

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİR AMORF SİLİKANIN TERMAL KRİSTALLENMESİ

Selin DAĞLAR

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2018**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Selin Dağlar tarafından hazırlanan “**Bir Amorf Silikann Termal Kristallenmesi**” adlı tez çalışması 26/02/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Müşerref ÖNAL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Aylin AYTAÇ
Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Nurcan ACAR
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

26.02.2018



Selin DAĞLAR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİR AMORF SİLİKANIN TERMAL KRİSTALLENMESİ

Selin DAĞLAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

Erzurum yöresinden alınan beyaz renkli çökelek kimyasal analiz(KA), X-ışınları difraksiyonu (XRD), termal analiz (TGA/DTA), fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopi (SEM), ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon (N₂-AD) teknikleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelenen materyalin organik yoldan oluşan amorf silika polimorfu (opal-A) olduğunu göstermiştir. Opal-A farklı sıcaklıklarda değişik sürelerde ısıtılmıştır. Isıtma sıcaklığı 800-1200°C arasında, her sıcaklık için süre ise 5-360 dk arasında değiştirilmiştir. Isıtılmış her örnek için XRD-deseni ve FTIR spektrumu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, 1050°C'nin üzerinde oluşan opal-CT'nin yarı kristalliği ısıtma sıcaklığı ve süresine bağlı olarak yükselmektedir.

Şubat 2018, 64 sayfa

Anahtar Kelimeler: Opal-A, opal-CT, opal-C, kristobalit, tridimit, kuars, termal işlem, X-ışınları difraksiyonu, yarı kristallik

ABSTRACT

Master Thesis

THERMAL CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS SILICA

Selin DAĞLAR

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

A natural sediment with a white color taken from Erzurum region was examined by chemical analysis (CA), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA/TGA), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption/desorption (N_2 -AD) techniques. The obtained results showed that the examined material is an organically formed amorphous silica polymorph (opal-A). The opal-A was heated at the different temperatures for various times. The heating temperature was changed between 800-1200° C and the time for each temperature in the interval of 5-360 min. The XRD pattern and FTIR spectrum for each heated sample were determined. The results revealed that an opal-CT formed above 1050°C and its paracrystallinity increased by depending on the heating temperature and time.

February 2018, 64 pages

Key Words: Opal-A, opal-CT, opal-C, cristobalite, tridymite, quartz, thermal treatment, X-ray diffraction, paracrystallinity

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanması ve yürütülmesinde, alıőmalarım süresince benden her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım sayın hocam Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Müşerref ÖNAL ve Sayın Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA'ya sonsuz saygı ve őükranlarımı sunarım.

Diğer taraftan, yardımlarından dolayı, Abdullah Devrim PEKDEMİR, Dr. Gülbin KURTAY, ve Dr. Pınar ACAR BOZKURT'a teşekkür ederim.

Ayrıca alıőmalarım sırasında desteklerini gördüğüm Çağrı HANCIOĞLU, Dr. Semih ÖRTEN, doktora öğrencisi Damla ERKAKAN ve aileme en derin duygularıyla őükranlarımı sunarım.

Selin DAĞLAR

Ankara, şubat 2018

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Önemi.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Mineral Nedir?	2
2.1.1 Doğal olarak oluşan inorganik maddeler.....	2
2.1.2 Minerallerin kristal yapısı.....	3
2.1.3 Minerallerin fiziksel özellikleri	3
2.3 Silika Polimorflarının Karakterizasyonu	17
2.4 Kaynak Araştırması.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	21
3.1 Seçilen Materyal	21
3.2 Kimyasal Analiz	21
3.3 Isıl İşlemler	21
3.3.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD)	21
3.3.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)	22
3.3.3. Infrared spektrometresi (FTIR)	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	23
4.1 Doğal Örneğin Karakterizasyonu.....	23
4.2 Isıl İşlenmiş Örneğin Karakterizasyonu	27
4.3 Yarı Kristalliğin Farklı Sıcaklıklarda Zamanla Değişimi.....	56
4.4 Yarı Kristalliğin Farklı Sürelerde Sıcaklıkla Değişimi	58

5. SONUÇLAR	60
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ.....	64



KISALTMALAR DİZİNİ

d(101)	Tabaka kalınlığı
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
KA	Kimyasal analiz
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışınları difraksiyonu



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Silikanın tetrahedron yapısı	4
Şekil 2.2 Kristal ve amorf SiO ₂ yapısı	5
Şekil 2.3 Silika örneğinin sıcaklık ve basınç ile değişimi.....	8
Şekil 2.4 Kuarsın yapısı	9
Şekil 2.5 Kuarsın görüntüsü	10
Şekil 2.6 Kristobalitin yapısı.....	11
Şekil 2.7 Kristobalitin görüntüsü	11
Şekil 2.8 Tridimitin yapısı	12
Şekil 2.9 Tridimitin görüntüsü	12
Şekil 2.10 Koesitin görüntüsü	13
Şekil 2.11 Stisovitin görüntüsü	14
Şekil 2.12 Lekaterilitin görüntüsü.....	14
Şekil 2.13 Opalin görüntüsü.....	15
Şekil 4.1 Doğal örneğin XRD deseni.....	24
Şekil 4.2 Doğal örneğin TGA ve DTA eğrileri.....	25
Şekil 4.3 Doğal örneğin FTIR spektrumu	26
Şekil 4.4 Doğal örneğin SEM görüntüsü	26
Şekil 4.5 Opal A'nın 800-1050 ve 1200°C sıcaklıklarda 240 dk. Isıtılan örneklere ilişkin XRD desenleri	28
Şekil 4.6 1050°C'ye dek ısıtılan örneğin XRD deseni.....	30
Şekil 4.7 1050°C'de 60 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	30
Şekil 4.8 1050°C'de 90 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	31
Şekil 4.9 1050°C'de 120 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	31
Şekil 4.10 1050°C'de 240 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	32
Şekil 4.11 1050°C'de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	32
Şekil 4.12 1050°C'de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri	33
Şekil 4.13 1075°C'de 20 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	34
Şekil 4.14 1075°C'de 60 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	34
Şekil 4.15 1075°C'de 120 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	35

Şekil 4.16 1075°C’de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	35
Şekil 4.17 1075° C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri	36
Şekil 4.18 1100°C’ye dek ısıtılan örneğin XRD deseni.....	37
Şekil 4.19 1100°C’de 20 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	37
Şekil 4.20 1100°C’de 90 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	38
Şekil 4.21 1100°C’de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	38
Şekil 4.22 1100°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri	39
Şekil 4.23 1125° C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri	40
Şekil 4.24 1150°C’ye dek ısıtılan örneğin XRD deseni.....	41
Şekil 4.25 1150°C’de 60 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	41
Şekil 4.26 1150°C’de 120 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	42
Şekil 4.27 1150°C’de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	42
Şekil 4. 8 1150°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri	43
Şekil 4.29 1175° C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri	44
Şekil 4.30 1200°C’ye dek ısıtılan örneğin XRD deseni.....	45
Şekil 4.31 1200°C’de 30 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	45
Şekil 4.32 1200°C’de 120 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	46
Şekil 4.33 1200°C’de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni.....	46
Şekil 4.34 1200°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri	47
Şekil 4.35 Farklı sıcaklıklarda 120 dakika ısıtılan örneklerin XRD desenleri.....	48
Şekil 4.36 Farklı sıcaklıklarda 240 dakika ısıtılan örneklerin XRD desenleri.....	49
Şekil 4.37 Farklı sıcaklıklarda 360 dakika ısıtılan örneklerin XRD desenleri.....	50
Şekil 4.38 1050°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.39 1200°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin FTIR spektrumları	53
Şekil 4.40 Farklı sıcaklıklarda 240 dakika ısıtılan örneklerin FTIR spektrumları.....	54
Şekil 4.41 Farklı sıcaklıklarda 360 dakika ısıtılan örneklerin FTIR spektrumları.....	55
Şekil 4.42 Sıcaklık 1050°C’de sabit tutularak ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin ısıtma süresi ile değişimi.....	56
Şekil 4.43 Sıcaklık 1075°C’de sabit tutularak ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin ısıtma süresi ile değişimi.....	56
Şekil 4.44 Sıcaklık 1100°C’de sabit tutularak ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin ısıtma süresi ile değişimi.....	57

Şekil 4.45 Sıcaklık 1150°C’de sabit tutularak ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin ısıtma süresi ile değişimi	57
Şekil 4.46 Sıcaklık 1200°C’de sabit tutularak ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin ısıtma süresi ile değişimi	58
Şekil 4.47 Farklı sıcaklıklarda 120 dakika süreyle ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik şiddetinin sıcaklıkla değişimi	58
Şekil 4.48 Farklı sıcaklıklarda 240 dakika süreyle ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik şiddetinin sıcaklıkla değişimi	59
Şekil 4.49 Farklı sıcaklıklarda 360 dakika süreyle ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik şiddetinin sıcaklıkla değişimi	59



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Silikanın bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri	5
Çizelge 2.2 Silika polimorfların birbirine dönüşüm sıcaklığı	7
Çizelge 2.3 Amorf silika türlerinin simetri ve yoğunluk karşılaştırması	8
Çizelge 4.1 Silika örneğinin kimyasal analizi	23
Çizelge 4.2 Silika örneğinin azot adsorpsiyonu	27



1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Önemi

Oksijenden sonra doğada en çok olan silisyum elementi, silikat ve silika mineralleri içinde yer almaktadır. Amorf, yarı kristal veya tam kristal halinde bulunabilen silikalara silika polimorfları denilmektedir. Amorf ve yarı kristal olanlara opal-A, opal-CT ve opal-C ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); tam kristal olanlara kuars, kristobalit ve tridimit (SiO_2) örnekleri verilebilir. Silikalar volkanik veya organik kökenli olabilmektedir. Volkanik kökenli silikalar soğuyan lavlardan, organik kökenli olanlar ise suda çözünen silisyum bileşiklerinin canlılara geçmesinden kaynaklanmaktadır. Bitkilerin kabukları ve tohumları yanında hayvanların iskeletleri içinde büyük oranda silika bulunmaktadır. Örneğin, diatomit olarak bilinen doğal madde, nesli ortadan kalkmış tek hücreli hayvanlar topluluğunun iskeletlerinden oluşan amorf bir silikadır. Cam, porselen ve diğer bazı seramikler yanında silisyum elementinin üretiminde kullanılan silikalar büyük ölçüde bilimsel ve teknolojik öneme sahiptir. Amorf ve yarı kristal silikaların kristallikleri yükselen sıcaklığa bağlı olarak tersinmez olarak değişmektedir. Bir başka deyişle, kullanıma sıcaklıklarına göre silikalar farklı yarı kristal ve kristal fazlarında bulunabilmektedir. Üretilen malzemelerin mekanik özellikleri içerdiği silikanın kristal yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, silikalara ilişkin kristalliğin sıcaklığa bağlılığı büyük önem taşımaktadır.

1.2 Çalışmanın Amacı

Değişik alanlarda doğrudan veya endüstriyel ham madde olarak kullanılan amorf halde bulunan doğal bir silikaya ilişkin, yarı kristalliğin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi ve bulunan sonuçların fizikokimyasal olarak değerlendirilmesi bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Mineral Nedir?

Doğada kendiliğinden oluşan, belli bir kimyasal formülü olan ve çoğu kristal yapıdaki bileşiklere mineral denir. Mineraller, yerkabuğundaki kayaçların yapı taşlarıdır. Bu kayaçlar; farklı minerallerin heterojen karışımıdır. Doğada bilinen 2000 mineralden, 12-15'i kayaçların bileşimine girmektedir. Ekonomik değeri olan bazı minerallere maden, işletmeye uygun madenlere ise cevher veya filiz denir.

Belli bir kimyasal formülü bulunan kristal yapıdaki inorganik kökenli olanlar ile belli bir kimyasal formülü olduğu halde belli bir kristal yapısı bulunmayan yani amorf organik ve inorganik katılar yanında kömür, petrol ve doğal gaz gibi katı, sıvı ve gazlar da mineral olarak nitelenmektedir. Yeryüzündeki tüm doğal maddeler, sıcaklık ve basınca bağlı olarak, maddenin olası üç halinden birinde bulunabilmektedir. Standart koşullarda (25°C, 1 atm), minerallerin çoğu katı haldedir.

Katı minerallerin çoğu, kristal halindedir. Zıt işaretli elektrikle yüklü bir atomlu veya çok atomlu iyonların aralarındaki elektrostatik çekme kuvvetleri maksimum, itme kuvvetleri ise minimum olacak şekilde istiflenmesiyle belli bir geometrik şekle sahip iyonik yapıdaki mineraller doğal olarak oluşmuştur. Kristal yapısı çok düzgün olan renksiz veya renkli minerallerin işlenmesiyle elde edilen değerli eşyalara mücevher denir. Örneğin, elmas element halinde bir mineral, pırlanta ise mücevherdir.

2.1.1 Doğal olarak oluşan inorganik maddeler

Aynı kimyasal bileşime sahip doğal kristallere mineral denildiği halde yapay olanlarına yalnızca kimyasal bileşik denir. Buna göre, her mineral bir kimyasal bileşik olduğu halde her kimyasal bileşik bir mineral değildir. Bu nedenle, sentetik elmas ve yakutlar ile yapay olarak üretilen diğer bileşikler mineral olarak değerlendirilemez. Jeolojik mineraller yanında biyolojik mineraller de oluşmaktadır. Ancak, mercanlar, midyeler ve

çok sayıda diğerk hayvan ve bitkileri de içine alan bazı organizmaların kabukları aragonit veya kalsit minerali olan kalsiyum karbonat (CaCO_3) yanında silisyum dioksitten (SiO_2) de oluşur.

2.1.2 Minerallerin kristal yapısı

Bir kristal yüzeylerini oluşturan birbirine paralel atom düzlemleri arasındaki açılar ve uzaklıklar kristalin büyüklüğünden bağımsız olarak sabit kalmaktadır. Şiddet özelliğine sahip olan ve kristalden kristale değışen bu fiziksel nicelikler ayırt edici niteliktedir. Bir başka deyişle, bu özelliklerin farklı olmasına dayanılarak kristaller birbirinden ayırt edilir.

Danimarkalı bilim adamı Nicolas Steno farklı kuars örneklerindeki eşdeğerk kristal yüzeylerinin kesişim açılarının aynı olduğunu 1669 yılında belirlemiştir. Yüzeyler arası açılarn değışmezliğinin boyutlarına, şekillerine, yaşlarına ve bulunduğu coğrafi konumlara bağılı olmaksızın diğerk mineraller için de geçerli olduğu kanıtlanmıştır. Minerallerin görünüşündeki farklılık kristal yapılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

2.1.3 Minerallerin fiziksel özellikleri

Çoğu mineralin kimyasal ve kristal yapıları yanında, parlaklık, renklilik, sertlik, yoğunluk, erime sıcaklığı, manyetikliği ve radyoaktivitesi gibi fiziksel özelliğı birbirinden farklıdır. Bu özellikler mineralin kimyasal yapısına, kristal türüne ve içerdiği safsızlıklara bağılı olarak değışmektedir.

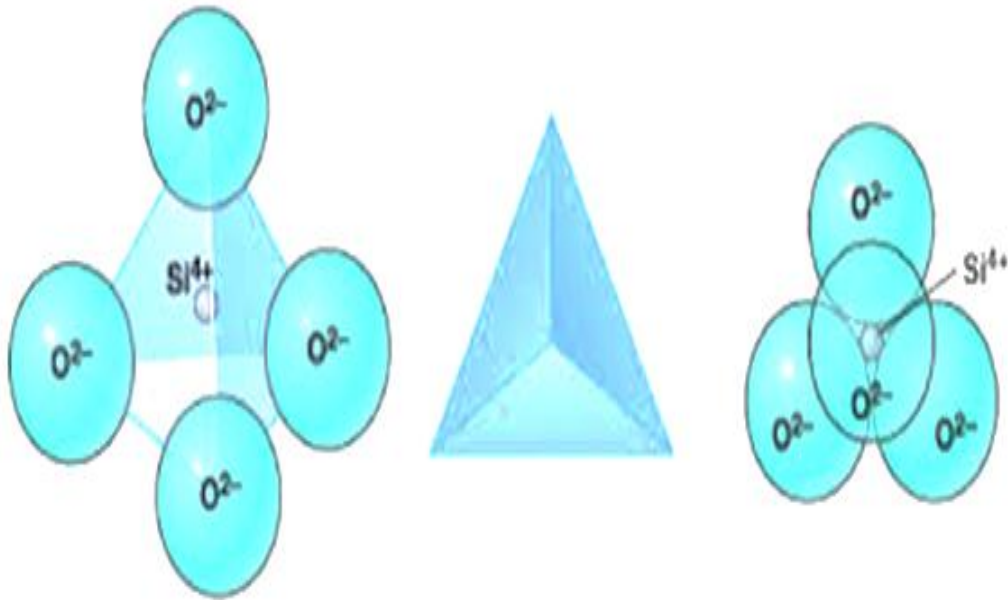
2.2 Silisyum

Silisyum elementi önemli bir ametaldir ve 1824 yılında İsveçli kimyager Jakop Berzelius tarafından keşfedilmiştir.

Atom numarası 14 olan silisyum elementi periyotlu dizgenin 4A (14. IUPAC) grubunda yer alır ve elektron dağılımı; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir.

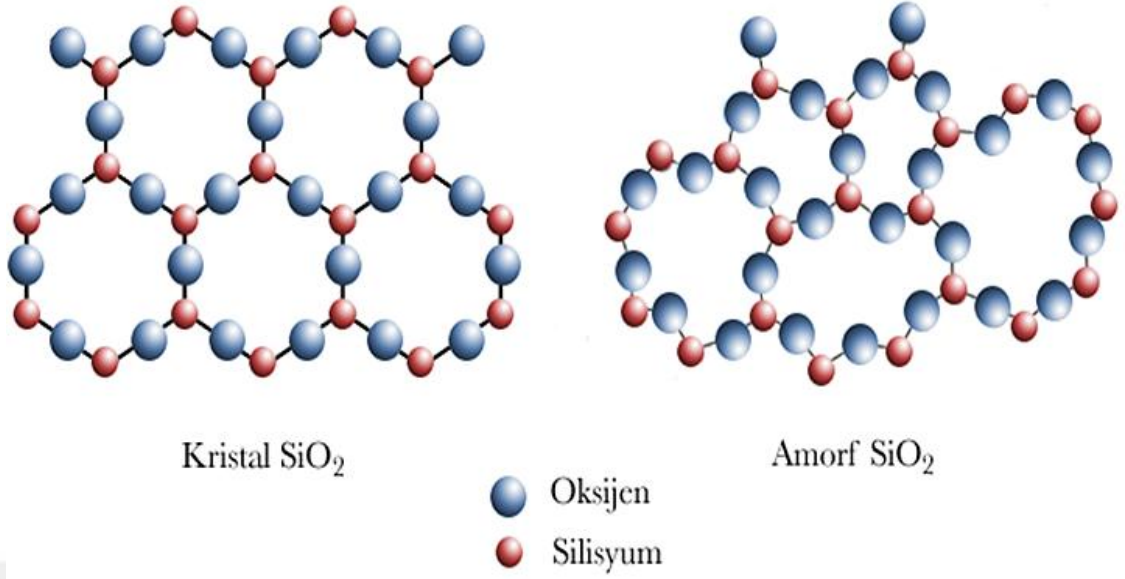
Silikalar dünyada en çok bulunan oksijen ve silis atomlarının birbirine bağlanmasıyla oluşmuştur.

Saf silisyum ile 3A ve 5A gruplarındaki elementler arasında oluşan p tipi ve n tipi yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.1 Silikanın tetrahedron yapısı (<https://www.google.com.tr> 2016)

Katılar, kristal ve amorf yapılar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kristal yapılar, belirli bir yerleşim düzeni içinde bir araya gelen atomların üç boyuttan en az biri yönünde tekrarı ile oluşurlar. Silika kristali, silisyum ve oksijen atomlarının şekil 2.1 - 2.2'de görüldüğü gibi ardı ardına birbirine kovalent olarak bağlanmasıyla ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.2 Kristal ve amorf SiO₂ yapısı (<https://www.google.com.tr> 2015)

Çizelge 2.1 Silikanın bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri

Formül	SiO ₂
IUPAC adlandırılması	Silicon dioxide
Molar kütle	60,08 g/mol
Erime sıcaklığı	1,600 °C
Yoğunluk	2,65 g/cm ³
Kaynama sıcaklığı	2,230 °C

Silika Polimorfları

Silika polimorfları kristal ve amorf yapıda bulunabilirler. Silika polimorflarından doğada çok bulunan kuars, kristobalit ve tridimit tam kristallerdir. Diğer taraftan, volkanik ve biyolojik olarak oluşan ve opal adı verilen bazı silikalar amorf veya yarı kristal olarak bulunmaktadır.

Kristal silika, oksijen ve silisyum atomlarından oluşan tetrahedron şeklindeki birim hücrelerin üç boyutlu istiflenmesiyle oluşmaktadır. Kuars olarak bilinen kristal silikayı büyük ölçüde içeren kumlar uygarlığın başlangıcından bu yana doğrudan veya ham madde olarak kullanılmaktadır.

Yukarıda değinildiği gibi amorf silikalar volkanik veya biyolojik yoldan oluşmaktadır. Volkanik olarak oluşan silika sũspansiyonlarının yerkabuğundaki çatlaklardan yũzeyeye çikarak soğumasıyla farklı gũzeneklilikte yani sũngerimsi yapıda amorf silikalar çøkelmektedir. Kaygan olan amorf silikalar genellikle beyaz veya gri, siyahımsı gri, krem, yeşil, portakal, kahverengi ve hatta kırmızı renklerde de olabilmektedir. Kimyasal yoldan yapay olarak elde edilen amorf silikalara genel olarak silika jel denir.

Silisyum ve oksijen atomları arasında silikalar gibi nũtral bileşikler yanında eksi işaretli elektrikle yũklũ çøk atomlu çøk sayıda iyon da oluşmaktadır. Bu anyonların artı elektrikle yũklũ iyonlar yani metal katyonları ile oluşturduğu bileşikler silikatlar olarak bilinmektedir. Zeolit, kil, feldspat ve benzerleri silikatlara örnek olarak verilebilir. Silikatların termal veya kimyasal parçalanmaları sırasında silikalar oluşmaktadır.

Silika ve silikatlardan kimyasal tepkimeler eşliğinde saf silisyum elementi elde edilmektedir. Silisyum elementi yarı iletken yapımında ve dolayısıyla elektronik endũstrisinde kullanılmaktadır. Bu nedenle, silika ve silikatların bilimsel ve teknolojik alanlarda kullanımı yaygındır. Kimyasal olarak aktifliği yanında termal genleşme katsayısı dũřuk ve dolayısıyla termal şoka dayanıklı olan silikalar seramik endũstrisinde kullanılmaktadır. Doğada yaygın olarak bulunan bu mineraller cam, porselen ve benzeri seramiklerin yapımında kullanılmaktadır.

Silika Polimorfları

- Kuars
- Kristobalit
- Tridimit
- Koesit
- Stisovit
- Lekaterilit
- Opal-C
- Opal-CT

- Opal-A

olarak sıralanabilir.

Kuars, tridimit ve kristobalit tam kristal olan silika fazlarıdır. Silika polimorflarının birim hücreleri şekil 2.1’de görüldüğü gibi, silisyum atomunun dört oksijen atomun ortasında bulunduğu tetrehedronlardan oluşmaktadır. Tetrehedronların köşe atomlarından birbirlerine ardı ardına bağlanmasıyla kristal gitgide büyümektedir.

