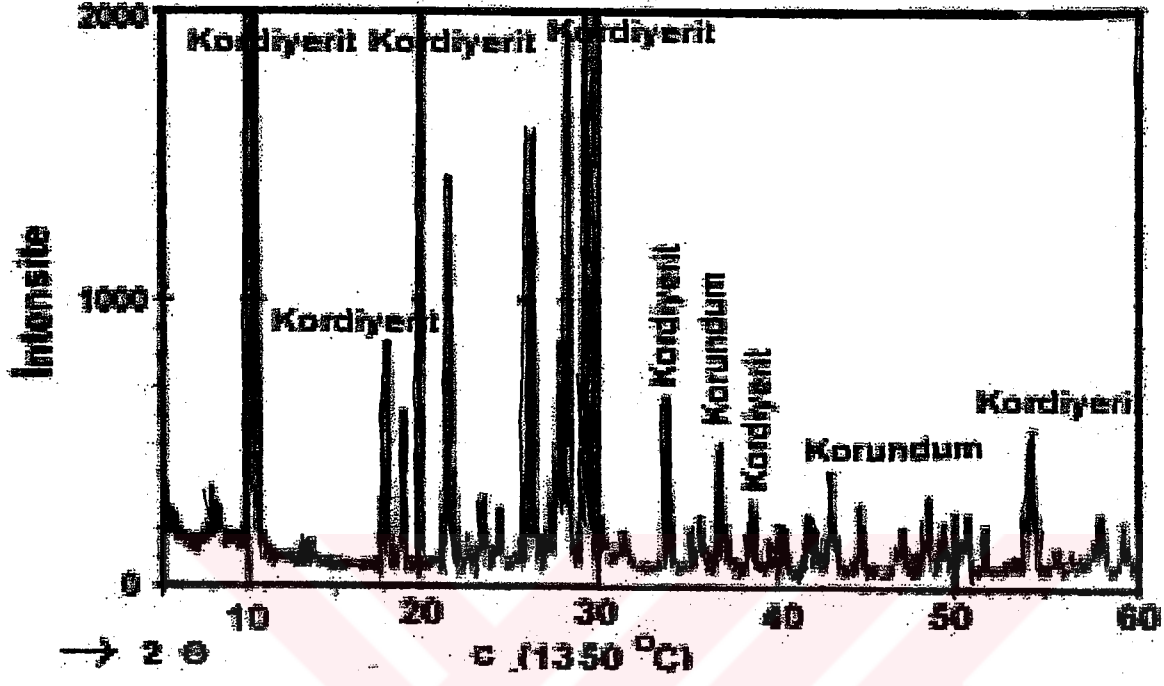
1050°C'de kalsine edilen örneğin X-ışın analizinde korundum, enstatit, kuvars, kristobalit ve mullit fazları görülmüştür. 1100°C örneğinde de aynı fazlar gözlenmiştir. 1050°C ve 1100°C'de kordiyeritin karakteristik piklerine rastlanmamıştır. Dönüşüm 1100°C'nin üzerinde başlamıştır. 1200°C numunesi incelendiğinde kordiyerit fazının belirdiği görülmektedir. Bu sonuç, Lepkova'nın sonucu ile benzerlik içindedir. Bunun yanı sıra korundum fazı halen mevcuttur. Kordiyerit oluşumuna paralel olarak müllit fazında azalma olmuştur. Müllitin karakteristik pikleri 1200°C'de zayıflamıştır.

1300°C'de kalsine edilen tozun X-ışınları incelemesinde büyük bir farklılık gözlenmemiştir. 1200°C'de görülen korundum ve enstatit fazlarının 1300 °C'de kaybolduğu ve kordiyerit fazının arttığı söylenebilir. X-ışını paternlerinde 1300°C örneği için 2 θ , d ve intensiteler incelenmiştir. Çizelge 3.1'de teorik değerler ve sentezlenen kordiyerit intensite değerleri verilmektedir. 2 θ değerleri baz alındığında 10.5°'de intensite sayımı 1064; 29.5°'de 863; 28.5°'de 622'dir. Teorik değerler ile sentez kordiyerit

sayımı 1064; 29.5°'de 863; 28.5°'de 622'dir. Teorik değerler ile sentez kordiyerit örneklerinin intensite değerlerinde 2θ 'nın 10.5°, 26.4°, 28.5° ve 29.5° civarında olduğu bölgelerde teorik değerler ile farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılığın birbirine çok yakın 2θ açılarındaki piklerin üst üste binerek intensitenin artmasından kaynaklandığı düşünülebilir. 1300°C'de müllit fazına rastlanmamıştır.







Şekil 3.6 Sentetik kordiyerit faz dağılımı
a. 1300°C, b. 1325°C, c. 1350°C

Sentezlenen kordiyeritin tane boyutunun belirlenmesi için Debye - Scherrer yöntemi kullanılmıştır. $L = k \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$ formülüne göre yapılan hesaplamalarda L, tane boyutunu, k sabiti, λ bakır lambanın dalga boyunu, B elde edilen açının uzunluğunu, θ açının derecesini belirtir. Tane boyutu hesaplamalarında $2\theta=10.5^\circ$, $2\theta=18.15^\circ$, $2\theta=21.75^\circ$, $2\theta=26.4^\circ$, $2\theta=29.5^\circ$ 'deki pikler kullanılmıştır. B değerinin bulunması için $R/\pi=B/180$ formülünden faydalanılmıştır. Piklerin yarı boyundaki uzunluklar ölçülmüştür. Bu uzunluğun karşılık geldiği açı B olarak kabul edilmiştir. Sabit k'nın değeri 0.9'dur. L için hesaplanan değerler sırasıyla $2\theta=10.5^\circ$ için 428 Å, $2\theta=18.15^\circ$ için 495 Å, $2\theta=21.75^\circ$ için 435 Å, $2\theta=26.4^\circ$ için 439 Å, $2\theta=29^\circ$ için 442 Å'dur. Tüm bu değerlerin ortalaması alındığında sentetik kordiyerit için tane boyutu ortalama 450 Å'dur.

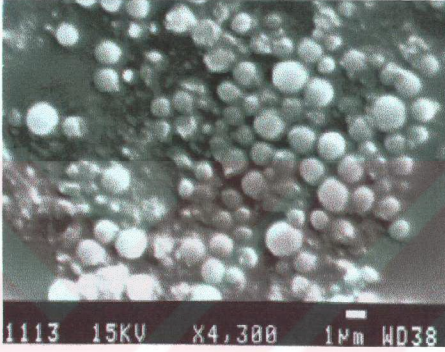
Tane boyutunun görüntülenmesi için de Taramalı Elektron Mikroskobu(S.E.M.)'nda inceleme yapılmıştır. Numune üzerinde iletkenliği sağlamak için toz örnekler altın ile kaplanmıştır. Mikroyapı fotoğrafına göre sentetik kordiyerit taneleri küresel şekillidir. Ortalama tane boyutu 1 mikron olarak görülmektedir. (Şekil 3.7) Bu değer X-ışın paterninden faydalanarak hesaplanan tane boyut ölçüsünden farklıdır. Debye-Scherrer formülüne göre hesaplanan tane boyutu ortalaması 450 Å'dur. Elektron mikroskobunda alınan mikrografta ise tanelerin ortalama 1 mikron olduğu görülmektedir. Bu durumda tozların kalsinasyon sırasında aglomere olduğu düşünülebilir. Şekillendirme için sentetik toz kullanılacaksa değirmende öğütüldükten sonra kullanılması gerekir.

Sentez edilen kordiyeritin, atomik absorpsiyon spektrometresi ile kimyasal analizi de yapılmıştır. Eritiş yöntemi ile yapılan kimyasal analizin sonuçlarına 1300°C kordiyerit örneği % 37 Al_2O_3 , % 12 MgO , % 51 SiO_2 içermektedir. Bu değerler, elde edilen kordiyeritin teorik kordiyerit stokiyo metrisine yakın bir kompozisyonunun elde edildiğini göstermektedir.

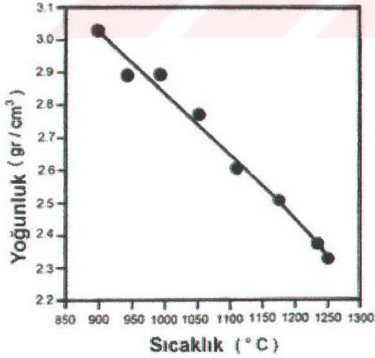
Bu sonuçlara göre, hazırlanan kordiyerit karışımı Lepkova'nın örneklerine benzerlik göstermektedir. Pişme aralığı $1200 - 1300^\circ\text{C}$ 'dir.

Elde edilen kordiyeritin yoğunluk değerleri Micromeritics-Autopycnometer 1320, yüzey alan değerleri Micromeritics-Flowsorb-II-2300 cihazında ölçülmüştür. Şekil 3.8'de verilen yoğunluk eğrisine göre sıcaklığa bağlı olarak yoğunlukta lineer bir düşüş vardır. Sepiyolit, kaolen ve alüminyum-hidroksit kullanarak hazırlanan kompozisyonda 900°C 'de 3.05 gr/cm^3

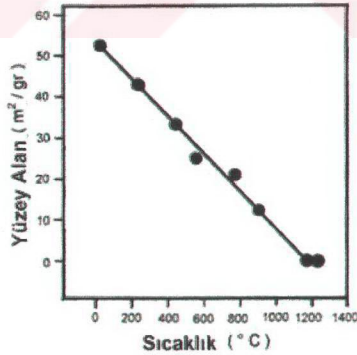
ölçülen gerçek yoğunluk, 1250°C’de kalsine edilen örneklerde 2.3 gr/cm^3 ’dür. Şekil 3.9’da verilen yüzey alan grafiğine göre de yoğunluk düşüşüne benzer biçimde lineer bir düşüş söz konusudur. 1200°C ve üzeri sıcaklıkta kalsine edilen örneklerde spesifik yüzey alan değerleri $0.1 \text{ m}^2/\text{gr}$ olarak ölçülmüştür. Yoğunluk ve yüzey alan ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde 1200°C’nin üzerinde kordiyerit oluşumunun meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 3.7 Sentetik kordiyerit taramalı elektron mikroskop mikrografı



Şekil 3.8 Sentetik kordiyerit yoğunluk değişimi



Şekil 3.9 Sentetik kordiyerit yüzey alan değişimi

Elde edilen kordiyerit toz kullanılarak ekstrüzyon ve kuru presleme yöntemi ve mevcut kalıplar ile ön şekillendirme çalışmaları yapılmıştır. Termal dayanım gerektiren hallerde kullanılabilir ürünlerin eldesine çalışılmıştır. Disk, plaka, boru, tüp, gözenekli seramik altlıklar ön çalışması yapılan prototiplerdir. Çeşitli örneklerin fotoğrafı Şekil 3.10'daki gibidir.



Şekil 3.10 Sentetik kordiyerit ürün örnekleri

3.2 Toz Şekillendirme

Çalışmanın ikinci bölümünü toz şekillendirme oluşturmaktadır. Bu bölümde hammadde olarak kaolen, talk, sepiyolit, alüminyum-hidroksit kullanılmıştır. Talk, kaolen, alüminyum-hidroksit karışımı K1, sepiyolit, kaolen, alüminyum-hidroksit karışımı K2, referans kordiyerit tozu K3 olarak kodlanmıştır. Katkı olarak baryum oksit kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar bölümünde verilen bilgiler paralelinde yapılan şekillendirme çalışmalarının ardından karışımlar 1100°C, 1200°C, 1250°C, 1260°C, 1275°C, 1300°C, 1325°C, 1335°C, 1350°C'de 1 saat, 3 saat, 5 saat süre ile sinterlenmiştir. Tüm örneklerin sinter öncesi ve sinter sonrası boyut ve ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Bu bilgiler ile ağırlık kayıpları ve pişme küçülmeleri yüzde olarak hesaplanmıştır. Katkılı ve katkısız her kompozisyonun karşılaştırmalı olarak ağırlık kaybı, pişme küçülmesi grafikleri çizilmiştir. Tüm grafiklerde, üç adet numunenin ortalama değeri alınarak veri tabloları düzenlenmiştir. Daha sonra, örneklerin suda kaynatma yöntemi ile görünür yoğunluk ve görünür gözeneklilik değerleri ölçülmüştür. Ardından X-ışınları ile faz gelişimi irdelenmiştir. Üç noktalı eğme deneyine tabi tutulan örneklerin eğme dayanımları da hesaplanmıştır. Mikroyapı gelişimleri de taramalı elektron mikroskopunda takip edilmiştir. Bu karakterizasyon işlemlerinin ardından örneklerin en son olarak termal şok testi yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmalarının ardından katkılı ve katkısız örneklerden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Katkının her üç kompozisyon üzerindeki etkisi, karakterizasyon ve test sonuçları esas alınarak irdelenmiştir.

3.2.1 Ağırlık Kayıpları

Ağırlık kayıpları $(M1-M2)/M1 \cdot 100$ formülüne göre hesaplanmıştır. M1 sinter öncesi, M2 sinter sonrası örneklerin ağırlık değerleridir. Şekil 3.11-3.19 aralığında verilen grafikler ağırlık kaybı grafikleridir.

Şekil 3.11 incelendiğinde K10(katkısız K1 numunesi) kompozisyonu için ağırlık kaybı 1100°C'de 1 saat sinterleme için ortalama %5'dir. Sıcaklığın artışıyla ağırlık kaybında önemli bir değişim olmamaktadır. Bu sonuçlara göre nem ve diğer organiklerin 1100°C'nin altında uzaklaştığı söylenebilir. K1 kompozisyonu ile ilgili diğer grafikler incelendiğinde sıcaklığa ve süreye bağlı önemli bir değişimin oluşmadığı görülmektedir. Fakat baryum oksit katkı miktarının artmasıyla ağırlık kayıp yüzdesinde de artış meydana gelmektedir. Bu artış K13 numunesinde(%3 baryum oksit katkısı içeren K1 numunesi) daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Aynı orantı K15(%5 baryum oksit katkısı içeren K1 numunesi) örneklerinde de görülmektedir. Sonuç olarak K1 numunesinde 1100°C üzerinde sıcaklık veya süreye bağlı bir ağırlık kaybı değişimi olmamaktadır. Sadece, katkı miktarının artmasıyla ağırlık kaybı yüzdesinde de artış meydana gelmektedir. Bu kayıp da 1100°C'nin altında oluşmaktadır. Buna göre, katkılı numunelerde ağırlık kaybı artışının baryum oksit ilavesine bağlı olduğu görülmektedir. Çünkü baryum asetatın içerdiği organik 1100°C'ye kadar uzaklaşmaktadır. Katkı miktarı arttıkça uzaklaşan organik miktarı da arttığı için artan katkı oranına doğru orantılı biçimde ağırlık kaybı da artmaktadır. Bu sonuçlar, numunelerde artan katkı miktarı ile gözenekliliğin de arttığı fikrini oluşturmaktadır.

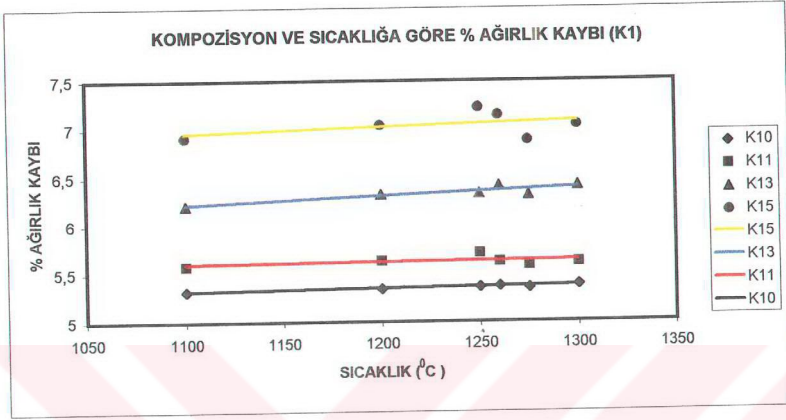
Şekil 3.14-3.16 incelendiğinde K2 kompozisyonu için ortalama ağırlık kaybının K1'e göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni sepiyolitın gözenekli yapısı olabilir. İçerdiği %72 gözenekliliğe bağlı olarak sepiyolit hammaddesi yüksek miktarda su içermektedir. Talk ve sepiyolit için yapılan kimyasal analizde kızdırma kaybı sonuçları bu varsayımı desteklemektedir. Kimyasal analizde talk için %5.95, sepiyolit için %15.4 kızdırma kaybı ölçülmüştür. Bu bağlamda, aynı sıcaklıkta yapılan sinterlemede dahi sepiyolit ile hazırlanan K2 örnekleri, talk ile hazırlanan K1 örneklerine göre daha yüksek ağırlık kaybına uğramaktadır. Bunun nedeni sepiyolitın gözenekli yapısıdır.

K21(%1 baryum asetat katkısı içeren K2 numunesi) ve K23(%3 baryum asetat katkısı içeren K2 numunesi)'de de benzer sonuçlar alınmıştır. Katkının etkisi K25(%5 baryum asetat

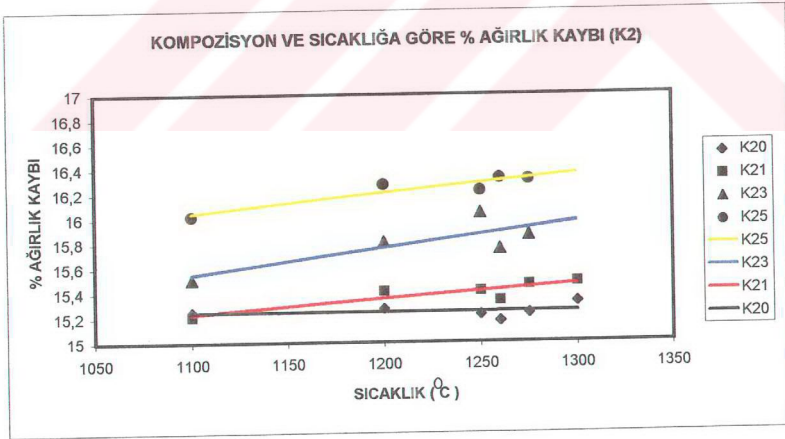
katkısı içeren K3 numunesi)'de daha fazla görülmektedir. Katkı miktarına göre ağırlık kayıpları incelendiğinde K2 örneklerinde de, katkı miktarı arttıkça ağırlık kaybının arttığı görülmektedir. Buna göre, baryum asetatın içerdiği organiklerin 1100°C'ye kadar uzaklaşmasıyla ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Sıcaklık ve süreye bağlı olmayan ağırlık kaybı sadece katkı miktarına bağlıdır. K2 örnekleri için de K1 örneklerinde olduğu gibi katkı miktarının artmasıyla artan ağırlık kaybının gözenekli kordiyerit eldesini sağladığı düşünülebilir.

K3 kompozisyonunda da (Şekil 3.17-3.19) K30(katkısız K3 numunesi) ve K31(%1 baryum asetat katkısı içeren K3 numunesi) için benzer ağırlık kaybı alınırken K33(%3 baryum asetat katkısı içeren K3 numunesi) için ağırlık kaybı % 0.25'den %1.5'a, K35(%5 baryum asetat katkısı içeren K3 numunesi) için %2.5'a çıkmıştır. K1 ve K2 kompozisyonuna benzer şekilde K3 kompozisyonunda da katkı miktarının artışına paralel olarak ağırlık kaybında artış görülmektedir.

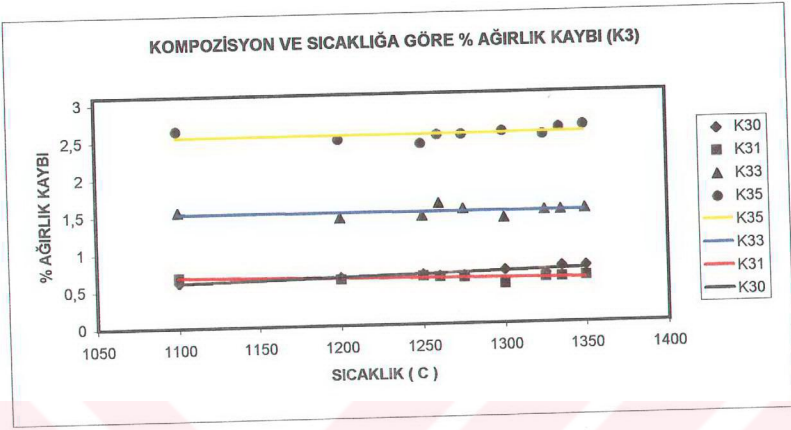
K1 kompozisyonu için ortalama ağırlık kaybı %7, K2 için %16.5, K3 için %3 değerindedir. Bu sonuçlar K1, K2, K3 kompozisyonlarının gözenekliliği hakkında bir ön fikir vermektedir. K2 örneklerinin diğer kompozisyonlara göre daha gözenekli bir yapıda olduğu düşünülebilir.



