



DOĞAL FOSFATIN (APATİT) SICAKLIĞA BAĞLI KRİSTALİZASYONU ve CAO
SERBESTLEŞMESİ

Ayşe Selcen ŞAHİN

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz – 2017

DOĞAL FOSFATIN (APATİT) SICAKLIĞA BAĞLI KRİSTALİZASYONU ve CAO
SERBESTLEŞMESİ

Ayşe Selcen ŞAHİN

Dumlupınar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Veli UZ

Temmuz - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ayşe Selcen ŞAHİN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “DOĞAL FOSFATIN (APATİT) SICAKLIĞA BAĞLI KRİSTALİZASYONU ve CAO SERBESTLEŞMESİ” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

31/07/2017

Üye: Doç. Dr. Veli UZ (Danışman)

Üye: Prof. Dr. Münevver ÇAKI

Üye: Doç. Dr. Ali İSSİ

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

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 5 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Veli UZ

Ayşe Selcen ŞAHİN

DOĞAL FOSFATIN (APATİT) SICAKLIĞA BAĞLI KRİSTALİZASYONU ve CaO SERBESTLEŞMESİ

Ayşe Selcen ŞAHİN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2017

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Veli UZ

ÖZET

Apatit kristallerinin sentezlenmesi son zamanlarda önemli araştırma konusudur. Apatit yapısında birçok anyon ve katyon atom yer alabilmektedir. Bu özelliğiyle birçok alanda kullanım potansiyeli bulunmaktadır. Bu çalışmada Mazıdağı (Mardin) bölgesinde doğal oluşmuş apatitin termal analizlerle belirlenen kritik sıcaklıklarda tek kademe ve iki kademeli sinterlenmesiyle gelişen fazlar incelenmiştir. Gelişen fazların dönüşümü incelenerek serbest CaO (kireç) ile apatitin serbestleşme sıcaklığının belirlenmesi, apatitle bulunan safsızlıkların yıkamayla uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Apatitin mineralojik, termal, optik, mikroyapısal, moleküler özellikleri belirlenmiştir. Belirlenen sıcaklıklarda sinterlenerek kristalleşme derecesi, kristal boyutu, kafes parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, doğal apatit plaka şekilli, aglomera olmuş yuvarlak tanecikler halindedir. Apatit seramik malzemelerde %28 P₂O₅ içeriğiyle iyi bir fosfat kaynağıdır. Apatit A-tip ve B-tip karbonatlı yapıyla beraber klor, flor ve hidroksil apatit yapıları da içermektedir. Apatitin yanında kalsit, kuvars gang mineral olarak bulunmaktadır. Doğal apatitin kristalleşme derecesi 0,78 ve a-ekseni 9,363Å, c-ekseni 6,878Å belirlenmiştir. Apatitin ayırt edici (211) ve (112) düzlemlerinin pikleri doğal apatitte üstüste iken 850°C sonrasında (112) düzleminin piki belirgin hale gelmektedir. Apatitin 1085°C üzerinde genleştiği, bu sıcaklık üzerinde apatitin sinterlenmesinde katı hal sinterlemesi yerine basınç altında sinterlemeyle yüksek relatif yoğunluğun sağlanabileceği belirlenmiştir. Apatit 1085°C’de 0,92 oranıyla en yüksek kristalleşme derecesinde gelişmiştir. Apatitin 1150°C’de sinterlenmesiyle çubuksu 20µm kristaller gelişmiştir. Kristallerin en/boy oranı 7-10:1 ölçülmüştür. Sinterlenen apatitin latis parametreleri azalmış, kristalleşme derecesi %10 artmıştır. Serbest kirecin 1150°C’de en fazla oranda serbestleşebildiği tespit edilmiştir. Yıkamada batan kısımdaki apatitin c-ekseni 6,85-6,91Å ve a-ekseni 9,31-9,39Å belirlenmiştir. Yüzen kısımdaki kalsitin a-ekseni 5Å, c-ekseni 17Å tespit edilmiştir. Apatitle beraber bulunan kalsitin sinterlenerek CaO (kireç) yapısında yıkanması ile apatitten ayrılabilirdiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Apatit, ayırma, kalsiyum fosfat, kristalleşme derecesi, sinterleme

THE CRYSTALLIZATION OF NATURAL PHOSPHATE (APATITE) DEPEND ON THE TEMPERATURE AND THE LIBERATION OF CaO

Ayşe Selcen ŞAHİN

Material Science and Engineering M.S. Thesis, 2017

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Veli UZ

SUMMARY

Synthesizing apatite crystals has become an important research subject in recent years. There is a vast potential for applications in various fields due to multiple ions substitution in apatite structure. In this study, the phases developed in apatite, which exists in naturally formed apatite in Mazıdağı (Mardin) region of Turkey, were examined via single and double-step sintering at critical temperatures determined by thermal analyses. Determination of liberation temperature between apatite and CaO, and removal of impurities through washing was aimed via examining the changes in the structure of the phases. Thermal, mineralogical, optical, microstructural and molecular properties of apatite were determined. The crystallinity, crystallite size and lattice parameters were calculated via sintering at temperatures specified by thermal analyses. According to the results, natural apatite has plate-shape with agglomerated spherical grains. Apatite consisting 28% P_2O_5 is a valuable raw material for ceramic materials. Apatite contains A and B-type carbonated structure associated with apatite bearing chlorine, fluorine and hydroxyl. Calcite and quartz exist as gang minerals with apatite. The crystallinity of apatite is 0,78 with a-axis 9,363Å and c-axis 6,878Å. The peaks of distinctive (211) and (112) planes of apatite emerge after sintering above 850°C. Apatite exhibits expansion at temperatures above 1085°C. As a result, higher relative density can be achieved by sintering under pressure instead of solid state sintering. Apatite has the highest crystallinity with 0,92 at 1085°C. 20µm rod-shaped crystals were determined in sintered apatite at 1150°C. Aspect ratio of the crystals was measured as 7-10:1. Lattice parameters decrease while the crystallinity increases 10% after sintering. Apatite washed has a-axis 9,31-9,39Å and c-axis 6,85-6,91Å. The calcite separated by floating has a-axis 5Å and c-axis 17Å. It is determined that, calcite bound with apatite can be separated after sintering followed by washing in CaO structure.

Keywords: Apatite, calcium phosphate, crystallinity, separation, sintering

TEŞEKKÜR

Bana yüksek lisans çalışmalarım boyunca yol gösteren, öncülük eden, maddi manevi desteğiyle her zaman yanımda olan, bilgi birikimini sakınmadan paylaşan tez danışmanlığının yanında dostluğunu esirgemeyen, bütün öğrencileri tarafından sevilen ve ‘baba’, ‘ayaklı google’ olarak öğrencileri arasında anılan, ‘Selcen aklıma şöyle bir fikir geldi sabah hemen çalışmaya başlayalım’ diyen danışman hocam Doç. Dr. Veli UZ’ a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yanımda olan, fikir alış-verişi yapıp, laboratuvar çalışmalarımda yol gösteren, ablalık ve dostluk yapan Dr. Nihal DERİN COŞKUN’ a teşekkür ederim.

10 yıllık üniversite hayatım da bana maddi manevi destek olan ‘okuya bildiğin kadar oku arkandayız’ deyip beni bu yaşa kadar bilgi birikimleriyle büyüttüp destekte bulunan, her şekilde arkamda duran babam Muhitin ŞAHİN, annem Havva ŞAHİN, ağabeyim Ahmet ŞAHİN’ e ayrıca ‘hala sen ne olacaksın hep okuyorsun ya da halacım hadi çamurla oynayalım’ diyen yeğenim Mehmet Güneş ŞAHİN’ e teşekkür ederim.

Lisans eğitimimizden yüksek lisans eğitimimize kadar ‘hadi yaparız, gerekirse sabahlarız, hafta sonu geliyormuyuz’ diyerek 7 yıldır birlikte ağlayıp güldüğüm çok güzel bir dostluk ve kardeşlik yaşadığım canım arkadaşlarım, dostlarım Çiğdem BÖREKÇİOĞLU ve Ceyhun ÜŞÜMEZEL’e teşekkür ederim.

Tez çalışmam da alt yapısını sonuna kadar kullandığım Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve laboratuvarlarına emek gösteren herkese teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Fosfat Tanımı	1
1.2. Dünya’da Rezerv ve Üretim.....	7
1.3. Türkiye’de Rezerv ve Üretim.....	9
1.4. Fosfat Zenginleştirme Yöntemleri	13
1.5. Kullanım Alanları.....	16
1.6. Apatit Tanımı	17
2. MATERYAL VE METOT.....	22
2.1. X-Işınları Floresans Spektrofotometresi (XRF).....	23
2.2. X-Işını Kırınımı Faz Analizi (XRD)	24
2.3. Tane Boyutu Analizi	26
2.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termogravimetrik Analiz (TG)	27
2.5. Optik Dilatometre.....	27
2.6. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR)	28
2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	29
2.8. Spektrofotometre ile L*, a*, b* Testi	29
2.9. Şekillendirme	30
2.10. Sinterleme İşlemleri	32
3. SONUÇLAR	34
3.1. Apatit Yapısında Kalsiyum Fosfatın Karakterizasyonu.....	34

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2. Farklı Sıcaklıklarda Apatitin Sinterlenmesi.....	51
3.3. İki Kademeli Sinterleme Sonuçları.....	84
4. BULGULAR.....	90
KAYNAKLAR DİZİNİ	95
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Krumbein ve Garrels Eh-pH diyagramı.....	4
1.2. Farklı apatitlerin (a): flor-klorapatit, (b): hidroksiapatit, (c): karbonatlı apatit, (d): klorapatit kristal yapı görünüşleri.	20
1.3. Apatit kristallerinin oluşum şekilleri.	21
2.1. Yapılan çalışmalar ve uygulanan analiz teknikleri.	23
2.2. Rigaku marka XRD cihazının görünüşü.	26
2.3. Malvern marka tane boyut dağılımı analizi cihazı.....	27
2.4. CIE L*a*b* renk koordinatlarının üç boyutlu gösterimi.	30
2.5. Konika – Minolta marka spektrofotometre cihazı.	30
2.6. Şekillendirmede kullanılan preslemenin görünüşü.	31
2.7. Fırın rejimleri grafiği.....	32
2.8. İki kademeli sinterlemede uygulanan ısı rejimleri.	33
3.1. Ham fosfatın tane boyu grafiği.....	34
3.2. Fosfat cevherinin X-ray kırınım patternleri.	36
3.3. Apatitin (112) düzlemini gösteren piklerin genişletilmiş görünüşü.	37
3.4. Apatitin ısıtma yönünde DTA analizi.....	40
3.5. Apatitin ısıtma-soğutma yönünde TGA analizi.	41
3.6. Apatitin soğutma yönünde DTA ve DDTA eğrileri.....	42
3.7. Kalsiyum fosfatın optik dilatometre analizi.....	44
3.8. Apatitin FTIR analizi.	47
3.9. Doğal kalsiyum fosfatın mikroyapı görüntüleri.....	49
3.10. Doğal kalsiyum fosfat taneleri üzerine yapılan EDX analizi sonucu.	50
3.11. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin X-ray kırınım paternleri.	52
3.12. Genişletilmiş piklerin gösterimi.	57
3.13. Apatit ve diğer yan minerallerin sıcaklığa bağlı a-ekseni boyutsal değişimi.	58
3.14. Apatitin sıcaklığa bağlı a-ekseni ve c-ekseni latis parametrelerinin değişimi.....	59
3.15. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen apatit örneklerinin FTIR pikleri.	61
3.16. 1150°C de pişmiş apatit mikroyapısı.	64
3.17 Şekil 3.16.'daki mikroyapılar üzerine yapılan elementel analiz sonuçları.	66
3.18. Örneklerden kireç ayrımının gösterimi.	70
3.19. Farklı sıcaklıklarda pişen örneklerin çözünen CaO miktarı ve pH değerleri.	72