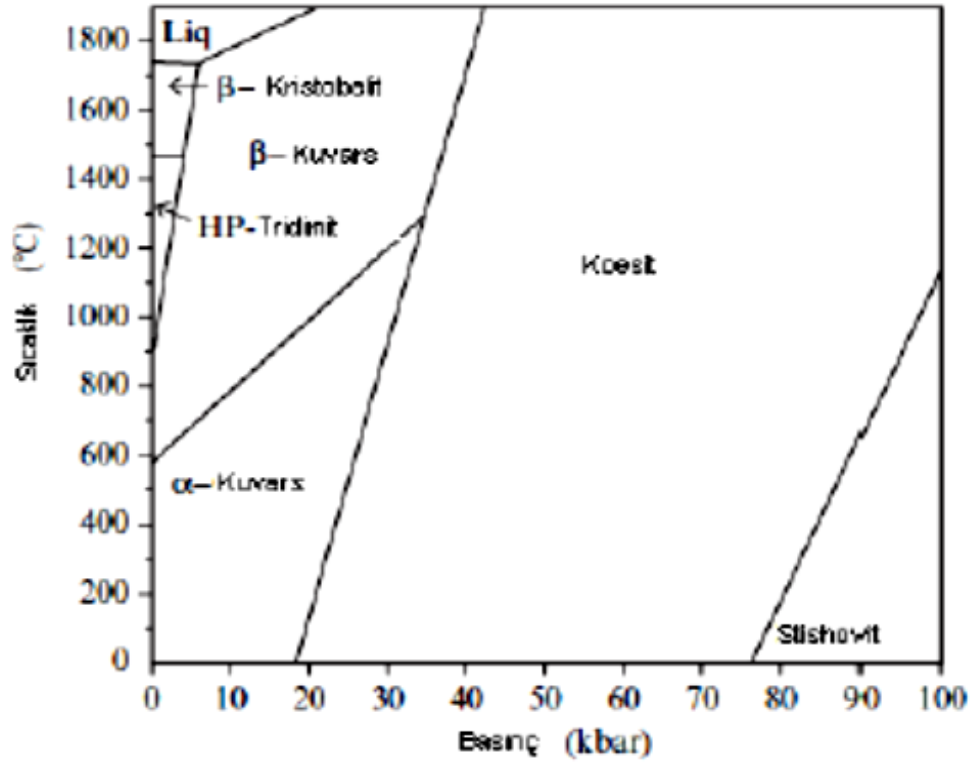
Kristal Silika Polimorflarının Faz Dönüşümleri

Silikaya ilişkin sıcaklık-basınç faz diyagramı şekil 2.3’de verilmiştir. Kristal silika polimorfları sıcaklığa bağlı olarak α ya da β fazlarında bulunmaktadır. Bu dönüşüm sıcaklıkları saf silika için geçerlidir. Yüksek sıcaklıkta kristobalit ve tridimit minerallerinin termodinamik olarak doğada bulunma olasılıkları yoktur. Ancak sıvı silikanın hızlı soğutulması ile tersinmez olarak az ölçüde oluşabilmektedirler. (Kahraman vd. 2005)

Oda sıcaklığında silikanın kararlı formu α -kuars’dır. α -kuars 573°C’de β -kuarsa, β -kuars 870°C’de β -tridimite ve β -tridimit 1470°C’de β -kristobalite dönüşmektedir. Isıl işleme devam edildiğinde silika 1713°C’nin üzerinde eriyerek sıvı hale dönüşür. Bu dönüşümler çift yönlüdür. Soğuma esnasında β -kristobalitin β -tridimite, β -tridimitin β -kuarsa ve β -kuarsın da α -kuarsa dönüşebileceği gibi β -kristobalit doğrudan düşük sıcaklık formu olan α -kristobalite de dönüşür. Silika polimorflarının birbirine dönüşümü çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Silika polimorfların birbirine dönüşüm sıcaklığı (Arcasoy 1983)

Dönüşüm	Sıcaklık (°C)
α -kuars \rightarrow β -kuars	573°C
α -kuars \rightarrow α -tridimit	870°C
α -kuars \rightarrow β -kristobalit	1470°C
β -kristobalit \rightarrow α -kristobalit	230°C



Şekil 2.3 Silika örneğinin sıcaklık ve basınç ile değişimi (Ergüler 2008)

Şekil 2.3 incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara varılmaktadır;

1. Basınç yükseldikçe koordinasyon artar. Stışovit oktahedron (6 köşeli) koordinasyonuna, diğer yapılar ise tetrahedron (4 köşeli) koordinasyonuna sahiptir.
2. Basınç yükseldikçe daha yoğun fazlar oluşur. Çizelge 2.3’de amorf silika türlerinin simetri ve yoğunluk karşılaştırması verilmiştir. Buna göre ergimiş silikadan stisovite gidildikçe yoğunluğun arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 2 3 Amorf silika türlerinin simetri ve yoğunluk karşılaştırması

Faz	Simetri	ρ (g/cm ³)
Ergimiş silika	Küresel	2,1
Kristobalit	Kübik	2,2
Tridimit	Hegzagonal	2,2
β -kuars	Hegzagonal	2,5
α -kuars	Trigonal	2,7
Koesit	Monoklinik	2,9
Stisovit	Tetragonal	4,3

3. Genellikle sıcaklık yükseldikçe simetri artar.

α -kuars (trigonal) \rightarrow β -kuars (hegzagonal)

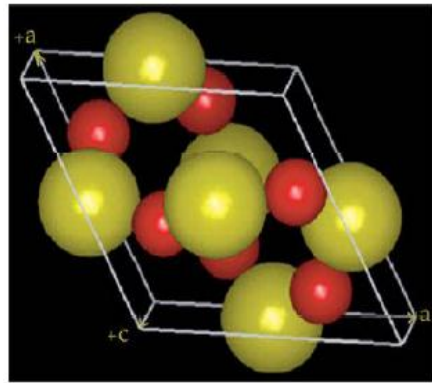
Stisovit (tetragonal) \rightarrow koesit (monoklinik)

4. Genellikle basınç yükseldikçe simetri azalır.

β -kuars (hegzagonal) \rightarrow α -kuars (trigonal) \rightarrow koesit (monoklinik) \rightarrow stisovit (tetragonal)

Kuars

Kuars, bir silisyum ve oksijen bileşimi olan silikanın kristal yapılı özel bir biçimidir. Kimyasal formülü SiO_2 'dir. Yapısında % 46,75 Si, % 53,25 oranında O_2 bulunur. Özgül kütlesi 2,65, mol kütlesi 60g/mol, sertliği mohs skalasına göre 7'dir. Hegzagonal sistemde kristalleşir. Eridiği ortamda genleşme katsayısını düşürücü etki yapar. Çoğu asit ve bazdan etkilenmez. İskelet yapısını oluşturarak malzemeyi deformasyona karşı korur. Atmosfer basıncı ve oda sıcaklığında kararlı olan α -kuars kristal halde silika polimorfudur. Daha yüksek sıcaklıklarda β -kuars haline gelir. Diğer silika yapılarına benzer olarak α -kuars da devamlı bağlı $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetrahedra yapısındadır. O/Si atom oranı ikidir. Si-O-Si atomları arasındaki açı 144° olup iki Si-O atomları arasındaki uzaklık 0,1597 nm-0,1617 nm aralığında değişmektedir. Daha yüksek sıcaklıkta dengede olan β -kuars ile α -kuarsın yapıları son derece benzerdir. Atomlar arası uzaklıklarda ihmal edilebilecek değişiklikler vardır, Si-O-Si açısında 10° 'lik bir artış göze çarpar. β -kuars yapısında α -kuarstan daha fazla yabancı atom alabilir. Kuarsın yapısı şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Kuarsın yapısı

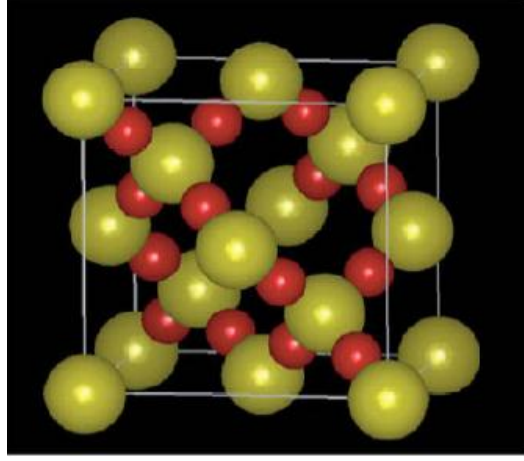
Piezoelektrik özelliği gösteren kuarsın termal genişleme katsayısı ve kimyasal etkinliği düşüktür. Kuars; cam-seramik, elektronik ve optik endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Kuarsın mineral görünümü şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5 Kuarsın görüntüsü (<https://www.google.com.tr> 2015)

Kristobalit

Silikanın en yüksek sıcaklık polimorfu olan kristobalit 1470°C’den sonra kararlıdır. Ancak 1200°C civarında kuars tridimit oluşturmadan kristobalit kristalleşmesine başlar. Kristobalit diğer silika polimorflarına benzer olarak bir köşesi paylaşılan SiO₄ tetrahedralarından oluşur. Basınç ve sıcaklığa bağlı olarak Si-O-Si açısının değişmesiyle farklı fazlarda yani değişik kristal yapılarına sahip kristobalit bulunmaktadır. Kopan bağların yeniden oluşmasıyla gerçekleşen bu dönüşüm için büyük ölçüde yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır. Ancak diğer metal oksitler ve mineraller gibi safsızlıklar bu dönüşümü katalizlemektedir. Kristobalitin yapısı şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Kristobalitin yapısı

Camsı yapıdaki kristobalit sıvı faz sinterleşmesini kolaylaştırmaktadır. Geniş bir pH aralığında kimyasal kararlılığı yüksek olan kristobalitin termal genleşme katsayısı yüksektir. Kristobalit cam seramiklerin yanında magnezyum alüminosilikat bileşiklerinde bulunur. Kristobalitin mineral görüntüsü şekil 2.7’de verilmiştir.

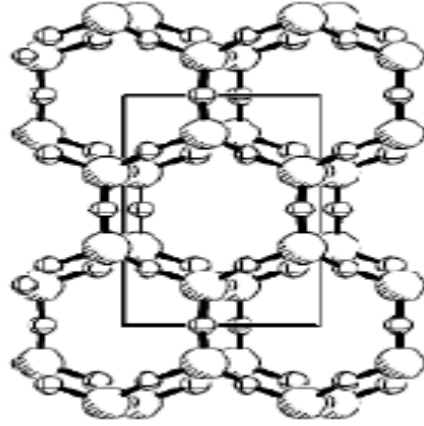


Şekil 2.7 Kristobalitin görüntüsü (<https://www.google.com.tr> 2015)

Tridimit

Tridimit faz diyagramında sıcaklık arttıkça β -kuarsdan sonra oluşması gereken silika polimorfudur. Ancak tridimitin sentezi çeşitli katkılarla gerçekleştirilebilir, yoksa kuars doğrudan kristobalite dönüşmeye başlar. Bu yüzden ilk zamanlarda çoğu bilim adamı

tarafından tridimit saf bir silika fazı olarak görülmemiştir. Hill ve Roy 1958 yılında H₂O ve D₂O kullanılarak tridimiti silika jelinden sentezlenmiştir. Tridimitin yapısı Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Tridimitin yapısı

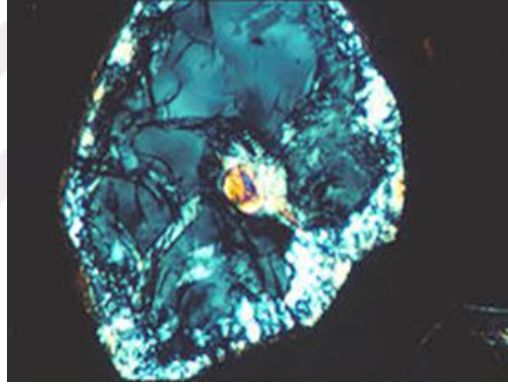
Tridimitler silikanın düşük yoğunluklu, değişik kristal yapıları sahip polimorflarıdır. Genel olarak yapıları kristobalite benzer, temel olarak yapısı SiO₄ tetrahedralarının hegzagonal çemberler oluşturması şeklindedir. Tridimitin mineral görüntüsü şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 Tridimitin görüntüsü (<https://www.google.com.tr> 2015)

Koesit

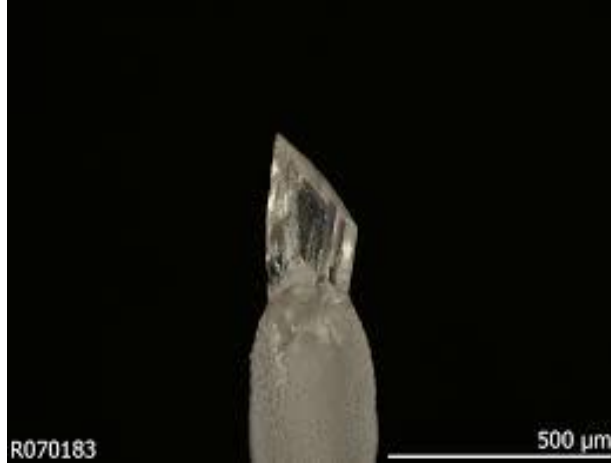
Koesit de kristobalit ve tridimit gibi bir silika polimorfudur. İyi düzenlenmiş kristaller çok nadir görülür ve genellikle kristal yüzeylerinin oluşması uzun zaman alır. İlk defa 1953'te sentezlenmiştir. Yapısı diğer polimorflardan daha sıkışıktır. Bu yüzden yoğunluğu oldukça yüksektir. Sadece normal yüzey sıcaklıklarında yarı karardır. Bunun anlamı ise yavaşça kuars yapısına dönüşebilmesidir. Bu dönüşüm uzun bir sürede gerçekleşir. Çünkü bağ kopmaları ve atomların yeniden düzenlenmesi gerekmektedir. Koesit beyaz veya renkli olabilir. Parlaklığı cam gibidir. Monoklinik kristal sistemine sahiptir. Kesiti kabuksudur. Koesitin mineral görüntüsü şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 Koesitin görüntüsü (<https://www.google.com.tr> 2015)

Stisovit

SiO_2 ile aynı kimyasal bileşime sahip fakat farklı bir yapısı vardır. Stisovitin temel kısımları bir SiO_6 oktahedronu gösterir. Bu SiO_4 tetrahedron kuarstan daha sıkışık düzene sahiptir. Stisovit sadece normal yüzey basınçlarında yarı karardır. Stisovit renkli veya beyazdır. Parlaklığı cam gibidir. Yarı saydam veya saydam kristallere sahiptir. Tetragonal kristal sistemi vardır. Belirleyicisi yoğunluk ve kırılma indisidir. Şekil 2.11'de stisovitin mineral görünümü verilmiştir.



Şekil 2.11 Stisovitin görüntüsü

Lekaterilit (Silika Camı)

Lekaterilit camdır. Volkanik kayalarda ve kumlu topraklarda bulunur. Şekli, rengi, yoğunluğu, floresans yapmaması ve aşırı sertliği en önemli ayırt edici özelliğidir. Lekaterilitin mineral görüntüsü şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12 Lekaterilitin görüntüsü

Opal

Opal son birkaç yüzyılı aşkın süredir bilinen kıymetli bir taştır ve ilginç bir yapısı vardır. Opalin mineral olduğu söylenir ama tam kristal yapıda değildir. Su miktarı % 5-10 arasında değişir. Silikon ve oksijenin rastgele zincirleri olağanüstü bir şekilde küçük

tabakalar halinde birleşir. Çoğu opalde bu tabakaların büyüklüğü ve dağılımı düzensizdir. Çoğunlukla mücevher yapımında kullanılan opallerde düzgün tabaka vardır. Bu durum farklı dalga boylarındaki ışıkların kırılmasına yol açtığından değişik renkler ortaya çıkmaktadır. Her paket farklı şiddette izleyicinin görüş açısına bağlı olarak değişik renk üretir. Opalin yaydığı ışığın çok renkli parıltıları güzel ve değerli bir görüntü verir. Floresans yöntemi opalin teşhisinde önemlidir. Opalin mineral görüntüsü şekil 2.13’de verilmiştir.



Şekil 2.13 Opalin görüntüsü

Opal-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) doğal olarak oluşan hidratlaşmış bir amorf silika polimorfudur. Opal-A inorganik veya organik kökenli olabilmektedir. Hayvanlar ve bitkiler ile oluşan organik kökenli opaller toprakta ve jeolojik tortularda depolanmaktadır (Simpson ve Volkani 1981).

Opal-A, deniz organizmalarının iskeletinden çöker veya suyun silika bakımından zengin kayalıklar ile etkileşmesi sonucunda ortaya çıkar. Silika çözeltilerinden silisilik asit polimerleri olarak çöker. Bu polimerler büyür, kolloidal hale gelir ve jel şeklinde ayrılır.

Opal-A'nın yapısı hakkında iki farklı görüş vardır. Birinci görüş, opal yapısı içindeki tetrahedron SiO_4 birimlerindeki atomların düzenlenmesi ile ilgilidir. İkinci görüş makromoleküler yapı ile ilgilidir. Makromoleküler yapı küçük opal kürelerinin fiziksel düzenini gösterir. Makromolekül birimler kolloidal misel oluşturan opallerin büyümesi ile oluşmuştur. Oluşan makromolekül tek küçük opal küresinden 200-1000 kat daha

büyükür. Işığın kırılmasını sağlayacak şekilde düzenlenmiş opal küreciklerinden oluşan madde mücevher olarak kullanılmaktadır. Makromoleküler yapıdaki değerli hegzagonal şeklinde düzenlenmiş silika küreciklerinden oluşmuştur. Bu yapıdaki değerli opale nadiren rastlanmaktadır (Jones vd. 1964, Jones ve Segnit 1969)

Opal-C

Toprakta opal-C minerallerine nadir olarak rastlanmaktadır. Opal-C lav akışları ile ilgili olup yüksek sıcaklık gerektiren olaylar sonucunda oluşmaktadır. Opal-C ile α -kristobalitin X-ışınları difraksiyonu desenleri benzemesine karşın farklı davranışlar göstermektedir. Bu sonuca varmamıza opal-C'nin X-ışınları deseninde küçük bir tridimit piki gözlenmesi ve ısıtıldığı zaman α -kristobalite dönüşmemesi neden olmuştur.

Jones ve Segnit (1971), opal-C'nin kristobalit gibi iyi düzenlenmiş yapıda olmadığı için karakteristik bir DTA piki vermediğini belirtmişlerdir.

Opal-CT

Değişik toprak türlerinde opal-CT'ye yaygın olarak rastlanmaktadır. Opal-CT'de $d(101)=0,41\text{nm}$ değerinde düzensiz tetrahedron silika tabakaları bulunmaktadır. Bu yüzden bu kristaller çeşitli derecede düzensizlik göstermektedirler. Yarı kristal silika olan opal-CT, α -kristobalitin ve α -tridimit'in tam kristallenmemiş hali olarak yorumlanmaktadır. Opal-CT'nin kristobalitik doğası X-ışınları desenlerindeki benzerliklerinden anlaşılmaktadır.

Jong vd. (1987) tarafından amorf silika dokusu içindeki opal-CT'nin kristobalit ve tridimit kristallerinin bir karışımı olduğunu ileri sürmüştür. Opal-CT'nin yapısını, kütle spektroskopisi(MS), X-ışınları difraksiyonu(XRD), ve nükleer magnetik rezonans spektroskopisi(NMR) yöntemleri kullanılarak incelemişlerdir. İncelemeler sonucunda opal-CT'nin kristobalit ve tridimit mikrokristalleri içermediğini, opal-CT içindeki tetrahedron silika birimlerinde oksijen atomları arasındaki uzaklığın büyük, silisyum

atomları arasındaki uzaklığın küçük olduğunu ve opal-CT'nin kristobalit ve tridimite göre amorf silikaya daha çok benzediği sonucuna varılmıştır.

2.3 Silika Polimorflarının Karakterizasyonu

2.3.1 Enstrümental analizler

X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Katı maddelerin çoğu kristaldir. Kristaller ise düzlem yüzeylerin sınırlandığı üç boyutlu şekillerdir. Yüzeylerin kesiştiği yerlerdeki açılar, belli bir madde için hep aynı olup, o maddenin karakteristik bir özelliği olarak sayılabilir.

Kristal üzerine gönderilen monokromatik X-ışınları kendi dalga boyuna ve kristal düzlemleri arasındaki d_{hkl} uzaklığına bağlı olarak belli Θ açısında saçılmaktadır. Kristalin yapısına bağlı olarak farklı saçılma açılarında farklı şiddette pikler ortaya çıkmaktadır. Bu pikleri gösteren grafiğe X-ışınları difraksiyonu deseni (XRD) denir. Bu desenler standartları ile kıyaslanarak incelenen maddenin kristal yapısı bulunur.

Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA ve DTA)

Isıtılan bir maddeye ilişkin kütlede sıcaklıkla değişiminin belirlenmesi TGA olarak bilinmektedir. Diğer taraftan, ısıtılan ya da soğutulan bir maddenin sıcaklığı ile aynı koşullardaki inert bir maddenin sıcaklığı arasındaki farkın inert bir maddenin mutlak sıcaklığı ile değişiminin belirlenmesi DTA olarak bilinmektedir.

Örnek ile referans arasındaki sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenecektir. Sıcaklığın referans maddesine göre geçici olarak yükselen örneğin DTA eğrisindeki maksimum pik ekzotermik dönüşümü göstermektedir. Tersine, sıcaklığı düşen örneğin DTA eğrisindeki minimum pik endotermik bir dönüşümü göstermektedir.

TGA ve DTA birlikte değerlendirilerek incelenen madde içinde yükselen sıcaklıkla ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal olaylar sırasında kütle değişimleri ve bu değişimlere yol açan olayların ekzotermik veya endotermliği belirlenmektedir.

Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

FTIR incelenen örneklerin bozulmasına yol açmayan ve hızla uygulanan fiziksel bir analiz yöntemidir. Kovalent bağların uçlarındaki atomların titreşim türleri ve enerjilerine göre değişen FTIR spektrumları organik moleküller yanında silika ve silikat gibi inorganik minerallerin incelenmesinde de kullanılmaktadır.

Elektron mikroskopisi

Malzeme bilimlerinde giderek önem kazanan konuların başında yüzey karakterizasyonu ve analizi gelmektedir. Yüzeylerin karakterizasyonunda uzun yıllardır kullanılan ve ayırıcılığı atomik örgü boyutlarında olan taramalı elektron mikroskopisi (SEM) gelmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu, bir elektronoptik kolonu, vakum sistemi ve elektronik devrelerden meydana gelmektedir. SEM’de örneklerin yüzeyi incelendiğinden, örnek kalınlığı önemli değildir. Örneğin boyutunu sınırlayan tek parametre, örnek yerinin büyüklüğüdür. SEM büyütme oranı, elektron demeti tarafından ekrana düşürülen bir çizgisinin yoğunluğunun örnek üzerinde elektron demetinin bir izinin boyuna bölünmesiyle bulunur.

İlke olarak, bir SEM’de çözünürlük örnek üzerine gönderilen ışın demetinin yarıçapına bağlı olmakla beraber örneğe ve örnek hazırlama yöntemlerine de bağlıdır. Ayrıca ışık yoğunluğu, voltaj, tarama hızı, örneğin merceğe olan uzaklığı ve örnek yüzeyinin detektöre göre açısı gibi enstrümantal parametreler de çözme gücüne etkimektedir.

Herhangi bir örneğin yüzeyi hakkında bilgi edinilmek istendiğinde SEM kullanılabilir. Hatta elektronlar örneğe çarptığında örnekten X-ışınları yayıldığından, uygun bir dedektör yardımıyla kantitatif analiz bile yapılabilir. Bunun için gerekli olan tek şart örneğin vakum altında elektron bombardımanına dayanabilmesidir.

N₂ adsorpsiyonu

BET yöntemi

Gözenekli katıların özgül yüzey alanı azot buharının 77K'deki adsorpsiyon verilerinden Brunauer, Emmett ve Teller(BET) yöntemi ile belirlenir.

2.4 Kaynak Araştırması

Miles (1994) tarafından kristal silikalar çeşitli analitik yöntemlerle incelenmiştir. Yığın olarak veya doğal kayalar içinde yer alan silika türleri XRD yanında diğer kimyasal ve fiziksel analiz teknikleri de kullanılarak incelenmektedir.

Killer içinde safsızlık olarak bulunan silikaların belirlenmesinde XRD analizinin en uygun yöntem olduğu belirlenmiştir (Miles 1994).

Killer içinde bulunan silikanın opal-CT veya opal-C oluşu ortofosforik asidi eritişi sırasında çözünmelerinden anlaşılmaktadır. Ortofosforik asit sırasında çözünmeyen silikaların kuars yanında α -kristobalit ve tridimit olduğu anlaşılmaktadır.

Elzea vd. (1994), opal türlerinin ayırt edilmesine ilişkin ayrıntılı çalışmalar yürütmüştür. Amorf opal-A, yarı kristal olan opal-CT ve opal-C'den kolaylıkla ayırt edildiği halde bu son ikisi birbirinden zor ayırt edilmektedir. Bu durumda ortofosforik asit eritişi uygulanmalıdır. Bu sırada; opal-CT ve opal-C opal-A'ya dönüştüğü halde α -kristobalit değişmeden kalmaktadır. Opal-C'nin keskin 4,0 A° pikli ve 0,222 A°-0,453 A° genişliğinde olduğunu, opal-CT'nin geniş fakat daha az yoğun 4,07 A°-4,10 A° pikli ve

0,506 Å-0,883 Å genişliğinde olduğunu belirtmişlerdir. Opal-C ve opal-CT'nin birbiri yanında kristobalitten de kolayca ayırt edilemediğini belirlenmiştir.

Kahraman (2005), kaolin örneklerindeki silika polimorflarının karakterize etmek için, ortofosforik asit eritisi (240°C, 15 dakika) ve ısıtma işlemi (1050°C, 24 saat) yöntemlerini uygulamıştır. Orijinal, eritiş yapılmış ve ısıtılmış numuneler XRD ile incelenmiştir. Kızdırma sırasında şiddeti yükselen 101 XRD piklerinin fosforik asit eritişinden sonra ortadan kalkması kaolin örnekleri içinde bulunan silikanın α-kristobalit değil de opal-CT olduğunu göstermiştir.

Önal vd. (2006), 1050°C'de 24 saat kızdırma ve H₃PO₄ ile 240°C'de 15 dk eritiş testlerini bentonit örneklerine uygulamıştır. Bu işlemlerden önce ve sonraki 101 XRD piklerini karşılaştırarak bentonit içinde α-kristobalit değil de opal-CT bulunduğunu belirlemişlerdir.

Önal ve Sarıkaya (2007), bir bentonit içinde kütlece % 34 oranında bulunan opal-CT'ye ilişkin yarı kristalliğin sıcaklıkla değişimini incelemişlerdir. Yarı kristalliğin sıcaklıkla yükselerek 1300°C'de maksimuma ulaştığını belirlemişlerdir.