Şekil 3.11 K1 numunesi ağırlık kaybı(1 saat)

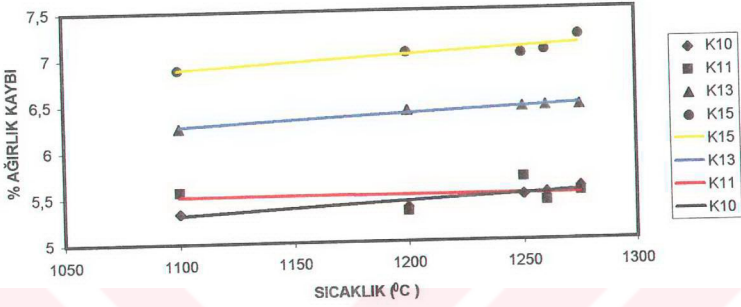


Şekil 3.12 K2 numunesi ağırlık kaybı(1 saat)



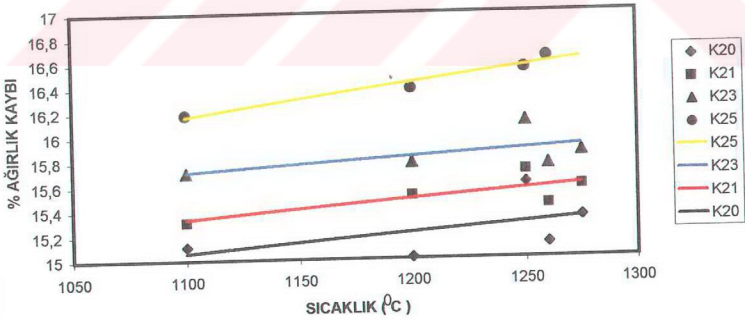
Şekil 3.13 K3 numunesi ağırlık kaybı(1 saat)

KOMPOZİSYON VE SICAKLIĞA GÖRE % AĞIRLIK KAYBI (K1)

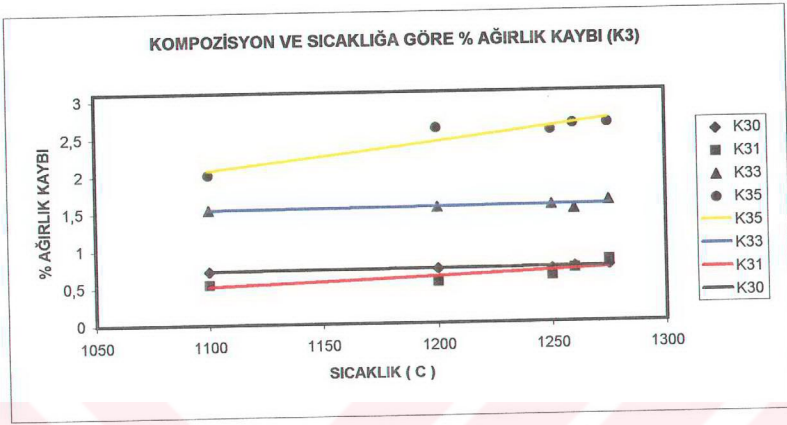


Şekil 3.14 K1 numunesi ağırlık kaybı(3 saat)

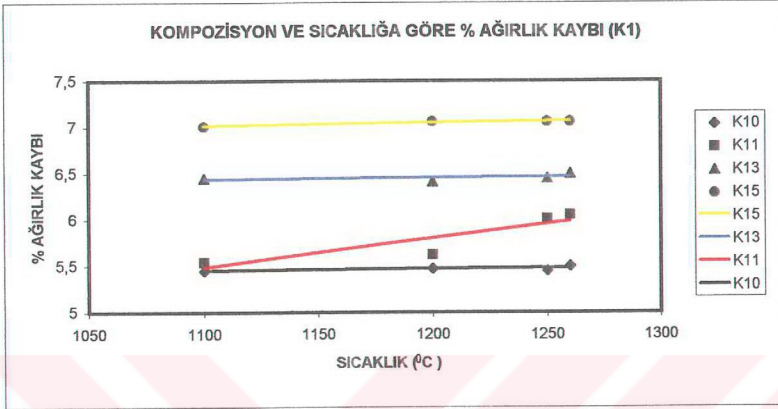
KOMPOZİSYON VE SICAKLIĞA GÖRE % AĞIRLIK KAYBI (K2)



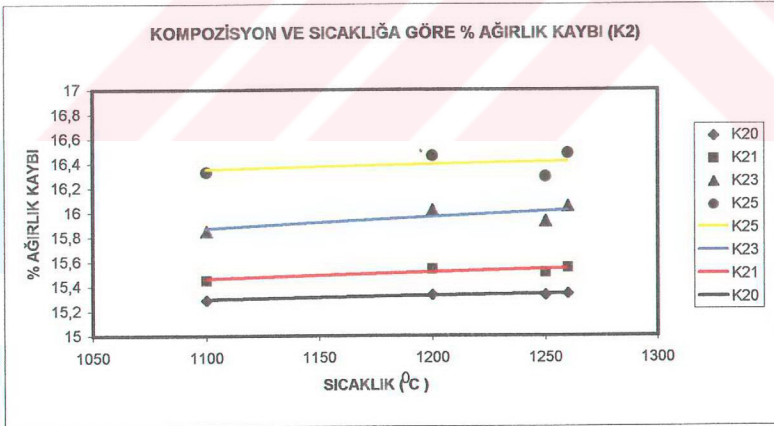
Şekil 3.15 K2 numunesi ağırlık kaybı(3 saat)



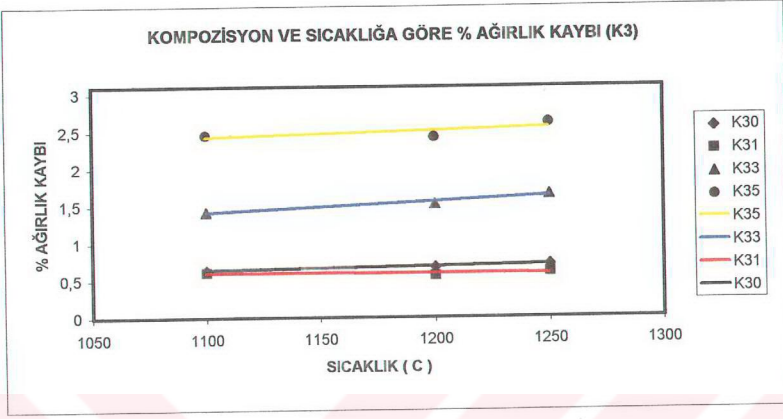
Şekil 3.16 K3 numunesi ağırlık kaybı(3 saat)



Şekil 3.17 K1 numunesi ağırlık kaybı(5 saat)



Şekil 3.18 K2 numunesi ağırlık kaybı(5 saat)



Şekil 3.19 K3 numunesi ağırlık kaybı(5 saat)

3.2.2 Pişme Küçülmesi

Pişme küçülmesi değerleri $(a_1 - a_2)/a_1 \cdot 100$ formülüne göre hesaplanmıştır. a_1 sinter öncesi, a_2 sinter sonrası milimetre cinsinden boyutlardır. Ölçümler TS 4897 numaralı standarda göre yapılmıştır. Pişme küçülmesi ile ilgili grafikler Şekil 3.20-3.28 arasındaki grafiklerdir.

Şekil 3.20'e göre K10 örneklerinde 1100–1300°C sinterlemede sıcaklık ve süreye bağlı olarak pişme küçülmesinde önemli bir artış gözlenmemiştir. Artan baryum oksit katkı miktarına göre pişme küçülmesinde azalma olmuştur. Katkısız K1 örneklerinde pişme küçülmesi ortalama %5 iken katkılı K1 örneklerinin pişme küçülmesi ortalama % 3.5 olmuştur. Bu sonuçlara göre K1 örneklerinde katkının iki farklı etkisi olduğu düşünülebilir. Baryum oksit katkısı sinterlemeyi engelliyor olabilir veya baryum oksit katkılı örnekler daha düşük sıcaklıkta sinterlenme işlemini tamamlıyor olabilir. Çalışmanın ileriki safhasında yapılmış olan görünür yoğunluk ve gözeneklilik ölçümleri bu konuda daha güvenilir sonuçlar verecektir.

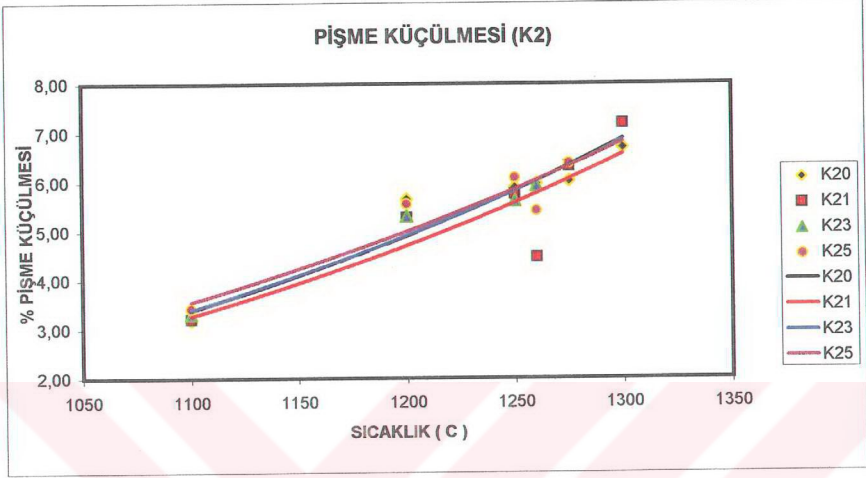
Şekil 3.23-3.25'e göre K2 örneklerinde ise pişme küçülmesi artışı 1300°C'e kadar devam etmektedir. En yüksek pişme küçülmesi 1300°C'de alınmıştır. Bu sonuçlara K2 örneklerinde, 1100-1300°C aralığında yoğunlaşma yani kristallenme meydana gelmektedir. K20 ve K21 örnekleri 1300°C'de sinterlenmesine karşın K23 ve K25 örnekleri 1300°C'de ergimektedir. Baryumun etkisi % 3 katkıdan sonra açıkça ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda, baryum oksit katkısı, sepiyolit ile hazırlanmış olan K2 kompozisyonunun sinter sıcaklığını düşürmekte ve daha düşük sıcaklıkta kordiyerit eldesine imkan vermektedir. Bu durumda baryum iyonunun magnezyum, silisyum ve alüminyum ve oksijen iyonlarının iyonik bağ ile bağlanmasını ve bunun sonucunda da kuvvetli bir yapının daha düşük sıcaklıkta oluşmasını sağladığı öngörülebilir. Çünkü katkısız K2 örneklerinde sinterlenme 1100-1300°C aralığında meydana gelirken %5 katkılı K2 örneklerinde sinterlenme aralığı 1100-1250°C'dir.

K30 örneklerinde ise 1250°C'e kadar önemli bir pişme küçülmesi artışı görülmezken 1250°C'den sonra pişme küçülmesi artmaktadır. (Şekil 3.26-3.28) 1325°C ve 1335°C arasındaki artışta önemli bir fark gözlenmemiştir. 1350°C'de ise pişme küçülmesi yüzdesi iki katına çıkmıştır. K31'de de K30'a benzer durum vardır. K35'de ise 1325°C ve 1335°C arasında da pişme küçülmesi artışı vardır. En yüksek pişme küçülmesi değerleri de K35

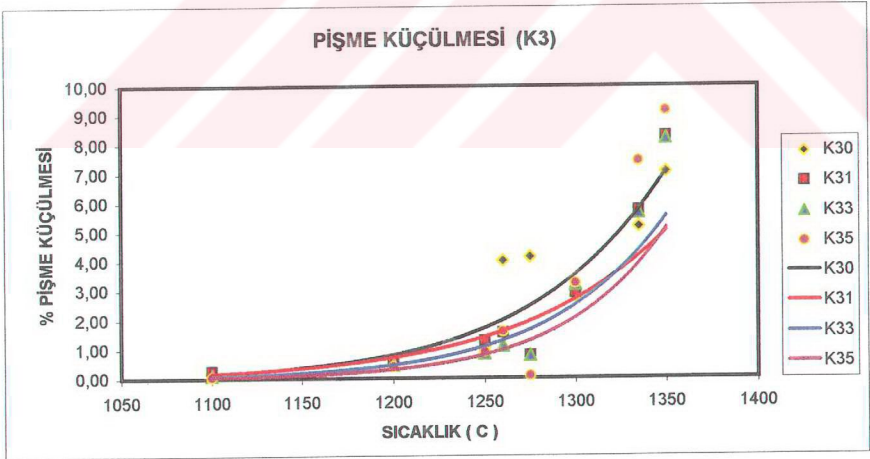
örnekleri için geçerlidir. Baryum katkısının etkisi K3 örneklerinde de miktarın artmasıyla ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlara göre baryum katkısının, ticari K3 referans kordiyerit örneklerinde de sinter sıcaklığında azalmaya imkan verdiği görülmektedir.

K1, K2 ve K3 kompozisyonları birbirleri ile karşılaştırıldığında, K3 örneklerinde 1300°C'ye kadar sinterlenmenin devam ettiği görülmektedir. K1 örneklerinde 1300°C'de bozunma olmaktadır. K2 örneklerinde ise 1300°C'de ergime meydana gelmektedir. Bu sonuçlara göre K1 kompozisyonu K2 ve K3 kompozisyonuna göre daha düşük sıcaklıkta kordiyerit eldesine imkan vermektedir. Pişme küçülmesi ve ağırlık kaybı değerleri uyum içindedir.



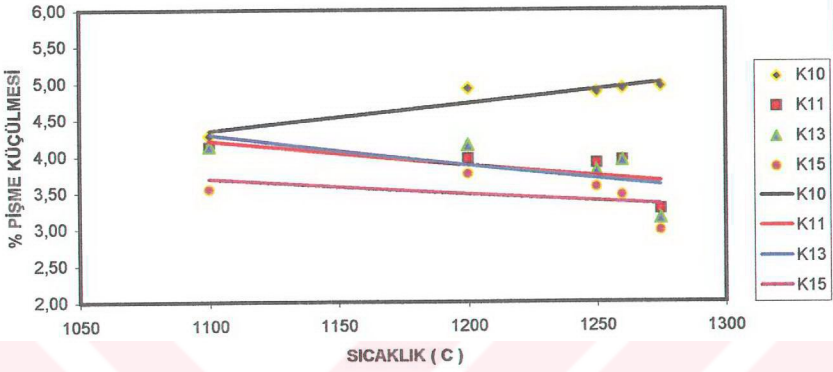


Şekil 3.21 K2 numunesi pişme küçülmesi (1 saat)



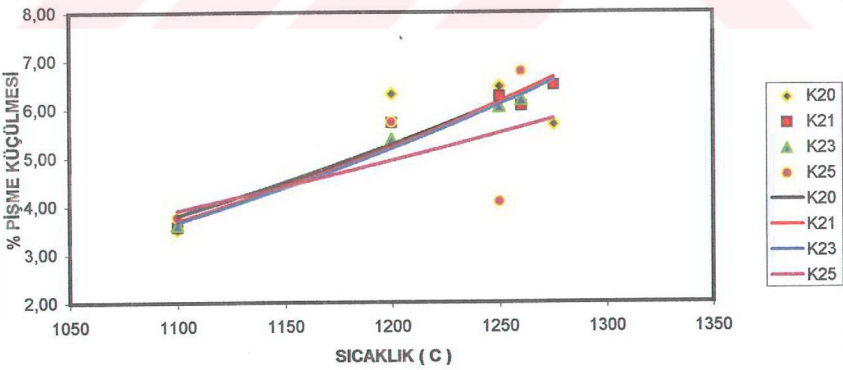
Şekil 3.22 K3 numunesi pişme küçülmesi (1 saat)

PIŞME KÜÇÜLMESİ (K1)

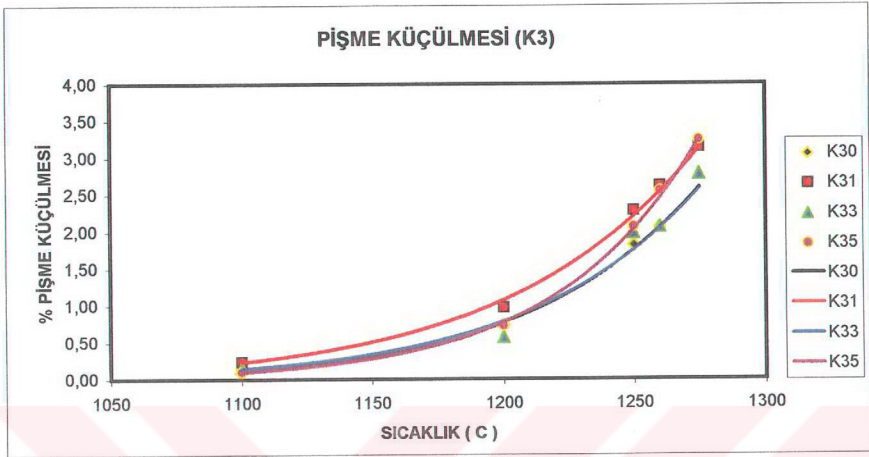


Şekil 3.23 K1 numunesi pişme küçülmesi (3 saat)

PIŞME KÜÇÜLMESİ (K2)

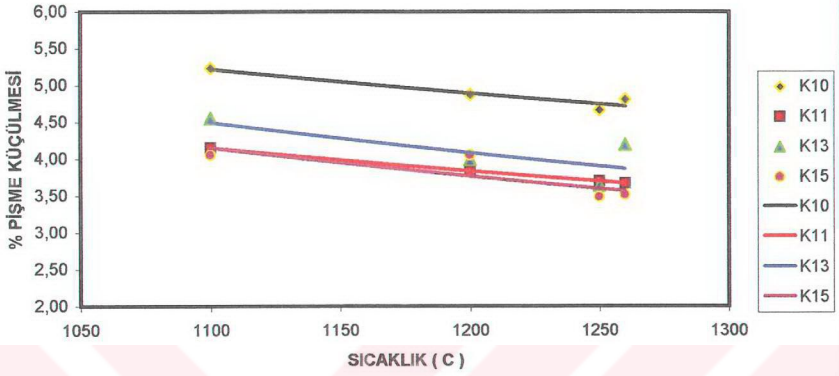


Şekil 3.24 K2 numunesi pişme küçülmesi (3 saat)



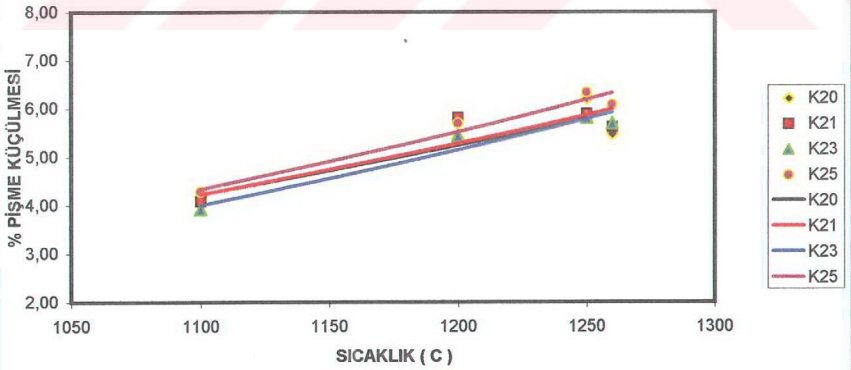
Şekil 3.25 K3 numunesi pişme küçülmesi (3 saat)

PIŞME KÜÇÜLMESİ (K1)

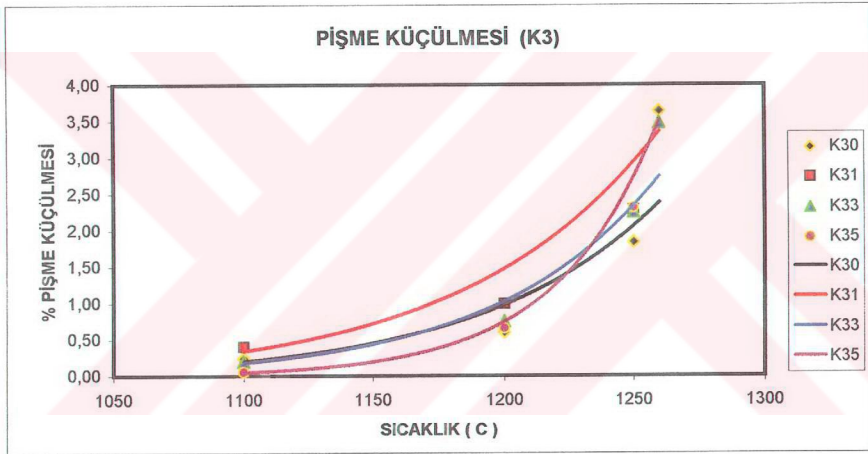


Şekil 3.26 K1 numunesi pişme küçülmesi (5 saat)

PIŞME KÜÇÜLMESİ (K2)



Şekil 3.27 K2 numunesi pişme küçülmesi(5 saat)



Şekil 3.28 K3 numunesi pişme küçülmesi (5 saat)

3.2.3 Görünür Yoğunluk

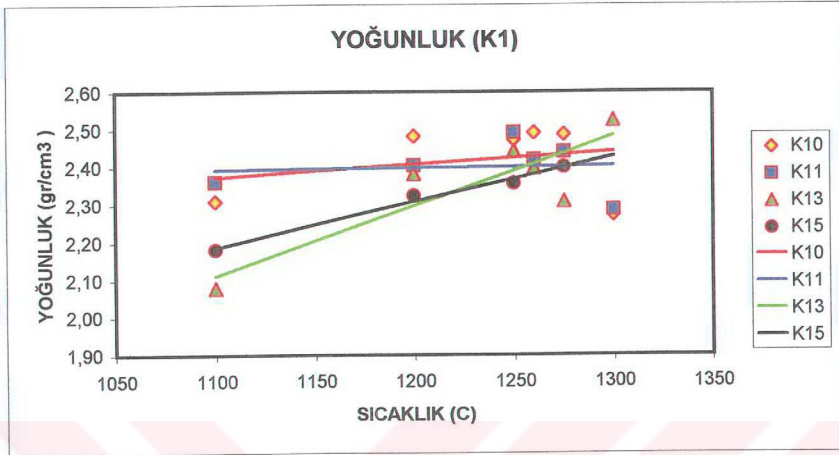
Sinterlenen örneklerin görünür yoğunluk değerleri $[M1/(M3-M2)] \cdot \rho_{su}$ formülüne göre hesaplanmıştır. ρ_{su} , suyun yoğunluk değerini belirtir. 1 gr/cm^3 olarak alınmıştır. Görünür yoğunluk ve görünür gözeneklilik ölçümleri, TS ENV 1389 numaralı Türk standardına göre yapılmıştır. M1, M2 ve M3 değerleri suda kaynatma yöntemi ile ölçülmüştür. M1 kaynatma öncesi kuru tartım, M2 kaynatma sonrası su içinde asılı tartım, M3 kaynatma sonrası doymuş ağırlık tartımıdır. Görünür yoğunluk grafikleri Şekil 3.29-3.37 aralığında verilmektedir.

Şekil 3.29'a göre katkı ilavesi yapılmış K1 örneklerinde yoğunluk sonuçları katkı ilave edilmemiş örneklerle göre daha düşüktür. Bu sonuç da katkı etkisinin K1 kompozisyonu üzerinde K2 ve K3'e göre daha fazla olduğuna işaret etmektedir. Sinterleme sıcaklığının 1100°C 'den sonra yoğunluk artışında bir etkisi görülmemektedir. $1100-1300^\circ\text{C}$ aralığında yoğunluk değerleri birbirine yakındır. En yüksek yoğunluk katkısız örneklerde alınmıştır. Baryum oksit katkısı yoğunlukta azalmaya neden olmaktadır.

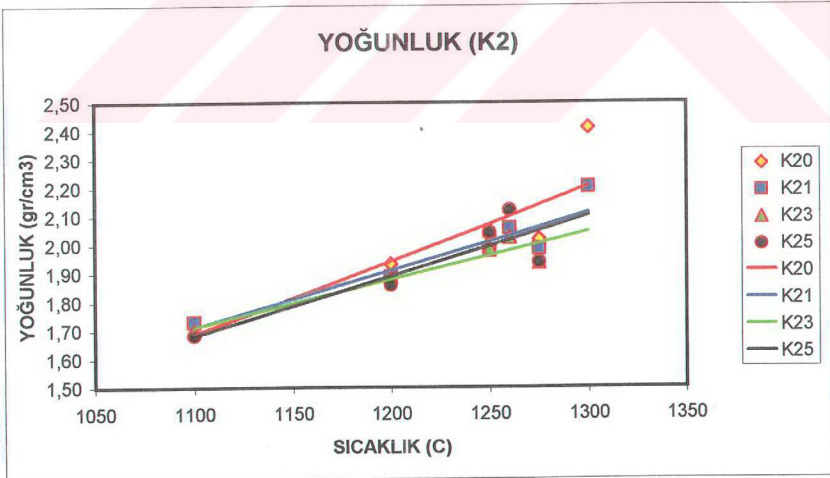
K2 örneklerinde ise sıcaklık artışına paralel olarak yoğunlukta da artış vardır. Katkılı veya katkısız tüm örneklerde bu durum görülmüştür. (Şekil 3.32-3.34) K3 örneklerinde de sıcaklığa bağlı yoğunluk artışı vardır. Yine K2 örneklerine benzer olarak katkılı veya katkısız tüm örneklerde yoğunluk artışı benzerdir. (Şekil 3.35-3.37) Bu sonuçlara göre K2 ve K3 için yoğunluk üzerinde katkının önemli bir etkisi görülmemiştir. Fakat her iki kompozisyonda da sıcaklığın yoğunluk artışında etkisi vardır.