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.20. Serbest CaO içeriği temizlenen apatitli örneklerin XRD paternleri.	73
3.21. Yıkanan apatitle beraber bulunan kalsitin kafes parametreleri.	74
3.22. Sıcaklığın kafes parametrelerinin fonksiyonu olarak hesaplanan değerleri.	75
3.23. Yıkanan apatitin sıcaklığa göre kafes parametreleri.	76
3.24. Apatit kafes parametrelerinin fonksiyonu olarak sıcaklığa göre değerleri.	76
3.25. Yıkama sonrası hesaplanan apatit ve kalsit oranları.	77
3.26. Apatitten ayrılan yüzen kısmın X-Ray kırınım paternleri.	79
3.27. Yıkama sonrası yüzen kalsitin sıcaklığa göre hesaplanan kafes parametreleri.	80
3.28. Yüzen örnekteki kalsitin kafes parametrelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değerleri.	81
3.29. Yüzen kısımda bulunan apatitin kafes parametreleri.	82
3.30. Yüzen kısımdaki apatitin kafes parametrelerinin sıcaklığın fonksiyonuna göre değerleri.	83
3.31. Yüzen kısımda bulunan fazların sıcaklığın fonksiyonu olarak değerleri.	84
3.32. Farklı altsoğutma sıcaklıklarında sinterlenen örneklerin X-Ray kırınım paternleri.	86
3.33. İki kademeli sinterlemede apatitin kafes parametreleri.	87
3.34. İki kademeli sinterlemede CaO ve apatitin a-ekseni değerleri.	88
3.35. İki kademeli sinterlemede oluşan faz oranları.	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Doğada bulunan önemli fosfat mineralleri	5
1.2. BPL ve P_2O_5 karşılıkları	7
1.3. Dünya fosfat rezervleri (milyon ton)	8
1.4. Ülkelere göre fosfat üretim miktarları, yıllık maden üretimi	9
1.5. Türkiye fosfat yatakları rezervleri $\times 1000$ ton	11
1.6. Mardin – Mazıdağı fosfat yatakları	13
1.7. Dünyada üretilen fosfat cevherlerinin kimyasal içerikleri	15
1.8. Apatitin genel özellikleri	17
2.1. Ticari fosfat ve Mazıdağı konsantre ürünün kimyasal analizleri.	24
3.1. Kalsiyum fosfat (apatit) kimyasal analizi.	35
3.2. Apatitin hesaplanan kristalleşme değerleri.	37
3.3. Doğal apatitin renk değerleri.	51
3.4. Sıcaklığa bağlı kristalleşme derecesi ve kristal boyutları.	56
3.5. Elementel analizlerden belirlenen oksit oranları	67
3.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen apatitin renk değerleri.	68
3.7. Farklı sıcaklıklarda sinterlenerek yıkanan örneklerin ölçüm değerleri.	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat Derece
Å	Angstrom
nm	Nano Metre
µm	Mikro metre

Kısaltmalar

Açıklama

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BDT	Orta Doğu ve Bağımsız Devlet Topluluğu
BPL	Kirecin Kemik Fosfatı
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FAP	Floraapatit
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi
HAP	Hidroksiapatit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetrik Analiz
TPL	Kirecin Trifosfatı
USD	Amerikan Doları
XRD	X-Işını Kırınımı Faz Analizi
XRF	X-Işınları Floresans Spektrofotometresi

1. GİRİŞ

Doğada oluşan ve sentetik üretilen fosfat yapılarının içerdiği oksitlere göre farklılık göstermesi nedeniyle her fosfat yapısının kendine has özelliklerinin değişmesi kullanımına yönelik hangi amaçla kullanılacak ise detaylı fosfat yapısının incelenerek karar verilmesi gerekmektedir. Tez çalışmasında Mazıdağı (Mardin) bölgesinde doğal oluşmuş apatit yapısında kalsiyum fosfatın karakterizasyonu yapılarak, sıcaklığa bağlı apatit yapısındaki değişimlerin belirlenerek, sinterleme şartlarının ortaya koyulması amaçlanmıştır. Apatitin değişen yapısal farklılıklara göre doğada oluşan ve sentetik olarak üretilen fosfat minerallerinin ve kristallerinin tanımlaması aşağıda yapılmıştır.

1.1. Fosfat Tanımı

Fosfat kayası veya fosfat cevheri içerisinde yeterli miktar ve saflıkta fosfat içeren kayalar için kullanılan genel bir terimdir. Değişik fosfat ve beraber bulunan gang minerallerinin karışımından oluşmaktadır. Doğada beraber bulunduğu gang mineraline görede zenginleştirme işlemleri farklılık göstermektedir. Yer kabuğunda fosfat ortalama %0.23 P_2O_5 tenörde bulunmaktadır. Doğada oluşan %1 'in üzerinde P_2O_5 tenörüne sahip mineral sayısı yaklaşık 200 civarında olmaktadır (Keleş, 2008; Şengül, 2006).

Fosforun atom numarası 15, atom ağırlığı 30,97 olup periyodik tablonun 5. Grubunda bulunmaktadır. Oksijene olan afinitesinin çok yüksek olması nedeniyle litofil bir elementtir. C, H, N, O gibi elementlerin canlıların yapı taşı oluşturur temel elementler olması nedeniyle biyolojik önemleri büyüktür. Bu nedenle doğada serbest halde bulunmazlar. Genelde fosforik asidin tuzu ve esterleri halinde bulunurlar. P^{5+} iyonu S^{6-} iyonundan daha büyüktür, oksijenle tetrahedral anyonik grup meydana getirir. (PO_4) iyonik grubu tetraederinde birbirleriyle oksijenleri paylaşmayan polarize olmayan bağımsız köklerdir. Bu iyon grubu fosfatların temel yapı birimini oluşturur. Fosfatlar tam anlamıyla; bir, iki veya üç oksijenin paylaşıldığı birkaç (PO_4) fosfat grubunun yoğunlaşmasının sonucu veya bir tetrahedral PO_4 biriminde anyonik yapı tuzlarıdır (Demiral, 2003; Keleş, 2008) .

Fosforik terimi fosfat kelimesi ile eş anlamlıdır ve denizel kökenli fosfat kayaları için kullanılan bir terimdir. Fosfat kayacı bir veya birkaç fosfat mineralini içeren kayalar için kullanılan bir deyimdir. Doğada bulunan fosfat mineralleri 3 ana grupta toplanmaktadır. Bunlar;

- a) Apatit,
- b) Fosforit,
- c) Vivianit

olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca fosfat kayacı kireç taşı ve dolomite alternatif bazik maddedir. Fosfat bileşikleri genel olarak dört grup altında incelenir.

1. Monofosfatlar;

Merkezde bir fosfor (PO_4^{3-}) iyonunun 4 tane oksijen atomuna düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturduğu tetrahedral yapıda ki bileşiklere verilen isimdir.

2. Kondenze (Yoğun Fosfat İçerikli) Fosfatlar;

Yapısında bir veya birden çok P-O-P bağı içeren ve PO_4^{3-} gruplarının çeşitli şekillerde bir araya gelmesiyle oluşmuş fosfat bileşikleridir. Bu bileşikler kendi aralarında üçe ayrılırlar.

- Polifosfatlar; $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{-(n+2)}$ formülüne sahip fosfat anyonlarının oluşturduğu bileşiklerdir.
- Siklofosfatlar; PO_4^{3-} anyonunda ki oksijenlerden birinin ortak kullanılması ile meydana gelen halkalı yapıda ki $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{-n}$ gruplarından oluşan bileşiklerdir.
- Ultrafosfatlar; $[\text{P}_{(2m+n)}\text{O}_{(5m-3n)}]^{-n}$ anyonlarından oluşan fosfat bileşikleridir.

3. İlave Anyon Grubu İçeren Fosfatlar;

Fosforik anyonlardan başka diğer anyonlarında (O^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- gibi) atomik düzenlemelerinin oluşturduğu bir bileşiktir.

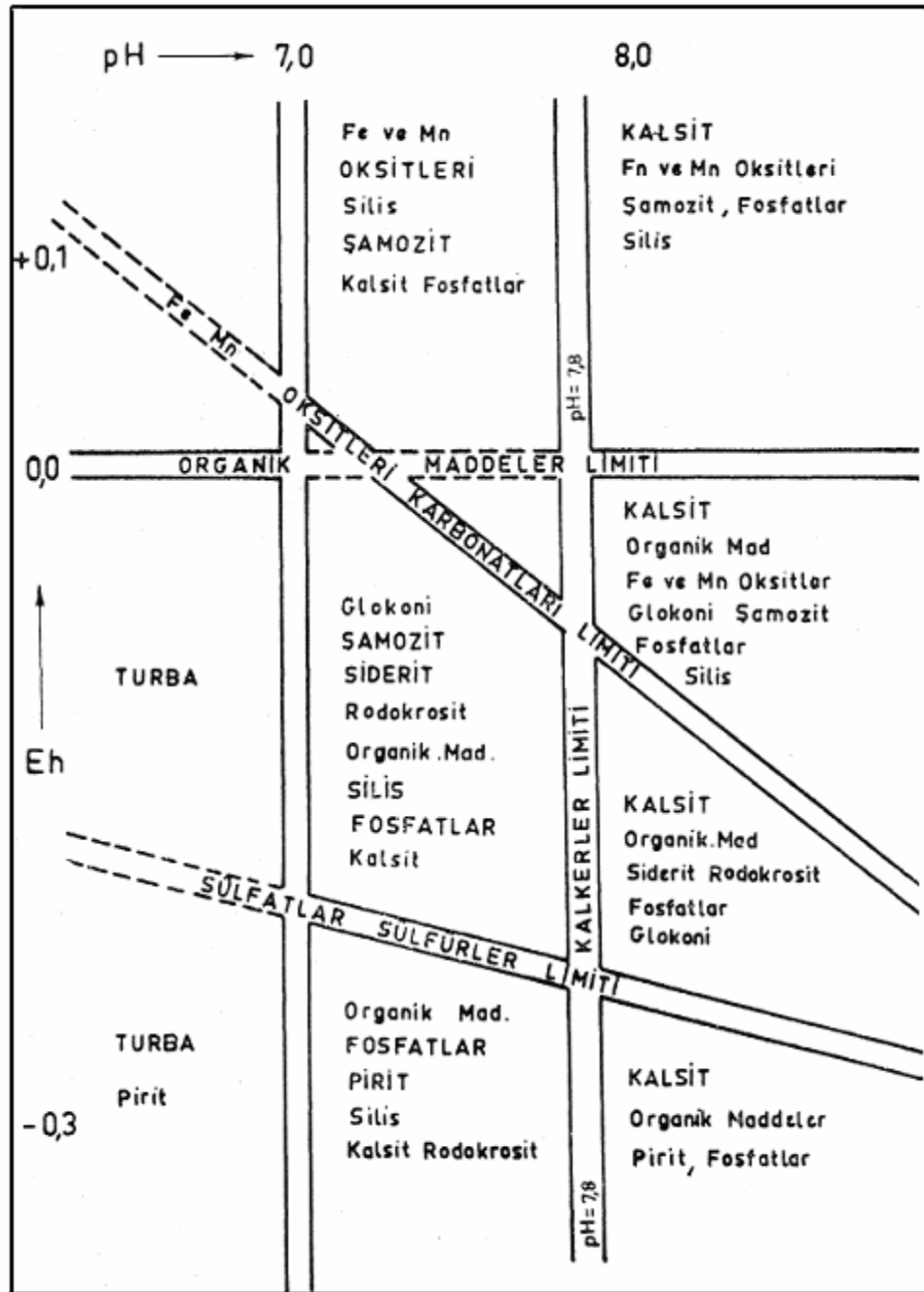
4. Heteropolifosfatlar;

Bu fosfat grubunda kendi içerisinde iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

- Sonlu heteropolifosfat anyonlar
- Sonsuz lineer heteropolifosfatlardır (Demiral, 2003; Naktiyok, 2008) .