Wilson (2014), opal-CT yarı kristalinin kristobalit ve tridimit tam kristal yapılarının karışımına benzediğini tartışmıştır. XRD yanında diğer yöntemlerle de bu tartışmanın doğru olduğu ileri sürülmüştür.

Yılmaz vd (2012), Gedikler (Eşme-Uşak) bentonit numunelerinin X-ışını kırınım (XRD) desenlerinde yaklaşık 4.04 Å'da karakteristik pikin varlığını gözlemlemişlerdir. Isıtma ve fosforik asit eritiş yapmadıkları için bu pikin α-kristobalite ilişkin olduğuna karar vermişlerdir

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Seçilen Materyal

Bu çalışmada materyal olarak Erzurum yöresinden alınan doğal bir silika kullanılmıştır. Seçilen silika kimyasal analiz, termal analiz, elektron mikroskopisi ve X-ışınları difraksiyonu teknikleri ile incelenmiştir. Öğütülen silikadan alınan örnekler 800°-1200°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda ısıtılmıştır. Isıtma süresi 5 dakika ile 6 saat aralığında değiştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde ısıtılan örneklerin XRD-desenleri belirlenmiştir. Amorf ve yarı kristal haldeki silikaların en karakteristik hkl (101) pik şiddetleri belirlenmiştir. Her bir ısıtma sıcaklığı için kristalliğin ısıtma süresine göre değişimini veren grafikler çizilmiştir. Bu grafiklere göre amorf bir silikanın termal kristallenmesi fizikokimyasal olarak değerlendirilmiştir.

3.2 Kimyasal Analiz

Orijinal silika örneği standart yöntem uyarınca analiz edilmiştir. Öğütülen silika 105°C ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Örnek içindeki SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, K₂O, Na₂O'in kütle yüzdeleri atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

3.3 Isıl İşlemler

Örnekleri pişirmek amacıyla Protherm Furnaces Honeywell marka ve DC1040 model fırın kullanılmıştır. Toz haline getirilen silika örneğinden yaklaşık 5 gr'lık tartımlar alınmıştır. Hiçbir işlem uygulanmadan doğal örnekler önce 800, 900, 950, 1000, 1050, 1075, 1100, 1125, 1150, 1175, 1200°C sıcaklıklarda farklı sürelerle kızdırılmıştır. Her sıcaklık için kızdırma süreleri 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 240, 360 dk olarak alınmıştır.

3.3.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Doğal ve ısıl olarak işlenmiş örnekler Cu anotlu Rigaku Geigerflex D-MaxII TC model XRD cihazı ile analiz edilmiştir.

3.3.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

NETZSCH (Stimultaneus TG-DTA-DTG Instrument Model 429) kullanılarak opal örneğinin DTA eğrileri belirlenmiştir.

3.3.3 Infrared spektroskopisi (FTIR)

Isıl işlem görmüş örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için yararlanılan FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) ile Shimadzu Infinity FTIR Spectrometer (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) spektrometre cihazlarının ATR kiti kullanılarak incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Doğal Örneğin Karakterizasyonu

4.1.1 Kimyasal analiz

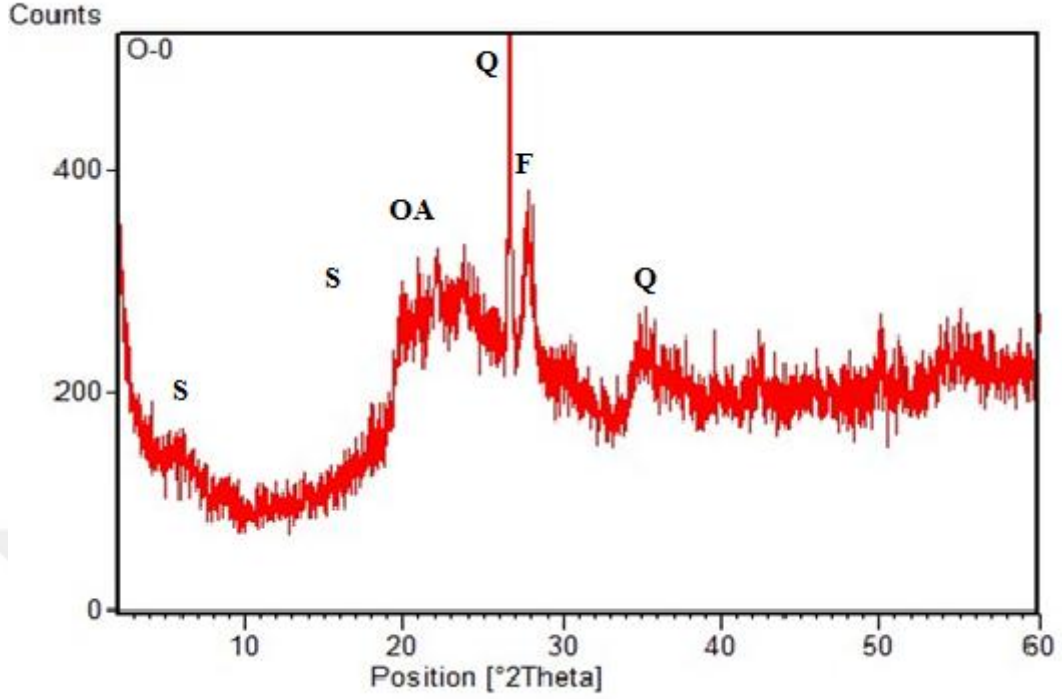
Doğal örneğin, sıcaklığı 105°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulduktan sonra yapılan kimyasal analizi çizelge 4.1'de verilmiştir. Önceden 105°C'de ısıtılan örnekteki toplam kütle azalması TGA eğrisinden % 6 civarında okunmakta ve bu diğer kimyasal analizdeki kızdırma kaybı ile uyumaktadır.

Çizelge 4.1 Silika örneğinin kimyasal analizi

Örnek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	Kızdırma kaybı
Kütle %	79,9	7,9	2,3	1,2	0,9	0,5	0,9	0,1	0,5	<0,1	5,7

4.1.2 X ışınları difraksiyonu

Doğal örneğin X-ışınları difraksiyonu (XRD) deseni şekil 4.1'de verilmiştir. Buna göre, 2θ= 20-25 arasındaki geniş pik silika polimorfu olan opal-A'dan, 2θ=6.5 civarındaki düşük şiddetli pik ise bir kil minerali olan simektitten kaynaklanmaktadır. Kimyasal analizde görülen Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO ve diğer safsızlıklar bu simektit mineralinden kaynaklanmaktadır.

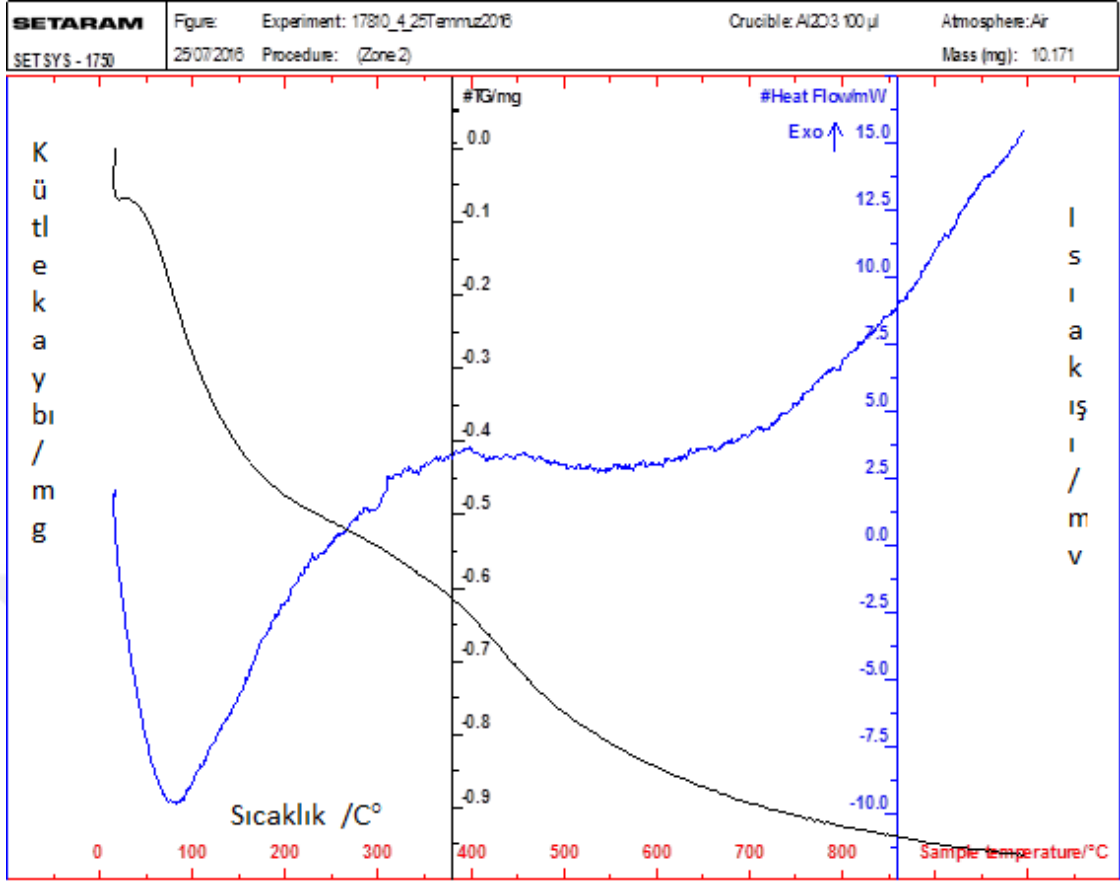


Şekil 4.1 Doğal örneğin XRD deseni

(OA: opal-A S: simektit Q: kuars F: feldspat)

4.1.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

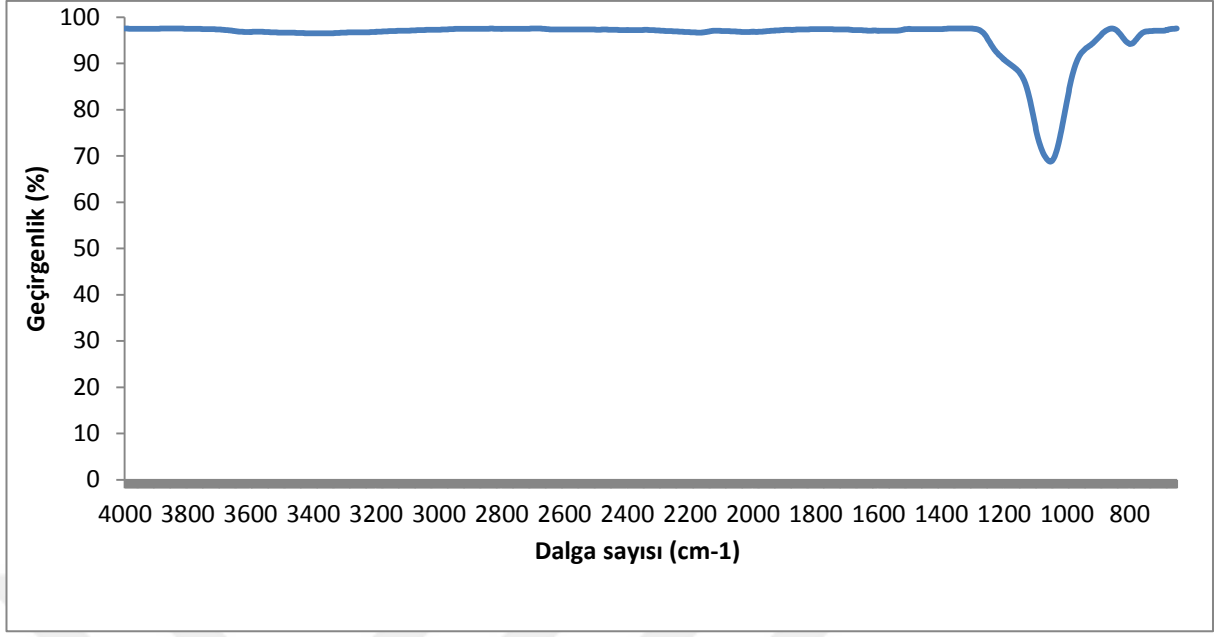
Doğal örneğin DTA grafiğinde gözlenen ilk pikin endotermik olduğu ve örneğin içerisindeki suyun kaybolmasından (dehidratasyon) kaynaklanırken, ikinci gözlenen pikin ise yapıdaki diğer uçucuların ve hidroksil grubunun uzaklaşması (dehidroksilasyon) sonucuna varılmıştır. Dehidratasyon sırasında uzaklaşan suyun miktarı % 5,9; dehidroksilasyon sırasında uzaklaşan suyun miktarı ise % 3,4 civarındadır. Dehidratasyon sırasındaki kütle azalması opal-A'nın gözenekleri ve simektit mineralinin üç katmanlı (2:1,T-O-T) tabakaları arasındaki suyun uzaklaşmasından, dehidroksilasyon sırasındaki kütle azalması ise, simektit mineralindeki hidroksil gruplarının suya dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2 Doğal örneğin TGA ve DTA eğrileri

4.1.4 FTIR

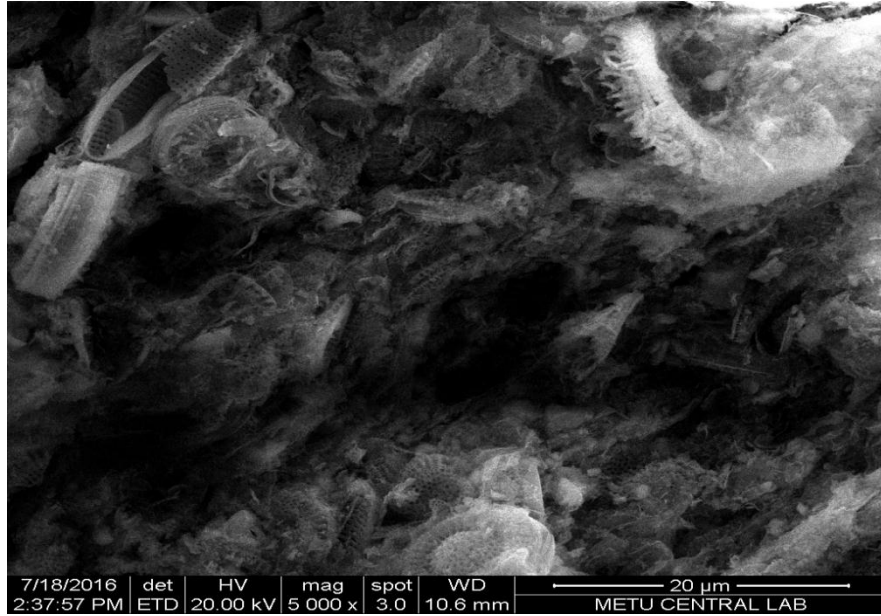
Şekil 4.3'te doğal opal örneğinin FTIR bandı verilmiştir. 1032-1080 cm^{-1} arası gözlenen bant Si-O gerilme titreşiminden, 830 cm^{-1} 'de görülen bant Si-O simetrik gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Moenko'ya göre (1974) Si-OH grupları Si-O-Si bağlarına dönüştükçe 830 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bandınının opal-A'dan iyi kristallenmiş silika polimorflara gidildikçe şiddeti azalmaktadır.



Şekil 4.3 Doğal örneğin FTIR spektrumu

4.1.5 SEM

Doğal silikanın SEM görüntüsü şekil 4.4'te verilmiştir. Buna göre, örneğin küçük hayvanlara ilişkin iskeletlerin fosilleşmesiyle oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.4 Doğal örneğin SEM görüntüsü

4.1.6 N₂ Adsorpsiyonu

Doğal ve 1150°C’de farklı sürelerde ısıtılmış örneklerin azot adsorpsiyonundan bulunan özgül yüzey alanları çizelge 4.2’de verilmiştir. Doğal silikaya ilişkin 70,763 m²/g olan özgül yüzey alanının sıcaklık ve ısıtma süresi ile düştüğü görülmektedir. Bu durum sıcaklık yükseldikçe gözeneklerin kapanmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.2 Silika örneğinin azot adsorpsiyonu

Örnek	Yüzey alanı (m ² /g)
Orijinal	70,763
1150°C-60 dakika	8,527
1150°C-90 dakika	4,954
1150°C-120 dakika	3,731

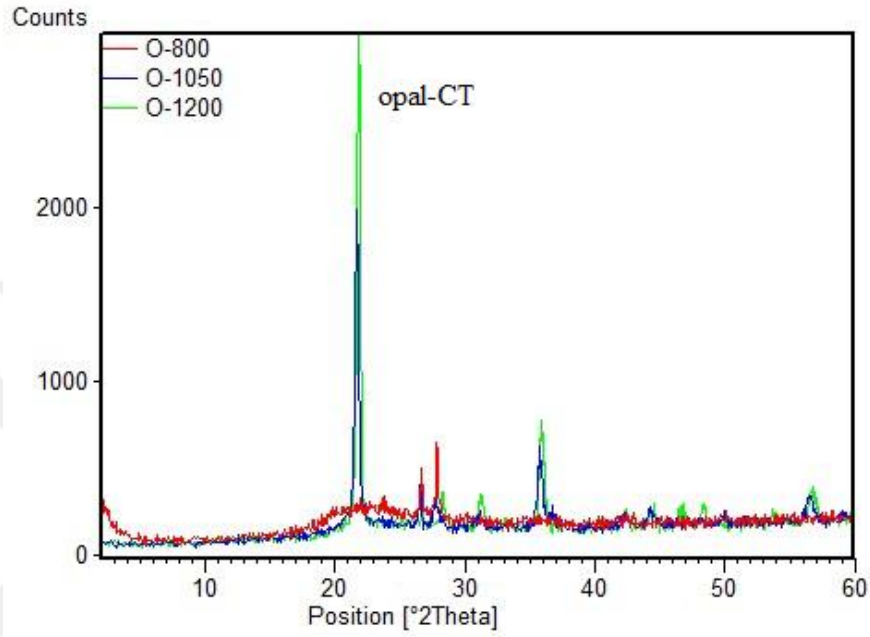
4.2 Isıl İşlenmiş Örneğin Karakterizasyonu

4.2.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD)

α -kristobalit ile opal-C ve opal-CT’nin 20~22° karakteristik pikleri çakışmaktadır. α -kristobalit, opal-C ve opal-CT minerallerinin birbirinden ayırt edebilmek için pik yüksekliği ve genişliğine bakılmaktadır. Opal minerallerinin kristallik derecesi iyi olmadığı için geniş pik vermektedirler. Opal-CT’nin düzenliliğinin arttığı X-ışını karakteristik pikinin şiddetinin yükselmesi ve genişliğinin daralmasından anlaşılmaktadır.

20~22°’de gözlenen Opal-CT’ye ait pikin şiddeti sıcaklık yükseldikçe yükselerek 1200°C’de maksimuma ulaşmaktadır. Bu durum, opal-CT’ye ilişkin yarı kristalliğin sıcaklıkla yükseldiğini göstermektedir. Diğer taraftan da 20~36°’de gözlenen ve artan sıcaklıkla gitgide daralan pik de opal-CT’ye aittir.

Sıcaklık 800,1050 ve 1200°C iken XRD desenleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Bu desenlerde belirgin olarak 20~22° civarında karakteristik bir pik gözlenmiştir. Bu pikin opal-CT’ye, 20~27° civarında gözlenen pikin ise kuarsa ve 20~36°’da ikinci gözlenen ve yükselen sıcaklıkla daralan pikin de opal-CT’ye ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.5 Opal A’nın 800-1050 ve 1200°C sıcaklıklarda 240 dk. ısıtılan örneklerin XRD desenleri

Sıcaklık 1050°C iken ısıtılarak işlenmiş opal numunesinin sırasıyla 0, 60, 90, 120, 240 ve 360. dakikalardaki X-ışınları difraksiyonu desenleri verilmiştir.(Şekil 4.6- 4.11) Sıcaklığın sabit kalıp, zamanın değiştiği bu grafiklerde 0 dakikada 20 ~22° civarındaki geniş pikin 60 dakikadan sonra daralmaya başladığı gözlenmiştir. 1050°C’de ısıtılma işlemi görmüş tüm örneklerin XRD desenleri şekil 4.12’de verilmiştir.

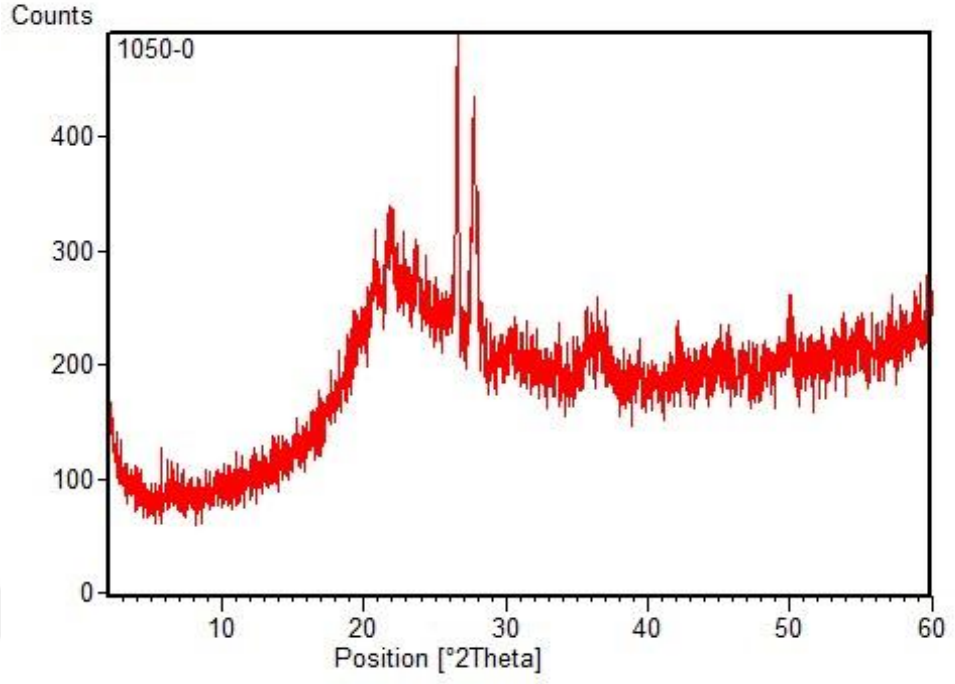
1075°C’deki opal numunesinin değişik sürelerdeki (20, 60, 120 ve 360. dakikalardaki) X-ışınları difraksiyonu desenleri verilmiştir. Opal numunesinin 1050°C’de 60. dakikada gözlenen karakteristik pikin 1075°C’de 20. dakikada gözlendiği tespit edilmiştir. 1075°C’ye ait bu XRD desenlerinin ayrı ayrı gösterimi şekil 4.13-4.16’da verilmiştir. 1075°C’de ısıtılma işlemi görmüş tüm örneklerin XRD desenleri şekil 4.17’de verilmiştir.

Şekil 4.18’de 1100°C’ye gelindiğinde diğer sıcaklıklarda ilerleyen zamanlarda gözlenen 20~22° civarındaki karakteristik pikin 0.dakikadan itibaren gözleendiği tespit edilmiştir. 20~36° civarında bir pikin oluşmaya başladığı da gözlenmiştir. Bu pikin de opal-CT’ye ait olduğu düşünülmektedir. 20~26°’da gözlenen pik kuarsa aittir. Şekil 4.18-4.21’de 1100°C’ye ait 0, 20, 90 ve 360. dakikalardaki XRD desenleri verilmiştir. 1100°C’ye ait farklı sürelerdeki XRD deseni grafiği de şekil 4.22’de verilmiştir.

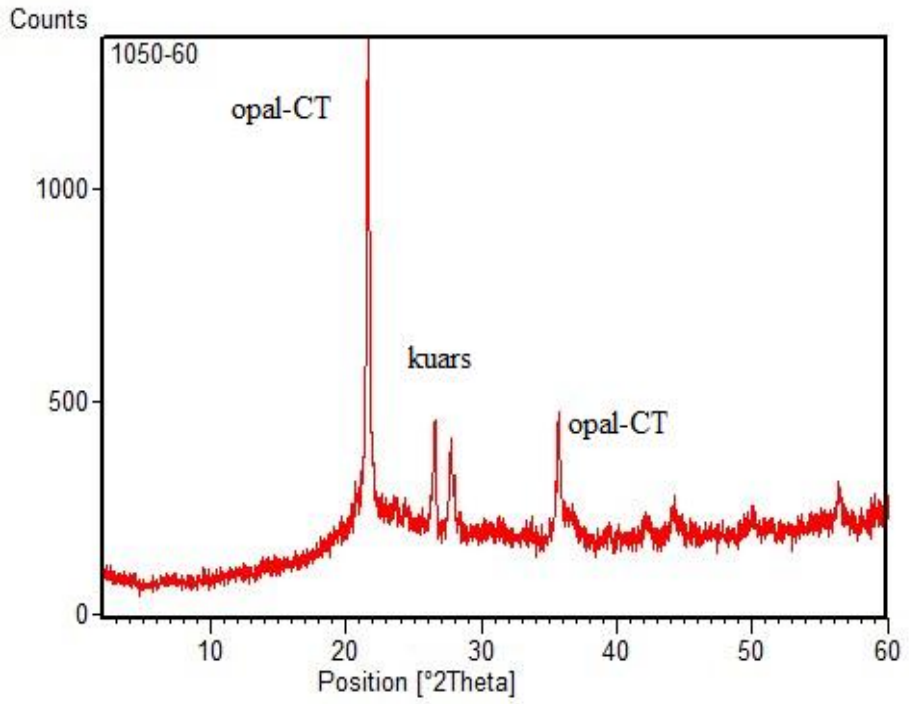
Şekil 4.23’de ise 1125°C’ye ait farklı sürelerdeki XRD desenleri verilmiştir. 1150°C’ye gelindiğinde 0, 60, 120 ve 360. dakikalardaki XRD desenlerinde ise 20~26°’da gözlenen kuarsa ait pikin giderek küçüldüğü gözlenmektedir. 1150° ve 1175°C’nin farklı sürelerdeki XRD desenleri şekil 4.28 - 4.29’da verilmiştir.