K1, K2 ve K3 karşılaştırıldığında K10 en yüksek yoğunluğa sahip örnektir. Daha sonra K2 ve K3 gelmektedir. K20 örneğinin yoğunluğu referans örnek olan K30 örneğinin yoğunluğuna daha yakındır. %1, %3 ve %5 baryum oksit katkılı örneklerde de K2 ve K3 örneklerinin yoğunluk değerlerinde de benzer durum görülmüştür. Bu sonuçlara göre K2 kompozisyonu ticari K3 kompozisyonuna benzer özellikleri taşımaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı ve pişme küçülmesindeki artışlar, suyun ve organiklerin yapıdan uzaklaşığına ve sinterlenmenin meydana geldiğine işaret etmektedir. Yoğunluk değerlerindeki artışlar da bu sonucu doğrulamaktadır. K1 örneklerinde 1100°C 'nin altında oluşan yoğunlaşma yapıda

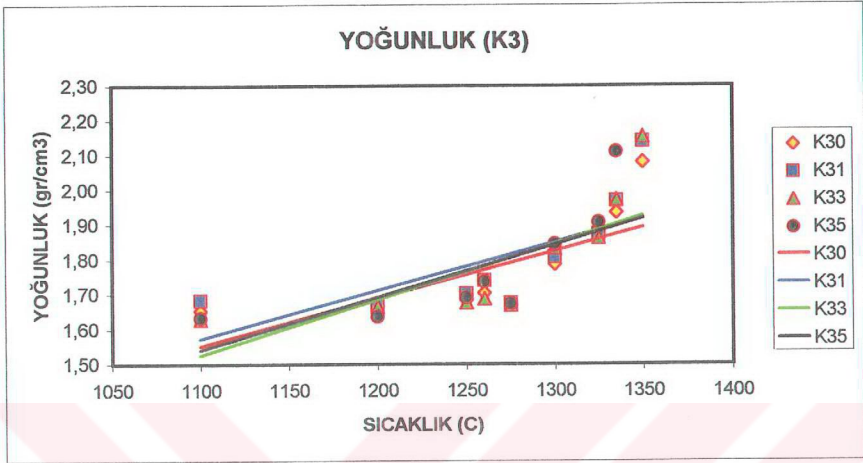
kordiyerit dışında başka fazların da olabileceği düşüncesini doğurmaktadır. X-ışınları difraktometresi ile faz inceleme sonuçları bu konuda daha aydınlatıcı bilgiler verecektir. Çünkü katkısız K1 örneklerinde 1100°C’de dahi yüksek yoğunluk değerleri alınmıştır. Buna göre, baryum oksit katkısının daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşmayı sağladığı doğru bir yaklaşım olmayabilir. Aksine katkı ilavesi yapılan K1 örneklerinde daha düşük yoğunluk değerleri alınmıştır.



Şekil 3.29 K1 numunesi görünür yoğunluk(1 saat)

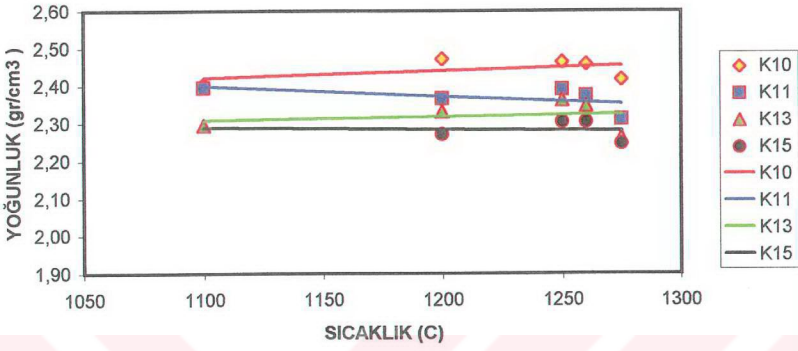


Şekil 3.30 K2 numunesi görünür yoğunluk(1 saat)



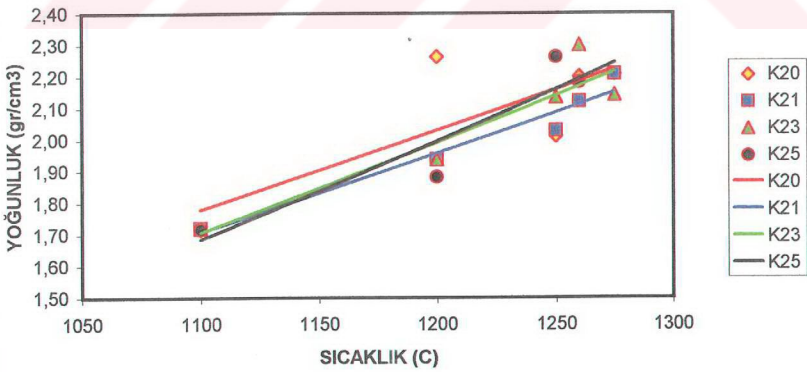
Şekil 3.31 K3 numunesi görünür yoğunluk(1 saat)

YOĞUNLUK (K1)

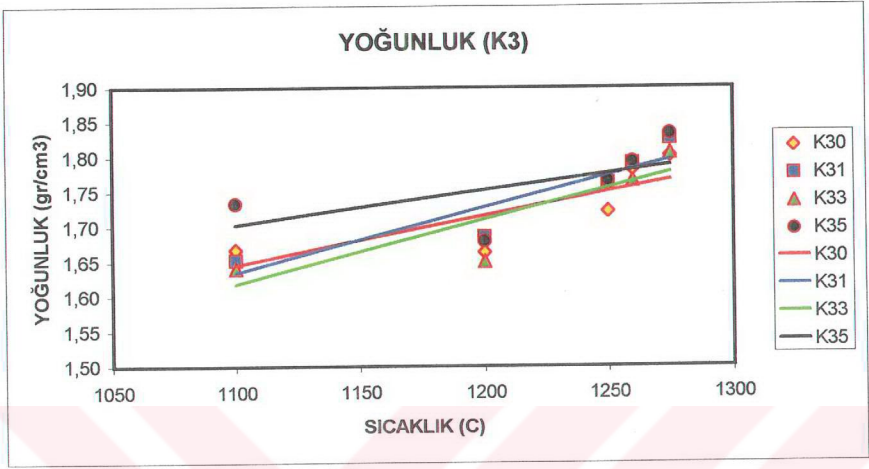


Şekil 3.32 K1 numunesi görünür yoğunluk(3 saat)

YOĞUNLUK (K2)

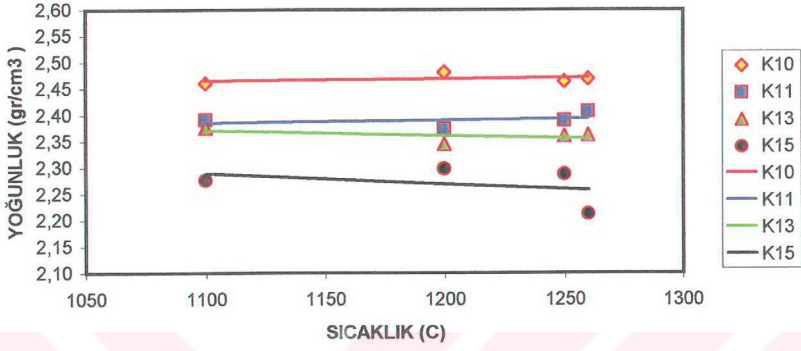


Şekil 3.33 K2 numunesi görünür yoğunluk(3 saat)



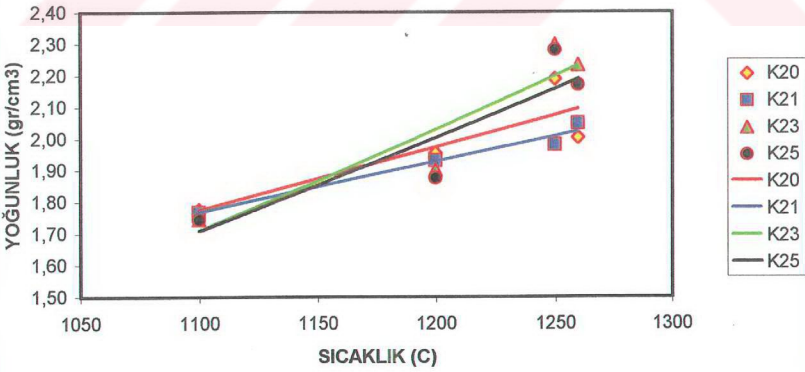
Şekil 3.34 K3 numunesi görünür yoğunluk(3 saat)

YOĞUNLUK (K1)

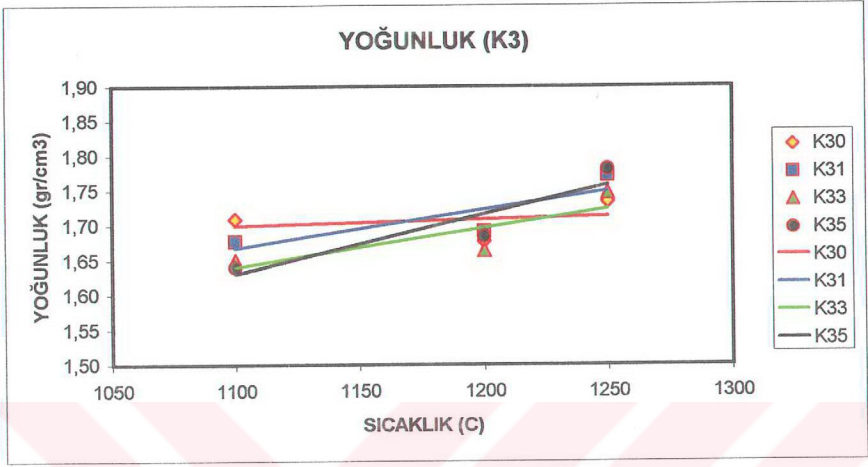


Şekil 3.35 K1 numunesi görünür yoğunluk(5 saat)

YOĞUNLUK (K2)



Şekil 3.36 K2 numunesi görünür yoğunluk(5 saat)



Şekil 3.37 K3 numunesi görünür yoğunluk(5 saat)

3.2.4 Görünür Gözeneklilik

Görünür gözeneklilik değerleri $(M3-M1)/(M3-M2)*100$ formülüne göre hesaplanmıştır. M1, M2 ve M3, görünür yoğunluk ölçümlerinde de kullanılmış olan değerlerdir. M1 kuru tartım, M2 asılı tartım, M3 doymuş ağırlık tartımlarıdır. Şekil 3.38-3.44 arasındaki grafikler görünür gözeneklilik grafikleridir.

K1, K2 ve K3 örneklerine ait tüm grafiklerde sıcaklık artışına paralel olarak gözeneklilikte azalma görülmektedir.

K1 örnekleri için katkı miktarına paralel olarak gözeneklilikte artış olmuştur. Buna göre baryum oksit katkısının içerdiği organiklerin, ağırlık kaybı sonuçlarında da görüldüğü gibi, yapıdan ayrılması ile artan gözeneklilik, sinterleme sıcaklığının artmasıyla düşmekte yani sinterlenme meydana gelmektedir. Sinterlenmeye bağlı olarak da gözeneklilik %40'tan %5'e kadar düşüş göstermektedir. 1200°C'ye kadar hızlı olan düşüş bu sıcaklıktan sonra yavaşlamaktadır. 1100°C'de uzun süre bekletme ile organiklerinin önemli bir kısmının uçtuğu düşünülebilir. Bu sonuçlara göre katkı miktarının artmasıyla artan organiklerin yapıdan uzaklaştırılması gözeneklilikte artışa neden olmaktadır. Fakat pişme küçülmesinde katkı, aynı kompozisyon için daha düşük pişme küçülmesi değerlerinin alınmasına neden olmuştur. Bu durumda K1 kompozisyonunda katkıya bağlı olarak kapalı gözeneklerin oluştuğu varsayılabilir.

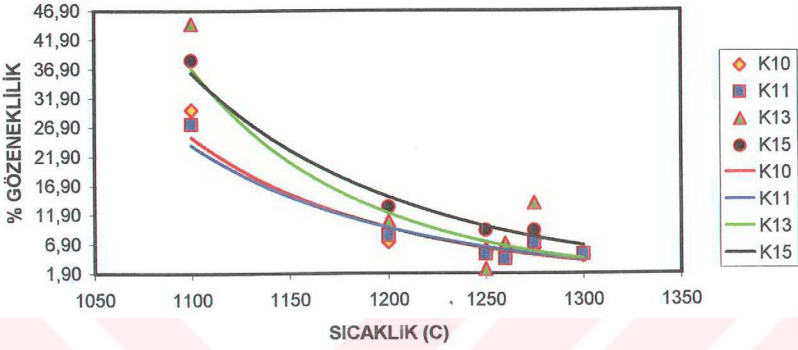
K2 örnekleri için de 1200°C-1 saat sinterlemede ani bir gözeneklilik düşüşü tüm örneklerde görülmektedir. K2 için başlangıç gözenekliliği K1 ve K3'e göre çok yüksektir. Katkı miktarının artmasıyla son sıcaklıklardaki gözeneklilik değerinde önemli bir fark görülmemiştir. K23 ve K25 örneklerinde 1300°C'de ergimeden dolayı ölçüm yapılamamıştır. K20 ve K21 örneklerinin 1300°C gözeneklilik değerleri ise K1 örneklerinin bu sıcaklıktaki gözeneklilik değerlerine göre daha yüksektir. Sıcaklığa bağlı olarak K2 kompozisyonunun gözenekliliği ortalama %80'den %20'e kadar düşmektedir. K1 için ortalama %35'lik bir gözeneklilik azalması söz konusuyken K2 için bu azalma %60 civarındadır. Bu farklılığın sepiyolit'in gözenekli yapısından kaynaklandığı düşünülebilir.

K3 örneklerinde gözeneklilik K30 ve K31 için 1100°C-1 saat sinterleme için ortalama %60'dır. Katkı miktarının artmasıyla K33 ve K35'de daha yüksek ilk

gözeneklilik ölçülmüştür. K1 ve K2 örneklerinde olduğu gibi fazla miktardaki katkının içerdiği organik miktarının yüksek olması K3 örneklerinde de gözeneklilikte artışa neden olmuştur. Ayrıca bu örneklerde 1350°C-1saat sinterlemede ani düşüşler gözlenmiştir. K30 için son gözeneklilik çok düşük değil iken katkının artmasıyla 1335-1350°C arasındaki gözeneklilik farklılığı yüksektir. K30, K31, K33 için 1350°C'de meydana gelen bu ani düşüş K35 örneğinde 1335°C'de oluşmaktadır. Katkı etkisinin K35 örneklerinde tam olarak ortaya çıktığı, buna bağlı olarak da katkı miktarının artırılmasının sinterleme sıcaklığını düşürdüğü söylenebilir. K1, K2, K3 örnekleri birlikte incelendiğinde, son sinter sıcaklığından sonra en yüksek gözeneklilik K3 örneklerinde görülmüştür. Bu referans değerine yakın olan değerler K2 örneklerine aittir. K1 örneklerinin gözenekliliği K2 ve K3'e göre daha düşüktür.

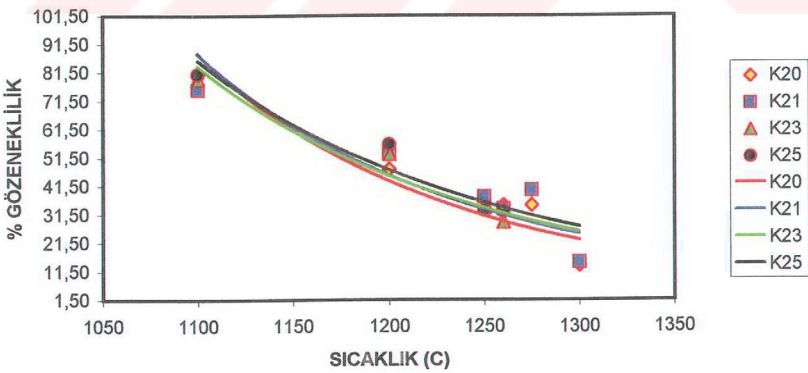


GÖZENEKLİLİK (K1)



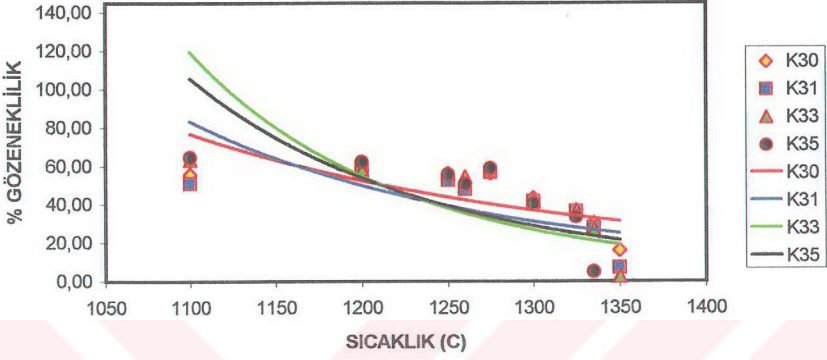
Şekil 3.38 K1 numunesi gözeneklilik(1 saat)

GÖZENEKLİLİK (K2)



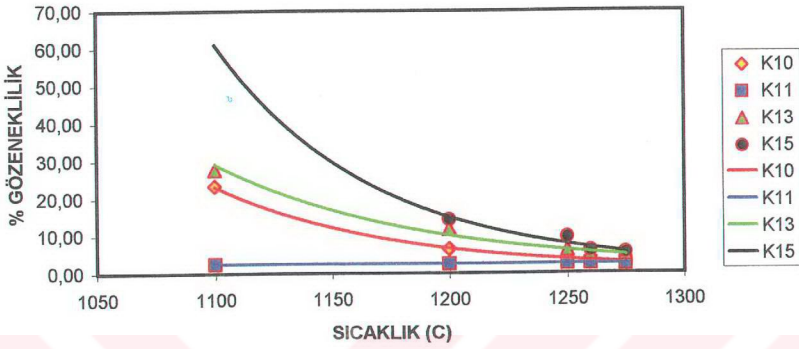
Şekil 3.39 K2 numunesi gözeneklilik(1 saat)

GÖZENEKLİLİK (K3)



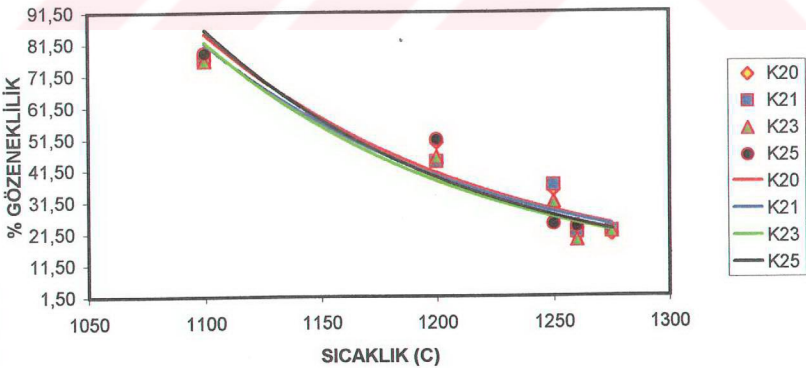
Şekil 3.40 K3 numunesi gözeneklilik(1 saat)

GÖZENEKLİLİK (K1)

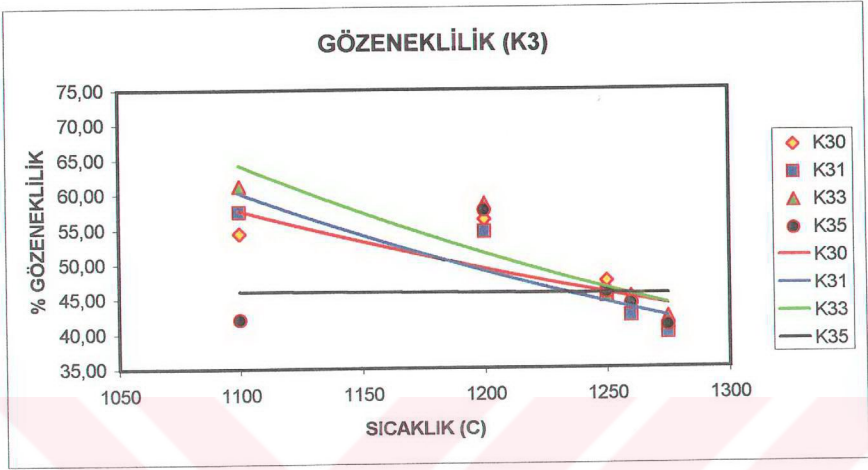


Şekil 3.41 K1 numunesi gözeneklilik(3 saat)

GÖZENEKLİLİK (K2)

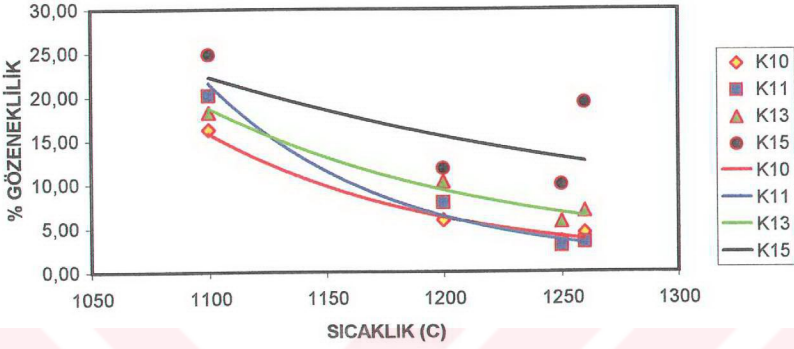


Şekil 3.42 K2 numunesi gözeneklilik(3 saat)



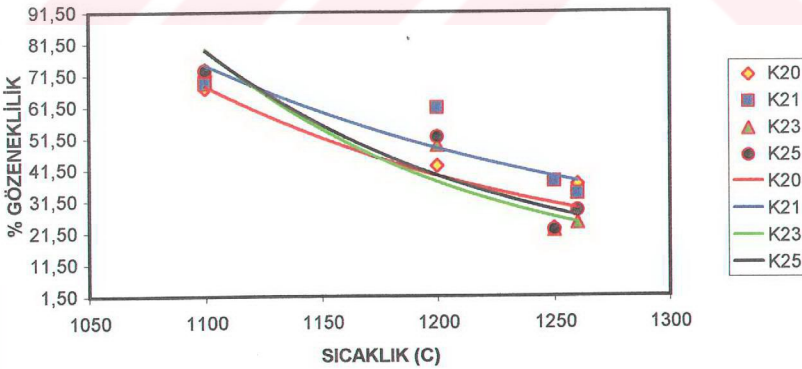
Şekil 3.43 K3 numunesi gözeneklilik(3 saat)

GÖZENEKLİLİK (5 saat)

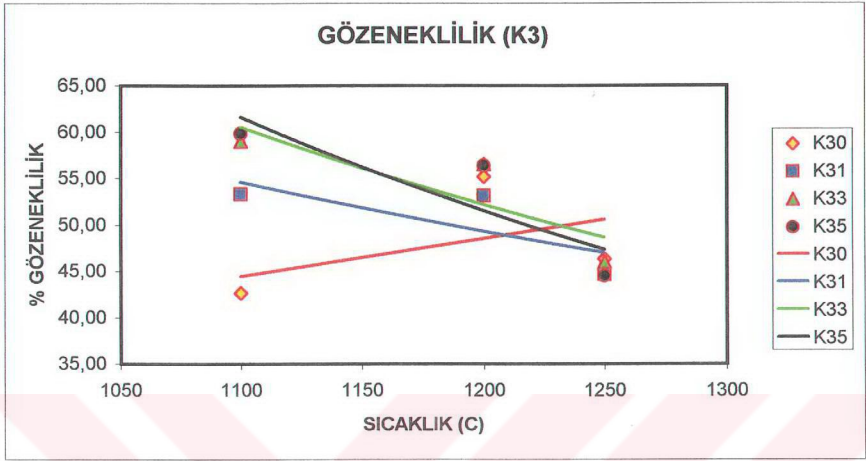


Şekil 3.44 K1 numunesi gözeneklilik(5 saat)

GÖZENEKLİLİK (K2)



Şekil 3.45 K2 numunesi gözeneklilik(5 saat)



Şekil 3.46 K3 numunesi gözeneklilik(5 saat)

3.2.5 Eğme Dayanımı

Sinterlenmiş K1, K2, K3 örnekleri 3 noktalı eğme testine tabi tutulmuştur. Mekanik dayanımın ölçülmesi için kullanılan mesnet aralığı 25 mm'dir. Çene hızı 0.5 mm/dakika'dır. Fs değeri 100 kgf'dir. Hesaplamalarda kgf cinsinden ölçülen yük değeri newtona çevrilmiştir. Sonuçlar MPa olarak hesaplanmıştır.