Fosfatların doğada oluşumları farklılık gösterirken oluşumları ile ilgili birçok teoriler geliştirilmiştir. Bunlardan fosfatın doğada oluşumları üzerine olan açıklamaların bazıları aşağıda açıklanmıştır.

Birçok teoriye göre fosforun ölmüş deniz bitkileri tarafından absorplandığı yönündedir. Bu ölmüş deniz bitkileri bozunurken fosfor çoğalarak birikmektedir. Fosfat oluşumu hakkında yapılan diğer teorilerde ise fosfat kayacının okyanuslarda binlerce metre karelik alanda uzanan tabakalar halinde olduğu üzerine ve diğer teoriye göre ise fosfor elementinin kayalardan çözünerek belirli bir miktarının bitkiler tarafından absorplanarak toprağa verildiği ve belirli bir miktarının ise rüzgarlarla okyanuslara taşınarak organizmalarla oluşturdukları kimyasal reaksiyonlarla çökerek fosfat yataklanmalarının ortaya çıktığıdır. Sedimenter oluşan yataklarda fosfat yönüyle zenginleşmiş yataklanmalardır. Ancak volkanik kayalarda da önemli miktarda fosfat bulunmaktadır. Magmatik (volkanik) fosfat yatakları az rastlanan tiptedir ve fosfat minerali apatittir. Sedimenter yataklar da kollofanit, dahlit, franklinite vb. mineraller oluşmaktadır. Fosfat kayasının oluşumu ile ilgili Krumbein ve Garrels'in yaptıkları oluşum diyagramı Şekil 1.1.'de verilmiştir (Naktiyok, 2008; Sönmez, 1985). Diyagramda pH ve Eh değerlerine göre fosfatların hangi minerallerle hangi şartlarda oluşum gösterdiği, bu oluşumların limit değerlerine göre mineral bozuşmasının aralık değerlerini göstermektedir.



Şekil 1.1. Krumbein ve Garrels Eh-pH diyagramı.

Fosfat cevherlerinin işletilebilme ve ticari değerlendirmelerinde genellikle P_2O_5 (fosfor pentoksit) içeriğine göre tenör değeri alınmakta ve içerdiği fosfat oranına göre üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

- Düşük tenörlü fosfat cevherleri: P_2O_5 miktarı %12-16
- Orta tenörlü fosfat cevherleri: P_2O_5 miktarı %17-25
- Yüksek tenörlü fosfat cevherleri: P_2O_5 miktarı %26-34

oranlarıyla tanımlanmaktadır (Naktiyok, 2008; Keleş, 2008). Ticari olarak fosfat tenörü baz alınmakta ancak fosfat cevherinde tenör oranı haricinde fosfatın değerini belirleyen diğer içerdiği oksitlere görede kalite tanımlanmaktadır. Bunlar;

1. Cevher içeriğinde bulunan klor oranı % 4,5'tan flor oranı da % 0,06'dan fazla miktarda bulunmamalıdır.
2. CO_2 miktarı % 12-15 oranını FeO ve Al_2O_3 'lerin toplam oranı % 1,5 miktarını aşmamalıdır.
3. Nem miktarı ise % 4'ü geçmemelidir.

Fosfat cevherleri mineralojik bileşimlerine göre ise kalkerli, silisli, killi, glokonili ve demirli fosfat cevherleri olarak tanımlanabilmektedir (Şengül, 2006; Demiral, 2003) .

Yer kabuğunda başlıca bulunan fosfat minerali magmatik kayalar da mevcut olan 'apatit' tir. Apatit ise bileşiminde bulunan flor, klor, hidroksil veya karbonat içeriğine göre adlandırılmaktadır. Doğada bulunan önemli fosfat mineralleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Doğada bulunan önemli fosfat mineralleri (Şengül, 2006).

Mineral	Bileşimi
Hidroksilapatit	$Ca_2(OH)_5(PO_4)_3$
Flourapatit	$Ca_2F_5(PO_4)_3$
Klorapatit	$Ca_2Cl_5(PO_4)_3$
Karbonatflorapatit	$Ca_2(PO_4.CO_3)_3(OH.F)$
Turkuaz	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8.2H_2O$
Vanadinit	$Pb_5(VO_4.PO_4)_3Cl$
Trifillit	$Li(Fe.Mn)PO_4$
Promorfit	$Pb_5(PO_4)_3Cl$

- Silisli cevherler;

Silisli fosfat cevherlerinde gang mineralleri olarak kuvars ve silikanın farklı formları oluşmaktadır ve irlir. Flotasyon, yoğunluk farkı gibi basit yöntemlerle cevherden uzaklaştırılabilirler.

- Killi cevherler;

Bu tip fosfat kayasında gang materyalleri olarak killer, sulu demir, alüminyum oksit ve silikatlar bulunur. En basit olarak yıkama ve eleme tekniğiyle bu safsızlıklar cevherden ayrılırlar.

- Kalkerli cevherler;

Bunlar az miktarda silikayla çoğunlukla CaCO_3 (kalsit) ve $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ (dolomit) gibi safsızlıklardan oluşur. Karbonatla fosfatın yüzey özellikleri birbirine yakındır bu yüzden flotasyon, gravimetrik ayırma gibi zenginleştirme işlemleriyle gang mineralini cevherden ayırmak zordur.

Fosfat tane türlerine de göre de ayrılmaktadırlar. Bunlar şu şekilde tarif edilmektedir; en bilinen fosfat tipleri oolitik, pelletal ve nodülerdir. 2 mm'den küçük çaplı, kolofan (izotropik apatit) ve fronkolitin (anizotropik apatit) hâkim olduğu fosfatlara pelletal tip fosfat denir. 2 mm'den büyük çaplı olanlara ise pizolitik tip fosfat denir. Karbonat apatitler de izotropik-anizotropik bulunuşlarına göre kolofan, frankolit olmak üzere ikiye ayrılırlar. Ayrıca kristal öz şekilsiz olan apatit çeşidi de mevcuttur ve dahlit adı verilmektedir (Naktiyok, 2008; Keleş, 2008; Şengül, 2006).

Fosfatın kalsiyum fosfat kalitesinin belirlenmesi için dünyada değişik terimlerin kullanıldığı görülmektedir. Bunlar şu şekilde verilmektedir;

- Bone Phosphate of Lime (BPL) : Kirecin Kemik Fosfatı
- Triphosphate of Lime (TPL) : Kirecin Trifosfatı
- Phosphorus Pentaoxide (P_2O_5) : Fosfat Pentaoksit
- Phosphorus (P) : Fosfor

Bu terimlerin kendi aralarında oranları vardır ve şu şekilde ifade edilir;

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{BPL} = 2.18 \text{ ve } \text{BPL}/\text{P} = 5$$

Türkiye’de fosfat kalitesinin belirlenmesi için P_2O_5 kullanılır ve ticari olarak P_2O_5 yüzde değerleri kabul edilir. BPL ve P_2O_5 karşılıkları Çizelge ’de verilmiştir (www3.kalkinma.gov.tr):

Çizelge 1.2. BPL ve P_2O_5 karşılıkları (www3.kalkinma.gov.tr).

% P_2O_5	% BPL
33.4- 34.3	73- 75
32- 33	70- 72
31.1- 32	68- 70
30.2- 31.1	66- 68
29.3- 30.2	64- 66
29.3	64
P: 0.4366 P_2O_5	
BPL: 0.4577 P_2O_5	
P_2O_5 : 2.1850 P_2O_5	

1.2. Dünya’da Rezerv ve Üretim

Dünya fosfat yataklarının en büyükleri ABD, Rusya, Fas, Tunus, Cezayir, Ürdün, İsrail, Senegal, Togo, Goban, Güney Afrika, Hint Adaları ve Pasifik Adalar’ın da bulunmaktadır. Dünya fosfat kayası üretimi ABD, Rusya, Fas, BDT (Orta Doğu ve Bağımsız Devlet Topluluğu), Okyanus Adaları tarafından yapılmakta ve %77 oranında bir üretime sahiptirler. Dünya fosfatlarının kalitesini açıklayabilmek ve endüstriyel sahada tercih edebilmek için cevherin kimyasal özellikleri çok önemlidir. Dünyadaki fosfat yataklarına bakıldığında P_2O_5 oranının en yüksek olduğu ülkeler Rusya, Senegal, Sahra, Cezayir, Fas olmaktadır. 1841’de Avrupa’ya Peru ve Şili guano fosfatlarından ihracat yapılmaya başlanmıştır. 1864 ‘de Almanya ‘da apatit üretimi başlarken Fransızlar 1873’te Kuzey Afrika’daki fosfat yataklarını keşfetmişlerdir. Fosfata karşı ilgi arttığından 20. yüzyıl başında ABD Florida fosfat yataklarını üretime açmıştır. Sonrasında ise Fas ve Tunus fosfat yataklarında yoğun üretim yapılmıştır. Fas en büyük fosfat kayası rezervine sahip olmakta ve dünya fosfat ihracatının %35’lik kısmını tek başına elinde tutmaktadır. Fas’tan sonrada dünyanın bilinen en büyük fosfat yataklarına ABD sahiptir. Birçok ülke fosforik asit üretimi sırasında fosfat kayasından florit üretmektedir. Ayrıca son yıllarda uranyum üretimi de yapılmaktadır. Dünya’da fosfat üretiminin %75’i denizel sedimenter yataklarından, % 20’si magmatik kökenli apatit yataklarından ve % 5’i guano yataklarından elde edilmektedir (Keleş, 2008; Şengül, 2006).

2004-2005 yıllarına kadar fosfat kayası 40 USD/ ton fiyatlarındayken 2005 yılında bir artış olmuş ve ithalat fiyatı 59.2 USD/ ton olmuş ve 2008 yılında bir artış daha yaşanmış 450 USD/ ton değerine ulaşmıştır. 2009 yılında ise 100 USD/ ton seviyesine keskin bir iniş yapıp 2010 yılında yükselişe geçerek 150 USD/ ton fiyatını görmüştür. En son 2011 Nisan ayında ise 180 USD/ ton fiyatının üzerine çıkmıştır. Ülkelere göre fosfat dünya rezervleri Çizelge 'de verilmiştir. En fazla rezerv Fas'ta bulunmakta, ekonomik değerlendirilebilir rezervlerde ise yine birinci sırada Fas ve sırasıyla A.B.D., Batı Sahra ve Avustralya ile Rusya ülkelerinde bulunmaktadır (<http://www.dika.org.tr>; Naktiyok, 2008) .