Sıcaklık 1200°C iken 0, 30, 120 ve 360. dakikaların XRD desenleri verilmiştir (Şekil 4.30-4.33). Maksimumu 20~22° civarında gözlenen opal-CT’ye ait pikin şiddeti giderek yükselerek 1200°C’de maksimuma ulaşmaktadır. Bu durum, opal-CT’ye ilişkin yarı kristalliğin sıcaklıkla yükseldiğini göstermektedir. 1200°C’ye ait farklı sürelerdeki XRD desenleri şekil 4.34’de görülmektedir.

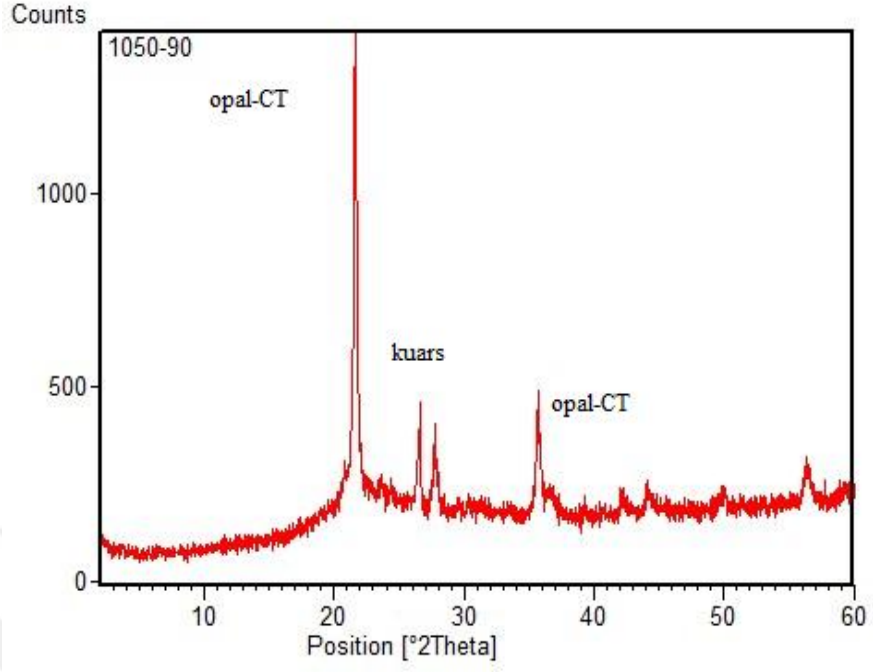
Şekil 4.35’e gelindiğinde ise sürenin sabit (120 dk) tutulup sıcaklığın değiştiği XRD desenleri verilmiştir. Bu grafikte de 20~22° ve 20~36°’deki opal-CT’ye, 20~26°’daki kuarsa ait piklerin değişimi gözlenmektedir. Şekil 4.36’da verilen 240. dakikaya ait XRD desenlerinde ise kuarsa ait olduğu düşünülen pikin giderek kaybolduğu ve sıcaklık artışıyla birlikte opal-CT’ye ait piklerin daralarak belirginleştiği gözlenmektedir. şekil 4.37’de ise 360. dakikaya ait pik şiddetlerinin değişimi gözlenmektedir.



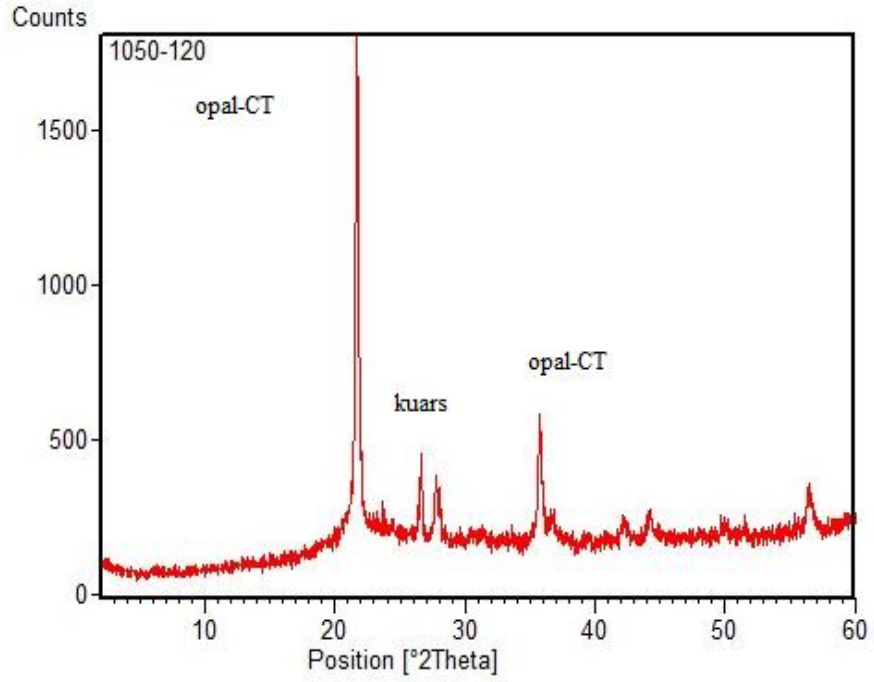
Şekil 4.6 1050°C'ye dek ısıtılan örneğin XRD deseni



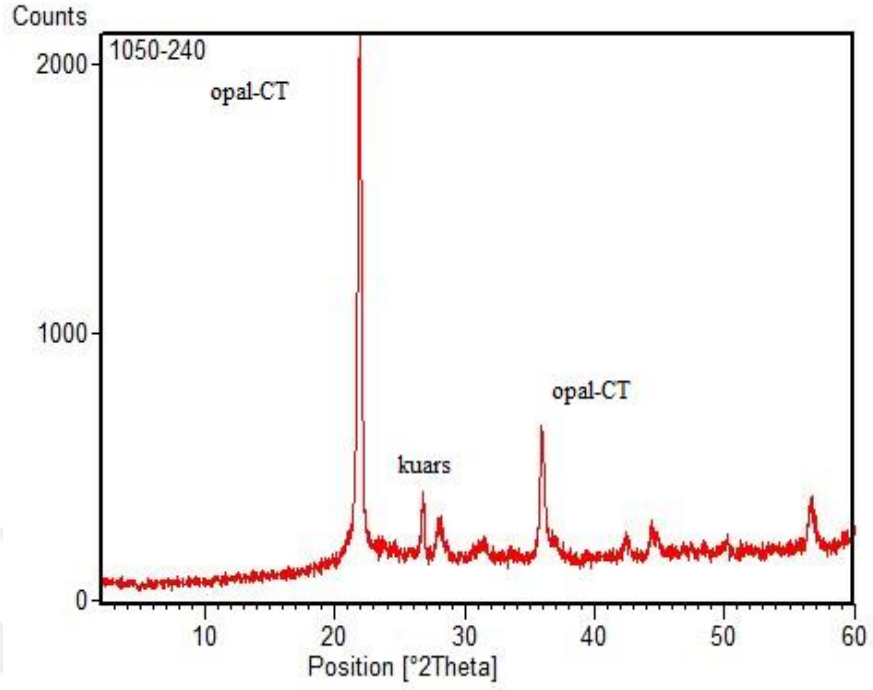
Şekil 4.7 1050°C'de 60 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



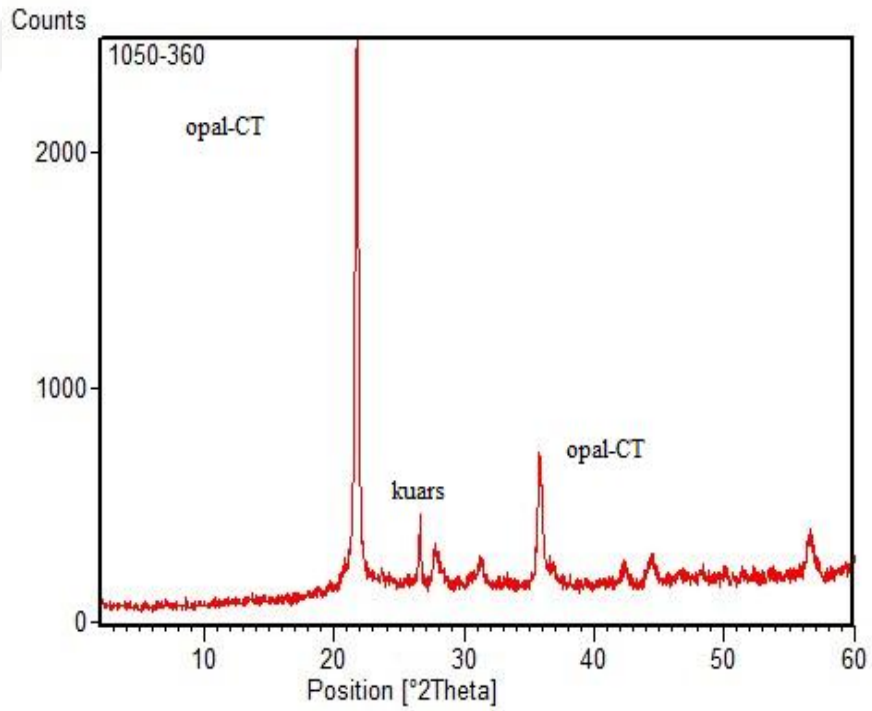
Şekil 4.8 1050°C’de 90 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



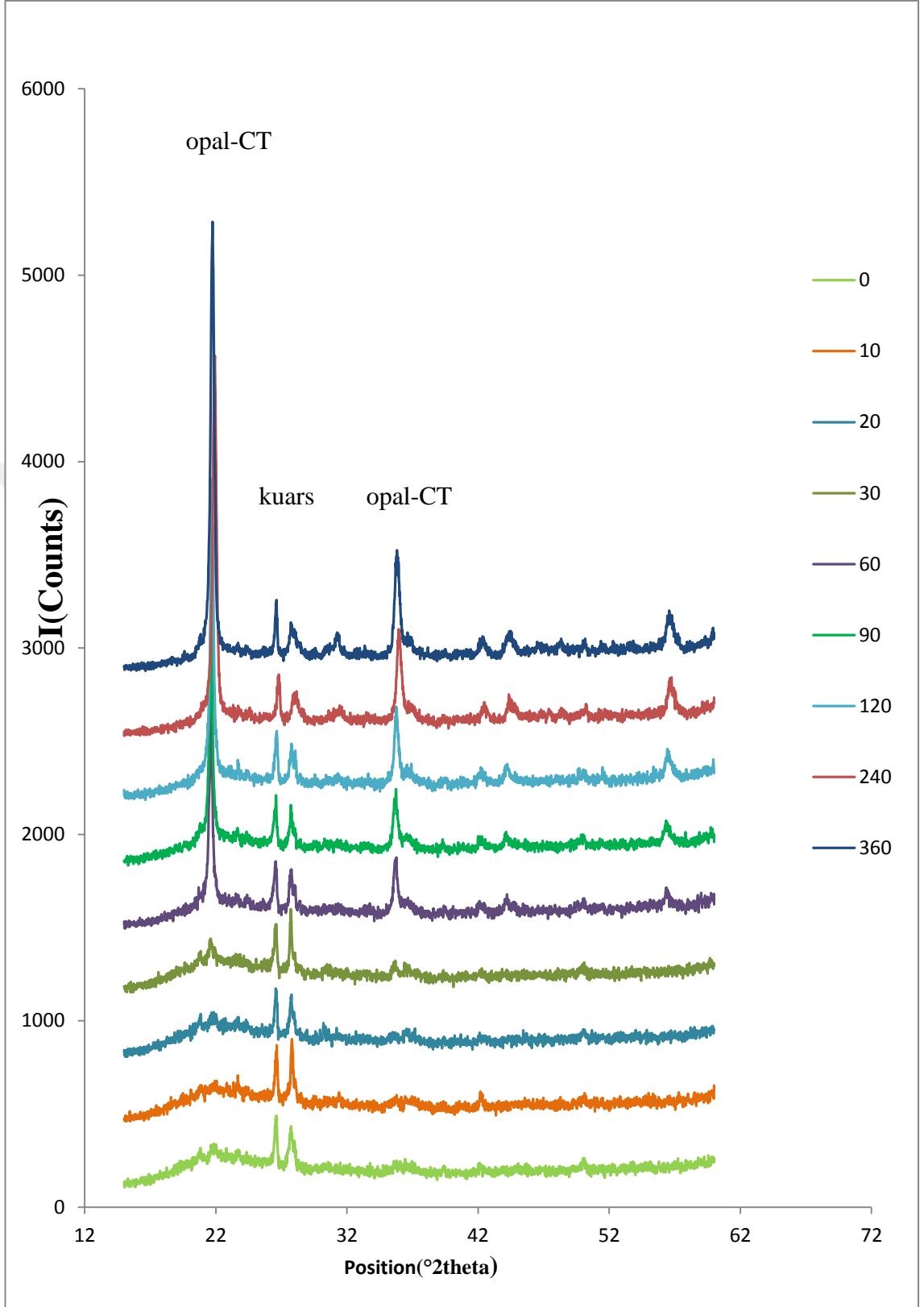
Şekil 4.9 1050°C’de 120 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



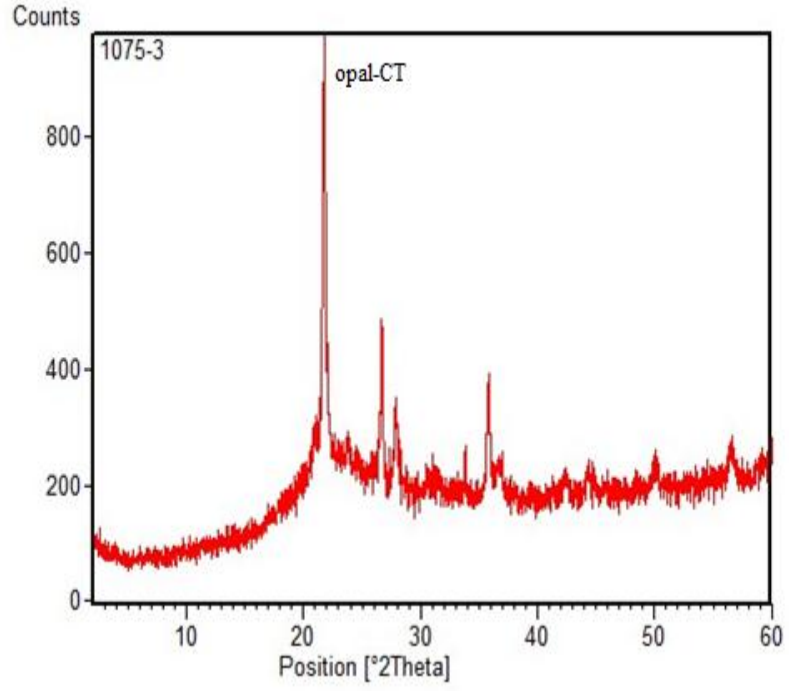
Şekil 4.10 1050°C’de 240 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



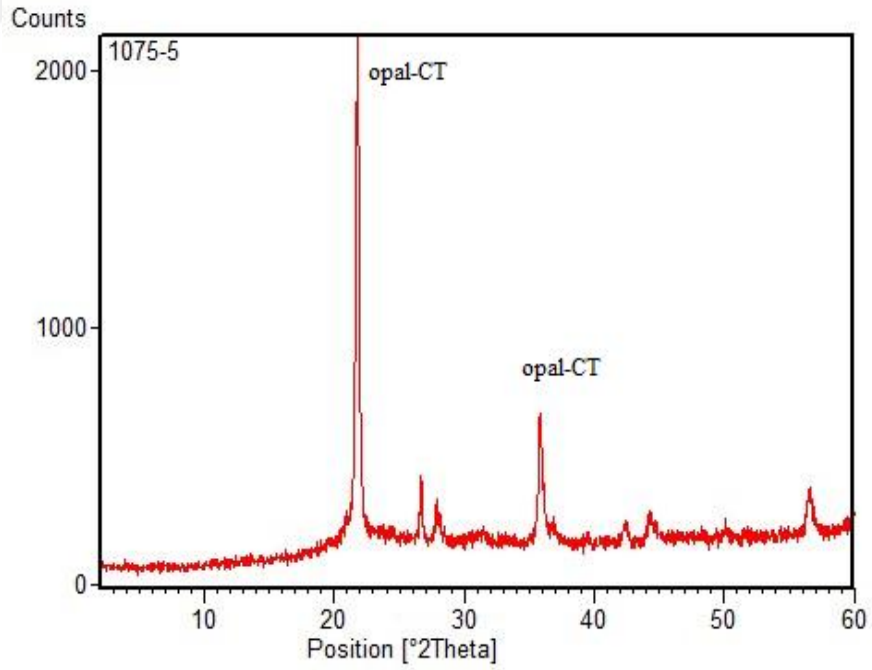
Şekil 4.11 1050°C’de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



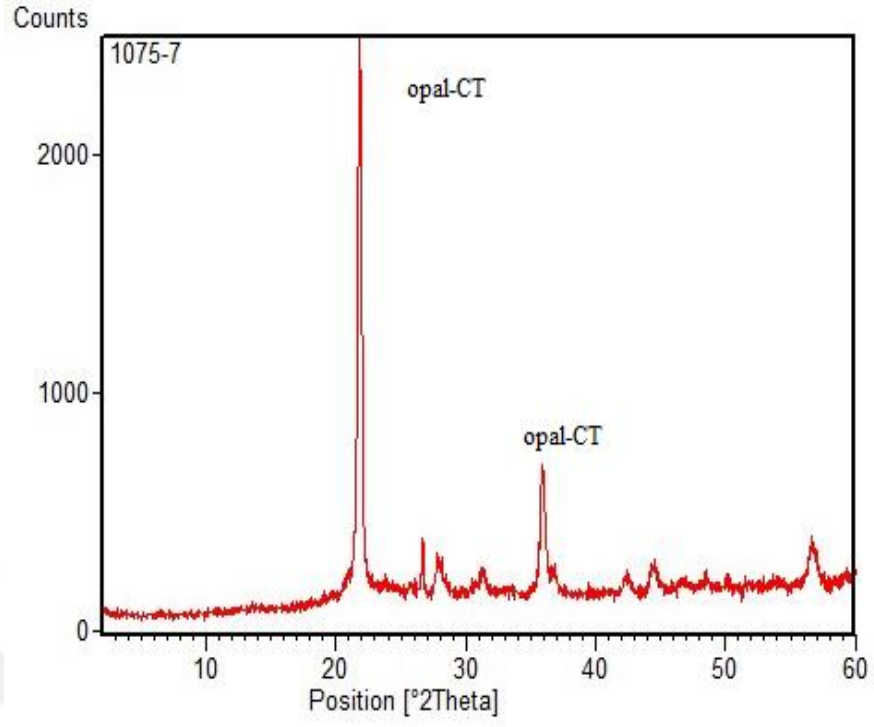
Şekil 4.12 1050°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri



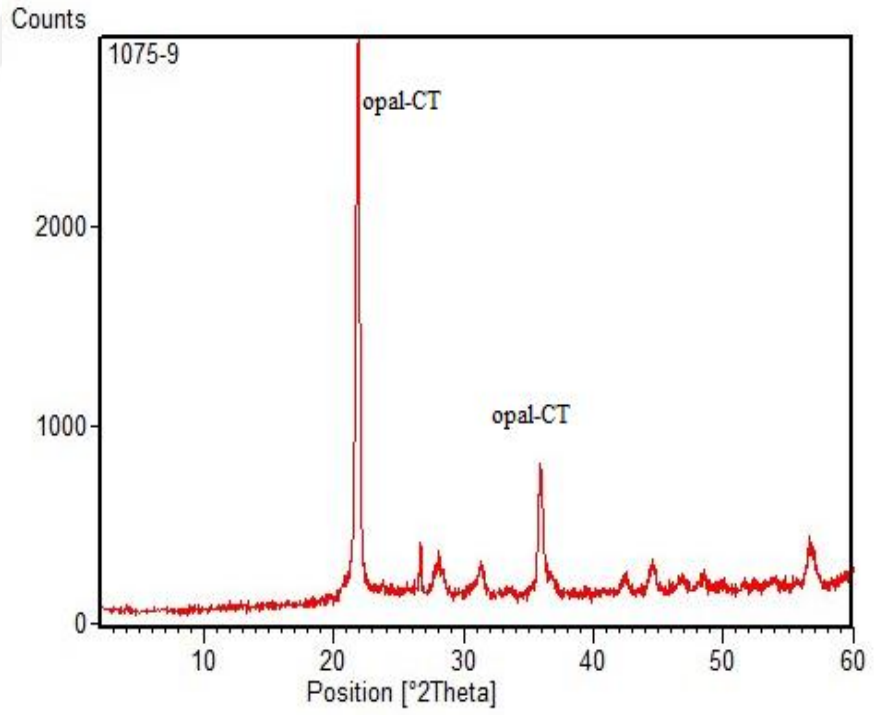
Şekil 4.13 1075°C’de 20 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



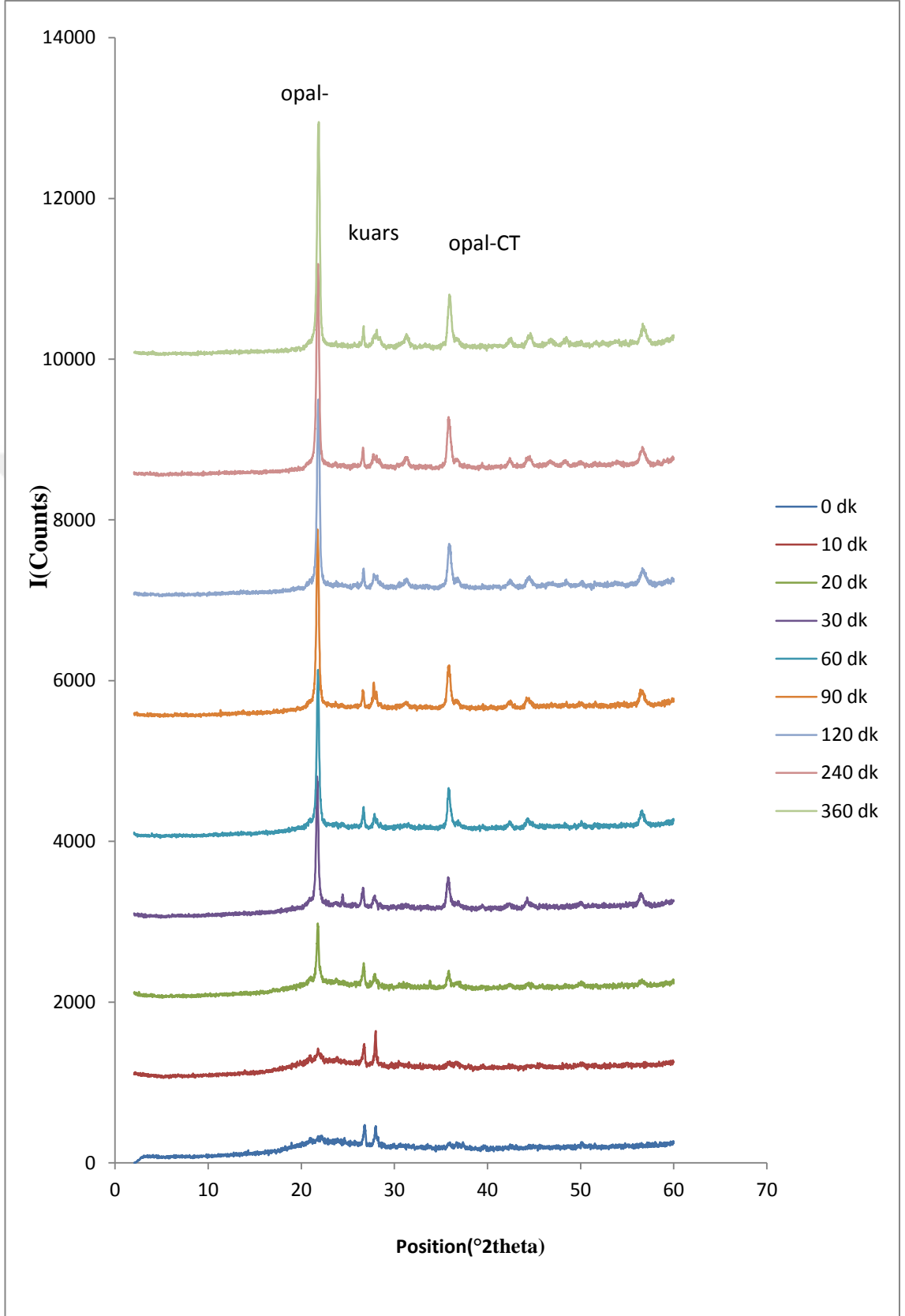
Şekil 4.14 1075°C’de 60 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