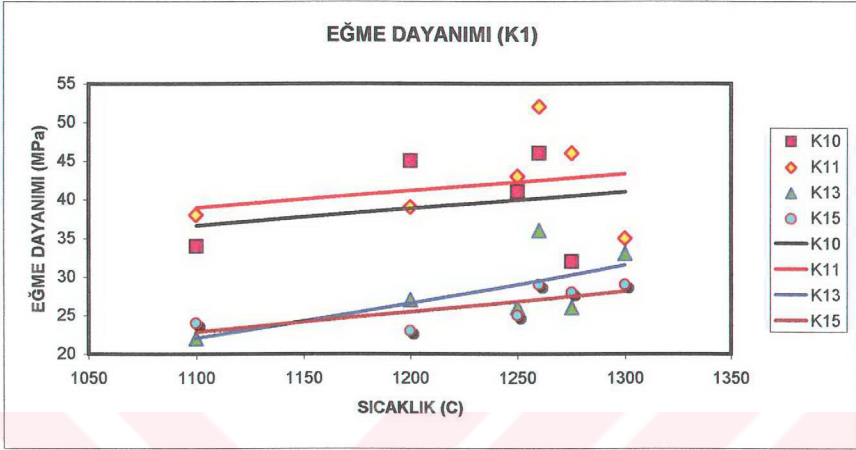
Eğme dayanımı formülü $E = \frac{3PL}{2bh^2}$ 'dır. P, Newton cinsinden örnek üzerine uygulanan yükü, L milimetre cinsinden mesnet aralığını, b milimetre cinsinden örneğin boyunu, h milimetre cinsinden örneğin yüksekliğini belirtir.

Şekil 3.45-3.53 arasındaki grafikler eğme dayanımı grafikleridir. Şekil 3.45'a göre K1 örnekleri karşılaştırıldığında K13 ve K15 örnekleri için eğme dayanımında düşüş olduğu görülmektedir. K13 ve K15 için sıcaklığa bağlı bir artış söz konusudur. Bu sonuçlara göre artan sıcaklığın dayanımı artırdığı fakat baryum oksit katkısının dayanım için negatif etkisi olduğu söylenebilir. Artan katkı miktarı ile dayanım daha da düşmektedir.

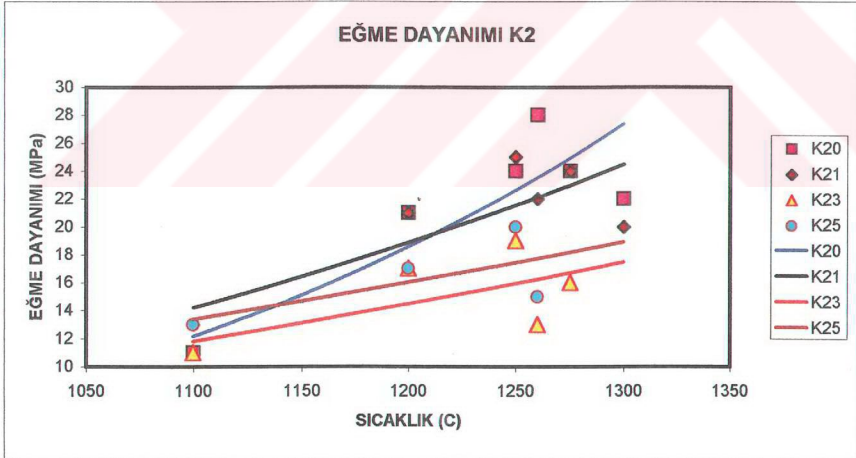
K2 örnekleri için de katkının olumlu bir etkisi gözlenmemiştir. Tüm örnekler için artan sıcaklığa bağlı dayanım artışı gözlenmesine rağmen artan katkı, dayanımı düşürmektedir. K13 ve K15 örneklerine benzer olarak K23 ve K25 için eğme dayanımında meydana gelen düşüş Şekil 3.48,49,50'de görülmektedir.

K3 örneklerinde 1100°C-1 saatte sinterlenen örneklerde çok çabuk kırılma olduğu için ölçüm yapılamamıştır. 1200°C ve üzerinde de artan sıcaklığa bağlı olarak eğme dayanımında artış gözlenmesine rağmen katkının dayanım üzerinde bir etkisi belirlenmemiştir. Bu karşılaştırma Şekil 3.50,51,53'de görülebilir.

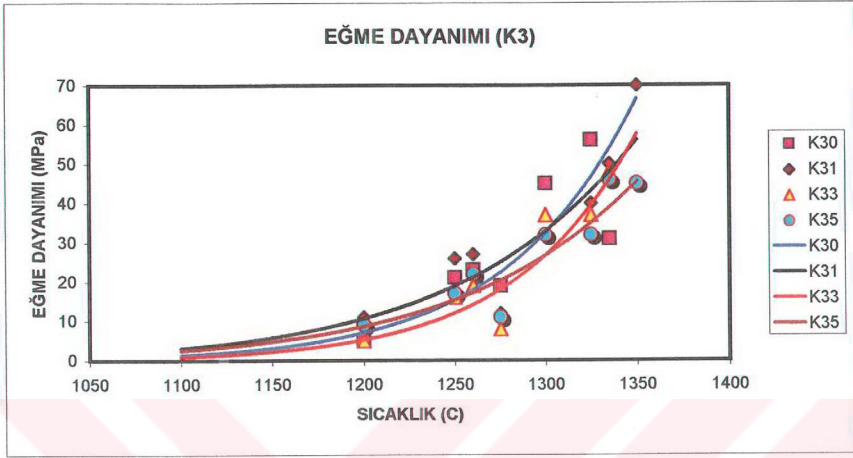
K1 ve K2 örneklerinde artan katkı miktarı ile dayanımda azalma meydana gelmektedir. K3 örneklerinde ise katkının dayanım üzerindeki olumsuz etkisi K1 ve K2 örneklerindeki kadar belirgin değildir. K1 örneklerinde dayanım, 1300°C için 40 MPa'dan 27 MPa'a düşmektedir. K2 örnekleri için, yine 1300°C'de, 25 MPa'dan 16 MPa'a düşüş gözlenmektedir. K3'de ise 50 MPa'dan 30 MPa'a düşmektedir.



Şekil 3.47 K1 numunesi eğme dayanımı(1 saat)

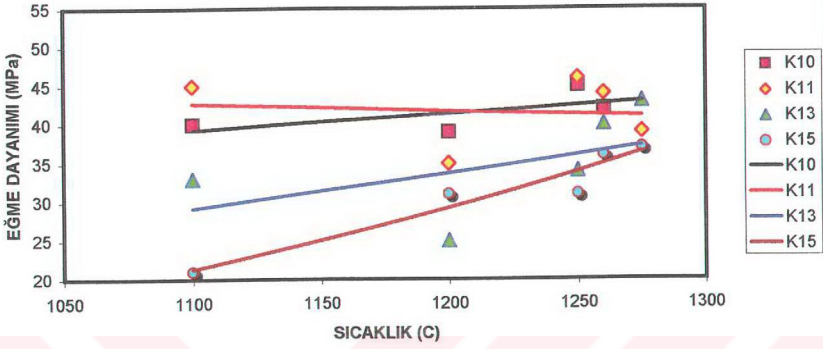


Şekil 3.48 K2 numunesi eğme dayanımı(1 saat)



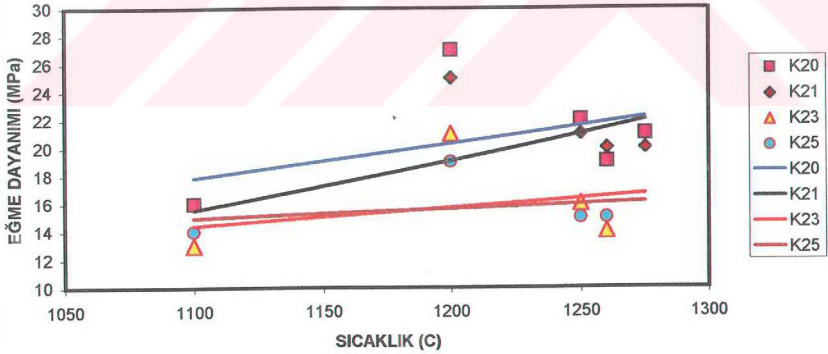
Şekil 3.49 K3 numunesi eğme dayanımı(1 saat)

EĞME DAYANIMI (K1)

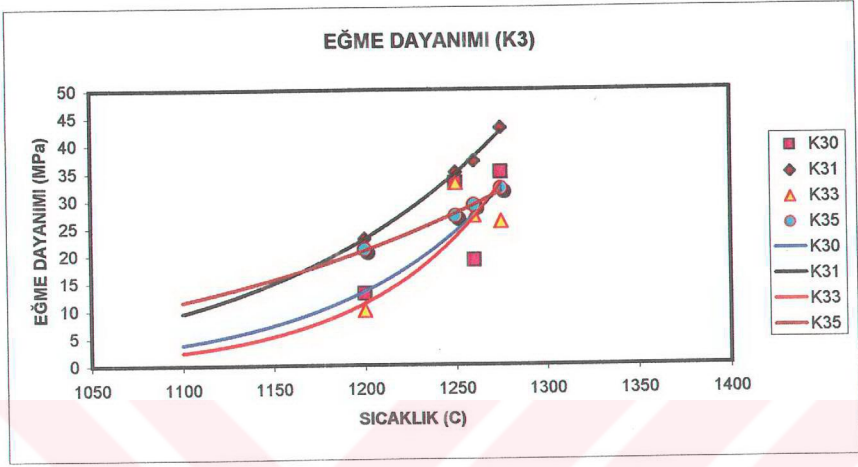


Şekil 3.50 K1 numunesi eğme dayanımı((3 saat)

EĞME DAYANIMI (K2)

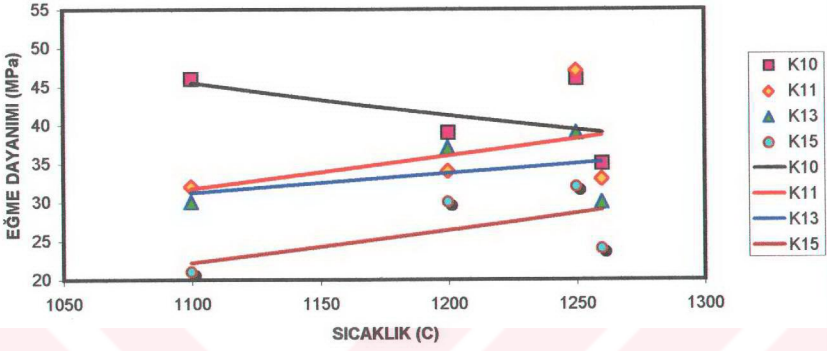


Şekil 3.51 K2 numunesi eğme dayanımı(3 saat)



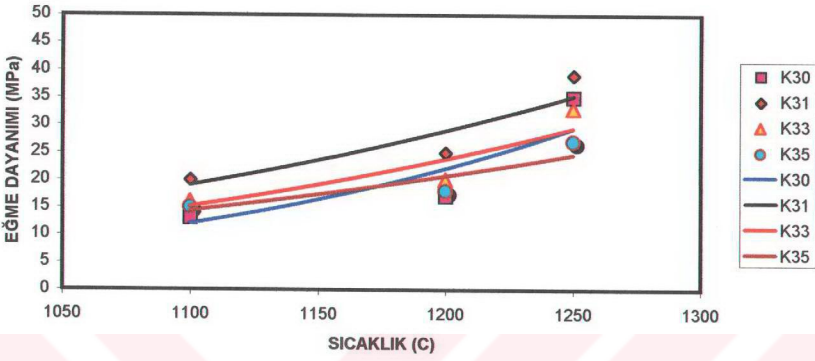
Şekil 3.52 K3 numunesi eğme dayanımı(3 saat)

EĞME DAYANIMI (K1)



Şekil 3.53 K1 numunesi eğme dayanımı(5 saat)

EĞME DAYANIMI (K3)



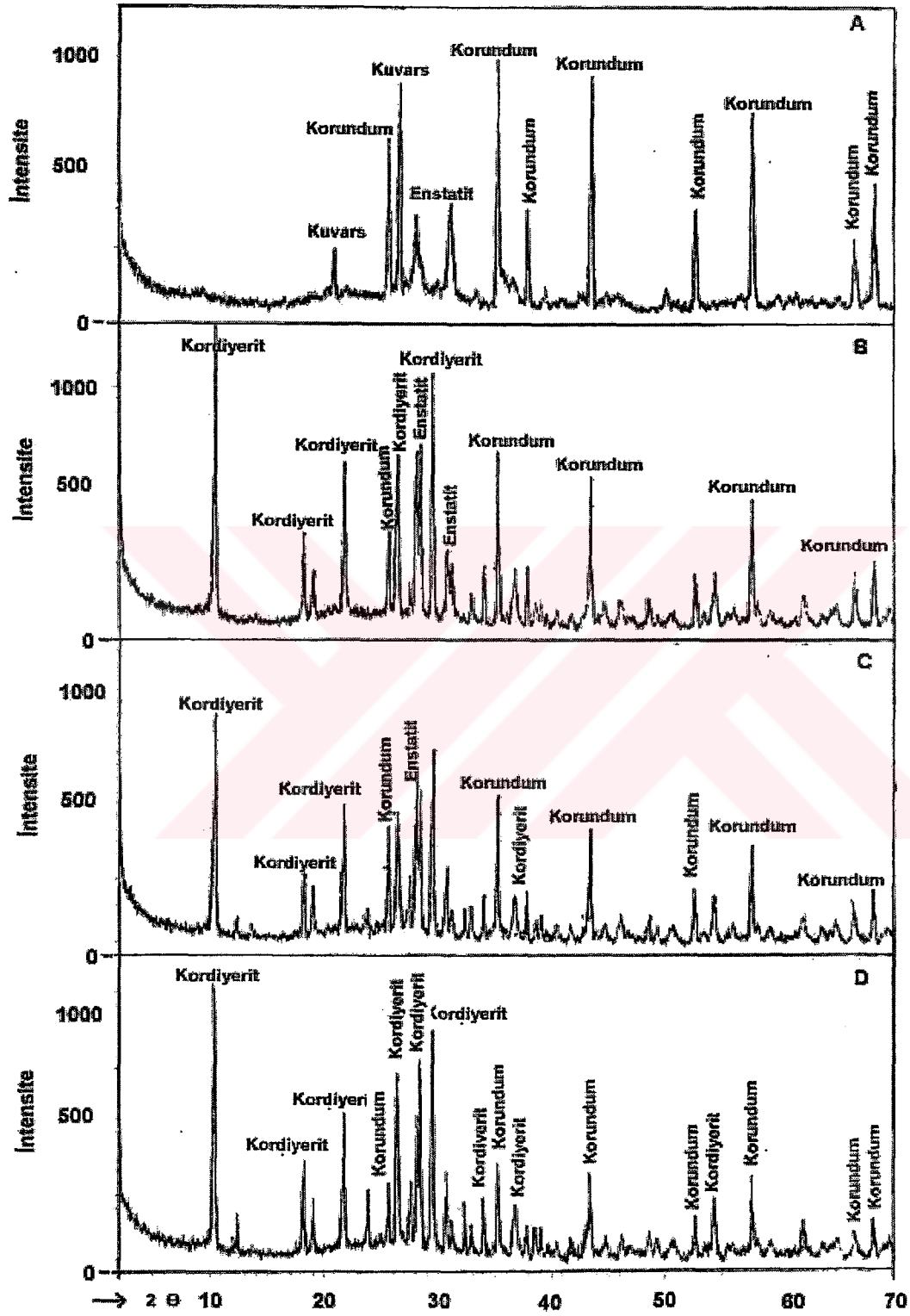
Şekil 3.55 K3 numunesi eğme dayanımı(5 saat)

3.2.6 Sıcaklığa Bağlı Faz Gelişimi

Şekil 3.56'da farklı sıcaklıklarda kalsine edilen K1 kompozisyonunun sıcaklığa bağlı faz dağılımı verilmiştir. K1 örneklerinde 1100°C'de korundum, kuvars ve enstatit fazları görülmektedir. Bu sıcaklıkta kordiyerit fazı mevcut değildir. 1250°C'de sinterlenmiş örneklerin faz dağılımında ise kordiyerit vardır. Kuvars kaybolmuştur. Korundum ve enstatit halen mevcuttur. Fakat korundumun pikleri bir hayli zayıflamıştır. Buna göre, artan sıcaklığa bağlı olarak kordiyerit gelişmekte, korundum ise azalmaktadır. Korundum, kararlı bir alüminyum oksit yapısıdır. Bu nedenle artan sıcaklığa veya süreye göre kaybolması mümkün değildir. 1300°C'de kuvvetli kordiyerit pikinin yanısıra halen korundumun bulunması bu nedendir. Baryum oksit katkısının etkisi incelendiğinde, özellikle %5 katkının korundum oluşumunu bastırdığı belirlenmiştir. Kordiyerit sentezinde, termal genleşme katsayısının artmasına neden olan korundum fazı istenmeyen bir fazdır. Baryum oksit ilavesinin korundumu bastırması ise düşük termal genleşmenin korunması açısından olumlu bir sonuç olmuştur. Baryum oksitin bu etkisi %5 miktarında ilavede daha açık biçimde ortaya çıkmıştır. Katkılı örneklerin paternlerinde baryumun, baryum magnezyum alüminyum silikat oluşturduğu belirlenmiştir. Korundumu bastıran fazın bu faz olduğu sanılmaktadır. Belirgin bir baryum oksit pikine rastlanmamıştır. Baryum, kordiyerit oluşumunda boşta kalan alüminyum iyonu ile birleşerek korundum oluşumunu engellemektedir. Tüm örnekler karşılaştırıldığında talk kullanarak kordiyerit eldesinde 1 saat sinterleme süresinin yeterli olduğu görülmektedir. Şekil 3.57'e göre K2 örneklerinde de 1100°C'de kordiyerit oluşumu görülmemiştir. Kuvars, kristobalit, enstatit ve korundum fazları görülmektedir. 1250°C örneklerinde ise kordiyerit fazı belirmiştir. Baryum oksit katkısının korundum üzerindeki etkisi K2 örneklerinde de izlenmiştir. %5 katkı, korundum oluşumunu engellemektedir. K1 örneklerinden farklı olarak baryum, K2 örneklerinde baryum alüminyum silikat oluşturmuştur. Bunun nedeni K2'de magnezyum silikat kaynağı olarak kullanılan sepiyolit in daha az magnezyum içermesi olabilir. Mevcut magnezyumun tümü kordiyeritte bulunuyor olabilir. Şekil 3.58'de bulunan K3 kompozisyonunun faz dağılımı incelendiğinde de kordiyerit fazının ağırlıkta olduğu görülmektedir. K3 referans olarak kullanılan sentetik kordiyerittir. Bu nedenle katkının bu kompozisyon üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir.

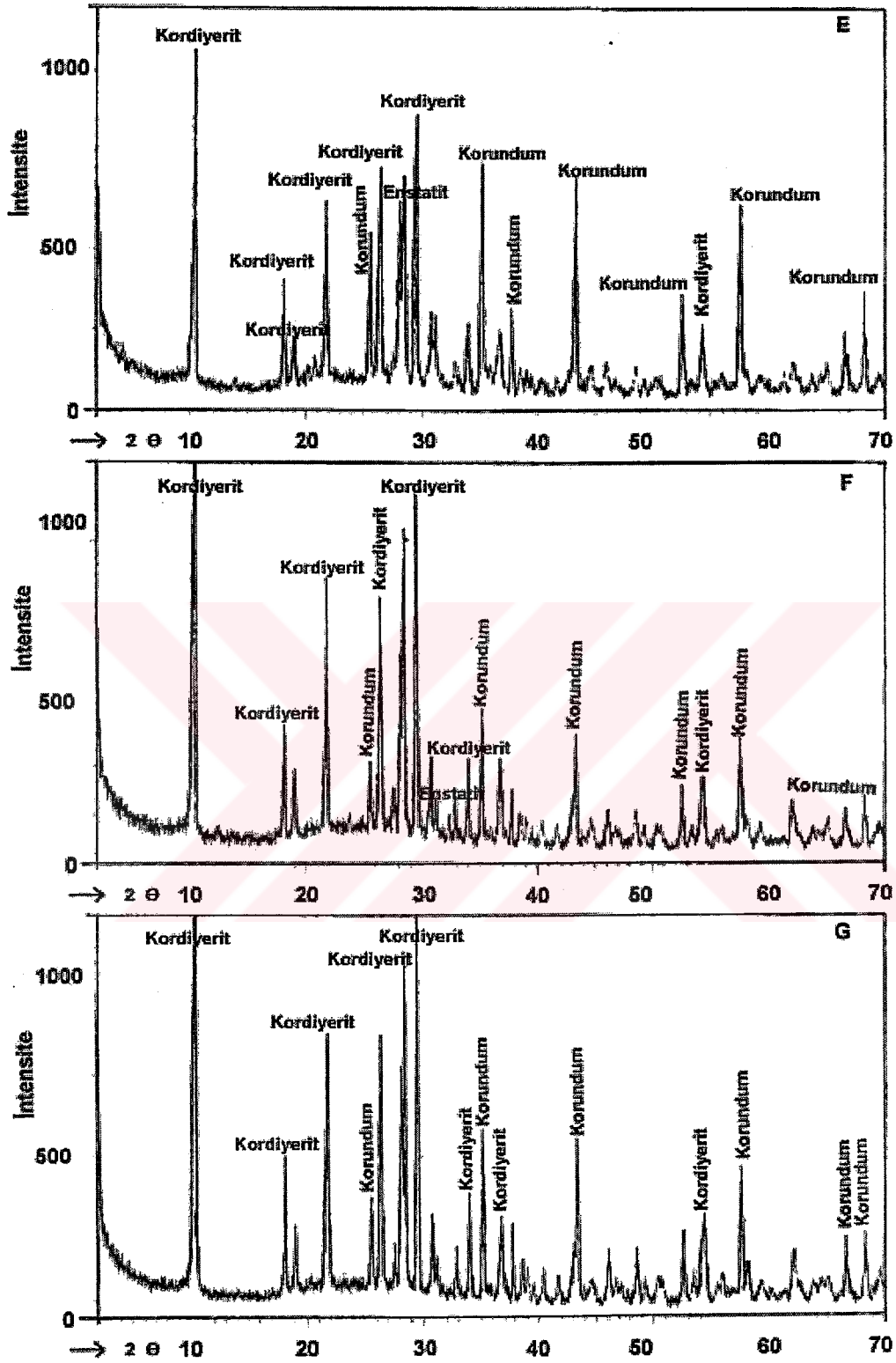
Faz incelemesinin sonucu olarak baryum oksit katkı ilavesi korundum oluşumunu engellemektedir. Kordiyeritin düşük termal genleşme katsayısını koruyabilmesi açısından bu etki olumlu bir gelişmedir. Baryumun hiçbir kompozisyonda oksit oluşturmadığı, bunun yerine magnezyum, alüminyum ve silisyum ile birleştiği görülmüştür.