Çizelge 1.3. Dünya fosfat rezervleri (milyon ton):2010 (<http://www.dika.org.tr>).

Ülkeler	Ekonomik Rezervler	Diğer Kaynaklar	Toplam
KUZEY AMERİKA			
A.B.D.	2.270	4.080	6.350
Diğerleri	2	2	4
GÜNEY AMERİKA			
Peru-Brezilya	73	381	454
AVRUPA			
S.S.C.B	726	2.900	3.626
Diğerleri	27	64	91
AFRİKA			
Cezayir	100	36	136
Mısır	180	1	181
Fas	9.070	45.360	54.430
Senegal	118	63	181
Güney Afrika	90	45	135
Batı Sahra	1.540	1.800	3.340
Tunus	450	1.350	1.800
Diğerleri	90	90	180
ASYA			
Çin	54	-	54
İsrail	36	-	36
Ürdün	90	-	90
Kuzey Vietnam	63	-	63
Suriye	50	-	50
Diğerleri	18	-	18
OKYANUSYA			
Avusturalya	900	1.800	2.700
Pasifik Adaları	108	27	135

Ülkelere göre fosfat üretim miktarları Çizelge 1.4.'de verilmiştir. En fazla fosfat üretimi yapan ülkeler sırasıyla Fas ve Batı Sahra'da olmakta diğer en fazla üretim yapan ülkeler ise Çin, Cezayir olmaktadır (Aydın, 2011).

Çizelge 1.4. Ülkelere göre fosfat üretim miktarları, yıllık maden üretimi (Aydın, 2011).

	Yıllara	Göre	Üretim	×1000 Ton	
Ülkeler	2007	2008	2009	2010	REZERV ×1000 Ton
A.B.D.	29.700	30.200	26.400	26.100	1.400.000
Brezilya	6.000	6.200	6.350	5.500	340.000
Çin	45.400	50.700	60.200	65.000	3.700.000
Fas ve Batı Sahra	27.000	25.000	23.000	26.000	50.000.000
Rusya	11.000	10.400	10.000	10.000	1.300.000
Tunus	7.800	8.000	7.400	7.600	100.000
Ürdün	5.540	6.270	5.280	6.000	1.500.000
Suriye	3.700	3.220	2.470	2.800	1.800.000
İsrail	3.100	3.090	2.700	3.000	180.000
Güney Afrika	2.560	2.290	2.240	2.300	1.500.000
Avustralya	2.200	2.800	2.800	2.800	82.000
Mısır	2.200	3.000	5.000	5.000	100.000
Togo	800	800	850	800	60.000
Kanada	700	950	700	700	5.000
Senegal	600	700	650	650	180.000
Cezayir	-	-	1.800	2.000	2.200.000
Diğer Ülkeler	8.110	7.440	8.620	9.500	620.000
Dünya Geneli	156.600	161.000	166.00	176.00	65.000.000

1.3. Türkiye'de Rezerv ve Üretim

Ülkemiz de fosfat kayasına olan ilgi 1960'lı yıllara dayanır ve bilinen önemli cevher yatakları Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yer almaktadır. Türkiye'nin fosfat rezervlerinin yaklaşık % 98'lik kısmı da bu bölgededir. Günümüzde bilinen en önemli cevher yatakları Mardin, Gaziantep, Antakya, Bingöl-Muş, Bitlis sınırları içerisinde yer almaktadır. Ayrıca birçok yerde ekonomik olmayan fosfat kaynakları da mevcuttur. Mardin-Mazıdağı'nda bulunan fosfatlar Dünya'daki fosfat kayası yataklarının içerisinde flor içeriği en düşük olan bölgedir. Bingöl ilindeki Genç-Avnik apatitli manyetit sahalarında 52 milyon ton görünür rezervin olduğu

tespit edilmiştir. Bu sahanın P_2O_5 tenörü % 0.67-12.96 arasında değişmektedir. Ayrıca Fe_2O_3 tenörü %0.2- 52.54 arasındadır. Bu yatakların demir ile işletildiğinde ve zenginleştirme işlemlerine olumlu yanıt vermesi halinde ekonomik değere sahip olabileceği düşünülmektedir.

Bitlis apatit manyetit yatakları 6.3 milyon ton cevhere sahiptir. İçeriğinde % 2.5-4.4 P_2O_5 ve %15-15.6 Fe_2O_3 bulundurmaktadır. Adıyaman İnişdere fosfat yatakları % 7-10 P_2O_5 tenörlü olup potansiyel rezervi yaklaşık 8.5 milyon tondur. Ülkemizin en önemli fosfat rezervi Mardin’de bulunmaktadır.

Ülkemiz Tunus, Fas, Ürdün ve İsrail’den yıllık 600 bin ton fosfat ithal etmektedir. Fosfat ithalat fiyatları 2011 yılına göre 160 USD/ton civarındadır ve yaklaşık 95-100 milyon USD değerinde bir ithalat yapılmaktadır. Ancak dünya piyasasındaki fosfat rezervlerine göre gang mineralleri açısından ülkemizin fosfat yatakları oldukça temizdir. Yapısı ve asitteki çözünürlüğü açısından fosfat yataklarımız daha avantajlıdır. Dünyanın fosfata ilgisi 1800 ‘lü yıllarda başlamışken biz ekonomide tarım payının fazla olmasından dolayı gübre sanayinde fosfat gereksiniminin artmasıyla ancak 1960’lı yıllarda fosfata ilgi gösterilmeye başlamıştır. Azot sanayine göre üretim için fosfat içerisinde P_2O_5 oranının minimum %29.9 maksimum %30.2-31 oranları arasında olması gerekmektedir. Ayrıca fosfat içerisindeki diğer minerallerin maksimum olarak CaO % 49-51, SO_3 %3.2-3.6, Cl %0.05, F %3.5, Fe_2O_3 %1.2-1.5, SiO_2 %4.5, MgO %0.6 Na_2O+K_2O %2, CO_2 %6 değerlerine sahip olması istenmektedir. Kimyasal içeriğe ilave olarak tane boyutunun 3 mm, nem oranının % 3 olması gerekmektedir.

Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye’de, fosfat kayası üretimi gübrenin ana girdisi, bir madencilik faaliyeti ürünüdür. Ancak yerli fosfat üretimi maliyetlerinin, ithal maliyetlerin oldukça üzerinde olması ülke madenciliğinin gübre sanayiine katkısının sınırlı düzeyde kalmasına sebep olmuştur. Yerli üretimin rekabet gücünün artırılması için uygun önlemlerin alınması durumunda, madenciliğin sanayiye önemli düzeyler de katkısının mümkün olduğu görülmektedir. Ayrıca fosfat fiyatlarının artması, ülke ekonomisinin pozitif yönde ilerlemesi, bu alanda yatırımlar yapmaya imkân sağlamaktadır. Çizelge 1.5’de Türkiye Fosfat Yatakları Rezervleri×1000 Ton verilmiştir. En fazla fosfat rezervinin Mardin ili bölgesinde olduğu, diğer rezervlerinde Hatay, Bitlis ve Bingöl il sınırlarında bulunduğu belirlenmiştir (Keleş, 2008;Şengül, 2006; Naktiyok, 2008; <http://www.dika.org.tr>).

Çizelge 1.5. Türkiye fosfat yatakları rezervleri ×1000 ton (<http://www.mta.gov.tr>).

Yatağın Adı	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	Mümkün Rezerv	Tenor %P₂O₅	Toplam Rezerv
Mardin Mazıdağı	10.437	10.438	2.379	21.57	56.754
Kasrık Yatağı	11.059	12.616	9.915	18.00	
Mardin Mazıdağı	33.936	21.313	4.792	21.57	79.277
Şemikan Yatağı	9.967	7.163	2.106	18.00	
Mardin Mazıdağı	141.000	50.000	68.000	11.00	259.000
Taşıt Yatağı					
Mardin Mazıdağı	-	2.000	-	11.00	2.000
Akraz Yatağı					
Hatay Yayladağı	10.000	10.000	10.000	12.50	30.000
Yatakları					
Kilis Yatağı	2.000	-	-	12.00	2.000
Adıyaman Pembeği	6.000	-	-	10.00	15.000
Tut Yatağı					
Bitlis-Van	3.000	5.000	2.000	10.00	6.000
Keliktaş Yatağı					
Bitlis – Van	3.000	1.500	4.000	10.00	6.000
Meşelik Yatağı					
Bitlis – Van	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Ünaldı Yatağı					
Bingöl – Muş	6.000	1.500	1.500	10.00	9.000
Mişkel Yatağı					
Bingöl – Muş					
Ganaç Yatağı	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl – Muş					
Haylan Yatağı	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
TOPLAM	242.399	125.940	110.692		479.031

1960'lı yıllarda MTA'nın arama çalışmaları sırasında tespit edilen Mardin Mazıdağı Fosfat Yatağı, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan en önemli fosfat yataklarından birisidir. Mardin–Mazıdağı'da oldukça zengin fosfat yatakları mevcuttur. Bu alandaki fosfat yataklarında 70.500.000 ton işlenebilir fosfat rezervi bulunmaktadır. Bu bölgeden çıkarılan ham halde ki fosfat % 6,06–24,6 P₂O₅ tenör içermekte ve bölgenin fosfat içeriğine göre rezerv dağılımları Çizelge 1.6'de verilmiştir.

Mardin–Mazıdağı fosfat yatakları, Kasrık köyünden başlayarak Kuzey batıya doğru Lüküs köyü yöresine kadar dördütlü serilerle ardalınamalı; Kasrık köyünde ve daha doğuya doğru gidildikçe ise kalker ve kalkerli marnlara dönüşüm göstererek devam etmektedir. Mazıdağı Bölgesi'nde 1961 yılından itibaren yapılan çalışmalar sonucunda yaklaşık 200 km²'lik bir alan tabandan tavana doğru Taşıt, Kasrık, Şemikan ve Akraz fosfat seviyeleri olarak sıralanmaktadır.

Taşıt fosfatları; görünür, muhtemel ve mümkün rezerv toplamı 259.6 milyon tondur. Bu yatak % 8–15 P_2O_5 tenörlüdür. Ayrıca 1–3 m kalınlığında olan bu yatak marn ve kireçtaşları ile aralanmalı oluşmaktadır. Taşıt'ta genel olarak 5 tip cevher yer almaktadır. Bunlar fosilleşmiş balık dışları (Frankolit Strüktürlü), kemik artıkları (Kourskite Strüktürlü), kaprolitler (Fosilleşmiş deniz hayvan dışıkları (Kourskite Strüktürlü), oolit (Kumlu)-(Kourskite Strüktürlü), oolit (Homojen) (Kourskite Strüktürlü)'tir. Taşıt fosfatının kimyasal bileşimi: %19,9 P_2O_5 ; %48.09 CaO; %2,47 F; 21, %66 CO_2 ; %0,39 SO_3 ; %6,30 SiO_2 civarındadır. Mazıdağı Bölgesi'nde tenörü % 8-15 P_2O_5 olan kil- karbonat gangli 260 milyon ton potansiyel rezervli Taşıt fosfat yatakları mevcuttur. Ancak bu yataklar yüksek üretim maliyetlerine sahip olduğundan ekonomik görülmemektedir.