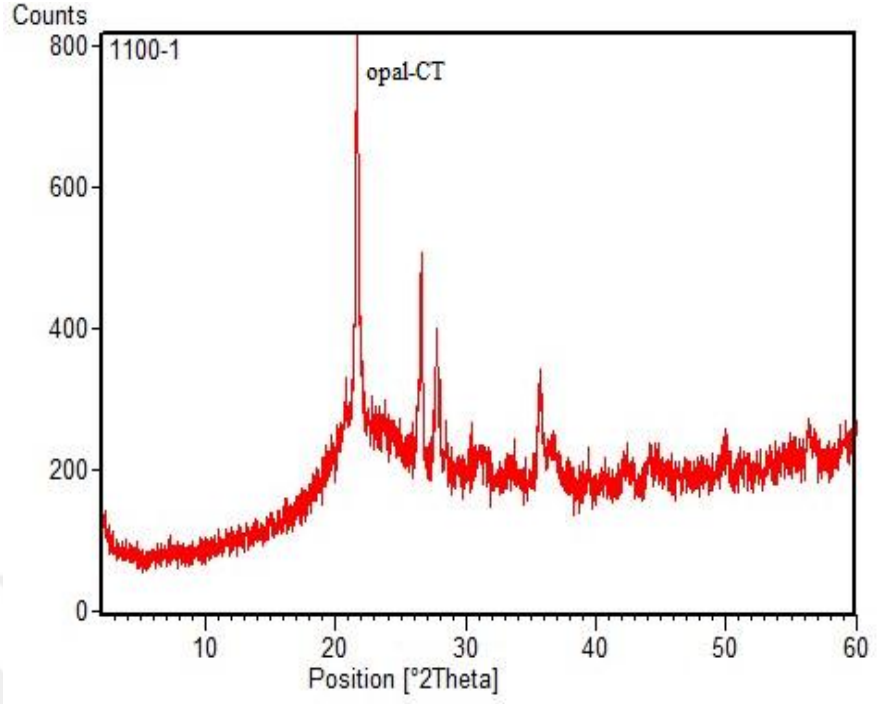
Şekil 4.15 1075°C’de 120 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



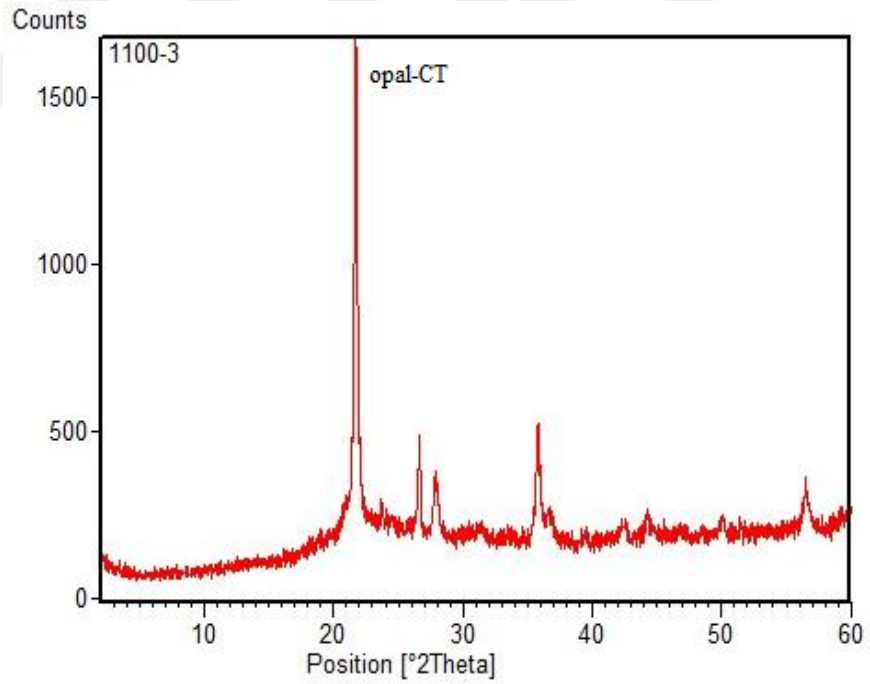
Şekil 4.16 1075°C’de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



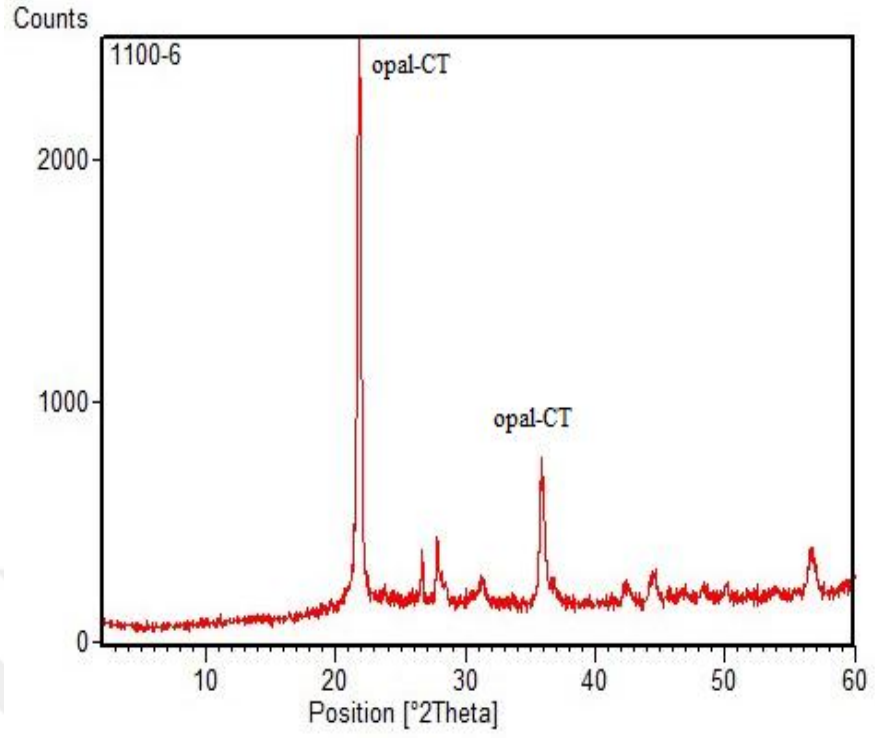
Şekil 4.17 1075° C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri



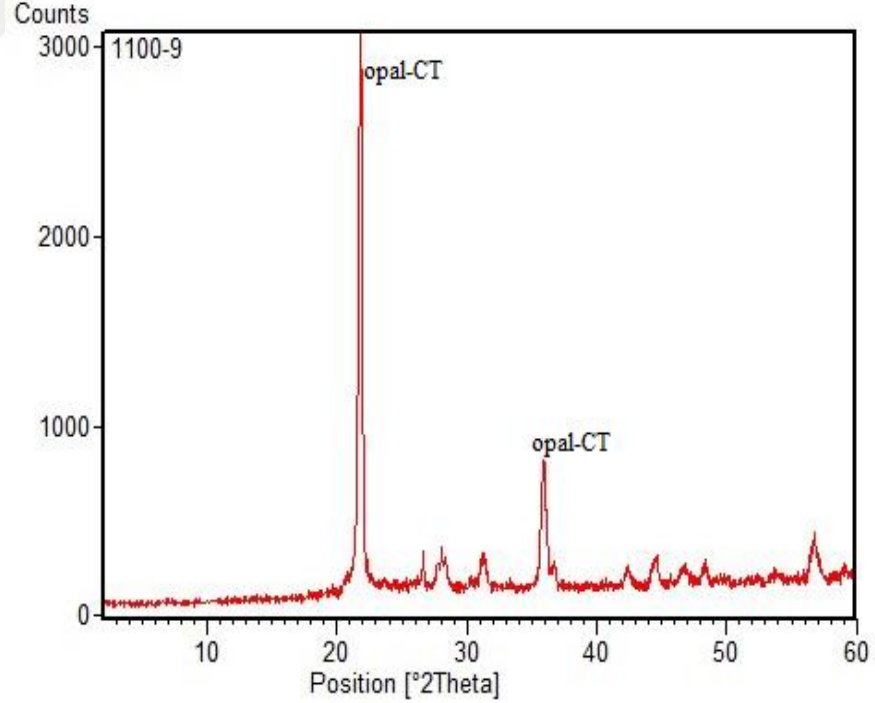
Şekil 4.18 1100°C'ye dek ısıtılan örneğin XRD deseni



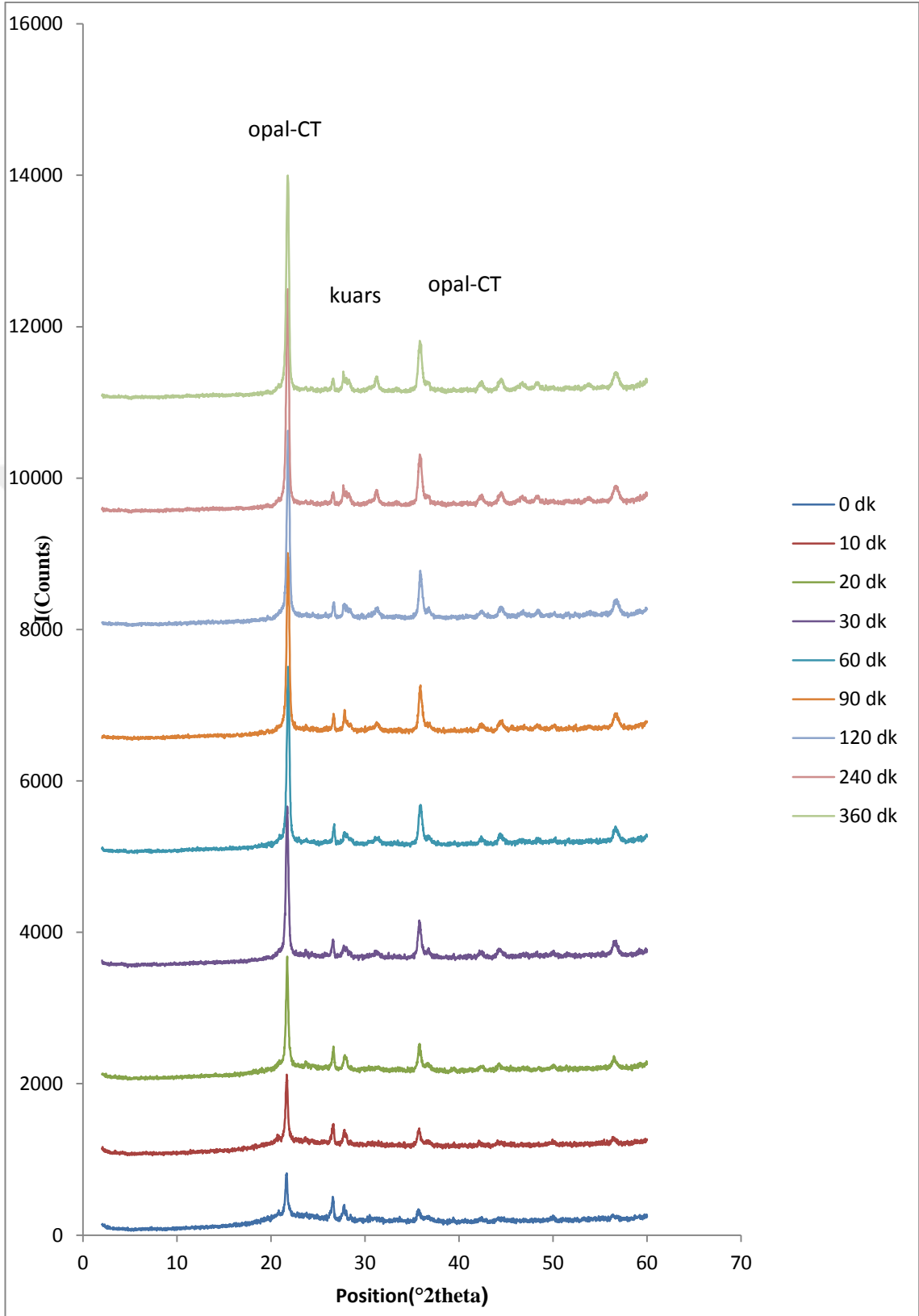
Şekil 4.19 1100°C'de 20 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



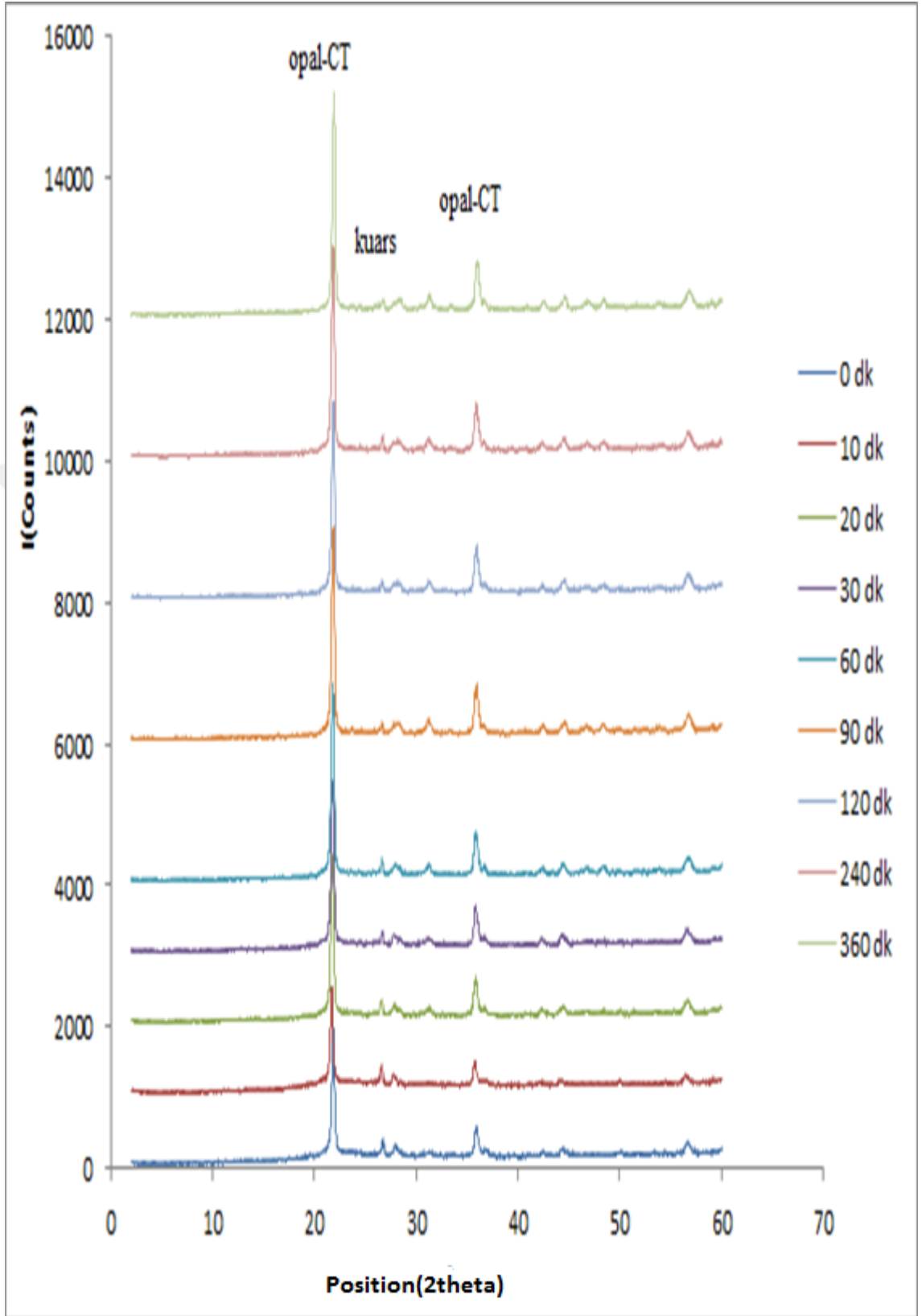
Şekil 4.20 1100°C’de 90 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



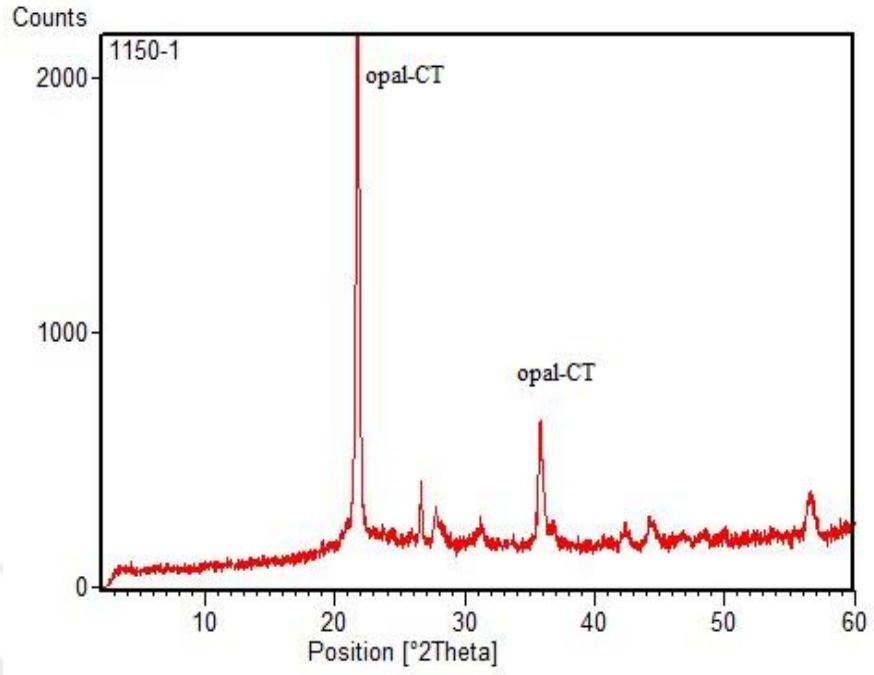
Şekil 4.21 1100°C’de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



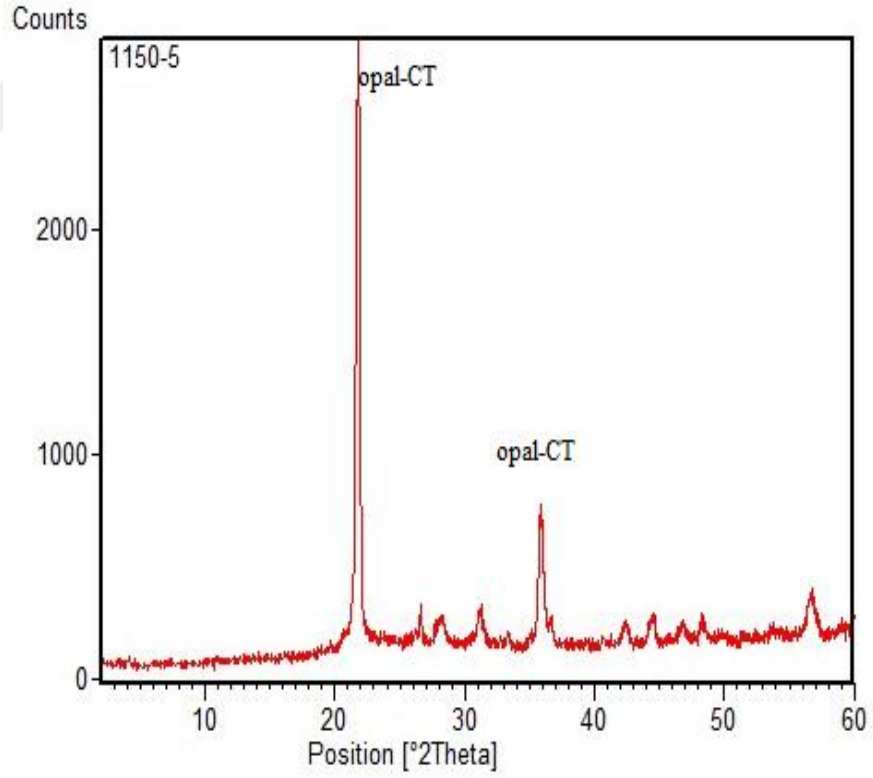
Şekil 4.22 1100°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri



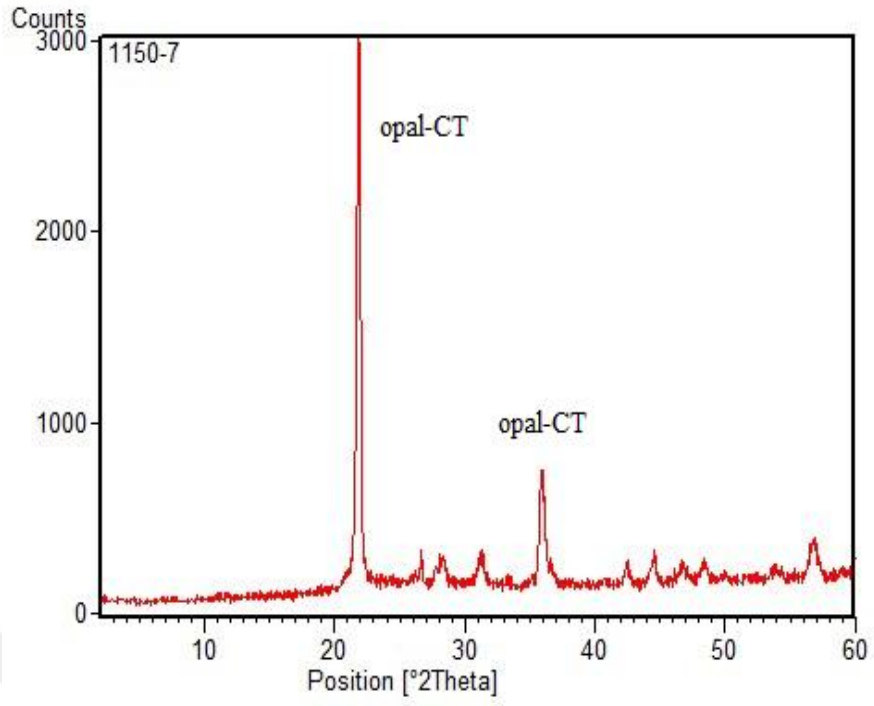
Şekil 4.23 1125° C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri



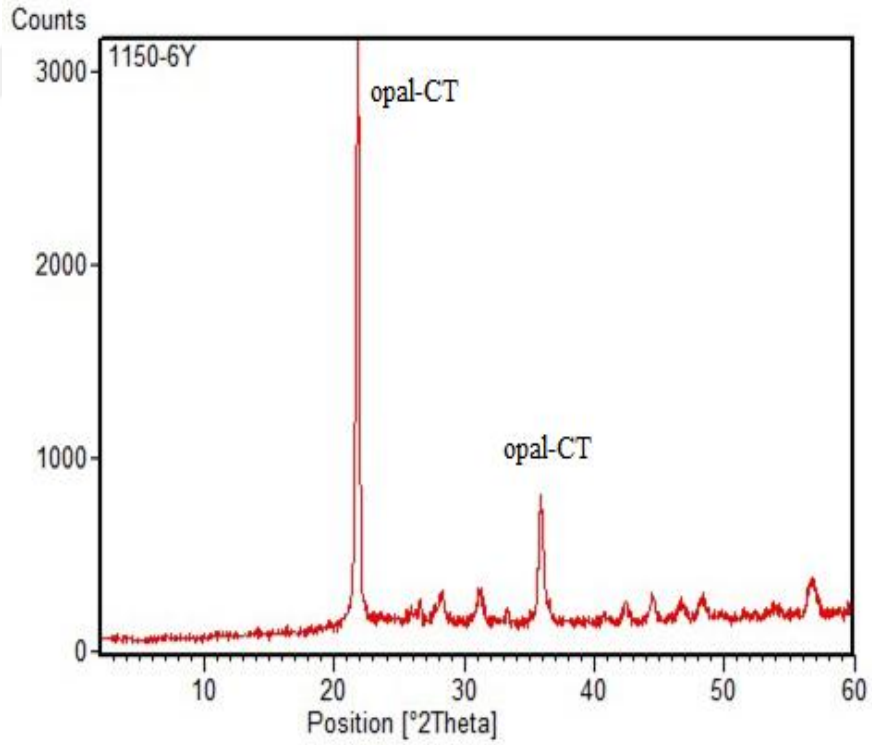
Şekil 4.24 1150°C'ye dek ısıtılan örneğin XRD deseni