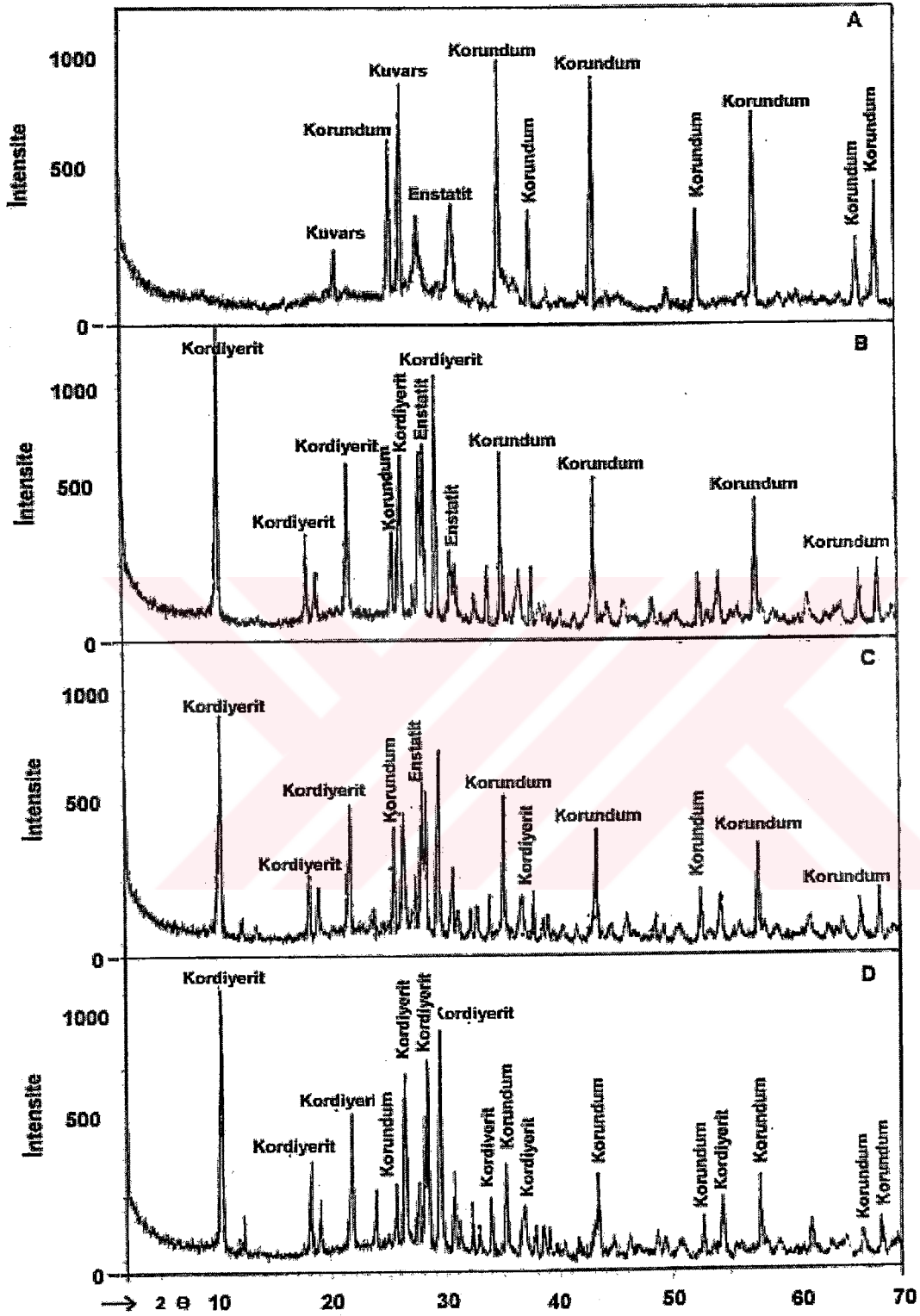
Şekil 3.56 K1 kompozisyonu sıcaklığa bağlı faz gelişimi

A-K10(1100°C), B-K10(1250°C), C-K15(1250°C), D-K15(1260°C)



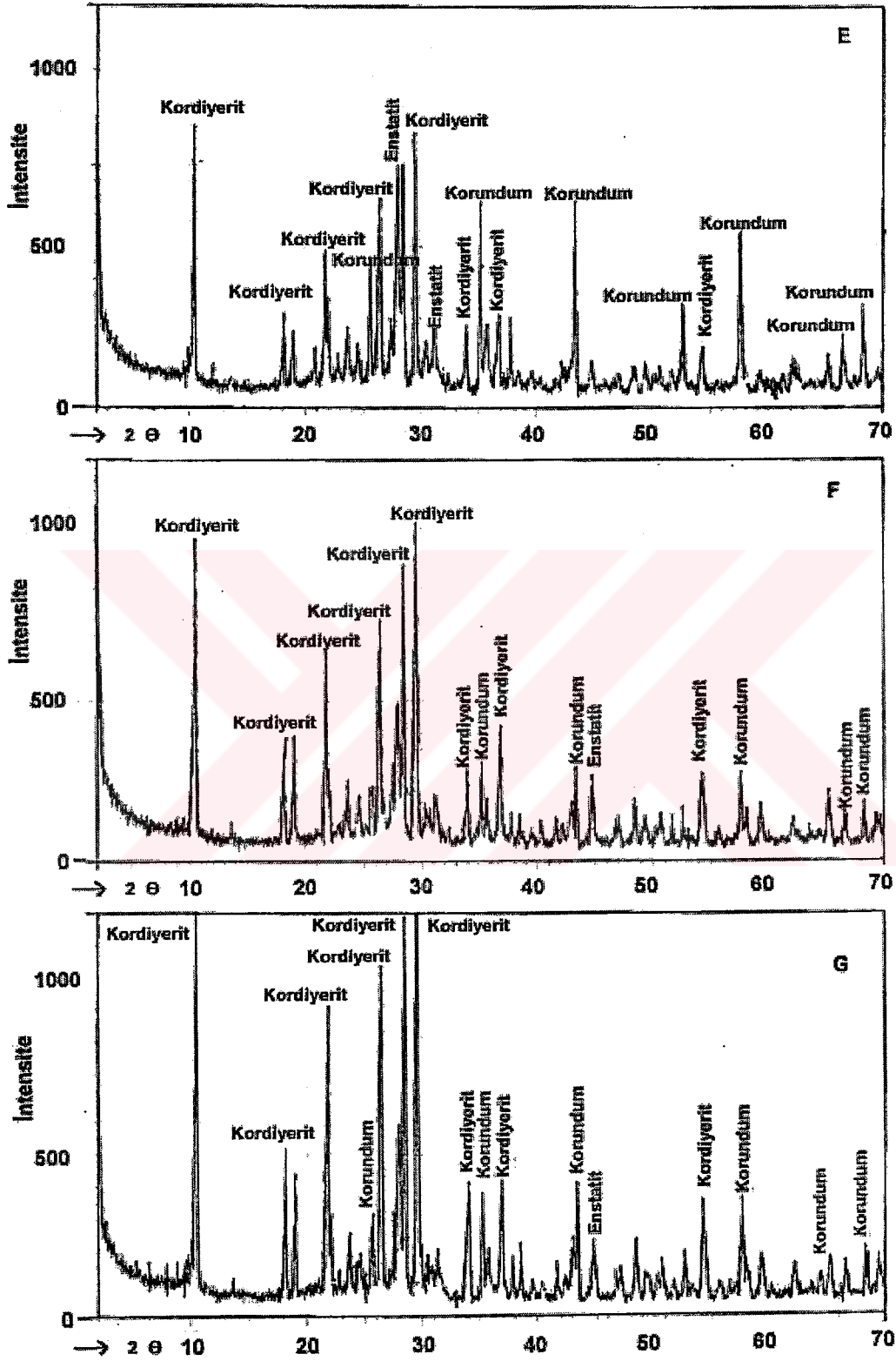
Şekil 3.56 K1 kompozisyonu sıcaklığa bağlı faz dağılımı

E-K10(1275°C), F-K13(1275°), G-K10(1300°C)



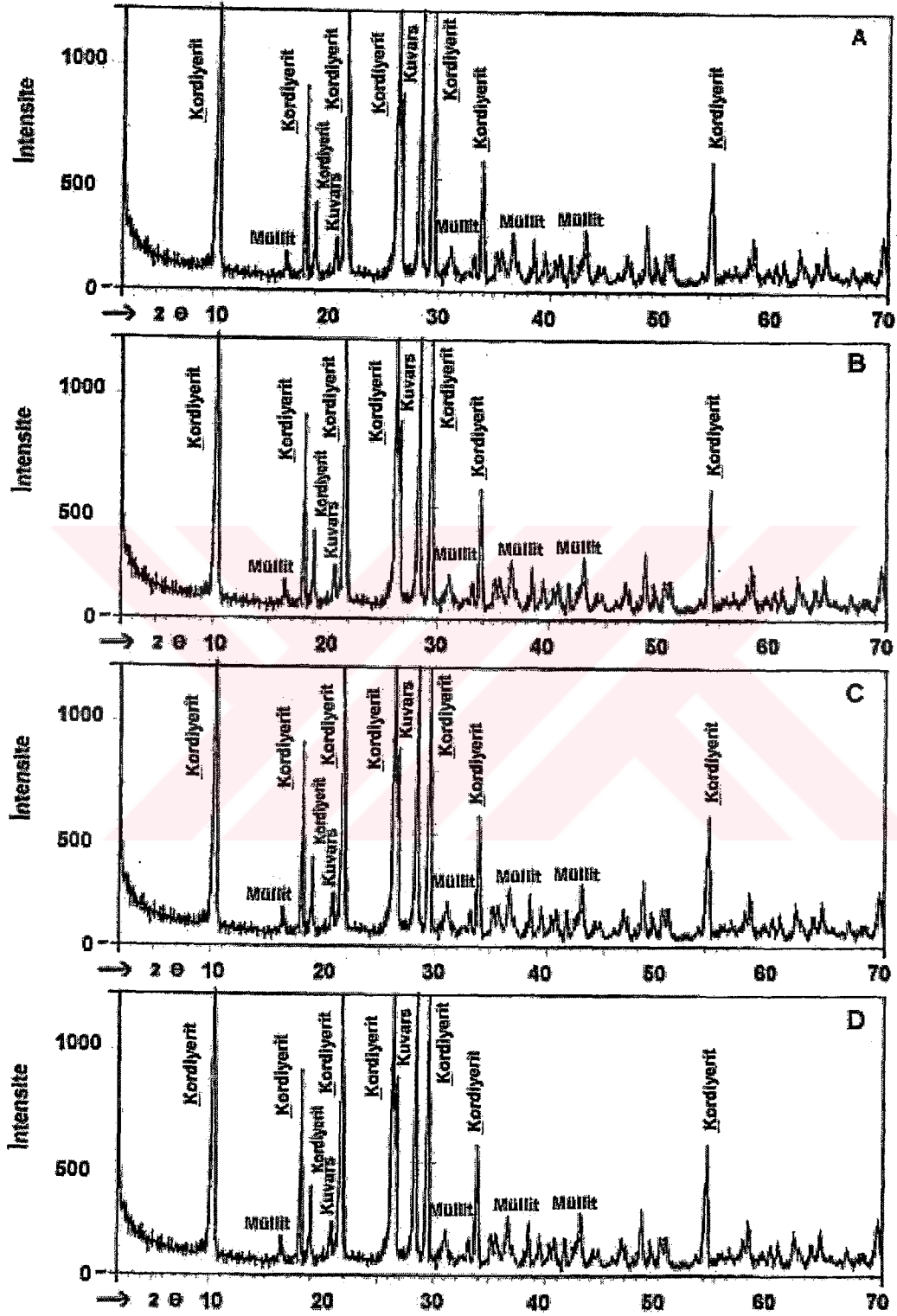
Şekil 3.57 K2 kompozisyonu sıcaklığa bağlı faz dağılımı

A-K20(1100°C), B-K20(1250°C), C-K25(1250°C), D-K25(1260°C)



Şekil 3.57 K₂ kompozisyonu sıcaklığa bağlı faz dağılımı

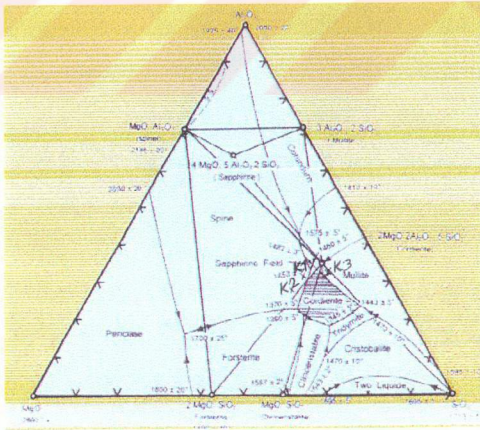
E-K₂₀(1275°C), F-K₂₃(1275°C), G-K₂₀(1300°C)



Şekil 3.58 K3 kompozisyonu sıcaklığa bağlı faz dağılımı

A-K30(1100°C), B-K30(1250°C), C-K35(1250°C), D-K30(1275°C)

K1, K2 ve K3 kompozisyonlarının sinterlenmesi ile elde edilen fazların $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ üçlü faz diyagramında yerini belirlemek amacıyla örneklerin kimyasal analizleri atomik absorpsiyon spektrometresinde yapılmıştır. Sonuçlara göre K1 ve K2 örnekleri kordiyerit bölgesinin üst bölümünde, K3 örnekleri kordiyerit bölgesinin içinde bulunmaktadır (Şekil 3.59). K3 kompozisyonu referans olarak kullanılan yurt dışından getirilmiş olan kompozisyonudur. Kordiyerit fazından başka az miktarda müllit fazı içermektedir. Yüksek sıcaklıkta sinterleme ile müllit fazı kaybolmakta sadece kordiyerit fazı elde edilmektedir. Bu nedenle K3 kompozisyonu örnekleri MAS üçlü faz diyagramında kordiyerit bölgesinin içinde yer almaktadır. K1 kompozisyonu ise kordiyerit fazından başka korundum ve enstatit fazları içermektedir. Bu fazlar üçgen diyagramda kordiyeritin yakınında bulunan fazlardır. Sinterleme sıcaklığı ve süresi bu fazların gelişmesi için uygun olabilir. Ayrıca K1 kompozisyonunda kullanılan hammaddeler bir kimyasal temizleme işleminden geçirilmemiştir. Bu nedenle safsızlık içeriyor olabilir. Yapıda bulunan safsızlıklar kordiyeritin dışında diğer fazların gelişmesine imkan verebilir. Benzer sonuçlar K2 kompozisyonu için de alınmıştır. Bu örnekler de kordiyeritten başka korundum ve müllit içermektedir. Yapılan çalışmalarda alınan sonuçlara göre %5 baryum oksit ilavesi korundum gelişimini engellemektedir. Korundumun termal genleşme katsayısını artırıcı özelliği göz önüne alındığında baryum oksit katkısının olumlu etkisi dikkate değerdir.



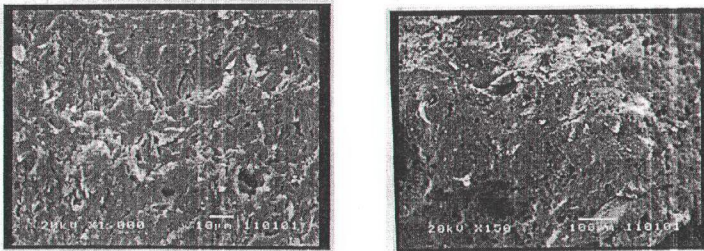
Şekil 3.59 K1, K2 ve K3 kompozisyonlarının üçgen diyagramda konumu

3.2.7 Mikroyapı İnceleme

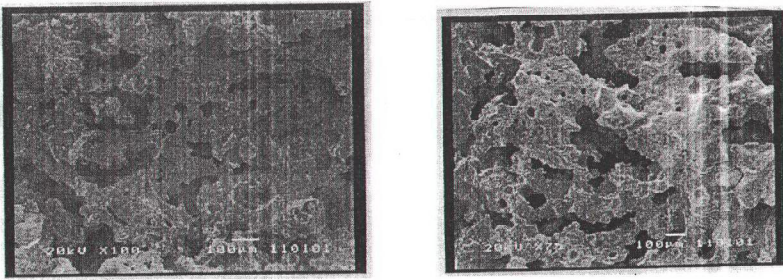
Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen K1, K2, K3 örnekleri için mikroyapı incelemesi taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır. Kırık yüzey ve parlatılmış yüzey görüntüleri karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Tüm örneklerde gözeneklilik dikkat çekmektedir. Şekil 3.60'da K1 örneklerinin mikroyapı görüntüleri verilmektedir. A görüntüsü K11-1100°C-1 saat örneğine ait görüntüdür. B görüntüsü K11-1250°C-1 saat örneğine ait görüntüdür. C görüntüsü K11-1260°C-10 saat örneğine ait görüntüdür. Her üç mikroyapı birbiri ile karşılaştırıldığında sıcaklık artışına bağlı olarak gözenekliliğin arttığı gözlenmektedir. A görüntüsü 1000 büyütmede, B görüntüsü 150 büyütmede, C görüntüsü 200 büyütmede alınmış mikroyapılardır. Görüntüler, kırık yüzey görüntüleridir. Gözenekliliğin artmasının nedeni baryum oksit katkısına ait organiklerin yanarken boşluk bırakması olabilir. Sıcaklığın artmasıyla gözenek çapında fazla bir büyüme olmamıştır. Mikroyapı görüntülerine göre genel gözenek çapı ortalama ve yaklaşık 15-20 mikrondur.

K2 örneklerinde de gözeneklilik görülmektedir. Şekil 3.61'de A görüntüsü K21-1250°C-1 saat örneğine, B görüntüsü K21-1250°C-5 saat örneğine, C görüntüsü K21-1260°C-10 saat örneğine, D görüntüsü K21-1275°C-1 saat örneğine, E görüntüsü K21-1275°C-3 saat örneğine aittir. Tüm örneklerde gözeneklilik mevcuttur. Sıcaklığın artmasıyla birlikte gözenek çaplarının da K1'e göre biraz daha fazla büyüdüğü görülmektedir. Bu gözeneklilik miktarı sepiyolit'in gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır.

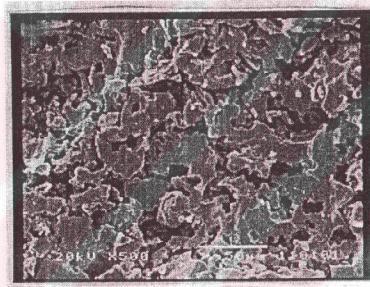
K3 örneklerinde de Şekil 3.62'e göre gözeneklilik görülmektedir. Referans tozda da gözenekli yapının bulunması K1 ve K2 örnekleri için önemlidir. Çünkü baryum oksit katkısının her üç kompozisyon için de gözenekliliğe neden olduğu açıkça görülmektedir. Bu bağlamda baryum oksit katkısı kordiyerit eldesinde gözenekliliği artırıcı göreve sahiptir.



Şekil 3.60 K1 örneği mikroyapı görüntüleri



Şekil 3.61 K2 örneği mikroyapı görüntüleri



Şekil 3.62 K3 örneği mikroyapı görüntüleri

Şekil 3.64,65,66'deki mikroyapı görüntüleri K1, K2 ve K3 kompozisyonlarının parlatılmış yüzey görüntüleridir. Bu inceleme sırasında, sıcaklığa bağlı olarak gelişen fazları takip edebilmek için mikroyapı analizleri de yapılmıştır. Sıcakta bakalitlenmiş örneklerin parlatılması işlemi, sırasıyla 120, 180, 240, 400, 1200 gridlik SiC zımparada yapılmıştır. Son parlatma için alumina çözeltisi kullanılmıştır. Bu incelemede bir adet orijinal katalitik konverter altlık örneğinin de mikroyapı görüntüleri alınmış, analizi yapılmıştır.

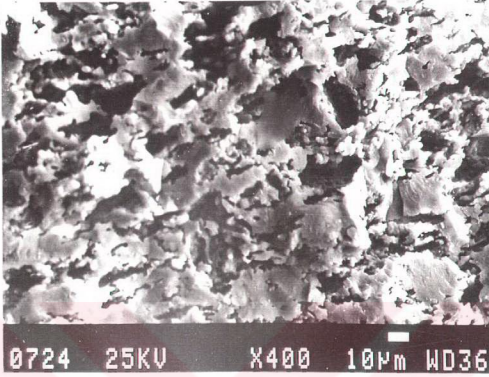
Şekil 3.63(a)'da verilen görüntü orijinal katalitik konverter altlık örneğinin kırk yüzeyine aittir. Örnekte 5 ile 25 mikron arasında değişen ölçüde gözenekler vardır. Analiz sonucuna

göre magnezyum, alüminyum ve silisyum içermektedir.(Şekil 3.63(b)) Çalışmanın ilk adımı yapılmış olan kimyasal analiz sonucuna göre de örnek bir kordiyerit örneğidir. Diğer kompozisyonlara ait örneklerin mikroyapı görüntüleri bu örneğin görüntüsü ile karşılaştırılmalı olarak çalışılmıştır.

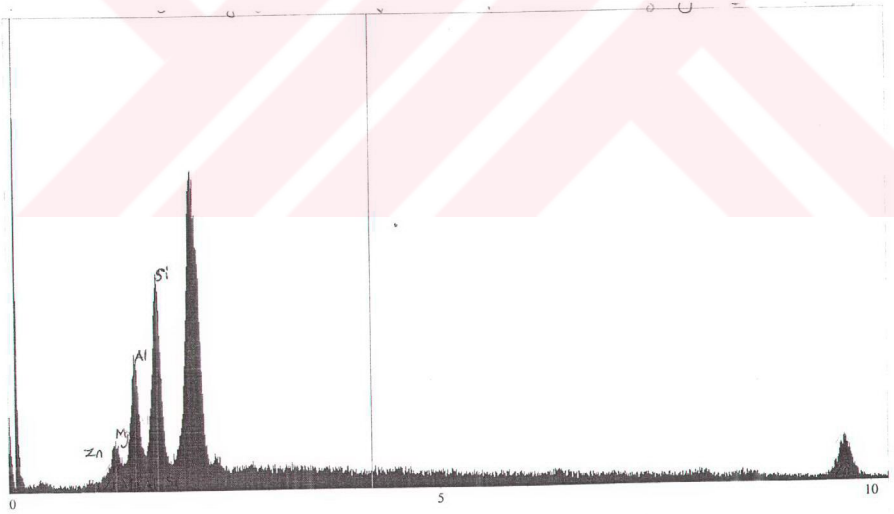
Şekil 3.64(a)'da K1 kompozisyonunun mikroyapısı verilmiştir. Gözenekler referans örneğe benzer şekilde 5 ile 30 mikron arasında değişmektedir. Taramalı Elektron Mikroskopunda yapılan mikroyapı analiz sonucuna göre K1 örnekleri magnezyum, alüminyum ve silisyum içermektedir(Şekil 3.64(b)). Buna göre kordiyerit yapının varlığı mikroyapı analizinde de görülmüştür. Fakat yapıda 200 mikron boyuta sahip tek taneler de mevcuttur.(Şekil 3.65(a)) Analiz sonucunda bu tanelerin alüminyum oksit olduğu görülmüştür.(Şekil 3.65(b)) Ayrıca tane çevresinde baryum elementine de rastlanmıştır. Görüntü ve analiz sonuçları karşılaştırıldığında bu tanelerin korundum fazına ait olduğu ve baryumun içerdiği asetat organiklerinin uçması ile açılan boşluklara yerleştiği görülmüştür.