Kasrik ve Şemikan fosfatları; minimum ekonomik cevher kalınlığı 0,70 m ve minimum ekonomik tenör % 15 P_2O_5 alınmıştır. 0,70 m kalınlık ve % 15 P_2O_5 rezerv; 0,70 m ve % 15 P_2O_5 değerlerinin altında fosfat içeren rezervler potansiyel rezerv olarak gruplandırılmıştır. Mazıdağı- Kasrik- Şemikan fosfat yatakları açık ve kapalı işletmeye uygundur. Bu bölgede %15-21 P_2O_5 tenörüne sahip 75.5 milyon ton sedimenter tipi fosfat rezervi bulunur. Burası 1993 yılına kadar işletilmiştir ve yatakta 68.2 milyon ton fosfat rezervi kalmıştır.

Karbonatlı-silisli fosforitik kumtaşı olarak adlandırılan cevherin başlıca minerali kollofandır ve cevher kütlelerinin %50'sini oluşturmaktadır. Çoğunlukla amorf kriptokristalin modüller şeklinde bulunur. Mineralojik bileşimide; Kollofan %45.53-52.00, Frankolit %4.15-5.72, karbonat %23.50-25.71, silis %20.35-23.04 civarındadır.

Akras Fosfatları; bu yatak gloukonili fosfat türündedir ve %5–12 P_2O_5 tenöre sahip olup konglomeratik breşimsi bir yapıda ve kısmen de limonitiktir. Tane büyüklüğü 0,13-0,10 mm civarındadır. Akras Fosfatları demir ve alüminyum oksitleri bakımından oldukça zengindir. Bu yatakların fosfat potansiyeli 2,3–3 milyon ton civarındadır. Gloukonili fosfat yataklarında zenginleştirme çalışmaları uygun olmamıştır. Bu fosfatlar asidik olduğundan öğütülerek doğrudan kullanılabilir. Fakat ekonomik değildir. Çünkü örtü kalınlığı fazladır. Mardin-Mazıdağı'nda bulunan fosfat yatakları dünyada ki diğer fosfatlara göre en düşük seviyede flor içeriğine sahiptir (<http://www.dika.org.tr>; Şengül, 2006).

Çizelge 1.6. Mardin – Mazıdağı fosfat yatakları (<http://www.dika.org.tr>).

Yatağın Yeri ve Adı	Rezerv (Ton)	Tenör (%P ₂ O ₅)
Akras Fosfat Seviyesi	2.500.000-3.000.000	5 – 12 P ₂ O ₅
Mazıdağı –Kasrık+Şemikan	70.500.000	13-25 P ₂ O ₅
Mazıdağı – Taşıt	259.600.000	8 – 15 P ₂ O ₅
Derik – Ballı - Şemikan	31.250	10 – 15 P ₂ O ₅
Derik – Ballı - Şemikan	175.000	10 – 15 P ₂ O ₅
Derik – Ballı - Kasrık	31.250	10 – 15 P ₂ O ₅
Derik – Ballı - Kasrık	175.000	10 – 15 P ₂ O ₅

Dünya Fosfat Kayası ticaretinde satılan ürünler % 34,4 P₂O₅ ile % 29,3 P₂O₅ arasında değişmektedir. Mazıdağı fosfatı ise, % 30,0 P₂O₅ ile % 31,1 P₂O₅ tenörle oldukça değerlidir. Fosfat kayası, kuru baz üzerinden değerlendirilir ve bütün kalitede ki fosfatlar için en fazla % 3,5 nem, düşük kaliteliler için de % 5 nem sınır olarak verilmiştir. Silis oranının ise % 5'e kadar olması kabul edilmiştir. Bu değerler göz önüne alındığında da Mazıdağı fosfatı tercih nedeni olmaktadır (Keleş, 2008; Şengül, 2006).

1.4. Fosfat Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme; üretimi yapılan hammaddenin ekonomik bir değer kazanmasını veya kıymetinin arttırılması için içerdiği minerallerin fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal işlemlerden yararlanılarak yapılan ayırma işlemidir.

Fosfat kayasının zenginleştirilmesi için kullanılacak yöntemler her yatak için farklılık göstermektedir. Uygulanacak zenginleştirme yöntemi gang mineralinin karakterine bağlıdır ve gangtan ayrılacak cevher fosforit olarak adlandırılan fosfatlı tanelerdir. Yapıları yatak farklılıklarına göre değişiklik gösteren fosforitler cevherin zenginleştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Fosfatın zenginleştirilmesinde uygulanacak yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1. Siklonlarla, kuru veya ıslak ayırma ile ince kısmın (şlamin) atılması;

Cevherdeki kil gibi steril veya az fosfatlı kısımların şlam (bir malzemenin yada cevherin su içinde asılı halde bulunan çok ince bölümü) şeklinde atılmasıdır. Yoğun bir karıştırma işleminin ardından hava ya da su akımı yardımı ile ayırma sağlanır.

2. Flotasyon;

Dünya’da üretilen fosfat cevherinin en büyük kısmı flotasyonla zenginleştirilmektedir. Fakat fosfatın kuvarstan ayrılmasını sağlayan bu teknik gangın karbonatlı olması halinde kullanılamamaktadır. Bu yöntemde ham cevher kırılarak öğütme işlemi uygulanır. Daha sonra eleme veya yaş sınıflandırma yapılarak flotasyon uygulanır. Fosfat mineralinin bastırılması ve karbonatlı minerallerin yüzdürülmesiyle uygulanan ters flotasyon daha olumlu sonuçlar vermiştir.

3. Gravimetrik Ayırma;

Kuvarsın özgül ağırlığı 2.65 gr/cm^3 , kalsitin 2.71 gr/cm^3 , dolomitin 2.85 gr/cm^3 olmaktadır. Fosforitin özgül ağırlığı ise 3.2 ile 2.8 gr/cm^3 arasında yapısına göre değişmektedir. Hatta yoğunluğu 2.6 gr/cm^3 ’e kadar düşen kuvarstan daha hafif fosforitler bulunmuştur. Bu yüzden gravimetrik ayırma uygun yapıda ki cevherlere uygulanabilmektedir. Gravimetrik ayırma yönteminde; ağır ortamla ayırma, jig ve sallantılı masa ayırmalarının kullanılması mümkündür.

4. Tane Büyüklüğüne Göre Ayırma;

Cevherin petrografik karakteri uygunsa etkili bir yöntemdir.

5. Manyetik Ayırma;

Demirli gang (maden cevher damarının işletilmeyen değersiz bölümü) mineralinin atılması için uygulanan bir yöntemdir.

6. Elektrostatik Ayırma;

İlk olarak cevherin öğütülmesi ardından da kuru haldeki cevhere elektriksel yükleme yapılması ve sonra elektriksel alanda elektriksel yüke tabi tutma esasına dayanarak çalışılan ayırma metodudur. Bu metodun başarılı olabilmesi için cevherin yıkanması, şlamın atılması ve sonrasında kurutulması bu işleme tabi tutulması gerekir. Bu yöntem fosfat cevherinden silisin ayrılmasında uygundur.

7. Kalsinasyon ve Yıkama;

Eğer cevherin gang kısmında karbonat mineralleri varsa diğer bahsedilen yöntemlerle tam bir ayırma gerçekleştirilemez. Ancak tam bir zenginleştirme tanelerin kalsinasyon sonucu

kimyasal değişmeleri ile elde edilebilir. Kalsinasyon sırasında ilk başta organik materyal yanarak kaybolur sonrasında kalsit bozunarak CO₂ uzaklaştırılır.

8. İlave İşlemler;

Diğer işlemlerden farklı olarak yapılacak ilave işlemler özetlenecek olursa kırma, öğütme, filtre etme, kurutma vs. şeklinde olmaktadır. Dünya’da az karbonat içeren magmatik fosfat cevherinin zenginleştirilmesi daha kolaydır. Fosfat cevheri kırılır, öğütölür ve fosfat flotasyonuna tabi tutularak zenginleştirilir. Mısır ve Suriye’de zenginleştirme işlemi yapılırken yıkama ve kalsinasyonla nihai ürün elde edilir. Fas, Tunus ve Togo fosfatları zenginleştirilirken yıkama, klasifikasyon ve şlam atma işlemlerinin yapılması nihai ürün eldesi için yeterlidir. Senegal, Ürdün ve Brezilya’daki denizel tortul kökenli fosfat yataklarının zenginleştirilmesinde öğütme, şlam atma, yağ asitleri flotasyonu uygulanır. Mısır’da ki Ebu Tartur cevheri ise şlam atma işlemi ardından kalsine yapılarak zenginleştirme yapılır. Magmatik kökenli yüksek karbonat içelikli cevherlerin zenginleştirilmesi flotasyonla gerçekleştirilmektedir (www3.kalkinma.gov.tr). Dünyada üretilen fosfat cevherlerinin kimyasal özellikleri Çizelge 1.7’de verilmiştir. En yüksek fosfat içeriği olan ürün Rusya-Kola bölgesinde ve sonrasında Senegal ile Sahra, Cezayir ve Ürdün, Fas ölkelerinde üretilmektedir (<http://www.dika.org.tr>; Ayışkan, 1972; Atalay vd. 1985).

Çizelge 1.7. Dünyada üretilen fosfat cevherlerinin kimyasal içerikleri (www3.kalkinma.gov.tr).

Ölkeler	Fas	Tunus	Ürdün	Senegal	Cezayir	Mısır	Sahra	Florida (ABD)	Rusya, Kola	Mazıdağı (Türkiye)
P ₂ O ₅	32.8	29.3	32.7	35.3	34.0	28.3	34.2	32.6	39.8	30.33
F	3.78	3.61	3.49	3.74	4.53	2.93	4.24	3.60	3.34	2.05
SiO ₂	2.42	1.10	1.52	1.25	0.30	8.30	0.69	0.55	0.78	2.37
SiO ₃	1.61	3.67	1.41	0.84	2.06	2.05	2.48	0.95	0.08	1.14
CO ₂	4.35	5.64	5.35	2.85	3.25	5.06	0.90	2.38	0.15	7.30
Organik C	1.37	2.27	1.32	1.06	0.64	1.45	0.30	0.84	0.30	0.20
CaO	51.1	48.0	52.6	51.0	56.0	45.7	56.0	48.2	54.3	51.83
MgO	0.32	0.61	0.27	0.17	1.16	0.27	0.36	0.24	0.03	0.30
Na ₂ O	1.38	2.91	1.32	0.75	1.05	1.35	1.19	1.00	0.54	0.62
K ₂ O	0.14	0.13	0.11	0.04	0.07	0.04	0.06	0.12	0.14	0.01
Al ₂ O ₃	0.13	0.42	0.35	0.56	0.32	0.42	0.41	0.81	0.44	0.32
Fe ₂ O ₃	0.15	0.32	0.19	0.45	0.32	1.23	0.20	1.02	0.42	0.32

Mardin–Mazıdağı fosfatı az miktarda silisle yüksek oranda kireçtaşı ve dolomit ihtiva etmektedir. Bu tür cevherlerden fosfatın ve karbonatın fiziksel özelliklerinin çok benzemesinden dolayı fiziksel ayırma metotları kullanılarak karbonat minerallerinin fosfattan ayrıştırılması

çoğunlukla zordur. Ayrıca cevher içerisinde de fosfat taneleri ve karbonat mineralleri çok küçük boyutlarda homojen bir şekilde dağılma göstermektedir. Bundan dolayı da yeterli serbestleştirme için boyut küçülmesinden yararlanmak mümkün değildir. Mazıdağı fosfat konsantre tesisinde % 19 P_2O_5 tenörüne sahip ham cevherin zenginleştirme işlemine tabi tutulması sonucu tenör % 30.5 P_2O_5 seviyesine kadar çıkarılabilmektedir. Özer tarafından yapılmış bir çalışmada da Mazıdağı fosfatı kalsine işlemi yapıldıktan sonra su ile yıkanması sonucunda ham cevherde ki tenör % 22 P_2O_5 oranından % 34 P_2O_5 'e yükseltilebilmiştir.