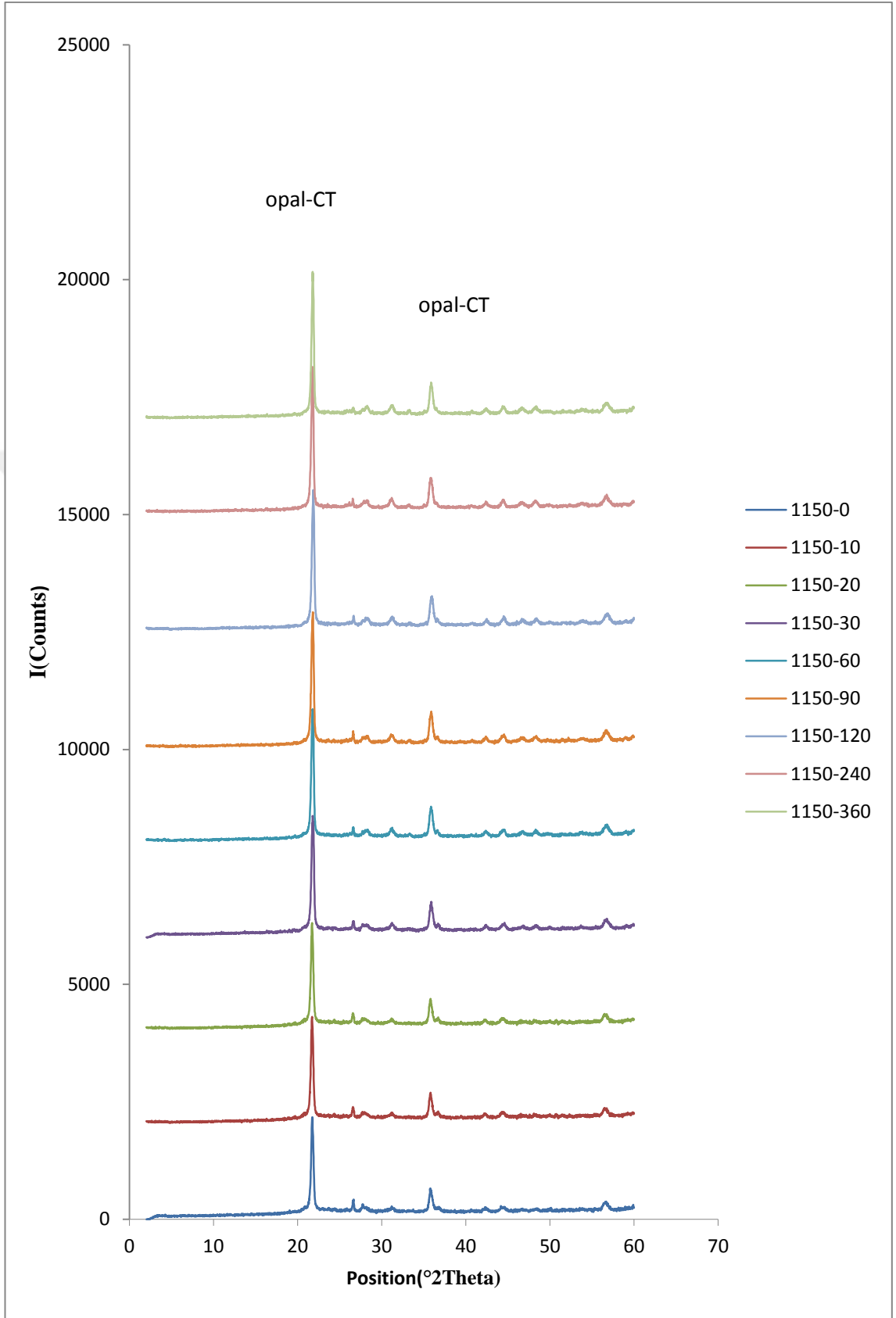
Şekil 4.25 1150°C'de 60 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



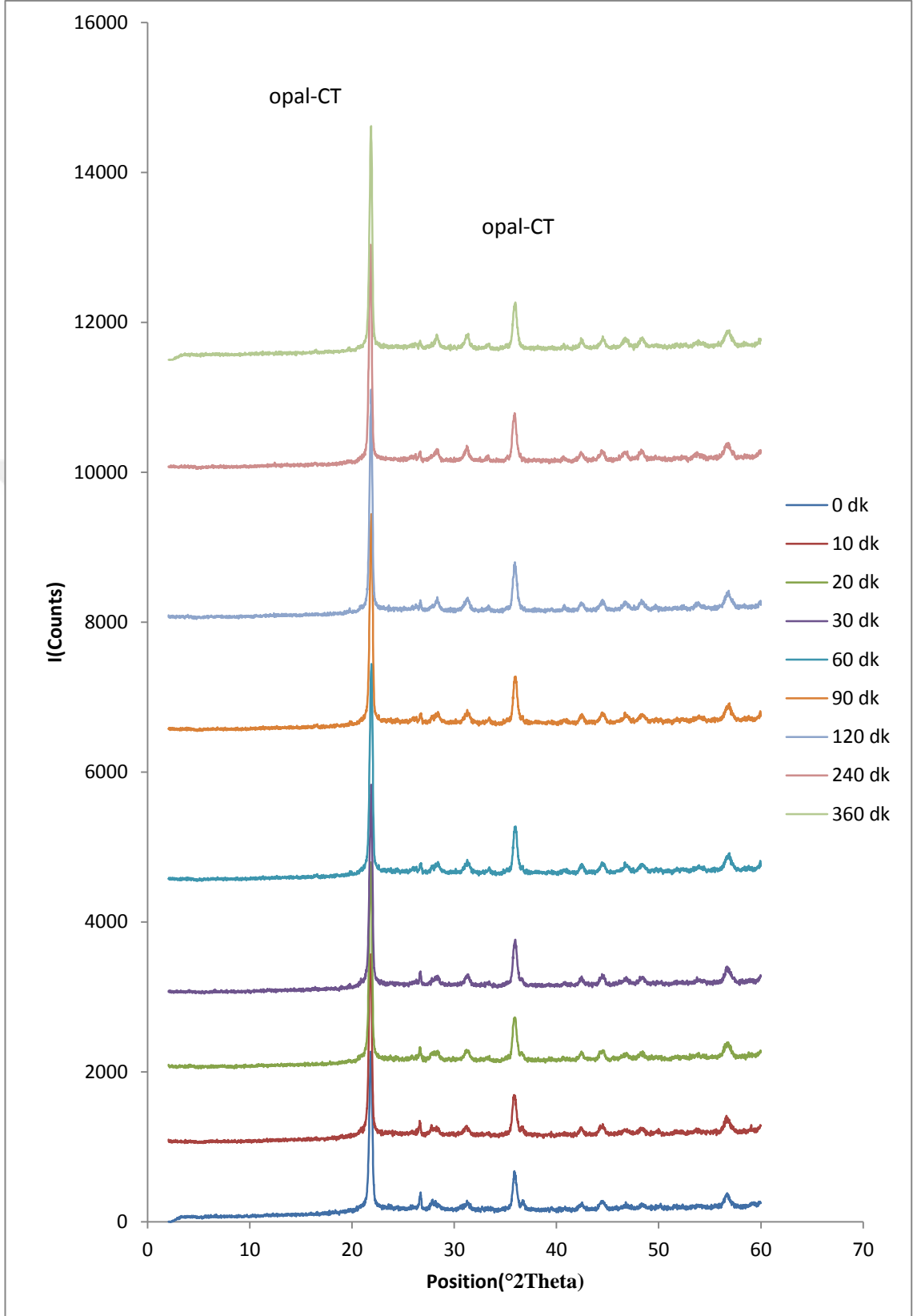
Şekil 4.26 1150°C’de 120 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



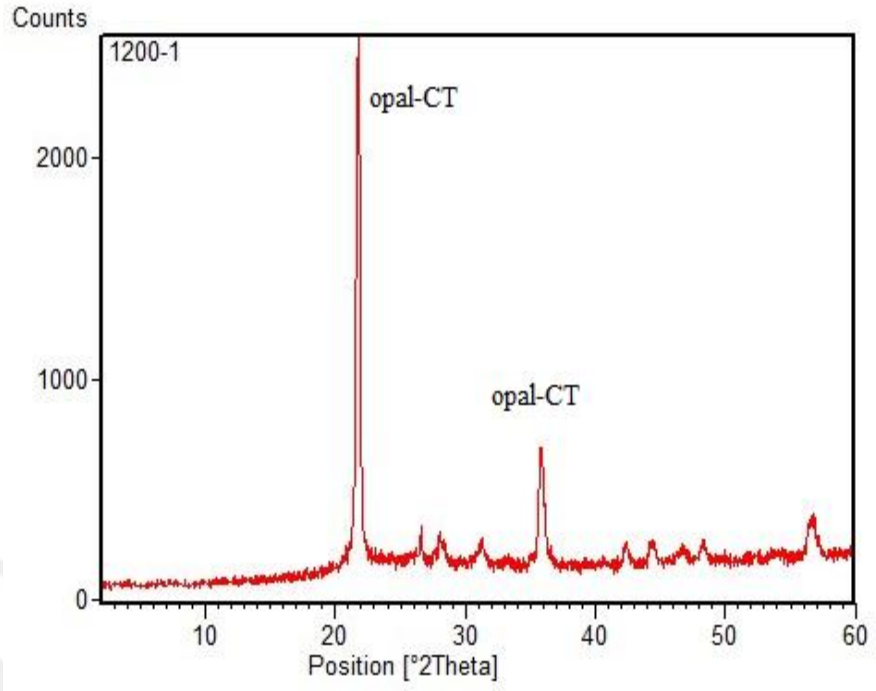
Şekil 4.27 1150°C’de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



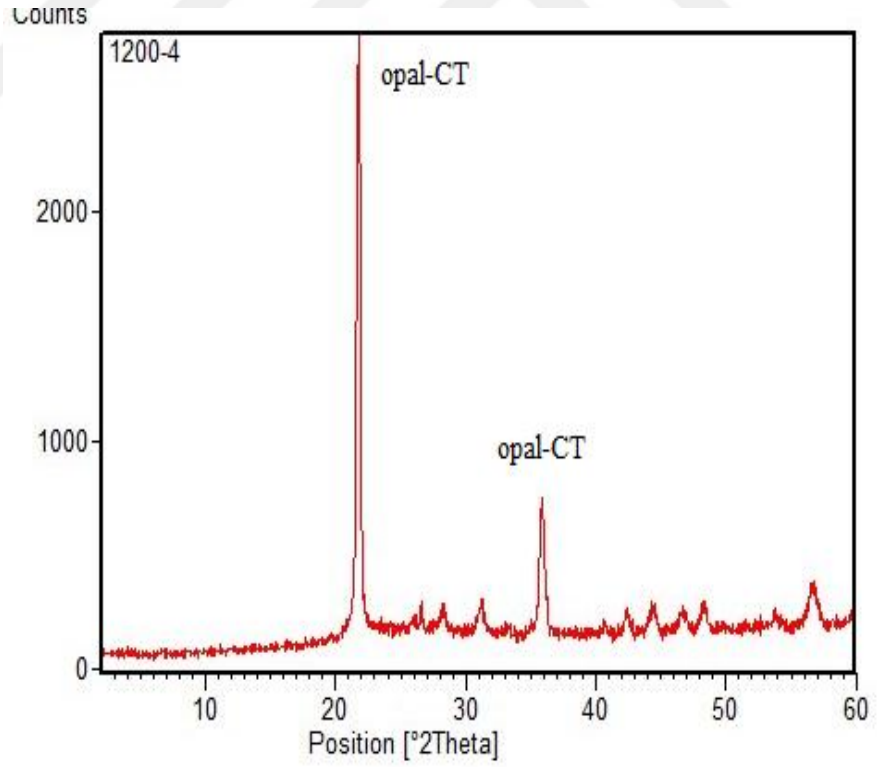
Şekil 4.28 1150°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri



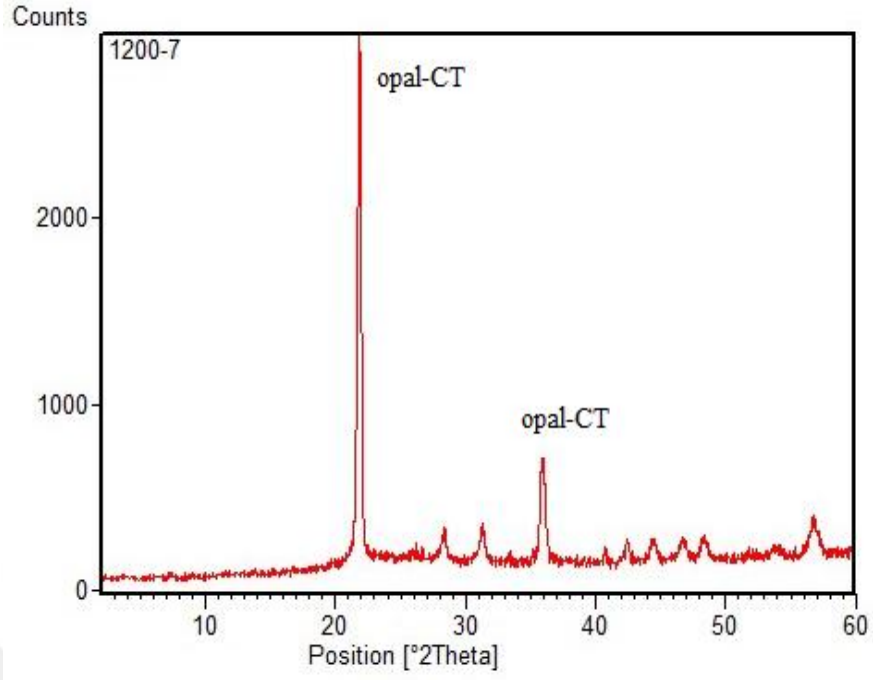
Şekil 4.28 1175°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri



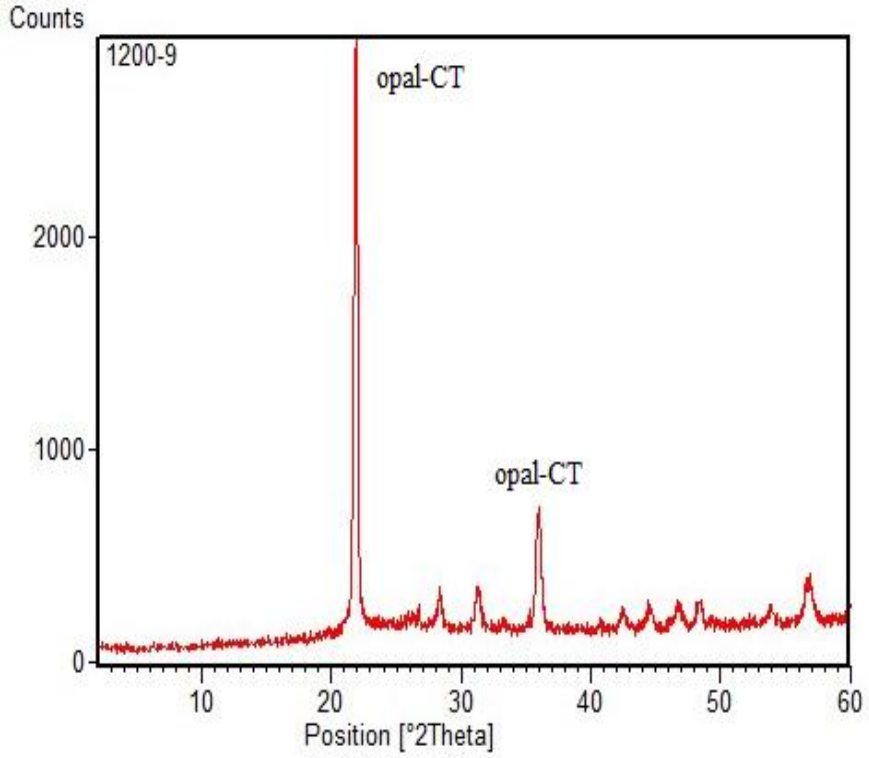
Şekil 4.30 1200°C'ye dek ısıtılan örneğin XRD deseni



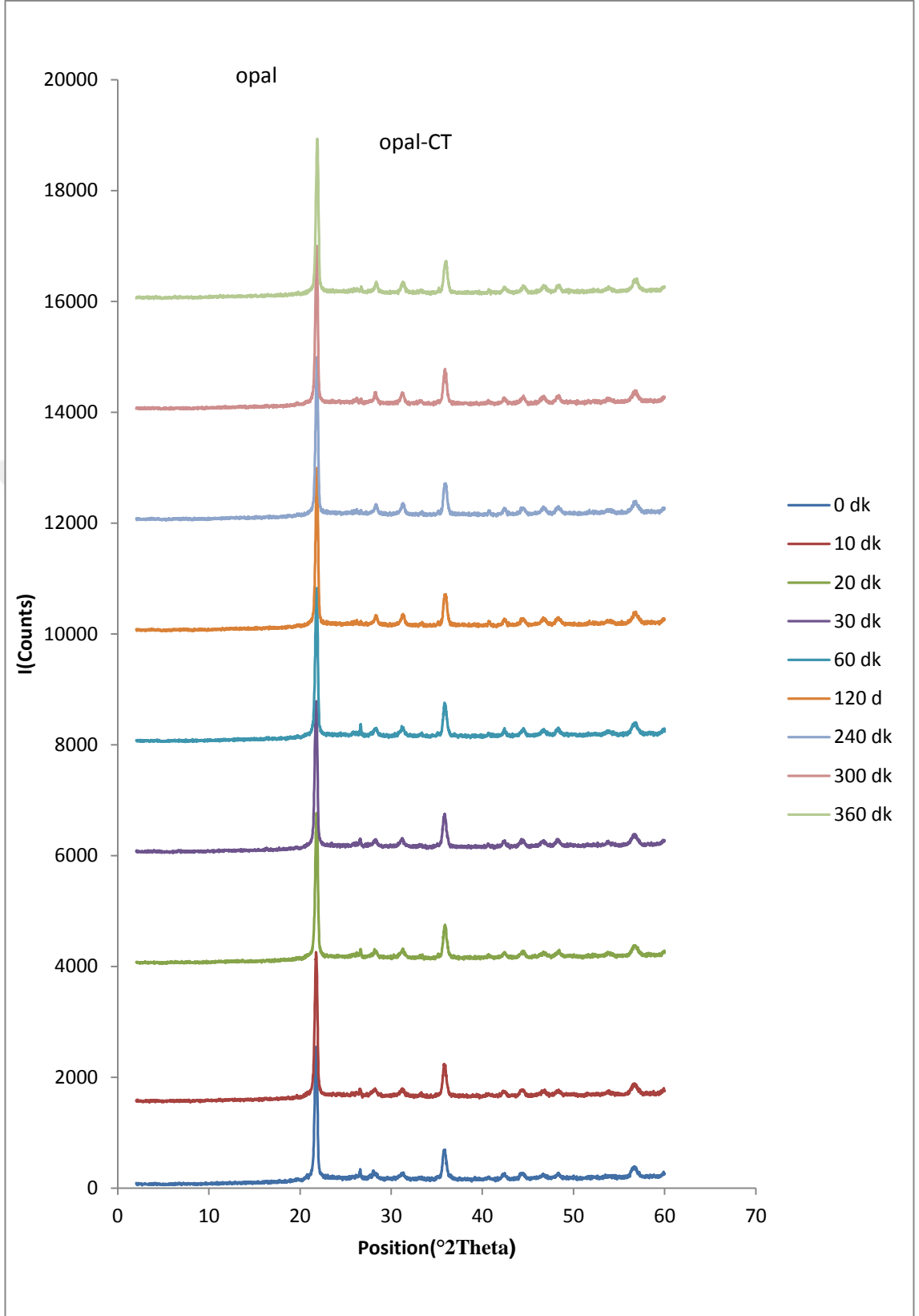
Şekil 4.31 1200°C'de 30 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



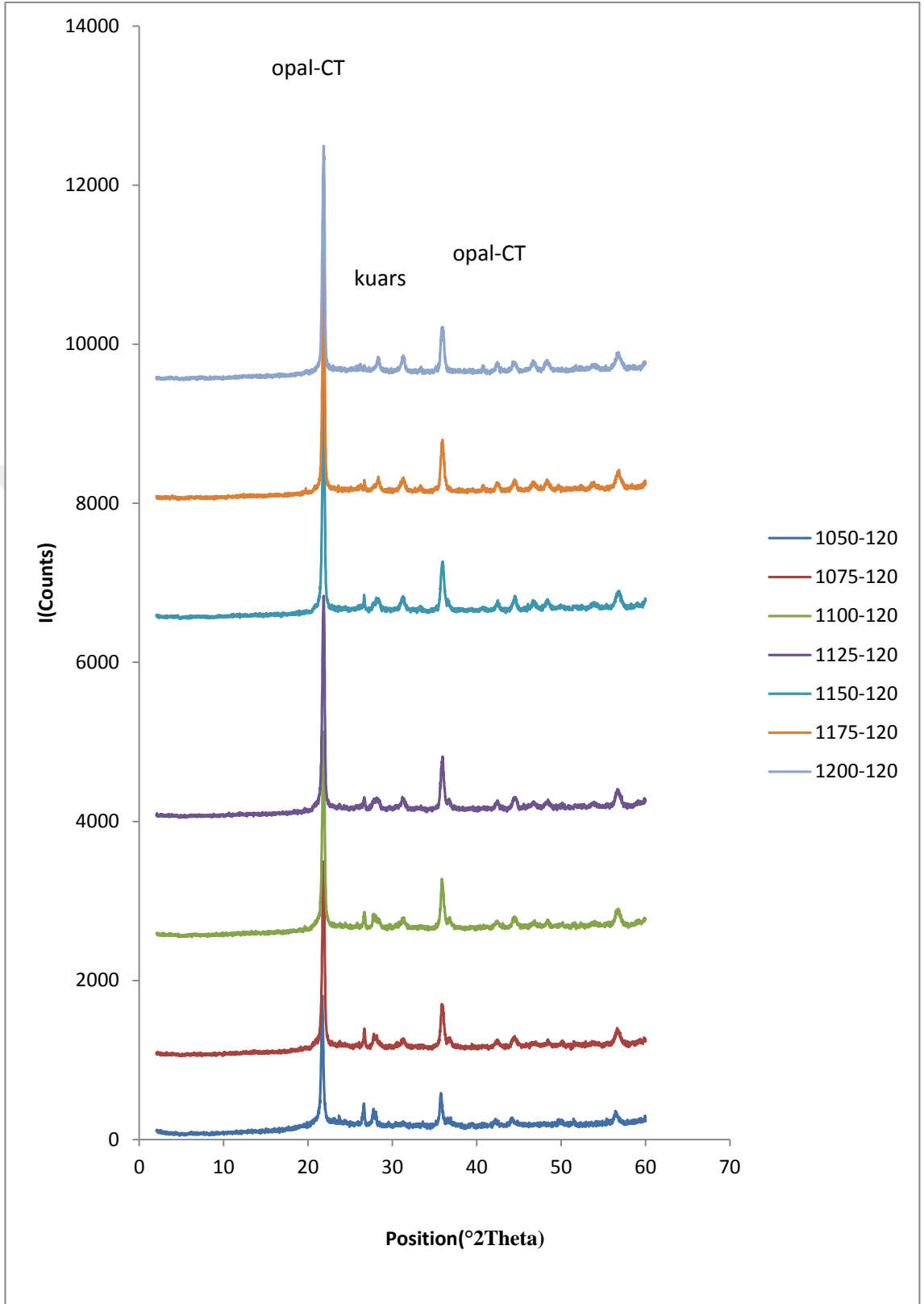
Şekil 4.32 1200°C’de 120 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



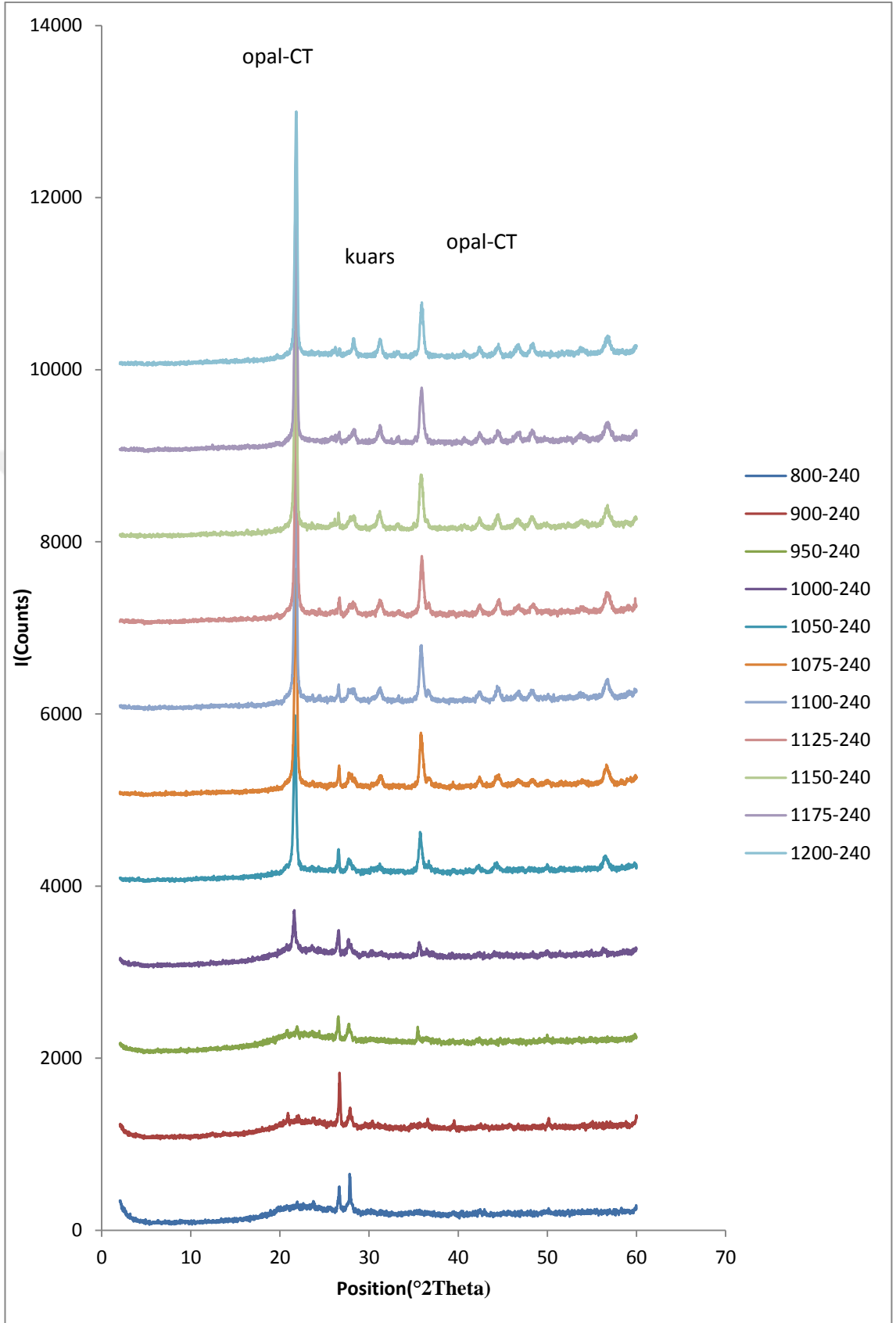
Şekil 4.33 1200°C’de 360 dakika ısıtılan örneğin XRD deseni