Şekil 3.66(a)'da verilen K2 örneklerinin görüntülerinde ise daha farklı bir yapı gözlenmiştir. a'da görülen gözeneklerin ortalama tane boyutu 10 ile 20 mikron arasındadır. Yapıda açık ve koyu gri renkte fazlar mevcuttur. Mikroyapı analizine göre açık gri bölgeler magnezyum ve silisyum, koyu gri bölgeler ise alüminyum ve silisyum içermektedir. Bu renk farkına göre açık gri bölgelerde sepiyolit, koyu gri bölgelerde kaolenin yapı oluşumunda etkili olduğu söylenebilir. Genel analiz kordiyerit yapıyı doğrulamaktadır. Gözeneklerin içinde ise mülliti andıran iğnemi yapı mevcuttur. Buna göre K1'de görülmeyen müllit, K2'de gözlenmektedir. K2 örneklerinin x-ışınları ile faz incelemesinde de $2\theta = 23,5^\circ\text{C}$ 'de az miktarda müllit fazı gözlenmiştir. K2'de müllit özellikle gözeneklerin içinde bulunmaktadır. Katkılı ve katkısız tüm K2 örneklerinde müllit gözlenmiştir. Bu incelemelere göre, talk ile karşılaştırıldığında sepiyolit, talka göre, içerdiği daha yüksek miktardaki alüminyumun, müllit oluşumuna fırsat verdiği sonucu çıkarılabilir.

Şekil 3.66(b)'de görüntü %5 baryum oksit katkı K2 kompozisyonunun görüntüsüdür. Yapıda katkıya bağlı olarak 100 mikron uzunluğunda fiberler gelişmiştir. Mikroyapı analizinde bu fiberlerin alüminyum ve silisyum içerdiği görülmüştür.(Şekil 3.66(c)) Bu sonuca göre fiberlerin de müllit olduğu düşünülebilir. Baryum oksit ilavesinin kordiyerit oluşumunu olumlu etkilediği gibi müllit oluşumuna da yardımcı olduğu düşünülebilir. Öyleyse baryum oksit katkısı kordiyerit yanısıra diğer fazların gelişimini de sağlamaktadır. Bu bağlamda, çalışmanın ilk adımı yapılan stokiometrik hesaplamalarda alüminyum ve

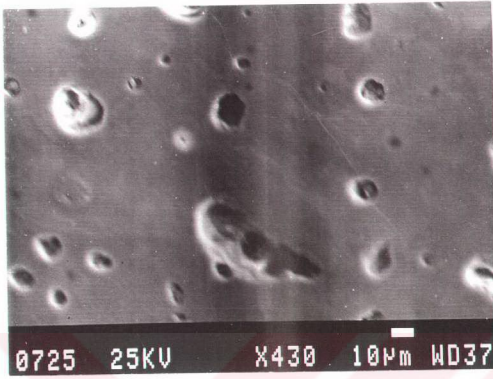


a

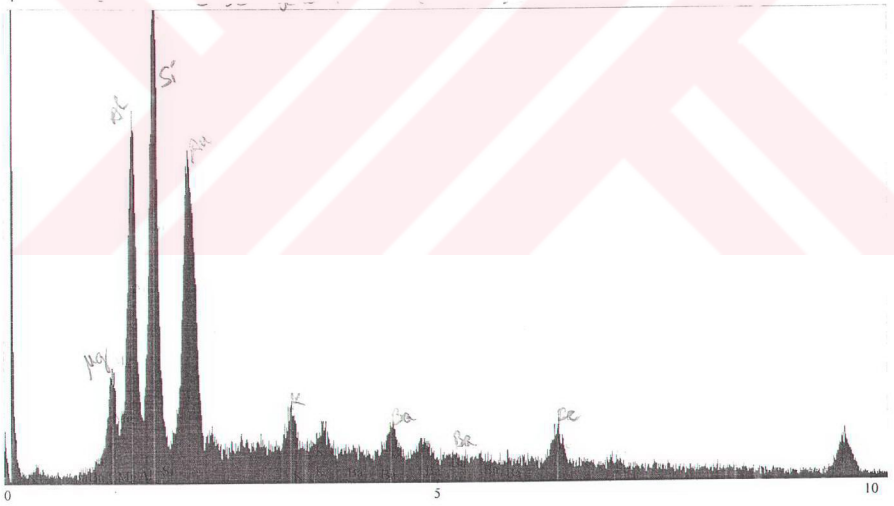


b

Şekil 3.63(a,b) Orijinal katalitik konverter altlık örneği mikroyapı görüntü ve analizi

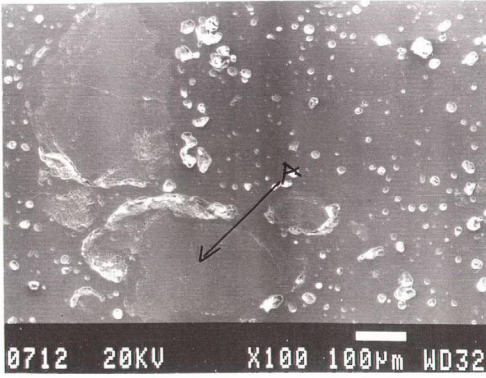


a

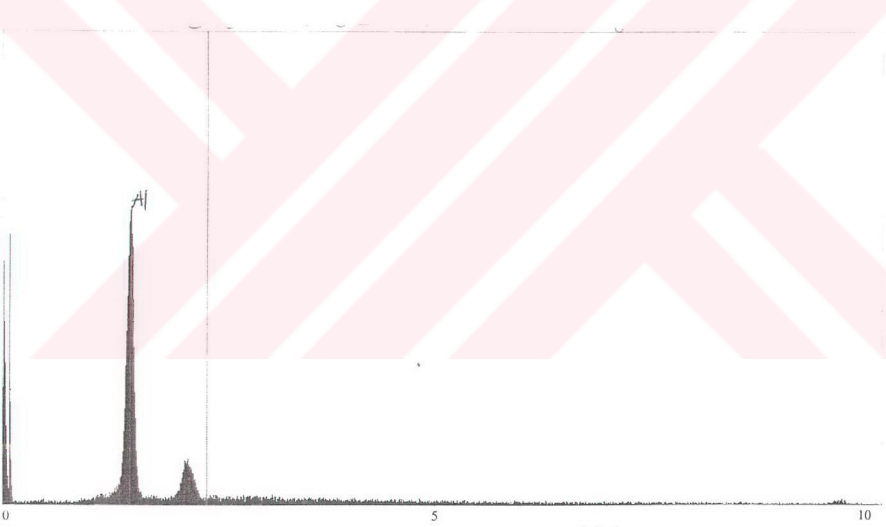


b

Şekil 3.64(a,b) K1 örneği mikroyapı görüntü ve analizi

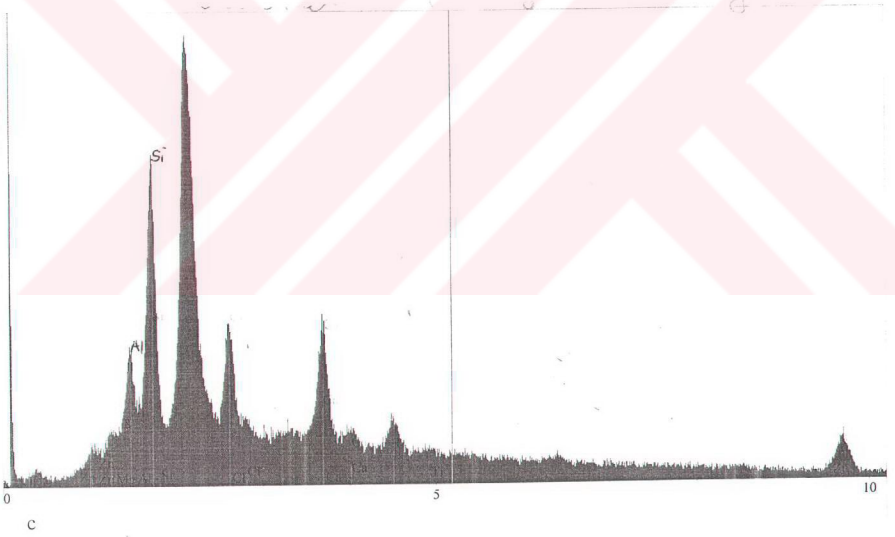
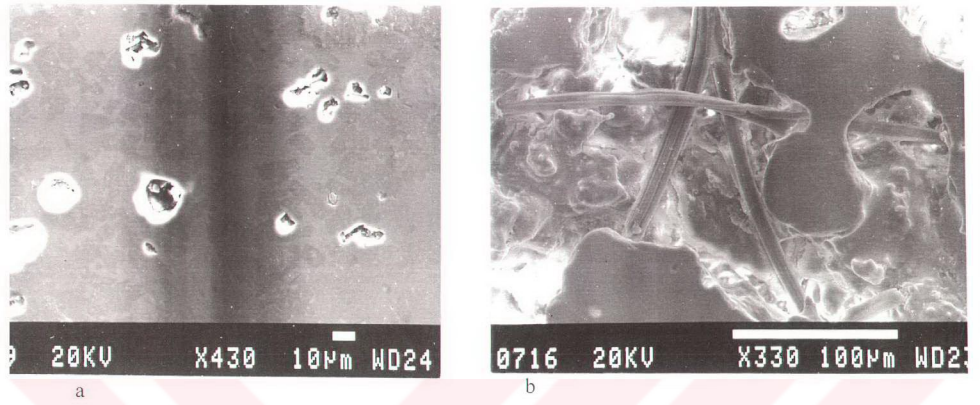


a



b

Şekil 3.65 (a,b) K1 örneği tek taneler mikroyapı görüntü ve analizi



Şekil 3.66 (a,b,c) K2 örneği mikroyapı görüntü ve analizi

silisyum miktarlarının iyi seçilmesi gereklidir. Her iki elementde de alınabilecek fazla ağırlıklar kordiyeritin dışında farklı fazların gelişimine de imkan vermektedir. Uzun süreli homojen karıştırma ile diğer fazların oluşumu engellenmelidir.

3.2.8 Termal Şok Testi

Tüm numuneler, termal şoka dayanımlarının belirlenmesi için termal şok testine tabi tutulmuştur. Termal şok için 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C'de çalışılmıştır. Sinterlenmiş alümina plakalar üzerine yerleştirilen örnekler 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. İstenen sıcaklığa gelindiğinde de 15 dakika bekleme yapılmıştır. Bekleme süresinin sonunda fırının kapağı açılmış ve örnekler fırından çıkarılmıştır. 18°C'deki suya kızgın örnekler daldırılmıştır. 15 dakika suda tutulan örnekler daha sonra yeniden fırına konmuştur. Bu döngü her bir sıcaklık için 5 kez tekrarlanmıştır. Düşük sıcaklıktan başlayan termal şok testi artan sıcaklıkta tekrarlanmıştır. Dört farklı sıcaklıkta test edilen örneklerde 800°C, 900°C ve 1000°C'de termal şok testine tabi tutulan örneklerde 5 döngü sonunda çatlama veya kırılmaya rastlanmamıştır. 1100°C örneklerinde ise çatlaklar meydana gelmiştir. Bu nedenle sentetik kordiyerit örneklerinin 1000°C'ye kadar ani sıcaklık değişikliklerine dayanabildiği sonucuna varılmıştır.

3.3 Katalitik Konverter Altlık Şekillendirme

Laboratuvar ölçekte katalitik konverter altlık kalıbı kullanılarak, ekstrüzyon teknolojisi ile bal peteği formunda şekillendirme yapılmıştır. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde çok gözenekli bal peteği formun katalitik reaksiyon için en uygun form olduğu görülmüştür. Orijinal katalitik konverter örnekler 200 gözenek /in² içermektedir. Bu çalışma kapsamında şekillendirilmiş laboratuvar ölçek örneklerde gözenek sayısı 189'dur. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak farklı çekmeler meydana gelmektedir. Bu nedenle yüzey alan olarak bir değer verebilmek için sıcaklığın bilinmesi gerekir. Çalışmada sentetik kordiyerit tozunun ekstrüderde davranışını daha detaylı takip edebilmek için katalitik konverter kalıbının yanısıra 36.5 mm çapa sahip tüp kalıbı da kullanılmıştır. Çizelgeler karşılaştırmalı olarak hazırlanmıştır. Çizelge 3.1'de 15 mm ve 50 mm çapa sahip kalıplarda çekilen örneklerin yaş, etüvde kurutulmuş ve 1260°C'de sinterlenmiş çapları verilmektedir.

Çizelge 3.1 Ekstrüzyon çekimi numune çapları (mm)

Numune	YAŞ			ETÜV		FİRİN		% KÜÇÜLME			% KÜÇÜLME			YAŞ	ETÜV	FİRİN	%KÜÇÜLME		Yaş Sinter
	Boy mm	Dış çap mm	mm	Boy mm	Dış çap mm	Dış çap mm	Mm	Yaş sinter boy	Yaş sinter dış çap	Etüv sinter Boy	Etüv sinter dış çap	Etüv sinter dış çap	İç Ø	İç Ø	İç Ø	İç Ø	Yaş Etüv	Etüv Sinter	
1	110	15	105	13.75	96.35	11.85	12.41	21	8.23	14.18	6.3	5.80	5.0	8	14.20	20.63			
2	40	15	38.15	14.15	35.4	12.15	11.5	19	7.21	14.13	6.3	5.80	Kırıldı	7.9	15	21.75			
3	112	15	105	13.75	97.6	11.9	12.86	20.67	7.04	13.45	6.3	5.80	4.93	7.94	15	21.75			
4	20	15	19	13.70	17.70	11.88	11.5	20.80	6.84	13.28	6.3	5.80	4.85	7.94	16.38	23.01			
5	150	15	141.7	13.75	131	11.85	12.67	21	7.55	13.82	6.3	12.95	11.38	4.78	12.12	20.64			
6	80	36.5	74.7	34.2	69.55	29.85	13.06	18.22	6.89	12.72	13.6	17.96	27.5			16.32			
7		36.5	99	33.4	87.7	27.4		24.93	11.41	17.96	27.5								
8		36.5	100	33.6	89	27.75		23.97	11.0	17.41	27.5								

Çizelge 3.1 incelendiğinde 20 mm'den 150 mm'e kadar değişik uzunluklarda örneklerin ekstrüderde elde edilebildiği görülmektedir. Çizelgenin hazırlanmasında çekim sonrası, etüvde kurutma sonrası ve fırında sinterleme sonrası boy ve çaplar ölçülmüştür. 1-5 örnekleri 15 mm çaplı kalıpta, 6-8 örnekleri 36,5 mm çaplı kalıpta elde edilmiştir. Çizelge 3.2'de boy (mm), dış çap (mm) ve iç çap (mm) çekmeleri karşılaştırılmalı verilmiştir. Çizelge 3.3'de kalıp çapı ve numune boyuna göre yüzde çekme değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1, 3.2, 3.3 incelendiğinde boydaki çekmelerin dış çap ve iç çapa göre daha düşük olduğu görülmektedir. Boy çekme değerleri % 11 ile % 13 arasındadır. Dış çap çekmeleri %18 ile % 25 arasında değişmektedir. İç çap çekmeleri de % 16 ile % 23 arasındadır.

Bu değerlere göre ekstrüde edilen numunenin boyundan çok kalıbın çapı ve numunenin et kalınlığı önem taşımaktadır.

15 mm. çapında kalıp ile çekilen numunelerde et kalınlığı 8,5 mm, 36.5 mm kalıp ile çekilen iki farklı tip numunede et kalınlığı 9 mm ve 23 mm'dir.

Çizelge 3.2 Boy, dış çap, iç çap için % çekme

Numune	BOY				DIŞ ÇAP				İÇ ÇAP			
	Yaş -Etüv	Etüv-Sinter	Yaş-Sinter	Yaş-Etüv	Etüv-Sinter	Yaş-Sinter	Yaş-Etüv	Etüv-Sinter	Yaş-Etüv	Etüv-Sinter	Yaş-Sinter	Yaş-Etüv
1	4,5	8,23	12,41	8,33	13,81	21	8	13,79	8	13,79	20,63	8
2	4,6	7,21	11,5	8,33	14,13	19	8	15	8	15	21,75	8
3	6,25	7,04	12,86	8,33	13,45	20,67	8	16,38	8	16,38	23,01	8
4	5	6,84	11,5	8,66	13,28	20,80	8	12,12	8	12,12	20,64	8
5	5,53	7,55	12,67	8,33	13,82	21	8	12,12	8	12,12	16,32	8
6	6,63	6,89	13,06	8,33	12,72	18,22	8	17,96	8	17,96	24,93	8
7	—	11,41	8,49	—	17,96	24,93	—	—	—	—	—	—
8	—	11,0	7,94	—	17,41	23,97	—	—	—	—	—	—

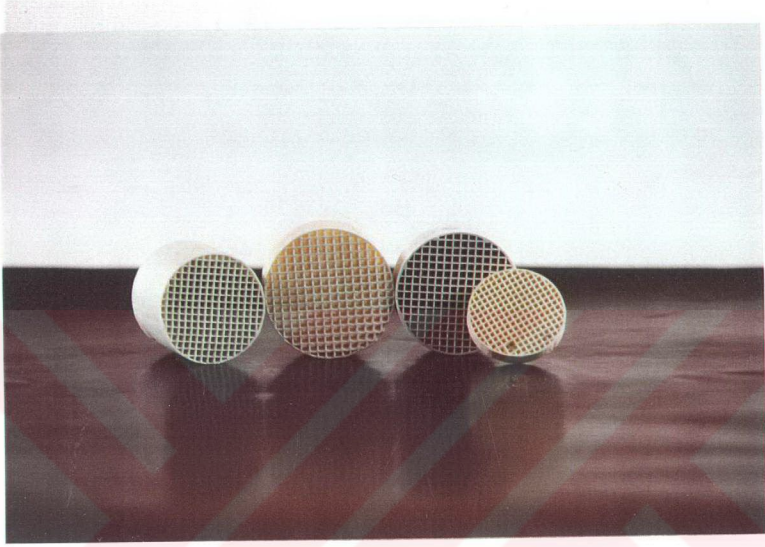
Çizelge 3.3 Kalıp çapı ve uzunluğa göre çekme dağılımı

Kalıp Çapı	Uzunluk (L)	Numune No.	Boyut (mm)	Yaş-Etöv	Etöv-Sinter	Yaş-Sinter
15 mm.	L > 100 mm.	1	Boy	4,5	8,23	12,41
			Dış Çap	8,33	13,81	21
			İç Çap	8	13,79	20,63
		3	Boy	6,25	7,04	12,86
			Dış Çap	8,33	13,45	20,67
			İç Çap	8	15	21,75
	L < 100 mm.	5	Boy	5,53	7,55	12,67
			Dış Çap	8,33	13,82	21
			İç Çap			20,64
		2	Boy	4,6	7,21	11,5
			Dış Çap		14,13	19
			İç Çap	8		
36.5 mm.	L > 100 mm.	4	Boy	5	6,84	11,5
			Dış Çap	8,66	13,28	20,80
			İç Çap	8	16,38	23,01
		6	Boy	6,63	6,89	13,06
			Dış Çap		12,72	18,22
			İç Çap		12,12	16,32
	L < 100 mm.	7	Boy		11,41	
			Dış Çap	8,49	17,96	24,93
			İç Çap			
		8	Boy		11,00	
			Dış Çap	7,94	17,41	23,97
			İç Çap			

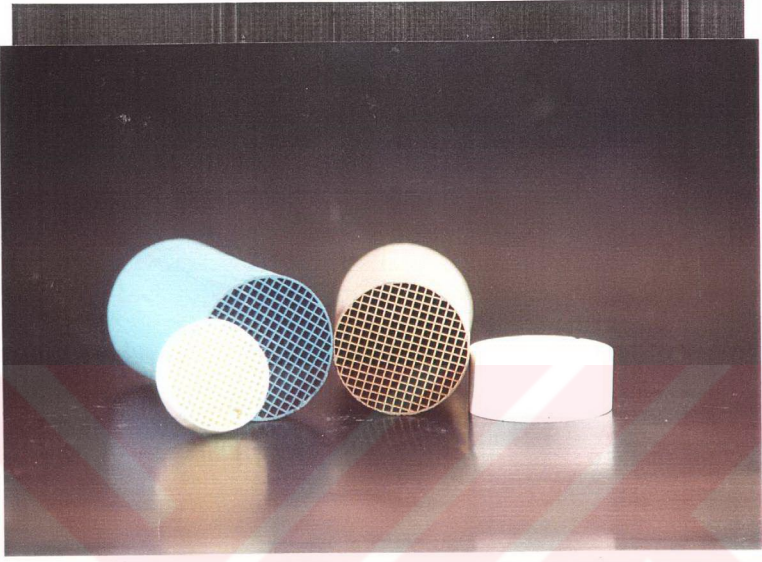
Çizelge 3.3 incelendiğinde 6 no'lu numunede dış çapta %18, 7 ve 8 no'lu numunede dış çapta % 25 ve % 24 çekme görülmektedir. Buna göre et kalınlığı düşük olan numunelerde dış çap çekmeleri, et kalınlığı fazla olan numunelere göre % 7 daha yüksektir. Et kalınlığı 8,5 mm. olan 1,2,3,4 ve 5 nolu numunelerde de dış çap çekmeleri ortalama % 21'dir.

Bu değerler karşılaştırıldığında, numunenin boyu veya kalıbın çapı farklı olsa da et kalınlığı düşük olan numunede çekme yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu bağlamda 0,170 mm. duvar kalınlığına sahip gözenekler içeren katalitik konverter altlık çalışmalarında çekmelerin dikkatle takip edilmesi gerekmektedir. Çünkü duvar kalınlığının ve dış çevre et kalınlığının düşük değerlerde olması yüksek çekme doğuracaktır. Elde edilen altlığın gözenek duvarlarının kırılma ihtimali söz konusudur. Katalitik konverter ürünlerin, termal şokun yüksek seviyede olduğu otomobil motorunda kullanıldığı düşünülürse altlık ürünün çekmesini tamamladığı bir sıcaklıkta sinterlenmesi gerekir.

Şekil 3.67 ve 3.68'de farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve farklı yüzde çekmeler vermiş olan katalitik konverter altlık örneklerin görüntüleri verilmektedir.



Şekil 3.67 Katalitik konverter altlık örnekleri



Şekil 3.68 Katalitik konverter altlık örnekleri

4. GENEL DEĞERLENDİRME

Kordiyerit toz sentezi ve katalitik konverter altlık şekillendirme çalışmasında amaç, ülkemizde zengin yatakları bulunan sepiyolit mineralini kullanarak kordiyerit elde etmek ve şekillendirmektir. Literatür inceleme ile başlayan çalışmalar sepiyolit mineralinin karakterizasyonu ile devam etmiştir.

Deneyisel çalışmalar üç ana kısımda yürütülmüştür. Birinci adım kordiyerit toz sentezi adımıdır. Sepiyolit, kaolen ve alüminyum-hidroksit tozlarının hammadde olarak kullanıldığı bu çalışmada hazırlanan stokiometrik kompozisyonun sıcaklığa göre davranışı malzeme karakterizasyon yöntemleri ile izlenmiştir.