1.5. Kullanım Alanları

Dünya fosfat üretiminin % 80–85’lik kısmı gübre sanayinde, % 15’lik kısmı ise diğer amaçlar için kullanılmaktadır. Gübre üretimi dışında fosfat kayası ve bundan üretilen kimyasal ürünler; boya sanayinde, fotoğrafçılıkta, tekstil sanayinde, deterjan sanayinde, endüstriyel temizlik malzemeleri sanayinde, sondaj çamurunda, yem, gıda, kâğıt, kibrit, alaşım metalurjisi, su tasfiyesi sanayinde, savunma sanayinde, ilaç ve kimya sanayinde ayrıca fosforik asit karbonatlı içeceklerde kullanılmaktadır. Fosfat kayasının sınırlı bir kısmı da öğütme işlemine tabi tutularak direk bir şekilde toprağa verilmektedir (Keleş, 2008; Çal, 2006). Gelişmiş ülkelerde tüketimin %15’ine yakın kısmı gübre sanayi dışında kullanılmasına karşılık, az gelişmiş ülkelerde bu oran % 0–4 civarındadır. Bizim ülkemizde bu oran tam olarak bilinmemekle beraber çok düşük oranlardadır. Türkiye ‘de üretilen ve ithal edilen fosfatın neredeyse tamamı yurtiçi gübre sanayinde kullanılmaktadır. Ancak yerli fosfat üretim maliyetlerinin ithal maliyetlerden oldukça fazla olmasından yurtiçi madenciliğin gübre sanayisine katkısı sınırlıdır. Fakat fosfatın yerine kullanılabilecek bir madde bulunamadığından özellikle sulanabilir tarım arazimizin artmasıyla fosfat tüketiminin önümüzdeki yıllarda da artacağı düşünülmektedir. Ayrıca deterjan, ilaç ve kimya gibi sanayilerde de çok az miktarda fosfat kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda ortofosfatlar, pirofosfatlar ve trifosfatlar fosfatik metal bileşiklerinin anorganik ve organik işlemlerde iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanılabilmeleri yönünden teknolojik ve endüstriyel önemi artış göstermektedir. Metal pirofosfatlar biyolojik öneme sahiptir. Çünkü polisakkarit ve DNA sentezi içeren işlemlerin son ürünleridir. Canlıların gelişmesinde önemli yeri olan fosfat, gelecekte açlıkla mücadele içinde stratejik bir öneme sahip bir hammadde olarak görülmektedir (Tekin, 2007; <http://www.dika.org.tr>; Naktiyok, 2008). Özel organik cam bileşimleri, cam seramik ve kalsiyum fosfatların biyoaktif ve emilebilir oldukları ve uygun mekanik kemik dokusu

mühendisliği uygulamaları için onları uygun hale getiren özelliklerdir. Bu sayede doku mühendisliğinde kullanılabilirler (Hoppe vd. 2011).

1.6. Apatit Tanımı

Fosfat minerallerinin içerisinde en fazla kullanım alanı bulan mineral apatit yapısında fosfatlardır. Kullanım alanı olarak çok fazla tercih edilmesi kristal yapısı nedeniyle ve bu yapıda bulunan veya sentetik olarak üretiminde farklı elementler katkılanandığında farklı özellikler göstermesi nedeniyle ayrı bir tanımlamada başlık altında incelenmiştir. Apatit terimi ilk kez 1778 yılında, mineralojinin kurucusu olarak bilinen Alman jeolog Abraham Werner tarafından kullanılmıştır (Çal, 2006; Yelten, 2010). Apatit kelimesi Latince’de ‘apate’ den türemiş olup ‘aldanma, yalancı’ manasını taşımaktadır. Bu isim apatitin birçok formda ve renkte bulunabilmesi başka birçok minerale benzemesinden kaynaklanır (Yelten, 2010). Dolayısıyla da beril veya turmalin gibi başka mineraller ile de karşılaştırılabilirler. Ayrıca ‘apatit’ terimi benzer yapıya sahip ama aynı bileşime sahip olmayan bileşik ailesini de tanımlamakta fakat bir bileşim değildir (Çal, 2006). Mohs sertlik derecesi 5’tir. Yapısı birçok iyonla yer değiştirmeye açık ve farklı bileşimlerde ki kalsiyum fosfat esaslı bileşikler oluşturmaktadır. Apatit yapısının genel özellikleri Çizelge 1.8’de verilmiştir.

Çizelge 1.8. Apatitin genel özellikleri (Kibici, 2008).

Kristal Bileşimi	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$
Kristal Sistemi	Hekzagonal
Dilininim	Tek Yönde Dilininim
Yoğunluk (g/cm^3)	3,1-3,2
Sertlik Derecesi	5
Rengi	Çoğunlukla yeşil, bazen kırmızı, sarı, kahve, mavi
Çizgi Rengi	Beyaz
Parlaklık	Cam, Yağsı parlaklık
Tanıtıcı Özellikler	Saydam/yarısaydam, konkoidal kırıklı, taneli kristalli

Apatitin genel kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$ olarak verilmektedir. Flor-klorapatit, hidroksiapatit, karbonatlıapatit ve klorapatit olarak dört farklı apatitin atomik yerleşimleriyle kristal yapı görünimleri Şekil 2’de verilmiştir. PO_4 tetrahedralarının

oluşturduğu üç boyutlu ağ 9 komşu atoma sahip Ca atomlarının oluşturduğu yapı ile birbirine bağlanmıştır. Apatit minerali 3 farklı şekilde bulunur. Bunlar; flor, klor ve hidroksil grupların dominant olarak bulunmasına bağlı şekillenen diğer formlardır. Apatitin latis yapısı kolaylıkla genişleyip büzülebilir. İyonlarda kristal yapıda serbestçe yer edinebilir ya da bu iyonlar hep beraber bütün bir halde bulunabilir. Apatit minerallerinin içeriğine göre isimleri ve kimyasal formülleri aşağıda verilmiştir.

Florapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$

Klorapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$

Hidroksiapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$

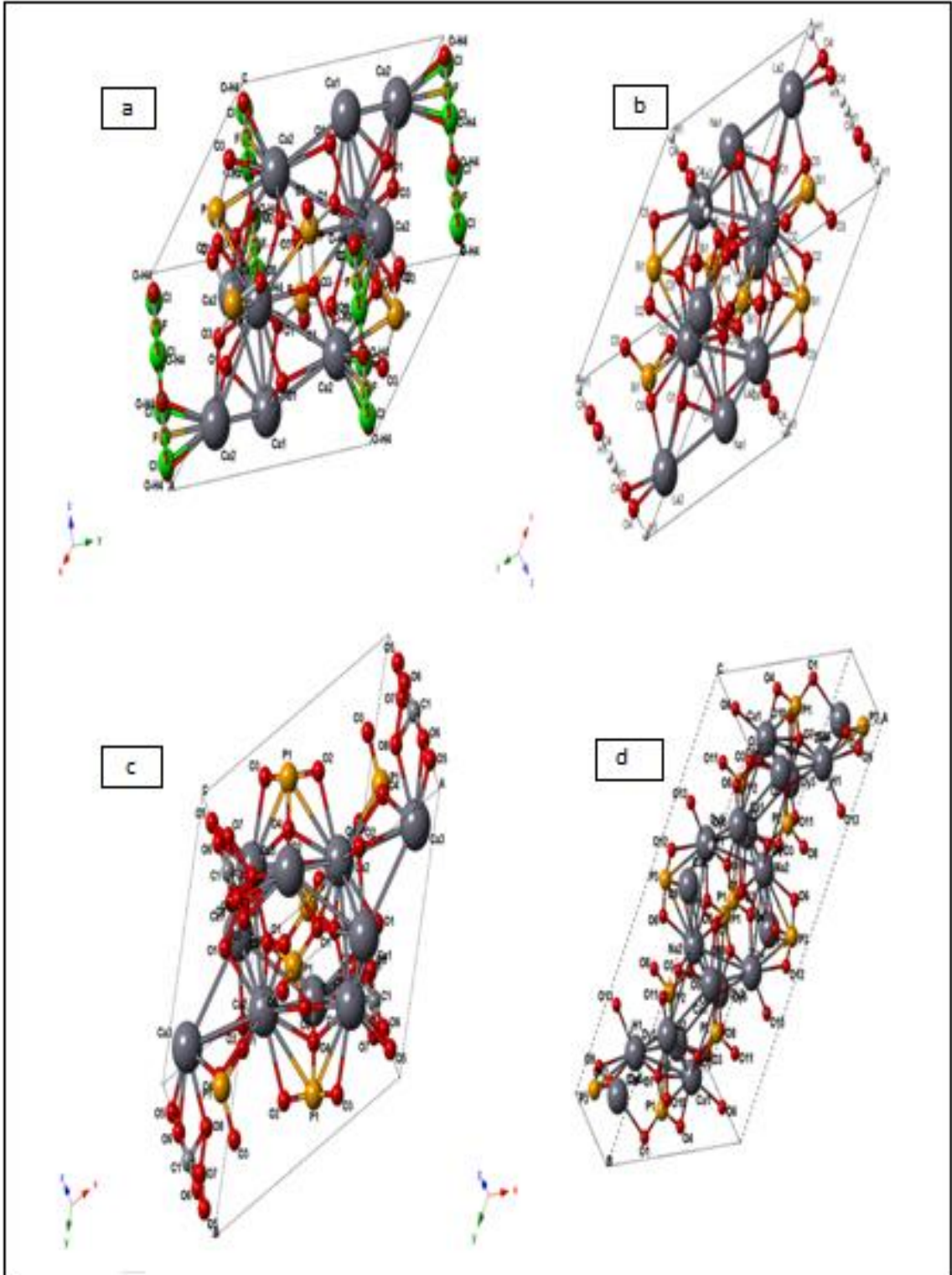
HAP (hidroksiapatit); genel formülü $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Z}_2$ şeklinde olan geniş bir sınıfın içindedir. Buradaki M; iki değerli iyon, XO_4 üç değerli negatif iyonu ve Z tek değerli negatif iyonu temsil eder. M iyonu Ca^{2+} olabileceği gibi Pb^{2+} , Cd^{2+} da olabilir. XO_4 ; PO_4^{3-} , MnO_4^{3-} olabilir ve tek değerli Z iyonu ise OH^- , F^- ve diğerleri olabilir. HAP (hidroksil apatit); hegzagonal yapıdadır ve hücre boyutları $a=b=9.42 \text{ \AA}$, $c=6.88 \text{ \AA}$ olmaktadır. Teorik yoğunluğu $3,319 \text{ gr/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır. İdeal Ca/P oranı ise 10:6'dır. Hidroksiapatitte bulunan OH^- grubu birçok fizyolojik iyonla yer değiştirebilir ve bunların en bilineni flor iyonudur. OH^- iyonu yerine F^- iyonu geçtiğinde flor içeren apatitleri oluşturur. OH^- grubunun flor ile yer değiştirmesi kimyasal olarak daha kararlı apatit yapısı oluşturur ve nedeni florla oluşan yapıda ki simetrik şekil, OH^- 'li asimetrik, iki atomlu yapıya kıyasla daha sıkı olmasıdır (Avcı, 2010; Bahadır, 2008).