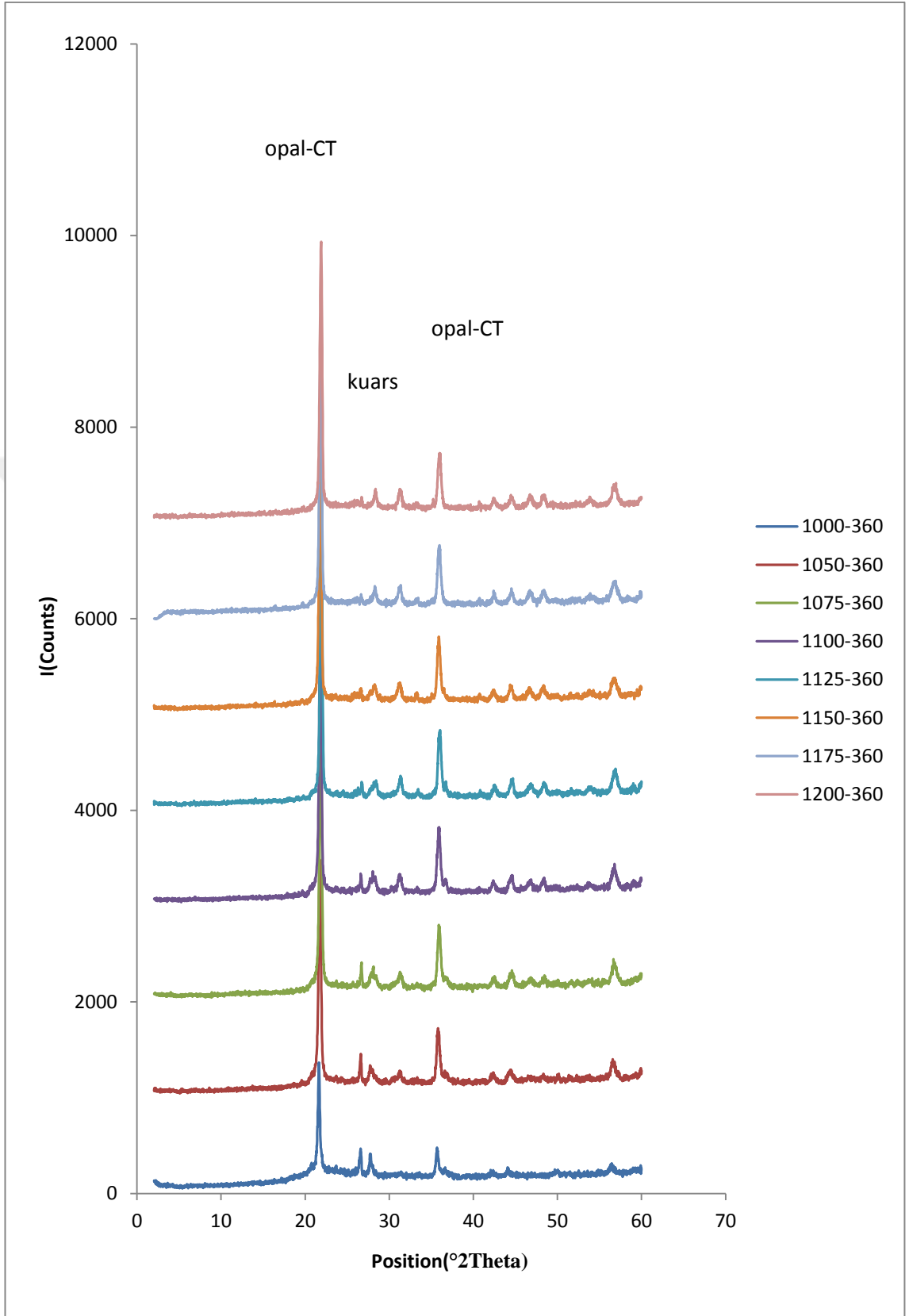
Şekil 4.34 1200°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin XRD desenleri



Şekil 4.35 Farklı sıcaklıklarda 120 dakika ısıtılan örneklerin XRD desenleri



Şekil 4.36 Farklı sıcaklıklarda 240 dakika ısıtılan örneklerin XRD desenleri



Şekil 4.37 Farklı sıcaklıklarda 360 dakika ısıtılan örneklerin XRD desenleri

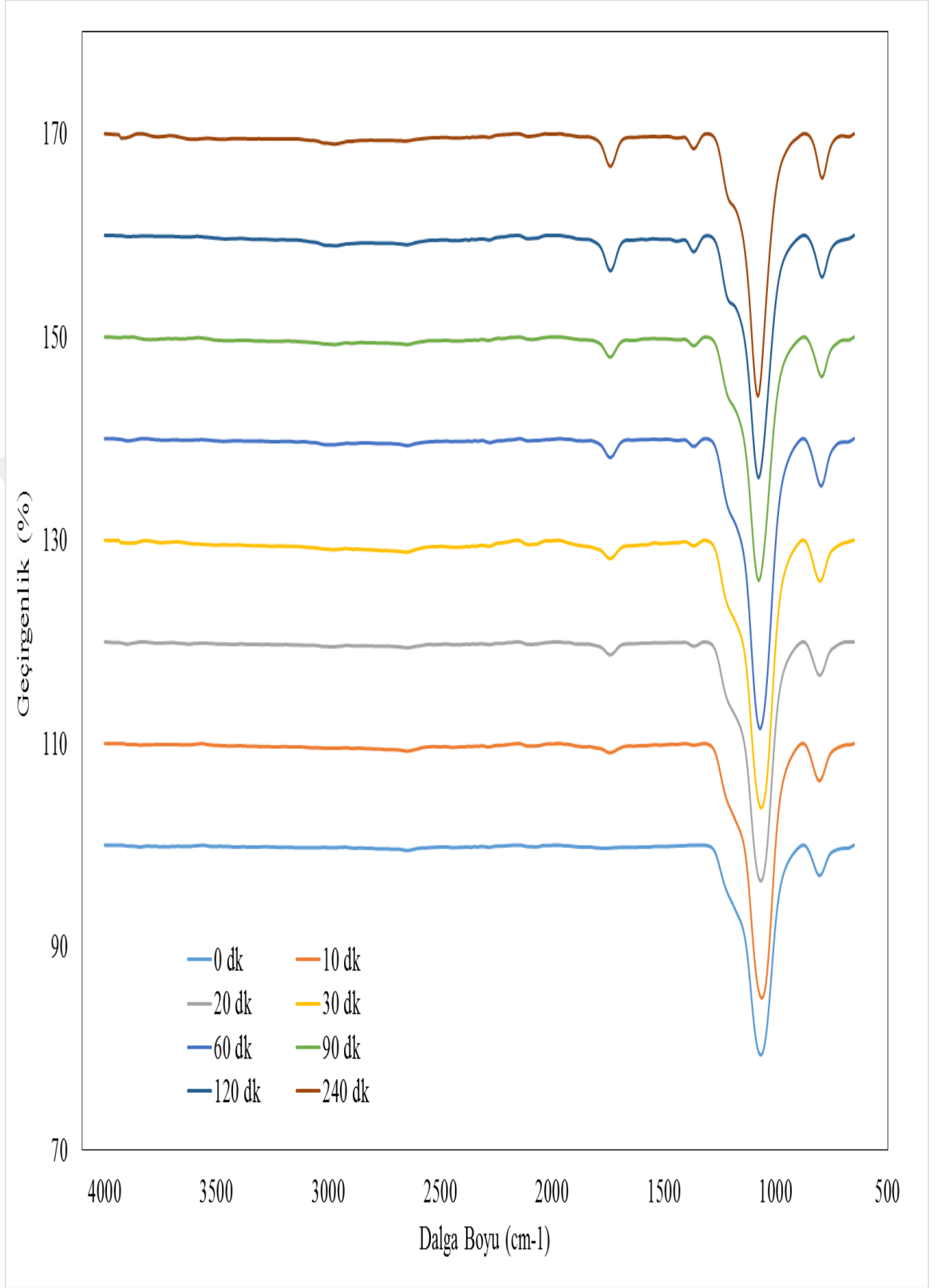
4.2.2 FTIR Spektrumu

Şekil 4.38 - 4.39'da sırasıyla 1050 ve 1200°C'ye ait farklı sürelerde ısıtılmış örneklerin FTIR spektrumları verilmiştir. 1032-1080 cm^{-1} arasında gözlenen bant Si-O gerilme titreşiminden kaynaklanmış olup sıcaklıkla fazla değişmediği görülmüştür. 790 cm^{-1} 'de görülen bant Si-O simetrik gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın yükselmesiyle geçirgenliğin de arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklık artışının FTIR spektrumunda gözlenen pikleri etkilemediği gözlenmektedir.

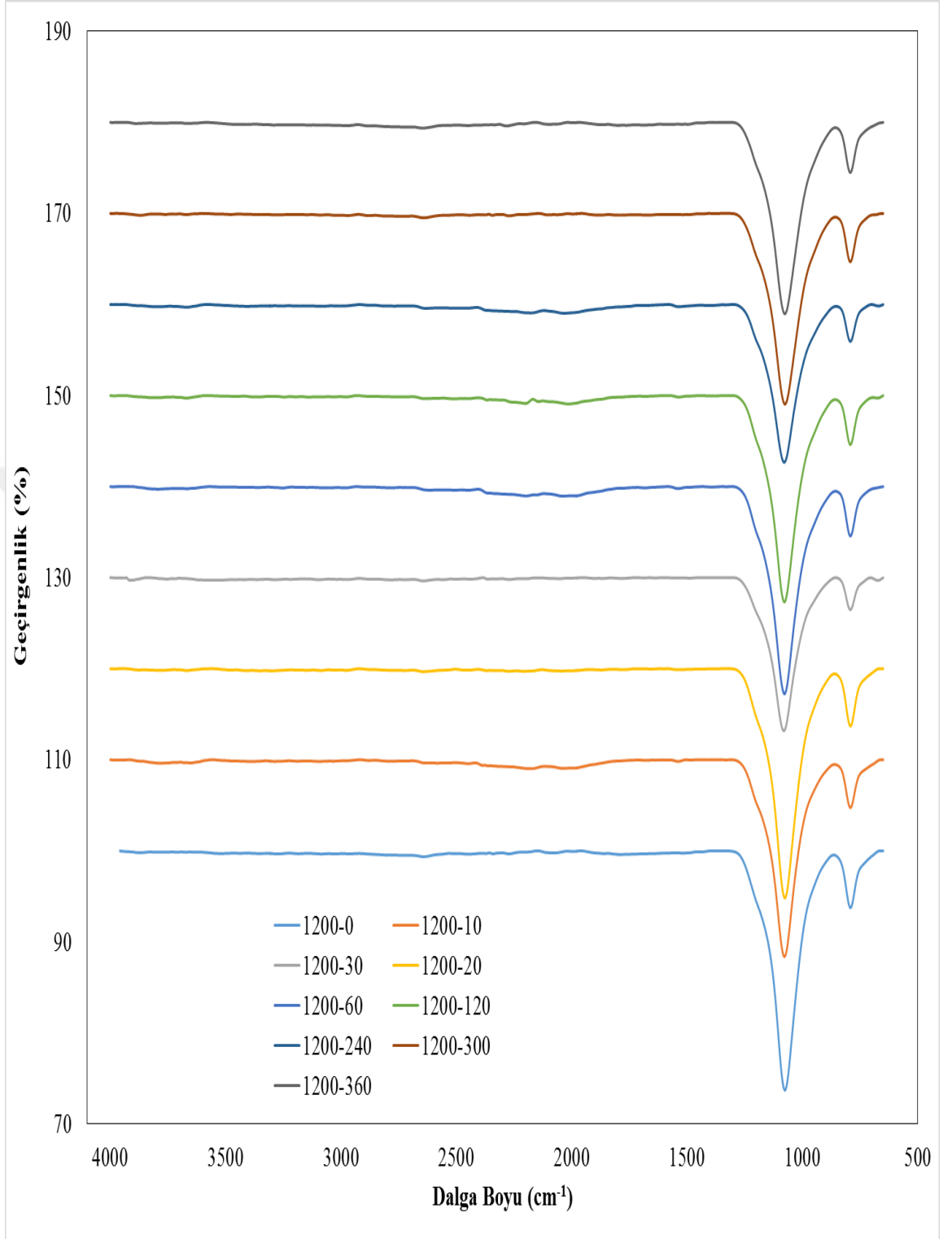
Tüm sıcaklıkların 240 ve 360. dakikalardaki FTIR spektrumları sırasıyla şekil 4.40 - 4.41'de verilmiştir.

Şekil 4.38 - 4.39'da verilen opal-A'nın FTIR desenleri incelendiğinde biyolojik kökenli opal-A'nın iyi kristallenmiş polimorflardan farklı olarak 1100 cm^{-1} geniş adsorpsiyon bantları verdiği gözlenmektedir. Opal-A'ya ait 965 cm^{-1} belirgin olmayan bir adsorpsiyon bandı gözlenmektedir. Bu adsorpsiyon bandı Si-OH gruplarındaki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

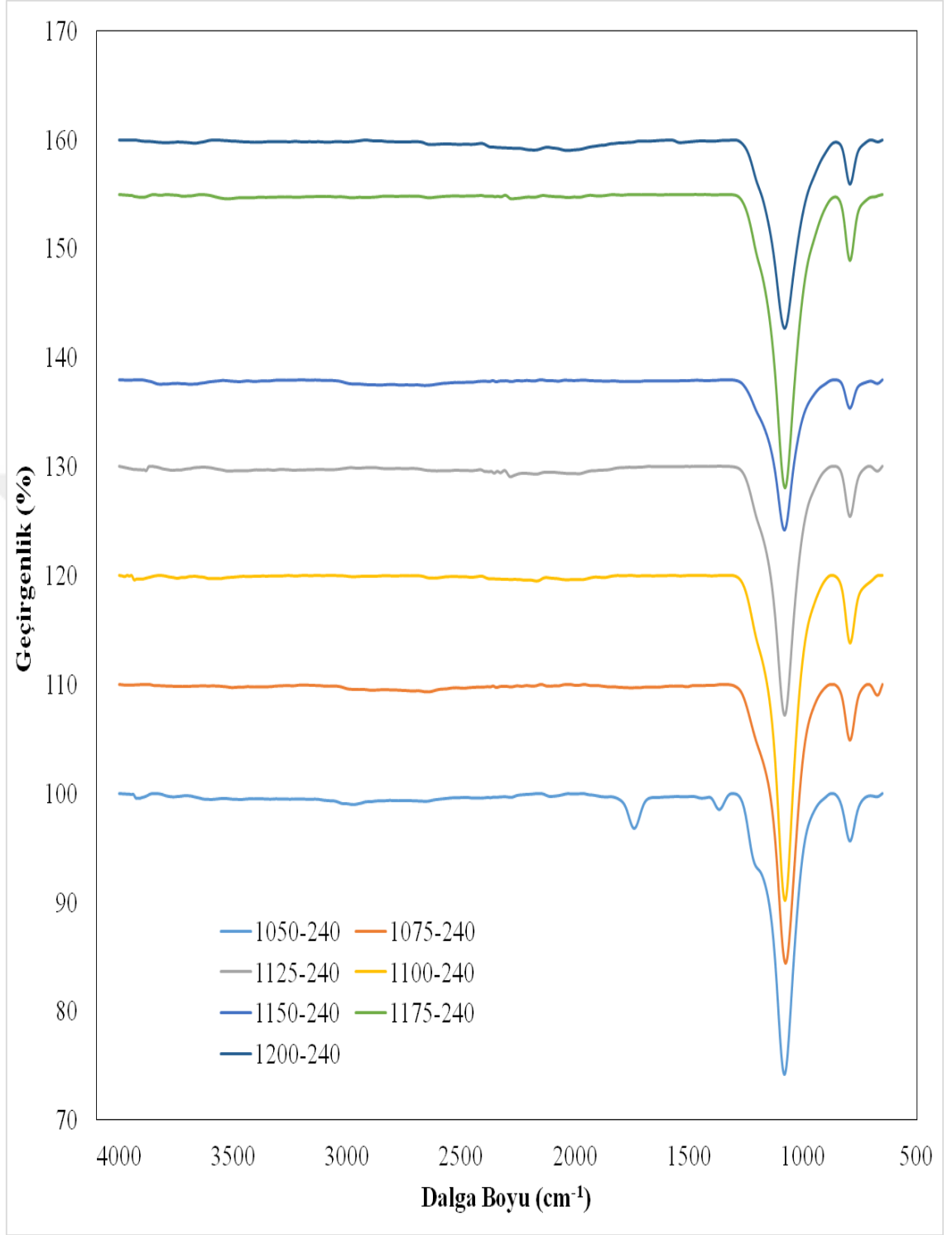
Kuars silika polimorflarının IR spektrumları incelendiğinde kuarsın diğer silika polimorflarından farklı olarak 692 cm^{-1} 'de tek adsorpsiyon bandı ile 798 cm^{-1} ve 790 cm^{-1} 'de yarılmış keskin adsorpsiyon bantları verdiği gözlenmektedir. 798 cm^{-1} ve 790 cm^{-1} 'de gözlenen yarılmış pikler kuarsı karakterize etmek için kullanılmaktadır.



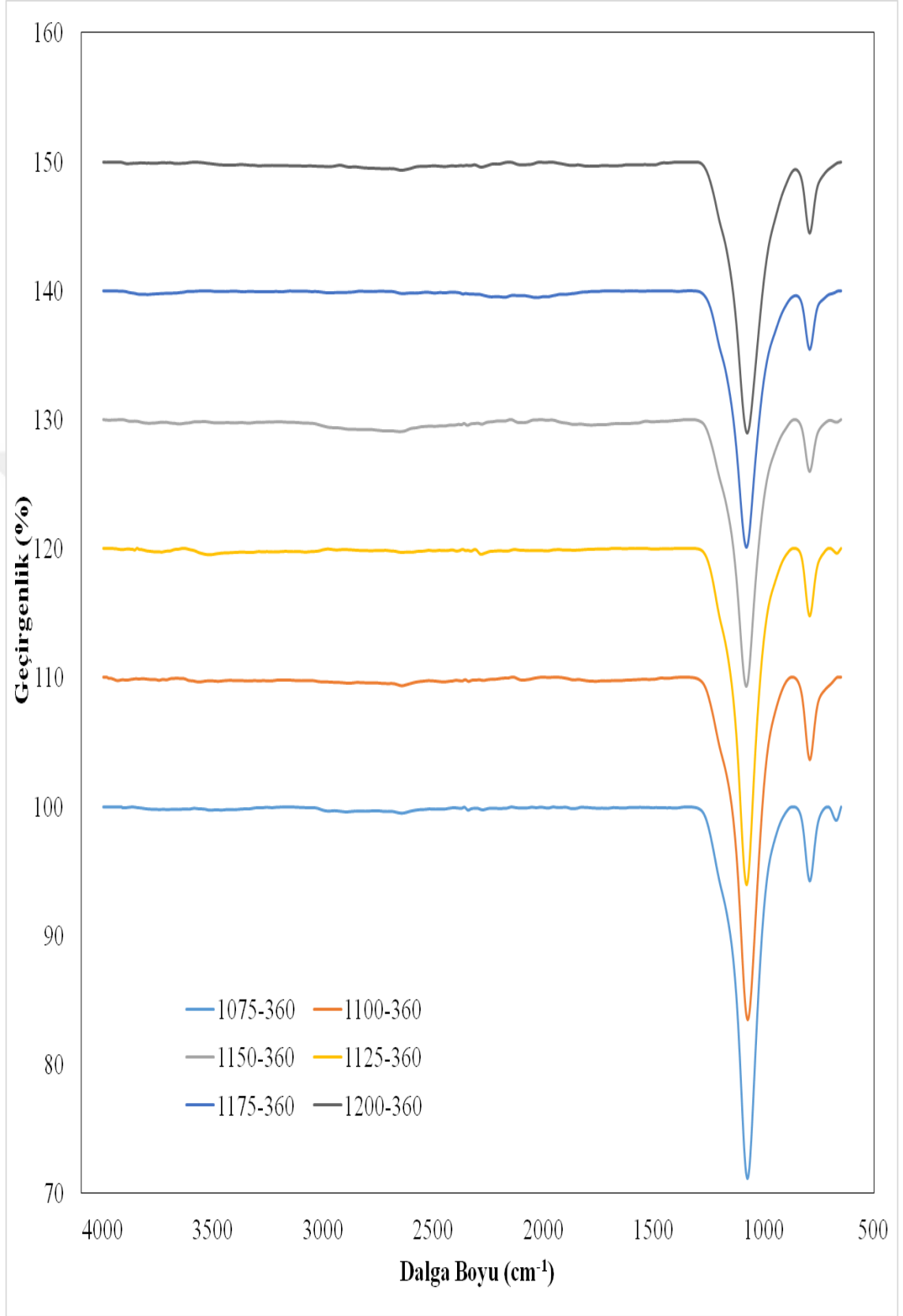
Şekil 4.38 1050°C'de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin FTIR spektrumları



Şekil 4.39 1200°C’de farklı sürelerle ısıtılan örneklerin FTIR spektrumları



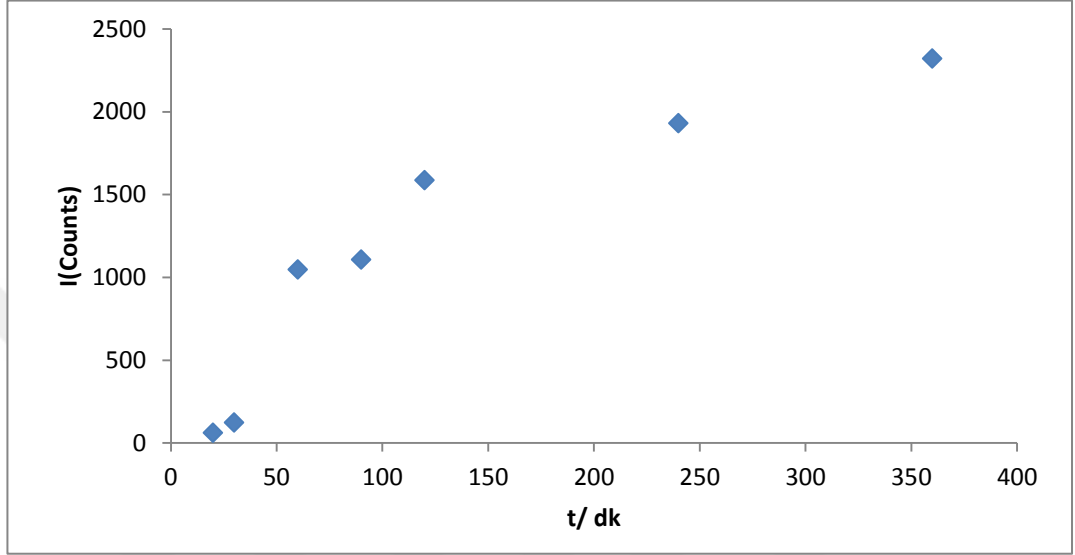
Şekil 4. 40 Farklı sıcaklıklarda 240 dakika ısıtılan örneklerin FTIR spektrumları