İkinci adımda kordiyerit tozunun şekillendirme çalışmaları yapılmıştır. Kordiyerit gelişimi üzerinde katkı olarak baryum oksitin etkisi incelenmiştir. Bu araştırmada en geniş bölümü ikinci adım çalışmaları oluşturmıştır. Talk, kaolen, alüminyum-hidroksit ile hazırlanan K1 kompozisyonu, sepiyolit, kaolen, alüminyum-hidroksit ile hazırlanan K2 kompozisyonu ve bu iki kompozisyona referans olarak kullanılmak üzere yurt dışından getirilen kordiyerit tozu(K3) ve bu üç kompozisyonun sıcaklığa bağlı gelişimleri karşılaştırmalı olarak ve çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak çalışılmıştır. Ağırlık kaybı, pişme küçülmesi, yoğunluk, porozite, eğme dayanımı ölçümleri, faz gelişimi, mikroyapı inceleme ve termal şok testleri K1, K2, K3 kompozisyonlarının sıcaklığa bağlı olarak gelişim ve değişimini izlemek için kullanılmış olan yöntemlerdir.

Çalışmanın üçüncü adımı da kordiyerit tozundan faydalanarak ve ekstrüzyon teknolojisi kullanarak katalitik konverter altlık şekillendirme ve sinterlemedir.

Sepiyolit kullanarak kordiyerit toz sentezi çalışmasında kalsinasyon sıcaklığı olarak 1050°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1325°C, 1350°C alınmıştır. Lepkova, Garcia ve Jackson da kordiyerit çalışmalarında sepiyolit eldesinde kullanılan serpentin kullanmışlardır. Literatüre göre kordiyerit sentezinde önce indialit fazı gelişmektedir. 1200°C üzerindeki sıcaklıklarda indialit, ortorombik kordiyerite dönüşmektedir. Fakat indialit ile kordiyeriti birbirinden ayırt edebilmek zordur. İndialit, $2\theta=10^\circ$ 'de 100 intensite, 28° ve 29° 'de 80 intensitelik pikler vermektedir. Kordiyerit 28° 'de 100 intensitelik pik verir. 10° 'de 80 intensitelik pik verir. Ayrıca kordiyerit için 29° 'de ikizlenme görülür. Bu piklerin birbiri ile karıştırılması mümkündür. İndialitin kordiyeritten tek farkı hegzagonal kristal yapısına sahip olmasıdır. Bu nedenle ticari kordiyerit diye endüstride kullanılan tozlar esasında indialittir. Bu çalışmada referans olarak kullanılmak üzere yurt dışından getirilen tozun da faz incelemesi sonunda

indialit olduğu görülmüştür. Literatürde verilen bilgilere göre indialitten kordiyerite geçebilmek için yüksek sıcaklıkta uzun süre beklemek gereklidir.

Sepiyolit ile kordiyerit sentezinde de x-ışınları ile faz tanımı yapıldığında kısa süreli pişirimlerde indialit elde edilmiştir. 1200°C'ye kadar indialit gelişimi gözlenmemiştir. 1200°C üzerinde ise referans kordiyerit tozu ile aynı sonuçlar alınmıştır. Sentetik kordiyeritin kimyasal analiz sonuçlarında da %37 Al₂O₃, %12 MgO, %51 SiO₂ içerdiği görülmüştür. Bu değerler stokiometrik kordiyerite yakın değerlerdir. Doğal kordiyerit de literatürde verilen bilgiye göre %35 Al₂O₃, %14 MgO, %51 SiO₂ içerir. Fakat sentetik kordiyeritte 1350°C'de dahi bir miktar korundum görülmektedir. Bu faz, alüminyum-hidroksitten kaynaklanmaktadır. Stokiometrik oranlarda karışım hazırlanmış olmasına rağmen bir miktar alüminyum-hidroksitin sepiyolit ve kaolen ile reaksiyona girmeden korundum gelişimini sağladığı düşünülebilir. Korundum kararlı bir yapıda olduğu için sıcaklık yükseldikçe kaybolmamış, özelliklerini korumuştur. Sentetik kordiyerit, Lepkova'nın serpentin kullanarak elde ettiği kordiyerit ile benzer özellikler göstermiştir. Serpentinin sepiyolit eldesinde kullanıldığı düşünülürse benzer özellikteki kordiyerit eldesi mümkündür.

Çalışmanın ikinci adımı olan toz şekillendirmede K1, K2 ve K3 kompozisyonları yüksek sıcaklıkta sinterlenme yönünden karşılaştırıldığında K1'in 1300°C'de bozunmaya başladığı, K3'ün 1350 °C'de karardığı, K2'nin ise 1250°C'de ergidiği görülmektedir. Bu özellik K2 kompozisyonunda yapının daha düşük sıcaklıkta geliştiğini, K1 ve K3 için dönüşümün tamamlanmadığı bir sıcaklıkta K2'nin gelişimini tamamladığı fikrini desteklemektedir.

Ağırlık kayıpları esas alınarak kompozisyonlar arasında karşılaştırma yapıldığında, baryum oksit katkı miktarının artmasıyla her üç kompozisyon için de ağırlık kaybında artma olduğu gözlenmiştir. Baryumun oksit katkısının etkisi K1 ve K3 için %3 katkıda, K2 için %5 katkıda ortaya çıkmıştır. Buna göre K2 kompozisyonunun baryum oksit katkısına daha geç tepki verdiği düşünülebilir. Pişme küçülmelerinin karşılaştırılmasında da, ağırlık kaybının tam tersine katkı miktarının artmasıyla pişme küçülmesinin azaldığı görülmüştür. K1 ve K3 için sadece görüntü değişimi gözlenmesine rağmen K2 için %3 ve %5 katkıda 1300°C'de ergime olmuştur. Lachman'ın talk, kaolen ve alümina ile yaptığı kordiyerit çalışmasında da 1325°C'de ergimeden bahsedilmektedir. Katkısız ve %1 katkılı K2 örneklerinde ergime görülmemiştir. Bu sonuca göre K2 örnekleri için sıcaklığın artmasıyla katkının etkisinin daha belirgin ortaya çıktığı düşünülebilir. Bu da katkı ile kordiyerite dönüşüm sıcaklığının düşürüldüğünü kanıtlıyor olabilir. Yoğunluk üzerinde ise katkının önemli bir etkisi

görülmemiştir. Sadece K2 ve K3 kompozisyonlarının yoğunluk değerleri birbirine daha yakındır. Hodge, kordiyerit eldesinde sinterlenme sırasında oluşan müllitin maksimum yoğunluğa çıkılmasını engellediğini söylemektedir. Basta ve Said'e göre de kaolenden müllit ve kuvars, talktan enstatit ve kuvars gelişmektedir. Bu yorumlar irdelendiğinde, K1, K2 ve K3 örneklerinde x-ışın faz analizlerinde gözlenen müllitin yoğunluk artışını engellediği düşünülebilir. Sepiyolitinin porozitesinin yüksek olması da yoğunluk gelişimini engelliyor olabilir.

K2 örneklerinin porozite değerleri K1 ve K3'e göre çok yüksektir. Bu fark, sepiyolitinin gözenekli bir yapıda olmasından kaynaklanıyor olabilir. Fakat tüm kompozisyonlarda 1200°C'de ani bir porozite düşüşü gözlenmiştir. K13 ve K15 örneklerindeki düşüş K10 ve K11'e göre daha hızlıdır. Bu durum katkı miktarının etkisiyle açıklanabilir. K2 örneklerinde ikinci bir ani düşüş 1250°C'de K30, K31, K33 için 1350°C'de, K35 için 1335°C'de görülmektedir. Bu sonuçlara K1 ve K3 kompozisyonlarında katkının, K2 kompozisyonunda ise sıcaklığın etkili olduğu söylenebilir. K1 ve K3 örneklerinde katkı miktarı ile sinterleme sıcaklığı düşmektedir. K2 örneklerinin porozite değerlerinde katkının önemli bir etkisinin gözlenmiyor olması sepiyolitinin baryum oksit katkısını gözenekleri arasına hapsetmesinden kaynaklanıyor olabilir.

Sinterleme için K1 ve K3 örneklerinde katkının etkileri gözleniyor olmasına rağmen mukavemet üzerinde katkının bir etkisi görülmemiştir. Hatta K3 örneklerinde katkı miktarının artmasıyla eğme dayanımında düşüş gözlenmiştir. Bu sonuç katkının eğme dayanımına negatif etkisi olarak yorumlanabilir. Sebebi de meydana gelen gözenekler denebilir.

Sinter sıcaklığına bağlı faz ve yapı gelişimleri incelendiğinde katkının kordiyerit gelişimine olumlu etkisi görülebilir. K10 örnekleri 1300°C'de, K13 örnekleri 1275°C'de, K15 örnekleri ise 1250°C'de kordiyerit vermektedir. K25 örneğinde de 1250°C' kordiyerit görülmektedir. K3 örneğinde ise aynı indialit ve kuvars pikleri alınmaktadır. Mikroyapıda da sıcaklık artışına bağlı olarak gözeneklilikte artış gözlenmiştir. Porozite ölçümlerinde sıcaklığa bağlı olarak düşen değerler mikroyapı incelemesinde artar gözükmemektedir. Bu tezatın nedeni örneklerin açık gözenekler yanında kapalı gözenekler de içermesi olabilir.

Çalışmanın üçüncü bölümünü oluşturan katalitik konverter altlık eldesi ülkemiz için yeni bir çalışmadır. Katalitik konverter altlık, yüksek basınçlı ve yüksek vakum gücüne sahip ekstrüder ile elde edilebilecek bir üründür. Çamurun ekstrüzyona hazırlık aşaması en önemli aşamadır. Ekstrüderde şekillendirilecek çamurun plastisitesi, kalıbın şekli, boyutu, vakum,

basınç bu çalışmadaki kritik parametrelerdir. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre numunenin uzunluğundan çok et kalınlığı ve çap ölçüleri önemlidir. Ekstrüder teknolojisinin özelliği, istenen uzunlukta ürün elde etmeye elverişli olmasıdır. Çamur iyi hazırlandığı ve ekstrüderin ağız kısmına, kalıptan çıkan ürünün eğilmesini önleyecek bir donanım yerleştirildiği şartlarda yeterli uzunlukta örnekler elde etmek mümkündür. Fakat örneğin çapı ve gözenekliliği ekstrüderi çekim sırasında zorlayan parametrelerdir. Çünkü çap küçüldükçe ve gözenek sayısı arttıkça ekstrüder ağzının karşılaşacağı çamur miktarı da azalmaktadır. Ekstrüder motoru bu durumda daha yüksek kapasitede çalışmalıdır. Ancak bu şekilde gerekli vakum sağlanabilir. Katalitik konverter ürünler de çok ve küçük gözenekli ürünlerdir. Bu nedenle büyük ölçekte elde edilmesi zordur. Bu sebeplerle de dünyada birkaç büyük firmanın dışında balpeteği katalitik konverter altlık çekimi yapan kuruluş yoktur. Konu, ülkemiz için yeni bir konudur. Ekstrüderde gözenekli seramik çamuru şekillendirme pek çok kritere bağımlı ilerleyen bir çalışmadır.



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kordiyerit Sentezi ve Katalitik Konverter Altlık Şekillendirme isimli bu çalışmada talk, sepiyolit, kaolen ve alüminyum hidroksit kullanarak kordiyerit sentezlenmiştir. Çalışmanın ana hedefi ülkemizde zengin yatakları bulunan ve kordiyerit sentezinde magnezyum silikat kaynağı olarak kullanılabilecek olan sepiyolit mineralinin katalitik konverter altlık eldesinde kullanımını incelemektir. Sentetik kordiyeritin karakterizasyonunun ardından elde edilen tozun katalitik konverter altlık olarak şekillendirme çalışmaları yapılmıştır. Kordiyerit gelişimi üzerine olumlu veya olumsuz etkilerini belirlemek üzere baryum oksit katkısı kullanılmıştır. Talk, kaolen ve alüminyum hidroksit ile elde edilen kompozisyon K1, sepiyolit, kaolen ve alüminyum hidroksit ile elde edilen kompozisyon K2 olarak isimlendirilmiştir. Çalışmaların gidişini doğru yönlendirmek amacıyla da yurt dışından getirilen sentetik kordiyerit referans olarak alınmıştır. Bu hammadde ile hazırlanan kompozisyon da K3 olarak adlandırılmıştır. Bu üç farklı kompozisyon ile yapılan çalışmanın sonuçları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Kordiyerit sentezinde magnezyum silikat kaynağı olarak talk kullanıldığı gibi sepiyolit de kullanılabilir. Sepiyolit ile yapılan sentez çalışmalarında sıcaklığa bağlı olarak müllit gelişimi görülmektedir. Sıcaklık arttıkça müllit miktarı azalmakta, kordiyerit miktarı artmaktadır.
2. Kordiyerit sentezinde süreye bağlı bir gelişim artışı gözlenmemiştir. Optimum sinter süresi 1 saat olarak kabul edilebilir.
3. K1, K2 ve K3 kompozisyonları ile elde edilen kordiyerit, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü faz diyagramında yerleştirildiğinde K3 kordiyerit bölgesinde, K1 ve K2 ise kordiyerit bölgesi ile müllit bölgesi arasında bulunmaktadırlar. Bu durumda sentez işleminde kullanılan talk veya sepiyolit miktarları arttırılmalıdır. Çünkü stokiometrik olarak hazırlanan K1 ve K2 kompozisyonunda silisyum miktarının teorik kordiyeritte bulunması gerekenden az olduğu gözlenmiştir.
4. Sinterleme sırasında tane çökelemesine imkan vermemek için hammaddelerin karıştırılması işlemi uzun süre yapılmalıdır.

5. %5 miktarda baryum oksit ilavesi daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek yüzdede kordiyerit eldesini sağlamaktadır. Fakat baryum oksit katkısının gözeneklilik, yoğunluk ve dayanım üzerine olumlu bir etkisi gözlenmemiştir.
6. Talk veya sepiyolit hammaddeleri ile çalışıldığında kordiyerit ile birlikte korundum gelişimi de vardır. Baryum oksit katkısı bu istenmeyen faz gelişimini engellemiştir. Korundumun termal genleşme katsayısı yükseltici etkisi olduğu göz önüne alındığında %5 miktarda baryum oksit ilavesi kordiyerit sentezinde düşük termal genleşme sağlanabilmesi için yararlı olacaktır.
7. Ülkemiz hammadde kaynaklarından yararlanarak elde edilen kordiyerit, yurt içinde ve yurt dışında geniş ticari uygulaması bulunan katalitik konverter altlık eldesinde kullanılabilir.

Kordiyerit sentezi ve şekillendirmesi üzerine yapılacak çalışmalarda karışım hazırlama süresinin incelenmesi gerekir. Optimum özelliklere sahip kompozisyonların elde edilebilmesi için 3 saat il 24 saat aralığındaki karıştırma süreleri çalışılmalıdır. Ayrıca sentezlenen kordiyerit ile elde edilen seramik altlık malzemenin dayanımının artırılması için kullanılabilecek katkı malzemelerinin de tanınması gereklidir. Bu amaçla çeşitli inorganik katkıların kordiyerit kompozisyonları üzerindeki olumlu veya olumsuz etkileri irdelenebilir.

KAYNAKLAR

- 1) Acosta L., Morales E., Ojeda M.C., Linares A., “ The Effect of Interfacial Adhesion and Morphology on the Mechanical Properties of Polypropylene Composites Containing Different Acid Surface Treated Sepiolites ”, *Journal of Materials Science* 21, 1986
- 2) Agrafiotis C., Tsetsekou A., “ The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I : Alumina washcoats ” , *Journal of the European Ceramic Society* 20, 2000
- 3) Agrafiotis C., Tsetsekou A., “ The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part II : Zirconia, titania washcoats- multilayers structures” , *Journal of the European Ceramic Society* 20, 2000
- 4) Agrafiotis C., Tsetsekou A., “ The effect of processing parameters on the properties of γ - alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs ” , *Journal of Materials Science* 35, 2000
- 5) Agrafiotis C., Tsetsekou A., Ekonomakou A., “ The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs ” , *Journal of Materials Science Letters* 18, 1999
- 6) Alves H.M., Tari G., “Processing of Porous Cordierite Bodies By Starch Consolidation”, *Materials Research Bulletin*, Vol.33, No.10, 1439-1448, 1998
- 7) Aznar A.J., Casal B., Ruiz-Hitzky E., Lopez-Arbeloa L., F. Lopez, “ Adsorption of Methylene Blue on Sepiolite Gels: Spectroscopic and Rheological Studies ”, *Clay Minerals*, 1992
- 8) Basta E.Z., Said M.K.A., “ A Contribution to the Synthesis of Ceramic Cordierite Bodies ”, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 72 (2) 69-75 , 1973
- 9) Battistoni C., Cantelli V., Debenedetti M., Kaculis S., “ XPS study of ceramic three-way catalysts ” , *Applied Surface Science* 144-145, 1999
- 10) Bergeron and Risbud, “Introduction to Phase Equilibria in Ceramics”, *The American Ceramic Society, Inc.*, 1984
- 11) Blackburn J.F., Salje K.H., “ Sandwich domain walls in cordierite: a computer simulation study ” , *J. Phys. : Condens. Matter* 11 , 1999

- 12) Blanco J., Yates M., Avila P., Bahamonde A., " Characterization of Alumina:Sepiolite Monoliths for use as Industrial Catalyst Supports ", Journal of Materials Science 29, 5927-5933 , 1994
- 13) Blanco J., Yates M., Avila P., Bahamonde A., " Characterization of Alumina:Sepiolite Monoliths for use as Industrial Catalyst Supports ", Journal of Materials Science 29, 5927-5933 , 1994
- 14) Blanco J., Yates M., Avila P., Bahamonde A., " Characterization of Alumina: Sepiolite Monoliths for use as Industrial Catalyst Supports ", Journal of Materials Science, 1994
- 15) Bonilla J.L., Lopez-Gonzalez J.D., Ramirez-Saenz A., Rodriguez-Reinoso F., Valenzuela-Calahorra C., " Activation of a Sepiolite With Dilute Solutions of HNO_3 , and Subsequent Heat Treatments: II. Determination of Surface Acid Centres ", Clay Minerals, 1981
- 16) Borja R., Martin A., Duran M.M., Barrios J., " Influence of clay immobilization supports on the kinetic constants of anaerobic digestion of dairy industry wastewater", Applied Clay Science, 1993
- 17) Burrafato G., Miano F., " Determination of the Cation Exchange Capacity of Clays By Surface Tension Measurements ", Clay Minerals, 1993
- 18) Camerucci A., Cavalieri A.L., Moreno R., " Slip-Casting of Cordierite and Cordierite-Mullite Materials ", Journal of the European Ceramic Society 18 , 1998
- 19) Carty W., Lednor P., " Monolithic ceramics and heterogeneous catalysis:honeycombs and foams ", Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1996
- 20) Ceylan H., Sarıkaya Y., " HNO_3 , Aktivasyonu ve Isıl İşlemin Eskişehir Sepiolitinin Yüzey Asitliği Üzerine Etkisi ", Doğa Tu Kim. D. 1989
- 21) Ceylan H., Yıldız A., Sarıkaya Y., " Investigation on the Adsorption of Fatty Acids on Two Different Clays Using IR, DTA, and TGA Techniques ", Doğa- Tr. J. of Chemistry 17, 1993
- 22) Chavez G.L., Johns W.D., " Mineralogical and Ceramic Properties of Refractory Clays From Central Missouri (USA) ", Applied Clay Science, 1995
- 23) Cheng C., Yang C., Lo S., " The influence of crystallization on the flexural strength of $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ composite glass ", Ceramic International 25, 1999
- 24) Cheng-Fu Yang, Chien-Min Cheng , " The influence of B_2O_3 on the sintering of $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ composite glass powder ", Ceramic International 25. 1999

- 25) Clarke G.M., "Special Clays", Industrial Minerals, 1985
- 26) Corma A., Mifsud A., Pariente J.P., "Influence of the Procedure of Nickel Deposition on the Textural and Catalytic Properties of Nickel / Sepiolite Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res., 1988
- 27) Corma A., Perez Pariente J., Soria J., "Physico-Chemical Characterization of Cu^{2+} -Exchanged Sepiolite", Clay Minerals, 1985
- 28) Corma A., Perez-Parient J., Soria J., "Physico-Chemical Chara Characterization of Cu^{2+} - Exchanged Sepiolite", Clay Minerals, 1985
- 29) Corneco J., Hermosin M.C., White J.L., Barnes J.R., Hem S.L., "Role of Ferric Iron in the Oxidation of Hydrocortisone By Sepiolite and Palygorskite", Clays and Clay Minerals, Vol. 31, No. 2, 1983
- 30) Cornejo J., Hermosin M.C., "Structural Alteration of Sepiolite By Dry Grinding", Clay Minerals, 1988
- 31) Çetişli H., "Eskişehir Sepiolitinin Yüzey Asit-Baz Özellikleri", Doğa Tu Müh. ve Çev. D. 1989
- 32) Dandy A.J., Nadiye- Tabbiruka M.S., "Surface Properties of Sepiolite From Amboseli, Tanzania, and its Catalytic Activity for Ethanol Decomposition", Clays and Clay Minerals, Vol. 30, No. 5, 1982
- 33) Dandy A.J., Nadiye-Tabbiruka M.S., "The Effect of Heating in Vacuo on the Microporosity of Sepiolite", Clays and Clay Mineral, Vol. 23, 1975
- 34) Dario M.T., Bachiorrini A., "Interaction of mullite with some polluting oxides in diesel vehicle filters", Ceramic International 25, 1999
- 35) Diaz C., Valle-Fuentes F.J., Zayas M.E., Avalos-Borja M., "Cordierite Glass-Ceramic from Geothermic Waste", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 78, No.3, 62-64, 1999
- 36) Ebadzadeh T., Lee W.E., "Processing- Microstructure-Property Relations Mullite-Cordierite Composites", Journal of the European Ceramic Society 18, 1998
- 37) Einarsrud M.A., Pedersen S., Larsen E., Grande T., "Characterization and Sintering of Gels in the Systems $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", Journal of the European Ceramic Society 19, 389-397, 1999
- 38) Emoto H., Mitoma M., Wang C., Hirosturu H., "Fabrication of Silicon Nitride-Silicon Oxynitride in-situ Composites", Journal of the European Ceramic Society 18, 1998

- 39) Erten M.H., Özbayoğlu G., “ Lületaş Artıklarının Aglomerasyonu ”, Tübitak V. Billim Kongresi, Mühendislik Araştırma Grubu, 1975
- 40) Fakai L., Huaming W. , “ An Investigation on the Application of Sepiolite to the Manufacture of Converd Arc-Welding Electrodes”, 2 nd World Congress on Non-Metallic Minerals, 1989
- 41) Fokin V.M., Zanotto E.D., “ Surface and volume nucleation and growth in TiO_2 – Cordierite glasses ”, Journal of Non-Crystalline Solids 246, 1999
- 42) Fujiwara I., Sato M., “ Adsorption of Water Vapor on Sepiolite For Chemical Heat Pumps ”, Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, No.5 , 1992
- 43) Garcia-Vicente J., M. Sc., Ph. D., “ Cordierite obtanied from Sepiolite by Solid-State Reaction ”, Science of Ceramics 2- Felix Singer , 1969
- 44) Golden D.C., Dixon J.B., Shadfan H, “ Palygorskite and Sepiolite Alteration to Smectite Under Alkaline Conditions”, Clays and Clay Minerals, Vol. 33, No. 1 , 1985
- 45) Gonzalez- Pradas E., Valverde-Garcia A., Villafranca-Sanchez M., “ Removal of Aromatic from Aqueous Solution by Activated Sepiolite ”, J. Chem. Tech. Biotechnol, 1990
- 46) Gonzalez-Velasco J.R., Gutierrez-Ortiz M.A., Ferret R., Aranzabal A., Botas J.A., “ Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides ”, Journal of Materials Science 34, 1999
- 47) Griffiths J., “ Acid Activated Bleaching Clays ”, Industrials Minerals, 1990
- 48) Griffiths J., “Spain’s minerals. Mixed fortunes ”, Industrial Minerals, 1991
- 49) Grillet Y., Cases J.M., François M., Rouquerol J., Poirier J.E., “ Modification of the Porous Structure and Surface Area of Sepiolite Under Vacuum Thermal Treatment”, Clays and Clay Minerals, Vol. 36, No. 3, 1988
- 50) Güven N., Carney L., “ The Hydrothermal Transformation of Sepiolite to Stevensite and the Effect of Added Chlorides and Hydroxides ”, Clays and Clay Minerals, Vo. 27, No. 4 , 1979
- 51) Hermosin M.C., Cornejo J., “ Methylation of Sepiolite and Palygorskite With Diazomethane ”, Clays and Clay Minerals, Vol. 34, No.5, 1986
- 52) Hoyo C., Rives V., Vicente M.A., “ Interaction of N-methyl 8- hydroxy quinoline methyl sulphate with sepiolite ”, Applied Clay Science, 1993