Apatit; diğer birçok iyonla yer değiştirmeye çok açıktır. Ca, PO_4 ve OH grupları yerine geçen iyonlar hegzagonal simetriyi çok bozmadan yapının kafes parametresi, morfoloji, çözünürlük gibi özelliklerin değişimine neden olur. Eğer CO_3^{2-} karbonat iyonu HAP'in kimyasal formülüne girerse karbonatlı apatit yapısı meydana gelir ve kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x$ 'tir. Karbonat CO_3^{2-} iyon grubu hidroksil OH^- veya fosfat PO_4^{3-} gruplarının yerini alabilir. Bu yer değiştirme sırasıyla A tipi ve B tipi olarak gösterilebilir. İki yer değiştirmenin de latis parametresine etkileri zıttır. A tipinde küçük ve çizgisel yapıya sahip OH^- 'ın yerini daha büyük ve düzlemsel yapıya sahip CO_3^{2-} grubu aldığı anda a- ekseninde genişlemeye neden olurken c- ekseninde daralma oluşur. Eğer büyük tetragonal PO_4^{3-} grubunun yerini daha küçük, düzlemsel yapıdaki CO_3^{2-} grubu alırsa B tipi oluşur ve a-ekseninde daralmaya c-ekseninde de genişlemeye sebep olur. PO_4^{3-} 'ün yerini CO_3^{2-} , Ca'nın yerini Na aldığı anda apatitin şekil ve

boyutunda değişiklikler oluşur. Dönüşüm karbonat içeriği arttıkça iğnemsî yapıdan çubuk ve sonrada eş eksenli yapıya doğru gider. Apatit yapısı CO_3 içeriyorsa içermeyen yapıya göre daha iyi çözünür.

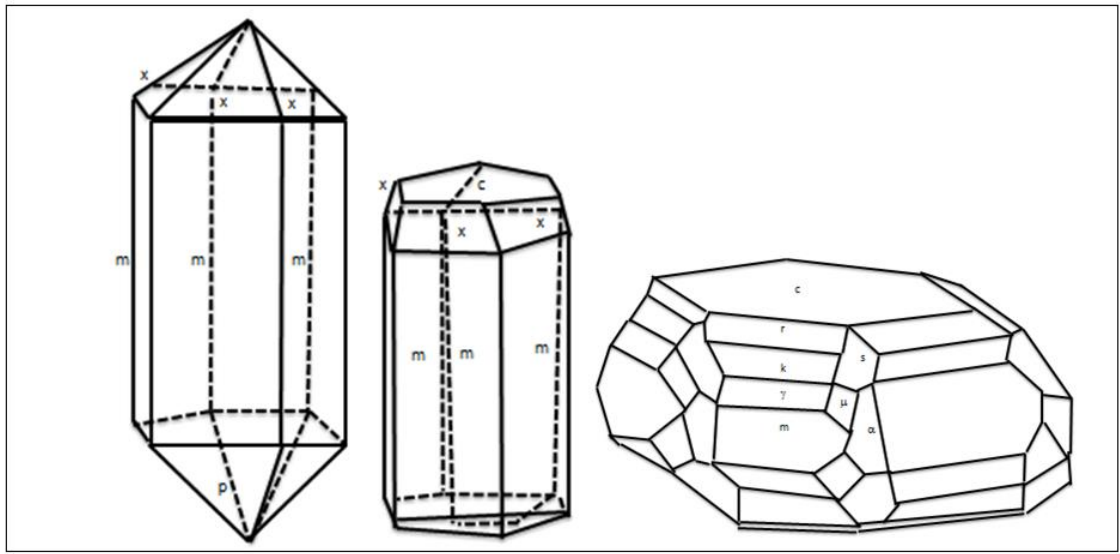
Ayrıca, yapıda kalsiyum (Ca)'un yerini stronsiyum (Sr), magnezyum (Mg), baryum (Ba), kurşun (Pb) gibi iyonlar alabilir ve fosfatın yerinede vanadatlar, boratlar ve manganatlar geçebilir. Yapıya giren bu iyonlar kristalleşme derecesi, ısı kararlılık, bozunma ve çözünme gibi özellikleri etkiler. Apatit yapısına Ca yerine Sr veya Mg girerse yapının çözünmesini arttırır fakat magnezyum flor, flor zıt etkiler oluşturan davranış gösterir. Florun etkisi daha baskındır (Avcı, 2010; Bahadır, 2008).





Şekil 1.2. Farklı apatitlerin (a): flor-klorapatit, (b): hidroksiapatit, (c): karbonatlı apatit, (d): klorapatit kristal yapı görünüşleri.

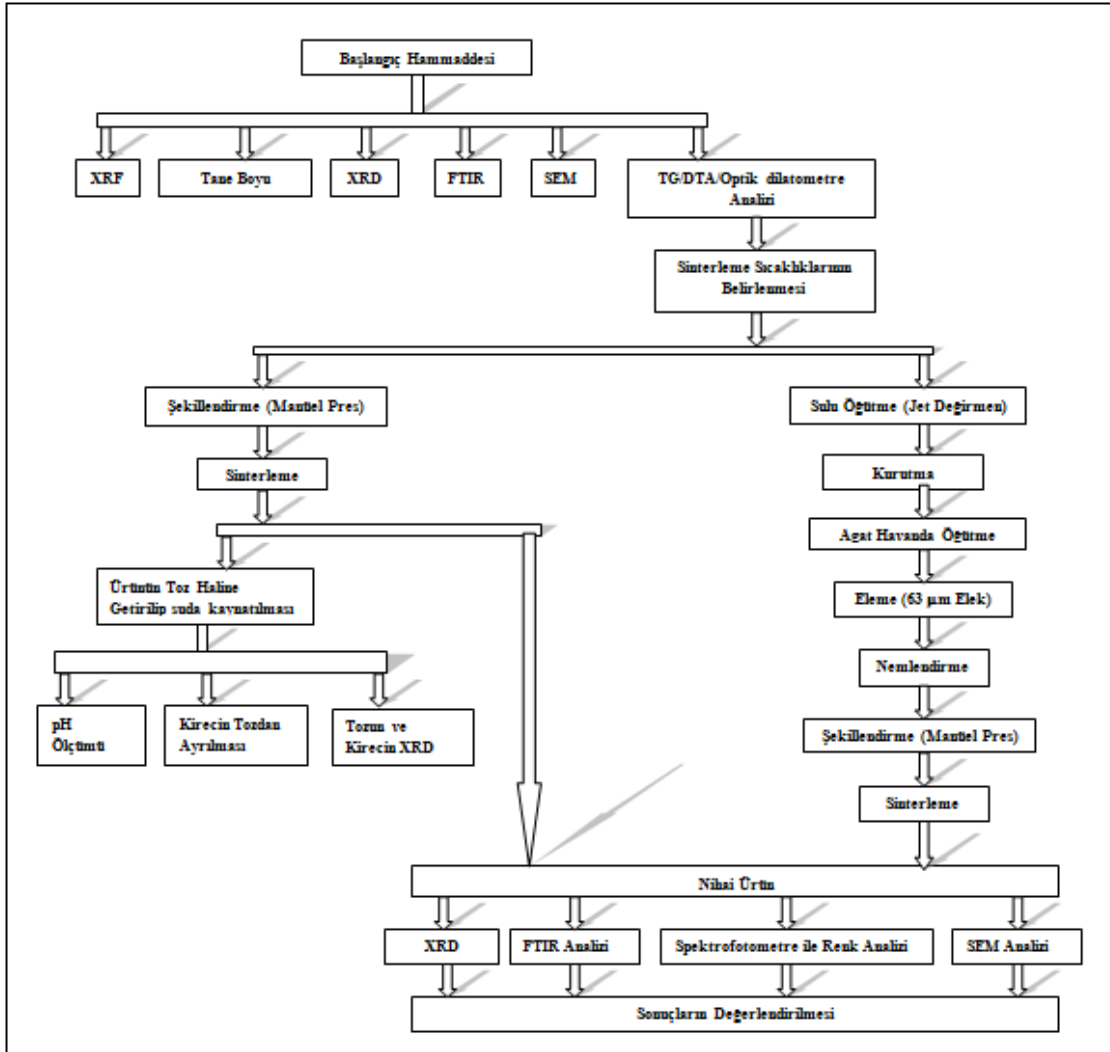
PO_4 gruplarının oksijen bağlantıları yapısal olarak iki farklı şekilde görülür. Birincisinde Ca (kalsiyum) düzensiz dokuzlu koordinasyon halindeyken ikincisindeyse sekizli koordinasyon halindedir. Her flor, klor veya OH atomları üç tane kalsiyum (Ca) atomu ile üçgen meydana getirir (Şekil 1.3)(Yenyol, 2004). Her apatit kristali yapısında bulunan elementler ve bu elementlerin oluşum şartlarına bağlı olarak kristal yapıda yerleşimlerine göre kristal şeklini oluşturmaktadır. Her kristal şeklinin kendine özgü özellikleri bulunmakta ve apatitin kullanım alanlarına görede özelliklerinin şekle bağlı tanımlanması yapılmaktadır.



Şekil 1.3. Apatit kristallerinin oluşum şekilleri.

2. MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan apatit yapısında kalsiyum fosfat Mardin ili Mazı Dağı Bölgesinden temin edilmiştir. Zenginleştirilmiş olarak gelen fosfat örneklerinin kimyasal, mineralojik, optik, moleküler, termal özellikleri belirlenmiştir. Çalışmalar dört aşamaya ayrılmış ve ayrı ayrı elde edilen değerler sonuçlar kısmında açıklanmıştır. Çalışmaların birinci aşamasında kullanılan fosfat örneklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. İkinci aşamada termal analiz sonuçlarına göre belirlenen kritik sıcaklık noktalarında sinterleme işlemi yapılarak sıcaklığa bağlı kristal gelişimi incelenmiştir. Üçüncü aşamada ise sinterlenmiş örneklerin içerisinde bulunan serbest haldeki CaO içeriğinin uzaklaştırılmasına yönelik olarak yıkama işlemi yapılmış ve çöktürme ve yüzdürme ile ayrılan kısımların pH değerleri belirlenmiştir. Ayrıca bu aşamada serbest CaO içeriğinin uzaklaştırılmasının sağlandığının belirlenmesi amacıyla faz analizleri yapılarak CaO içeriğinin fosfat ile arılıp ayrılmadığının kontrolü yapılmıştır. Dördüncü aşamada ise sinterlemede tepe sıcaklık sabit tutularak soğutma aşamasında belirli sıcaklıklarda bekletme ile soğuma aşamasında kristallerin gelişimi incelenmiştir. Çalışmalarda her aşamada yapılan uygulamalar ve elde edilen örneklerle uygulanan analiz teknikleri Şekil 2.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.1. Yapılan çalışmalar ve uygulanan analiz teknikleri.