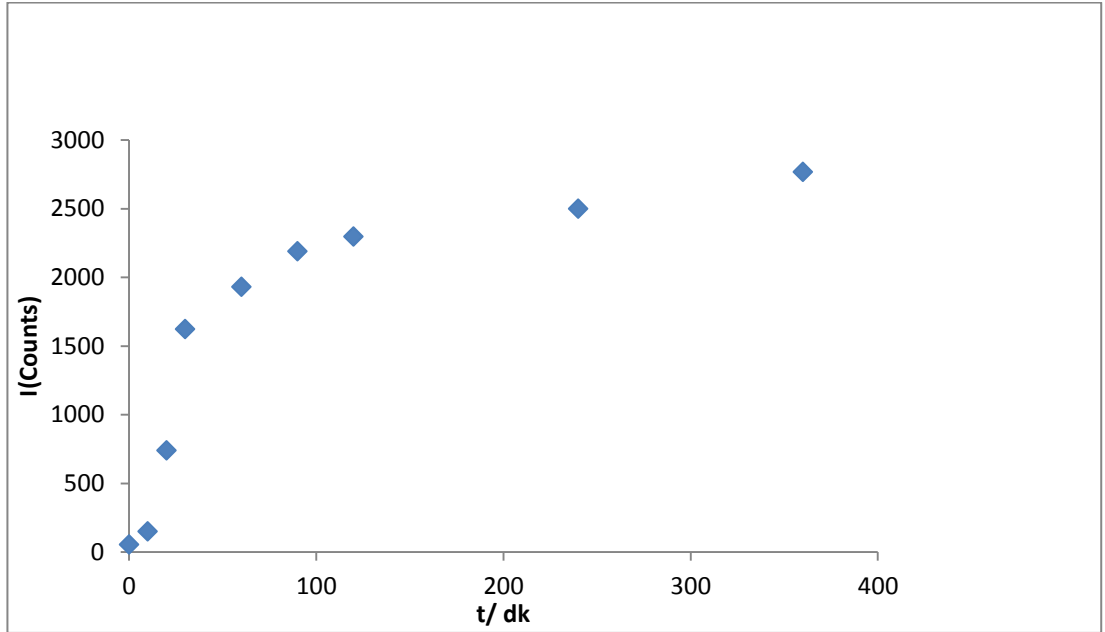
Şekil 4.41 Farklı sıcaklıklarda 360 dakika ısıtılan örneklerin FTIR spektrumları

4.3 Yarı Kristalliğin Farklı Sıcaklıklarda Zamanla Değişimi

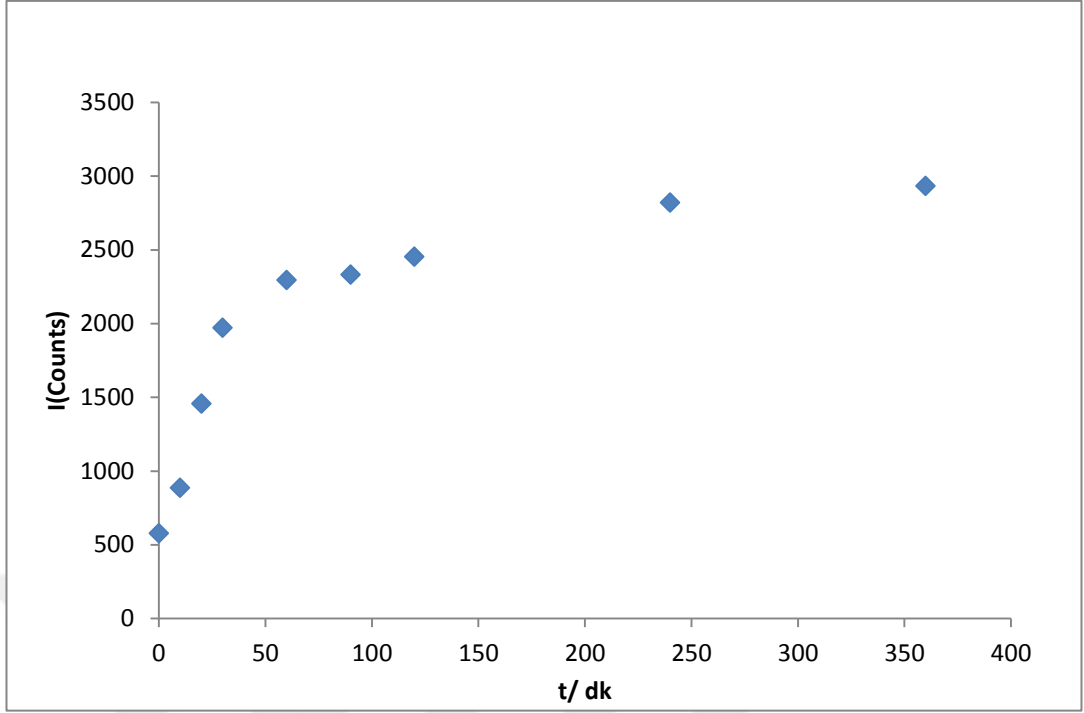
Opal-CT'nin yarı kristalliğinin sırasıyla 1050, 1075, 1100, 1150 ve 1200°C'de değişen sıcaklıklarda eğrisel olarak yükseldiği gözlenmiştir. (Şekil 4.42 - 4.46)



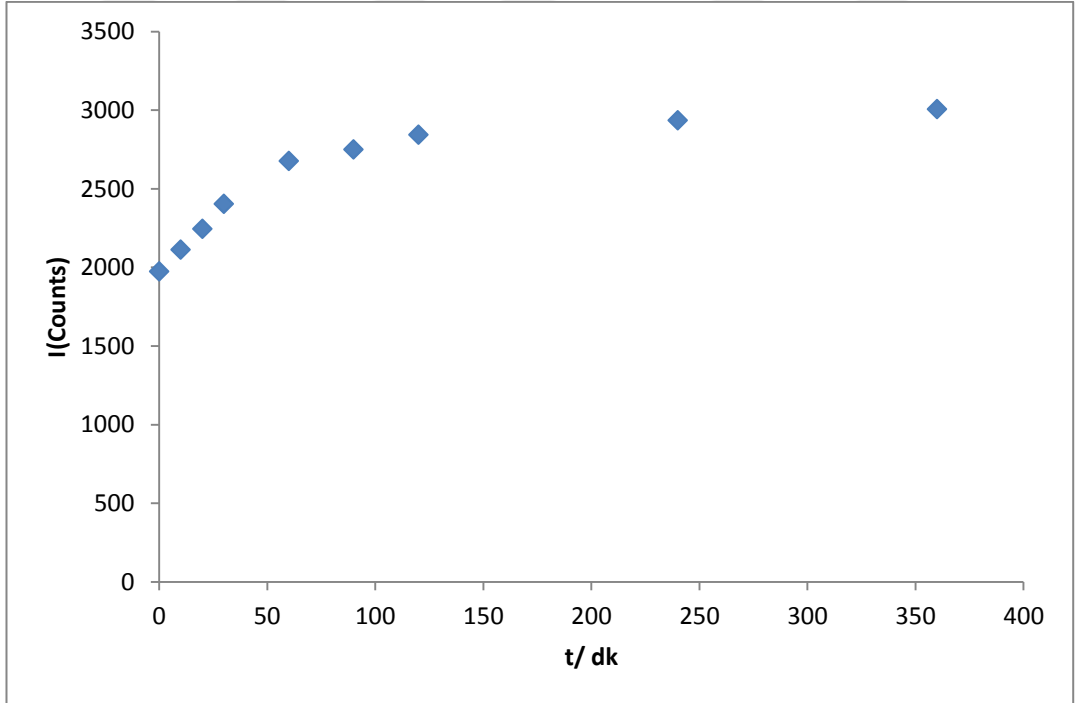
Şekil 4.42 Sıcaklık 1050°C'de sabit tutularak ısıtılan örneklerle ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin(20~22) ısıtma süresi ile değişimi



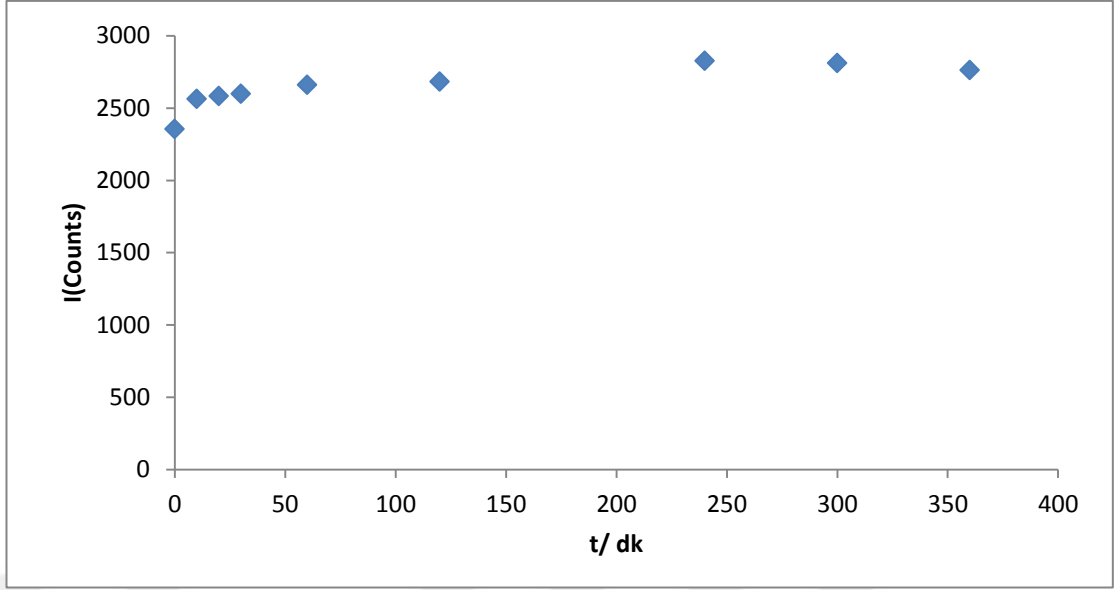
Şekil 4.43 Sıcaklık 1075°C'de sabit tutularak ısıtılan örneklerle ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin(20~22) ısıtma süresi ile değişimi



Şekil 4.44 Sıcaklık 1100°C’de sabit tutularak ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin(20~22) ısıtma süresi ile değişimi



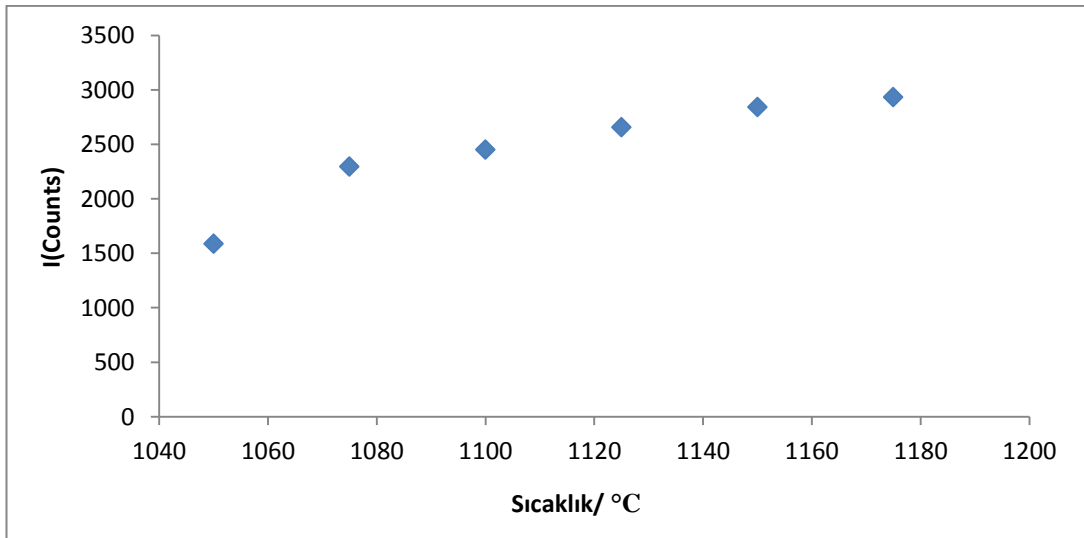
Şekil 4.45 Sıcaklık 1150°C’de sabit tutularak ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin(20~22) ısıtma süresi ile değişimi



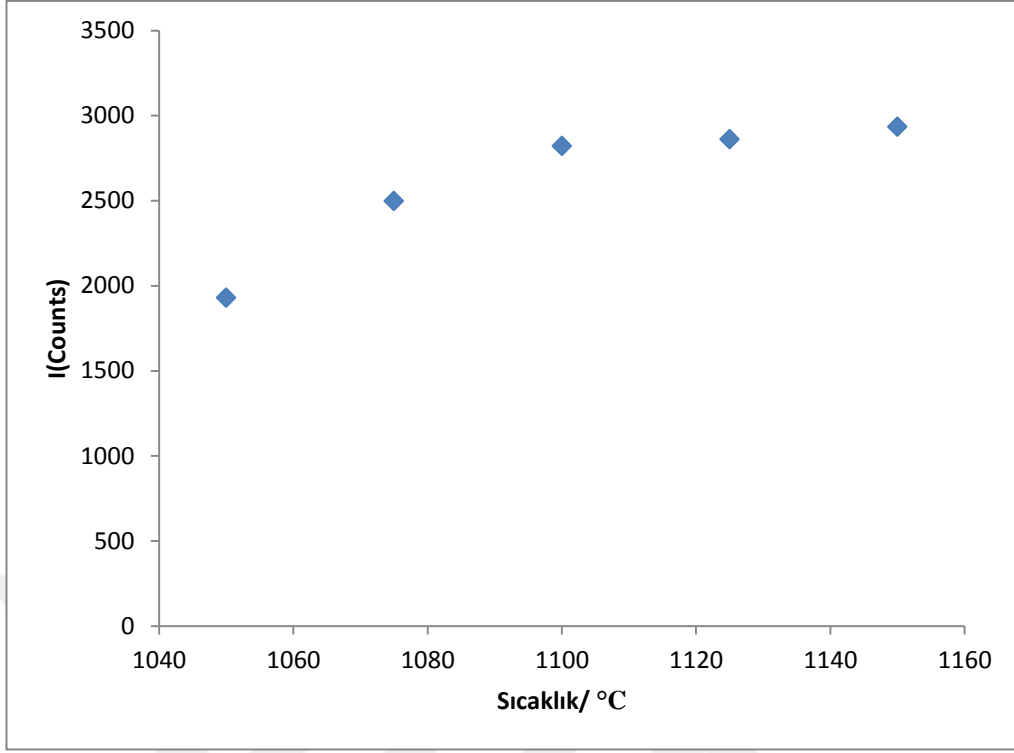
Şekil 4.46 Sıcaklık 1200°C’de sabit tutularak ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik yüksekliğinin(20~22) ısıtma süresi ile değişimi

4.4 Yarı Kristalliğin Farklı Sürelerde Sıcaklıkla Değişimi

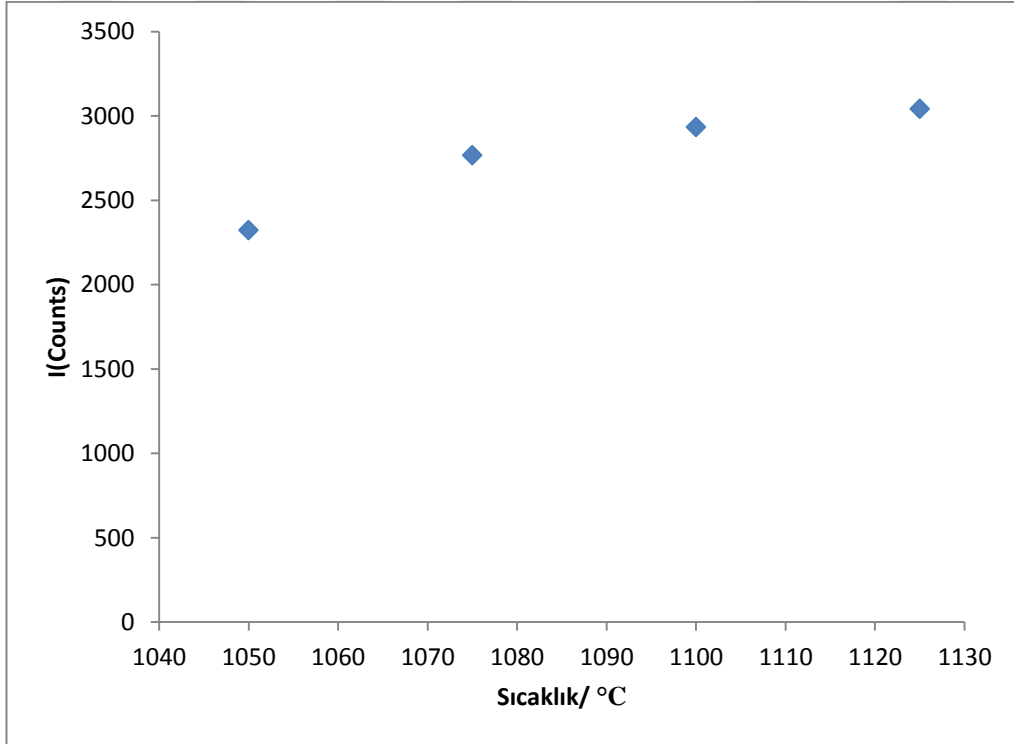
Farklı sürelerde ısıtılmış numunenin 120, 240 ve 360. dakikalardaki I-T(Sıcaklık) grafiklerinde de yarı kristalliğin sıcaklıkla eğrisel olarak yükseldiği gözlenmiştir. (Şekil 4.47- 4.49)



Şekil 4.47 Farklı sıcaklıklarda 120 dakika süreyle ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik şiddetinin(20~22) sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.48 Farklı sıcaklıklarda 240 dakika süreyle ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik şiddetinin(20~22) sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.49 Farklı sıcaklıklarda 360 dakika süreyle ısıtılan örneklere ilişkin karakteristik pik şiddetinin(20~22) sıcaklıkla değişimi

5. SONUÇLAR

- Erzurum yöresinden alınan doğal çökeleğin kimyasal ve minerolojik analizleri yapılarak organik kökenli bir amorf silika polimorfu (opal-A) olduğu belirlenmiştir.
- Amorf olan silikanın yumuşakça türü farklı hayvanların iskeletlerinin fosilleşmesiyle oluştuğu sonucuna varılmıştır.
- Kimyasal ve termal analiz sonucu büyük ölçüde opal-A içeren amorf silikanın dehidratasyon ve dehidroksilasyon sırasında % 6 civarında kütle azalması olmuştur.
- Bu amorf silikanın ısı işlemi ile yarı kristal silikalara dönüşümü incelenmiştir.
- Isıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak seçilen karakteristik XRD pikine ilişkin şiddetin gitgide yükselmesi amorf silikadan yarı kristalliği oldukça yüksek olan opal-CT polimorfunun oluştuğu belirlenmiştir.
- Isıtma sırasında silisyum ve oksijen atomları aralarındaki bağların uzunluk ve enerjileri gitgide birbirine yaklaştığından daha düzgün bir istiflenme olmaktadır ve bu yarı kristal polimorflar oluşmaktadır. Aynı karakteristik XRD pikine sahip α -kristobalitin amorf silikanın ısıtılması sırasında değil de sıvı kristalin ürkütme ile yani ani soğutulmasıyla oluştuğu bilinmektedir.
- Isıl olarak işlenmiş örneklerin FTIR spektrumları incelendiğinde yükselen sıcaklıkla az da olsa sola kayan Si-O bağlarına ilişkin titreşim piki bağ enerjisinin arttığını, bu pikin şiddetinin yükselmesi ise uzunlukları birbirine yakın Si-O bağlarının çoğaldığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Abalı, S. 2002. Sinterleme sıcaklığının kuars-zeolit seramik tozu özelliklerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı. Kütahya
- Ateşer, H.O. 2010 Amorf silika seramiklerin andaluzit katkısıyla sinterleme ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul
- Anonymous. 2016. Web Sitesi: https://www.google.com.tr/search?q=S%C4%B0L%C4%B0KANIN+TETRAHEDRAL+yap%C4%B1s%C4%B1&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjNpdW1567XAhXKJFAKHZ7SCfkQ_AUICigB&biw=1024&bih=494#imgrc=Ss1nfCs2wsTFQM) Erişim Tarihi: 05.03.2017
- Anonymous. 2015. Web Sitesi: https://www.google.com.tr/search?q=S%C4%B0L%C4%B0KANIN+TETRAHEDRAL+yap%C4%B1s%C4%B1&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjNpdW1567XAhXKJFAKHZ7SCfkQ_AUICigB&biw=1024&bih=494#imgrc=Ud180kh5fJMY5M:) Erişim Tarihi: 05.03.2017
- Anonymous. 2015. Web Sitesi: (https://www.google.com.tr/search?q=kuvars+yap%C4%B1s%C4%B1&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjP5suQ6K7XAhVNaFAKHan6DIQQ_AUICigB&biw=1024&bih=494#imgrc=G0lQ0tw_TOnaTM:) Erişim Tarihi: 05.03.2017
- Anonymous. 2015. Web Sitesi: (https://www.google.com.tr/search?biw=1024&bih=494&tbm=isch&sa=1&ei=nuICWu7G4GZgAbTIIqICw&q=kri+stobalit+&oq=kri+stobalit+&gs_l=psy-ab.3...12250.15425.0.21664.2.2.0.0.0.0.567.736.0j1j5-1.2.0....0...1.1.64.psy-ab..0.0.0....0.DP8e9b2GwY#imgrc=W9e8o17y13Vv8M:) Erişim Tarihi: 05.03.2017
- Anonymous. 2015. Web Sitesi: https://www.google.com.tr/search?q=tridimit&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiRyoPz6K7XAhWSLVAKHdyHC14Q_AUICigB&biw=1024&bih=494#imgdii=qqLQL2KLZfgkM:&imgrc=OlaTPOTRIT1thM:) Erişim Tarihi: 05.03.2017
- Anonymous. 2015. Web Sitesi: https://www.google.com.tr/search?q=koesit&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwinuouR6a7XAhWIZVAKHYH7DzQ_Q_AUICygC&biw=1024&bih=494#imgrc=UhcXMWEFzdPo8M:) Erişim Tarihi: 05.03.2017
- Dapiaggi, M., Pagliari, L., Pavese, A., Sciassa, L., Merli, M. and Francescon, F. 2015. The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: Influence of grain size and mineralising agents, Journal of the European Ceramic Society
- Davraz, M. 2004. Isparta Keçiborlu yöresi doğal amorf silika oluşumlarının geleneksel ve hafif beton endüstrilerinde kullanılabilirliğinin araştırılması. Doktora Tezi

Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı.
Isparta

- Demir, E. 2008. Isıl işlemin bir bentonitin kation değiştirme kapasitesi, adsorpsiyon, gözenekliliği, yüzey alanı ve yüzey asitliği gibi bazı fizikokimyasal özelliklerine etkisi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Dubrovinsky, L.S., Dubrovinskaya, N.A. Prakhapenka, V., Seifert, F., Langenhorst, F., Dmitriev, V., Weber, H.P. and Le Bihan, D. 2004. A class of new high-pressure silica polymorphs, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 143-144, 231-240
- Elzea, J.M., Odom, I.E. and Miles, W.J. 1994. Distinguish well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by X-ray diffraction. *Analytica Chimica Acta*, 286(1), 107-116
- Elzea, J.M. and Rice, S.B. 1996. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal. *Clay and Clay Minerals*, 44(4), 492-500
- Ergüler, T. 2008. Yüksek silika içerikli seramik membran üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı. Kütahya
- Ernst, W.G. and Calvert, S.E. 1969. An experimental study of the recrystallization of porcelanite and its bearing on the origin of the same bedded cherts. *Am. J. Sci.*, Schairer, 267, 114-133
- FrondeL, C. 1962. Dana's system of mineralogy. Silica Minerals. John Wiley and Sons, New York
- Hancıoğlu, Ç. 2015. Kaolin ve bentonit türü killerde bulunan silikaların belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Kahraman, S. 2008. Bir simektit mineralinin kristalliği, yüzey alanı ve gözenekliliği üzerine asit aktivasyonunun etkisi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Kahraman, S., Önal, M., Sarıkaya, Y. and Bozdoğan, İ. 2005. Characterization of silica polymorphs in kaolins by X-ray diffraction before and after phosphoric acid digestion and thermal treatment, *Analytica Chimica Acta* 552,201-206
- Koç, M. 2009. Kristobalit membran filtre üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı. Kütahya
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C. Jr. 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed. xviii + 378 pp. Oxford, New York: Oxford University Press. Price £27.95 (spiral-bound paperback). ISBN 0 19 508713 5.

- Noyan, H. 2007. Sütunlanmış killerin hazırlanması ve bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Önal, M., Üstünişik, G., Noyan, H., Kahraman, S., Sarıkaya, Y. ve Bozdoğan, İ. 2005. Killer içinde bulunan kil dışı mineraller, XII. Kil Sempozyumu, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 5-9 Eylül 2005. 45-56
- Önal, M. ve Sarıkaya, Y. 2007. The effect of heat treatment on the paracrystallinity of an opal-CT found in a bentonite, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 4195-4198
- Önal, M., Kahraman S. and Sarıkaya, Y. 2007. Differentiation of α -cristobalite from opals in bentonites from Turkey. *Applied Clay Science*, 25-30
- Sezek, H. 2010. Endüstriyel ortamdan alınan silika örneklerde spektroskoik yöntemle kuars tayini. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli
- Uygun, F. 2011. Seramik çamurunda kullanılan silikat içeriğinin döküm özelliklerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Yılmaz, H. and Kaçmaz, H. 2012. Distinguish opaline silica polymorphs from α -cristobalite in Gedikler bentonite (Uşak, Turkey), *Applied Clay Science* 62-63,80-86
- Wilson, M.J. 2014. The structure of opal-CT revisited, *Journal of Non-Crystalline Solids* 405, 68-75

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selin DAĞLAR

Doğum Yeri : Manisa

Doğum Tarihi : 07.02.1992

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Demirci Anadolu Lisesi (2010)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2014)

Yüksek Lisans :Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(Eylül 2014- Mart 2018)