- 53) Hummel F.A. , Reid H.W., “ Thermal Expansion of Some Glasses in the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ” , J. Am. Ceram. Soc., 1952
- 54) Inukai K., Miyawaki R., Tomura S., Shimosaka K., Irkeç T., “ Purification of Turkish Sepiolite Through Hydrochloric Acid Treatment ”, Applied Clay Science, 1994
- 55) Işık Ö., Çoban F., “ Geology, Occurrence, Genesis of Eskişehir Sepiolites, Turkey ” Clays and Clay Minerals, Vol. 42, No. 1, 1994
- 56) Jackson F.L., “ Preparation of Ceramic Cordierite Using Hydrated Magnesium Silicate and Hydrated Aluminum Silicate ”, Ceramic Bulletin, Vol.55, No.7. 1976
- 57) Jae Do Lee , Pentecost J.L. , “ Properties of Flux- Grown Cordierite Single Crystals” Journal of the American Ceramic Society-Discussions and Notes, 1976
- 58) Jais U.S., Lee W., James P., “ Crystallization of Barium Osumilite Glass ”, J. Am. Ceram. Soc., 1999
- 59) Jimenez-Lopez A., Lopez-Gonzalez J.D.D., Ramirez-Saenz A., Rodriguez-Reinoso, C. Valenzuela- Calahorro, L. Zurita-Herrera, “ Evolution of Surface Area in a Sepiolite as a Function of Acid and Heat Treatments ”, Clay Minerals, 1978
- 60) Karkhanavala M.D., Hummel F.A., “ The Polymorphism of Cordierite ” , J. Am. Ceram. Soc. Vol.36, No.12, 1953
- 61) Katsuhiro Sumi, Yuichi Kobayashi, Etsuro Kato, “ Synthesis and Sintering Cordierite from Ultrafine Particles of Magnesium Hydroxide and Kaolinite ” , J. Am. Ceram. Soc. , 1998
- 62) Kendall T., “ Turkey’s Industrial Minerals ”, Industrial Minerals, 1993
- 63) Kiyohiro T., Otsuka R., “ Dehydration Mechanism of Bound Water In Sepiolite ”, Thermochimica Acta, 147, 1989
- 64) Lachman .M., Bagley R., Lewis R.M., “ Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics ” , J. Am. Ceram. Soc. , Vol.60, No.2 , 1981
- 65) Lachman I.M., Bagley R.D., Lewis R.M., “ Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics ” , Ceramic Bulletin, Vol. 60, No.2 , 1981
- 66) Loughbrough R., “ Minerals for Animal Feed. In a stable market ” . Industrial Minerals , 1993
- 67) Maity S., Sarkar B.K.Ç , “ Phase Analysis and Role of Microstructure in the Development of High Strength Porcelains ” , Ceramic International 24, 1998

- 68) Mandour M.A., Taha A.S., Serry M.A., " Ceramic Properties of some Egyptian Clayey Deposits as Related to their Mineralogical and Chemical Composition ", Applied Clay Science, 1989
- 69) Marghussian V.K., Geramian M.J., " Fabrication of cordierite glass by slip casting of glass powders ", British Ceramic Transactions, Vol.98, No.3 , 1999
- 70) Martinez-Ramirez S., Purertas F., Blanco Valera M.T., " Carbonation Process and Properties Of A New Lime Mortar With Added Sepiolite", Cement and Concrete Research, Vol.25, No.1, 1995
- 71) Masahiro
- 72) McCafferty J.D., Hancock J.W., " Thermomechanical Desing and Analysis of Ceramic Composite Exhaust Diffuser Unit ", British Ceramic Transactions Vol.94 No.6 , 1995
- 73) Mengucci P., Majni G., Benedittis A., Biagini G., Belmonte M., " Study of the interface reactions between cells and a biocompatible ceramic ", Biomaterials 19, 1998
- 74) Mifsud A., Corma A., Garcia I., " Preparation of Thermally Stable Sepiolite Derivatives ", Materials letters, 1988
- 75) Montanaro L., " Durability of ceramic filters in the presence of some diesel soot oxidation additives ", Ceramic International 25, 1999
- 76) Montanaro L., Saracco G., " Influence of Some Precursors on the Physico-Chemical Characteristics of Transition Aluminas for the Preparation of Ceramic Catalytic Filters ", Ceramic International 21, 1995
- 77) Morales E., White J.R., " Injection-Moulded Sepiolite-Filled Polpropylene: Mechanical Properties and Dimensional Stability ", Journal of Material Science 23, 1988
- 78) Nagata H., Shimoda S. , Sudo T., " On Dehydration of Bound Water of Sepiolite ", Clays and Clay Minerals, Vol.22, 1974
- 79) Nguyen H., Lee S., Kriven W.M., " Synthesis of oxide powders by way of a polymeric steric entrapment precursor route ", J. Mater. Res. , Vol.14, No.8, 1999
- 80) O'Driscoll M., " European Cat Litter. Absorbing market growth ", Industrial Minerals, 1992
- 81) Otomotiv Sanayi Derneği (OSD) Raporu, "Çevre ve Otomotiv Sanayii", Mart 1997
- 82) Öcal H., Gençoğlu H., İrkeç T., " Eskişehir –Sivrihisar Sedimanter Sepiyolitlerinin Teknolojik Özellikleri ", VII. Ulusal Kil Sempozyumu, 1995
- 83) Özdemir H., Sezer İ., " Clay Potential of Turkey ", Industrial Minerals, 1987

- 84) Özgen S., Çakıroğlu Ö.L., “ The Effect Of Raw Materials on the Properties of Cordierite Bodies ”, *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*, 1991
- 85) Pariente J.P., Fornes V., Corma A., Mifsud A., “ The Surface Acidity and Hydrothermal Stability of Sepiolite Derivatives ”, *Applied Clay Science*, 1988
- 86) Perham J.T., Jonghe C.L., Moberly J.W., “ Joining of Silicon Carbide with a Cordierite Glass-Ceramic “, *J. Am. Ceram. Soc.* , 1999
- 87) Post J.L. , “ Sepiolite Deposits of the Las Vegas, Nevada Area”, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 26, No. 1, 1978
- 88) Qi S., Tian T., Yunyu L., Yue S., Jin Bao Z., “ The Study And Manufactures of Sepiolite Brake Friction Block ”, 2 nd World Congress on Non-metallic Minerals, 1989
- 89) Rautureau M., Tchoubar C., “ Structural Analysis of Sepiolite By Selected Area Electron Diffraction-Relations With Physico-Chemical Properties ”, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 24, 1976
- 90) Rautureau M., Mifsud A., “ Etude Par Microscope Electronique Des Differents Etats d'Hydratation de la Sepiolite ”, *Clay Minerals*, 1977
- 91) Ridler P.J., Jennings B.R., “ Transient Fluorescence Studies on Sepiolite Suspensions”, *Clay Minerals*, 1980
- 92) Rodriguez J.L.P, Carretero M.I., Maqueda C., “ Behaviour of Sepiolite, Vermiculite and Montmorillonite as Supports in Anaerobic Digesters ”, *Applied Clay Science*, 1988
- 93) Rodriguez-Reinoso F, Ramirez-Saenz A., Lopez-Gonzalez J.D., Valenzuela-Calahorra C., Herrera Z., “ Activation of a Sepiolite With Dilute Solutions of HNO₃ AND Subsequent Heat Treatments: III. Development of Porosity ”, *Clay Minerals*, 1981
- 94) S. Wang, E. Yasuda, T. Akatsu, Y. Tanabe, Z. Nakagawa, “ Peritectic Precipitation in Corundum-Mullite-Spinel Systems ”, *British Ceramic Transactions* 1998, Vol. 97, No.1 1998
- 95) Saggio J., Curtis E. Scott, “ Processing of Porous Ceramics ” , *American Ceramic Society Bulletin*, Vol.71, No.11, 1992
- 96) Sang-Jin Lee, Kriven W.M., “ Crystallization and Densification of Nano-Size Amorphous Cordierite Powder Prepared by a PVA Solution – Polymerization Route *J. Am. Ceram Soc.* 1998

- 97) Santaren J., Sa T., "European Market Developments for Absorbent Clays " Industrial Minerals, 1993
- 98) Santaren J., " Sepiolite: A Mineral Thickener and Rheology Additive ", Modern Paint and Coatings, 1993
- 99) Santaren J., Alvarez A., " Sepiolite: A Component In Asbestos-Free Products, Friction Materials and Fiber Reinforced Cement Products ", Proc. 7 th. Euroclay Conf. Dresden 91, 1991
- 100) Santaren J., Tolsa SA, " European Market Developments for Absorbent Clays ", Industrial Minerals, 1993
- 101) Santeren J., Alvarez A., " Assessment of the health effects of mineral dusts . The sepiolite case ", Industrial Minerals, 1994
- 102) Sarıkaya Y., Ceylan H., Bozdoğan İ., " Asit Aktivasyonunun Bir Bentonit Kilinin Adsorplama Özelliklerine Etkisi ", Doğa Tu Kim., 1989
- 103) Saygılı G.N., Erdöl N., Okutan H., Yüzer H., Isbilir F, Ekinci E., " Integrated Process Development and Cost Estimation ", Industrial Minerals, 1994
- 104) Serna C.J., Vanscoyoc G.E., " Infrared Study Of Sepiolite and Palygorskite Surfaces ", Proceeding of the International Clay Conference , 1978
- 105) Serna C.J., Ahlrichs J.C., "Sepiolite Anhydride and Crystal Folding", Clay and Clay Minerals, Vol.23, 413-414, 1975
- 106) Sheppard L.M., "Porous Materials ", American Ceramic Society Bulletin , Vol. 71, No.12, 1992
- 107) Shi-Hong Lo, Cheng-Fu Yang, " The Sintering Characteristics of B_2O_3 Added MgO-CaO- Al_2O_3 - SiO_2 Glass Powder ", Ceramics International 24 , 1998
- 108) Shuali U., Bram L., Steinber M., " Infrared Study of the Thermal Treatment of Sepiolite and Palygorskite Saturated With Organic Amines ", Thermochimica Acta, 148, 1989
- 109) Shuall U., Yariv S., Steinberg M, Müller-Vonmoss M., Kahr G., Rub A., " Thermal Analysis of Pyridine-Treated Sepiolite and Palygorskite ", Clay Minerals, 1991
- 110) Shyu J., Chang H., " Elemental distribution near interfaces between cordierite-spodumene glass-ceramic substrates and cofired Ag / Pd electrodes " Ceramic International 26, 2000

- 111) Simonton T.C., Komarneni S., Roy R., " Gelling Properties of Sepiolite Versus Montmorillonite ", Applied Clay Science, 1988
- 112) Sorrell A., " Reaction Sequence and Structural Changes in Cordierite Refractories ", Journal of the American Ceramic Society, Vol.43, No.7
- 113) Sugiura M., Horii M., Hayashi H., Suzuki T., Kamigaito O., Nogawa S., Oishi S.,
- 114) Sugira M., Fukumoto K., " Effect of Relative Humidity on the Adsorption of Acetaldehyde By Sepiolite and Sepiolite-2-Aminobenzoic Acid Complex ", Clay Science, 1992
- 115) Sugira M., Fukumoto K., " Removal of Acetaldehyde By Sepiolite-2-Aminobenzoic Acid Complex From Ambient Air ", Clay Science, 1992
- 116) Sumi K., Kobayashi Y., Kato E., " Low-Temperature Fabrication Cordierite Ceramics from Kaolinite and Magnesium Hydroxide Mixtures with Boron Oxide Additions ", J. Am. Ceram. Soc. , 1999
- 117) Sung Y.M., " Mechanical and thermal properties of graphite fiber-reinforced cordierite glass-ceramic matrix composites ", Journal of the Materials Science Letters 18, 1999
- 118) Takahashi J., Kawai Y., Shimada S., " Hot Corrosion of Cordierite Ceramics by Na- and K- salts ", Journal of the European Ceramic Society 18, 1998
- 119) Travitzky N.A., " Mechanical properties and microstructure of mullite whisker-reinforced magnesium aluminosilicate glass with cordierite composition ", Journal of Materials Science Letters 17, 1998
- 120) Trujillano R., Garcia J., Talegon A., Inigo C., Vicente M.A., Rives V., " Removal of Salts From Granite by Sepiolite ", Applied Clay Science, 1995
- 121) TÜBİTAK-MAM Proje Raporu, "Catalytic Converter Technology", Mart 1992
- 122) Ueda H., Hamayoshi M., " Sepiolite as a Deodorant Material", Journal of Materials Science, 1992
- 123) Vicente Rodriguez M.A., Lopez Gonzalez J.D., Banares M.A., " Acid Activation of a Spanish Sepiolite Physicochemical Characterization Silica Content and Surface Area of Prc Obtained", Clay Minerals, 1991
- 124) Yamada Y., Araki O., Sugiura M., Horii M., Sekihara T., Matsuyama A., " Advanced Seat Fabrics With Deodorant Function ", 1992

- 125) Yang C., "The Sintering Characteristics of MgO-CaO,-Al₂O₃ – SiO₂ Composite Powder Made by Sol-Gel Method", *Ceramic International*, 24, 1998
- 126) Yariv S., "Combined DTA-Mass Spectrometry of Organo-Clay Complexes", *Journal of Thermal Analysis* Vol. 36, 1990
- 127) Yenyol M., "Geology, Mineralogy and Genesis of Yenidoğan (Sivrihisar) Sepiolite Deposit ", *Mineral Res. Expl. Bull*, 1992
- 128) Yi Hu , H.-T. Tsai, "The effect of BaO on the crystallization behaviour of a cordierite-type glass", *Materials Chemistry and Physics* 52, 1998
- 129) Yogn S. Cho, David T. Hoelzer, Walter A. Schulze, Vasanta R. W. Amarakoon, "Cordierite-Based Dielectric Thick Films on an Oxidized Copper Layer: Microstructural Evidence of Copper Diffusion", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999
- 130) Yong S. Cho, Walter Schulze, Vasantha R. W. Amarakoon, "Crystallization Kinetics and Properties of Nonstoichiometric Cordierite-Based Thick-Film Dielectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999
- 131) Yue Z., Zhou JI., Zhang H., Gui Z., "Low- temperature sinterable cordierite glass-ceramics for high-frequency multilayer chip inductors", *Journal of Materials Science Letters* 19, 2000
- 132) Zhenxing Yue, Ji Zhou, Hongguo Zhang, Zhilun Gui, Longtu Li, "Low-temperature sinterable cordierite glass-ceramics for high-frequency multilayer chip inductors", *Journal of the Materials Science Letters* 19, 2000

ÖZGEÇMİŞ

ADI, SOYADI : Sibel SEVİNÇTAV TARAR

DOĞUM TARİHİ : 15 / 07 / 1967 - İSTANBUL

MEDENİ HALİ : Evli, 1 çocuklu

GÖREVİ : Kimya Yük. Mühendisi, Araştırmacı

EĞİTİM:

1990-1993: Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü - İSTANBUL

1986-1990: Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü - İSTANBUL

1978-1986: Saint Benoit Fransız Koleji - İSTANBUL

İŞ DENEYİMİ:

1990-..... : Araştırmacı, TÜBİTAK-MAM, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Gebze-KOCAELİ

KONGRE-KURS KATILIMLARI :

- 1) İleri Malzemeler Kongresi, Ekim 1990, Ankara-TÜRKİYE
- 2) İleri Seramikler Eğitim Programı, Ekim 1990, İstanbul-TÜRKİYE
- 3) İslam Ülkeleri Teknoloji Transfer Konferansı, Kasım 1990, Antalya-TÜRKİYE
- 4) Ulusal Seramik Kongresi, Aralık 1990, İstanbul-TÜRKİYE
- 5) Washington University, Yüksek Lisans Tez Çalışması, 1992, Seattle-ABD
- 6) Yüksek Teknoloji Malzemeleri Kongresi, Temmuz 1992, Las Vegas-ABD
- 7) 1. Uluslararası Seramik Kongresi, Ekim 1992, İstanbul-TÜRKİYE
- 8) 2. Uluslararası Seramik Kongresi, Ekim 1994, İstanbul-TÜRKİYE
- 9) 8. Malzeme ve Metalurji Kongresi, Haziran 1995, İstanbul-TÜRKİYE
- 10) Zeolitler NATO Toplantısı, Eylül 1995, İstanbul-TÜRKİYE
- 11) 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eylül 1996, İstanbul-TÜRKİYE
- 12) 3. Uluslararası Seramik Kongresi, Ekim 1996, İstanbul-TÜRKİYE
- 13) Elektron Mikroskopi Teknolojileri Eğitimi, 1996, Toulouse-FRANSA
- 14) Elektron Mikroskopi Eğitimi, 1998, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli-TÜRKİYE
- 15) 8. Uluslararası Elektron Mikroskopi Kursu, Nisan 1998, Sicilya-İTALYA
- 16) 4. Uluslararası Seramik Kongresi, Eylül 1998, Eskişehir-TÜRKİYE
- 17) 4. Ulusal Ar-Ge Fuarı, Nisan 1999, İstanbul-TÜRKİYE
- 18) " Ceramic Network 99 ", Nisan 1999, Limoges-FRANSA
- 19)ACHEMA 2000, Mayıs 2000, Frankfurt-ALMANYA

ÖDÜLLER :

- 1) 1994, TÜBİTAK Teşvik Ödülü
- 2) 1995, TÜBİTAK Teşvik Ödülü
- 3) 1996, TÜBİTAK-MAM Başarı Ödülü

YÜKSEK LİSANS TEZİ:

“Sol-Jel Yöntemi İle Alumina Toz Sentezi”, Şubat 1993

YAYINLAR:

- 1) Sibel Sevinçtav, “Alumina Seramikleri Şekillendirme Prosesi”, TÜBİTAK-MAM Yıllık Raporu, 1991
- 2) Sibel Sevinçtav, “Sol-Gel Prosesi ile Alumina Sentezi”, TÜBİTAK-MAM Seminerleri, Vol.1, 24-36, 1992
- 3) Sibel Sevinçtav, “Yüksek Teknoloji Alumina Seramik Prosesleri”, TÜBİTAK-MAM Yıllık Raporu, 1992
- 4) S. Sevinçtav, R.Çeşmeci, E. Günay, “Metalurjik Alüminanın Seramik Prosesleri”, 7. Uluslararası Malzeme ve Metalurji Kongresi, Vol.1, 637-645, 1993, Ankara/TÜRKİYE
- 5) S. Sevinçtav, V. Günay, “Effects of Oxide Additives on the Thermal Stability of Alumina Gels”, Third Euro-Ceramics, Vol.1, 267-272, 1993, Madrid/İSPANYA
- 6) S. Sevinçtav, G.G. Avcı, V. Günay, “Sol-Gel Processing of Ceramic Membrane Layers”, Third Euro-Ceramics, Vol.1, 651-656, 1993, Madrid/İSPANYA
- 7) S. Sevinçtav, İ.A. Aksay, “Monolithic Alfa- Alumina Through Pressure-Filtration of Seeded Boehmite Gels”, Third Euro-Ceramics, Vol.1, 687-690, 1993, Madrid/İSPANYA
- 8) S. Sevinçtav, V. Günay, “Metal-Alkoksitler ile Al_2O_3 Eldesi”, TÜBİTAK-MAM Yıllık Raporu, 1994
- 9) S. Sevinçtav, V. Günay, “Basıncılı-Filtrasyon ile Monolitik Alfa- Al_2O_3 Eldesi”, TÜBİTAK-MAM Yıllık Raporu, 1994
- 10) S. Sevinçtav T. Baykara, “Preparation of Metal-Alkoxide for Sol-Gel Processing”, Tr. Journal of Engineering and Environmental Sciences, Vol.18, 219-224, 1994
- 11) S. Sevinçtav, “Sol-Jel Metodu ile Alumina Sentezi”, 2. Uluslararası Seramik Kongresi, Ekim 1994, İstanbul/TÜRKİYE
- 12) S. Sevinçtav, E. Arpaç, “Sol-Jel Metodu ile Fibre Eldesi”, 2. Uluslararası Seramik Kongresi, Ekim 1994, İstanbul/TÜRKİYE
- 13) S. Sevinçtav, E. Günay, T. Baykara, “Seydişehir Alüminanın Elektrokinetik Davranışının İncelenmesi”, II. Uluslararası Seramik Kongresi, Ekim 1994, İstanbul/TÜRKİYE
- 14) S. Sevinçtav, V. Günay, “Modifiye Sol-Jel Yöntemi ile Al_2O_3 Sentezi” 8. Malzeme ve Metalurji Kongresi”, Haziran 1995, İstanbul/TÜRKİYE
- 15) Sibel Sevinçtav, “Basıncılı Filtrasyon ile Monolitik Alfa- Al_2O_3 Eldesi”, TÜBİTAK-MAM Seminerleri, Vol.1, 4-48, 1995

- 16) Sibel Sevinçtav, "Preparation and Characterization of Submicron Alumina Powders from Aluminum Salts Via Sol-Gel Precipitation", Interceram, Vol.44, no.4, 234-237, 1995
- 17) S. Sevinçtav, V. Günay, "Sol-Gel Processing of Alkoxide Derived Alumina Powders", Interceram, Vol.45, No.4, 254-260, 1996
- 18) S. Sevinçtav, V. Günay, "Sol-Jel Prosesi ile Müllit Sentezi", II. Kimya Mühendisliği Kongresi, Vol.1, 831-835, 1996, İstanbul/TÜRKİYE
- 19) S. Sevinçtav, V. Günay, "Sepiyolit Karakterizasyonu" 3. Ulusal Seramik Kongresi, Ekim 1996, İstanbul/TÜRKİYE
- 20) S. Sevinçtav, V. Günay, Sepiyolit Seramikleri Proje Raporu, Haziran 1995
- 21) Sibel Sevinçtav, Korozif Seramikler Proje Raporu, Temmuz 1995
- 22) Sibel Sevinçtav, Korozif Seramikler Proje Raporu, Ocak 1996
- 23) S. Sevinçtav, V. Günay, Sepiyolit Seramikleri Proje Raporu, Şubat 1996
- 24) S. Sevinçtav, T. Baykara, M. Kara, E. Günay. "Microstructural Development During the Sintering of Sepiolite", 5. International Ceramic Congress, June 1995, Paris/FRANSA
- 25) S. Sevinçtav, "Termal Şoka Dayanıklı Seramikler", 4. Ulusal Seramik Kongresi, Eylül 1998, Eskişehir/TÜRKİYE

AC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN İŞTİRAKİ