Çalışmalarda elde edilen örneklere uygulanan analizlerin detaylı açıklamaları ve analizlerde kullanılan ölçüm sınır değerleri aşağıda açıklanmıştır.

2.1. X-Işınları Floresans Spektrofotometresi (XRF)

X- ışını floresans spektrometresi elementel ve kimyasal kompozisyon belirlemek için yapılan bir analizdir. Malzemeler yüksek enerjili radyasyona maruz kalarak iyonize olmaktadır. Analiz tekniği olarak floresan ışımaya gerçekleştirilerek, bu ışıma ile ilgili numune içerisindeki atomların verdiği yansıma karakteristiğini gösterir. Işımanın dalga boyu ve şiddeti ölçülerek mevcut elementlerin varlığı ve miktarı belirlenir. Ticari bir fosfat örneği ile Mazıdağı

konsantresinin kimyasal analiz karşılaştırması Çizelge 2.1.'de verilmiştir. Champion (2013) araştırmasına göre; apatitin yanında bulunan SiO_2 'nin, sinterlemede yeralan olması durumunda apatitin sinterlenebilirliğini azalttığını, silika içeriği ile densifikasyon sıcaklığının arttığı, tane büyümesinin azaldığını belirtmiştir (Champion, 2013; Bianco vd., 2009). Metal iyonlarının kalsiyumun yerine yerleşmesiyle apatit yapısının termal stabilitesinin azaldığı ve yapısal deformasyonun arttığı belirtilmiştir. Kalsiyuma göre daha büyük katyon boyutu daha düşük dekompozisyon sıcaklığı sağlamaktadır (Hoppe vd., 2011; Tonsuaado vd., 2012). Ayrıca, yeralan iyonların hidroksiapatitin sinterleme davranışını ve termal stabilitesini değiştirebildiği, Bi, K, Mg, Sr, Zn, Y hidroksiapatit yapısına katkılандığı ve bu çalışmaların birçoğunda 1250°C üzerinde sinterleme yapıldığı belirlenmiştir (Hoppe vd., 2011; Tonsuaado vd., 2012; Suchanek vd., 1997; Bechade vd., 2008). Mg içeriği artmasıyla dekompozisyon sıcaklığının azaldığı, Sr'un apatit yapısında tamamen Ca yerine geçebildiği belirtilmiştir (Gibson vd., 2002; Cacciotti vd., 2009). Bu çalışmada kullanılan malzemenin kimyasal analizi Spectro X-Lab 2000 model XRF cihazında yapılmıştır.

Çizelge 2.1. Ticari fosfat ve Mazıdağı konsantre ürünün kimyasal analizleri (www3.kalkinma.gov.tr).

Bileşimi	Ticari Fosfat %	Mazıdağı Konsantre %
P_2O_5	29-38	30,50
CaO	46-54	51,27
SiO_2	0,2-8,7	3,55
Al_2O_3	0,4-3,4	0,29
MgO	0,1-0,8	0,27
Na_2O	0,1-0,8	0,53
CO_2	0,2-7,5	6,0
F	2,2-4,0	2,05
Cl	0,0-0,5	0,01
SO_3	0,0-2,9	1,15
CaO/ P_2O_5	1,35-1,70	1,70

(Phosphorus and potassium number 120 july-august 1982)

2.2. X-Işını Kırınımı Faz Analizi (XRD)

Malzemelerin kristal yapısının incelenebilmesi için malzemeye ait X ışını toz difraksiyonu analizlerinin elde edilmesi gerekir. Yeterli kinetik enerji içeren yüklü bir tanecik (elektron, proton, iyon) aniden durdurulduğunda oluşan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlar 'X-ışınları' olarak adlandırılır. Meydana gelen ışınlar X ışınları tüpünden elektronlar kullanılarak elde edilir. Bu tüpler; elektron yayınlayıcı kaynak, hızlandırıcı yüksek gerilim,

elektronların çarptığı bir hedef metalden oluşmaktadır. Elektronların metale çarptığı esnada enerjilerinin %99'u ısıya dönüşürken sadece %1'i X-ışını olarak dönüşüm göstermektedir. X ışını üretebilmek için yaklaşık 35 kv'lık bir voltaja ihtiyaç vardır.

X- ışınlarının genel özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- Elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler
- Yüksüzdürler
- Işık hızıyla yayınırlar
- Bazı durumlarda floresans ve fosforesans etki meydana getirirler
- Dalga boyu aralıkları yaklaşık $10^{-5}\text{\AA}$ - $100\text{\AA}$ arasındadır

İnsanların parmak izleri gibi X ışınları da her elementte farklı dalga boylarına sahiptir ve özeldir. Ayrıca kırınım olarakta her mineral ve kristalin kendine özgü kırınım değerleri olması nedeniyle tanımlanması yapılabilmektedir. Kırınımında K yörüngesinden koparılan elektrondan elde edilen radyasyon kullanılır ve dalga boyları 0,05- 0,25 nm yani 0,5- 2,5Å arasındadır. X ışınlarının kristal yapıda kırınımı en iyi Bragg kanunu ile açıklanır. Şu şekilde ifade edilir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Burada; n; kırınım sabiti, λ ; dalga boyu, d; kafes aralığı, θ ; kırılma açısı olarak verilmektedir. Ham haldeki başlangıç malzemesi ve pelet halinde sinterlenmiş ardından toz haline getirilmiş numunelerin faz analizi Rigaku- Rint 2000 Japan X-Işınları Diffraktometresi (Şekil) ile yapılmıştır. Çekim değerleri Cu-K α , 2 θ ; 2°-70° aralığında ve tarama hızı 2°/dakika şeklinde uygulanmıştır. Numuneler agat havanda 63 μm altına öğütülmüştür. Analiz için 63 μm altı tozlar kullanılmıştır. Analiz sonucunun incelenmesi MDI Jade 6 programında yapılmıştır. Elde edilen paternlerin işlenerek kafes parametrelerinin belirlenmesinde ise Rietveld metodu kullanılmıştır. Rietveld metodu yapmak için ise MAUD 2.7 programı kullanılmıştır. Kristal kafes görünümüleri ise CrystalMaker 9.2.8 versiyon kristal çizim programı kullanılarak çizilmiştir. Apatitin doğal hali ve sıcaklığa bağlı kristalleşme dereceleri (Xc) X-Ray kırınım paternleri kullanılarak (300) düzlemini gösteren pik şiddeti ve (112) and (300) düzlemlerini gösteren pikler arası şiddeti ($V_{112/300}$) ölçülerek

$$Xc = 1 - (V_{112/300}/I_{300}). I_{300}$$

formülüne göre hesaplanmıştır. (Landi,2007; Wu,2015; Pang,2003). Kristal tanelerinin boyutları (X_s) ise Scherrer formülü kullanılarak

$$X_s = (0.9 \lambda) / (FWHM \times \cos\theta)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır [Wu,2015; wang,2105; Pang2003]. Denklemlerde X_s ortalama kristalit boyutu, λ ise X-ışını dalga boyu ($1.5406\text{\AA}$) ve FWHM (Full Width Height Maximum) X-ray paternlerinde (002) ve (310) düzlemlerini gösteren piklerin yüksekliğinin yarısının (rad) olarak ölçülen genişliği, kırınım açısı θ (derece) olarak verilmiştir.



Şekil 2.2. Rigaku marka XRD cihazının görünümü.

2.3. Tane Boyutu Analizi

Tane boyut dağılımı malzemelerde sedimentasyon temelinde çalışan laser kullanılarak tane boyutu ölçümü yapılan bir yöntemdir. Ürünlerin tanecik aralığının kontrollü, partikül boyutu ölçümü, tanecik boyut dağılımı ve ortalama boyut belirlenmesi uygulama alanlarındandır. Zenginleştirilmiş olarak gelen malzemenin tane boyut aralığı incelenmiştir. Tane boyut dağılımının belirlenmesinde Malvern marka Mastersizer 2000 model tane boyutu analiz cihazı kullanılmış ve kullanılan cihazın görünümü Şekil 2.3.'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Malvern marka tane boyut dağılımı analizi cihazı.

2.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termogravimetrik Analiz (TG)

DTA malzemenin sıcaklığa bağlı faz dönüşümü, bozuşma sıcaklıkları ve ergime sıcaklıklarının belirlenerek ısı işlem parametrelerinin hangi sıcaklık aralıklarında yapılması gerektiği konusunda yol göstermektedir. Kristal suyun uzaklaşması, gaz çıkışı, hidrasyon, yapısal bozunma gibi kimyasal ve fiziksel olayların gerçekleştiği sıcaklıklar DTA ile belirlenir. Cihazın içinde iki kroze ve termokupl bulunmaktadır. Krozeler arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) ölçülür ve kaydedilir. ΔT pozitif ise ekzotermik, negatif ise endotermikdir. Ekzotermik dönüşüm ya da reaksiyonlarda örneklerden ısı çıkışı olduğu gözlemlenir; endotermikde ise ısı alışı gözlemlenir. Isıtma sırasında gözlemlenen ağırlık kayıpları ve sıcaklık değişimleri de DTA eğrilerinin düşey ekseninin her iki yanında verilmektedir. DTA cihazıyla aynı zaman da polimerik malzemelerin bozunma sıcaklıkları, emilen su oranı, numune de bulunan organik oranı ve inorganik oranı, dönüşümler sırasındaki ağırlık kayıpları gibi bilgilerin belirlenmesinde TGA yardımı ile olmaktadır. Çalışmalarda Perkin Elmer Marka Termal analiz cihazı kullanılmıştır. Termal analiz ölçümlerinde numuneler seramik kroze, hava ortamında $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ile 1350°C ye kadar ısıtılmıştır. Numunelere ait ağırlık kayıpları ve olası reaksiyon sıcaklıkları belirlenmiştir.

2.5. Optik Dilatometre

Malzemelerin sıcaklık artışıyla moleküler ve atomsal titreşimleri sonucunda ortaya çıkan genişlemenin ya da büzülmesinin karakterizasyonunun incelenmesidir. Sıcaklık artışına bağlı olarak gerçekleşen bu davranışlar moleküler ya da atomsal titreşim genliği artışına bağlıdır. Numunenin sıcaklığa ya da zamana bağlı olarak boyut ölçülerindeki değişim ölçülür. Numunenin boyutsal değişimi herhangi bir kuvvet uygulamadan ölçülebilmekte ve fırın rejimi

cihaza uygulanabilmektedir. Bünyenin sinterleme davranışları ve dönüşüm sıcaklıkları belirlenebilmektedir. Ergime sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, termal davranışları incelenebilmekte ve malzemeye göre veya isteğe bağlı olarak değişik atmosferler kullanılabilir. Optik dilatometrenin avantajı temassız ölçüm yöntemi olması ve birçok seramik ürünün yüksek reaksiyon oluşturduğu ve gaz çıkışlarının tamamlandığı pişirme sıcaklıklarının belirlenmesinde verimli kullanımıdır (Paganelli vd., 2002). Literatürde apatitin optik dilatometre ile ilgili sinterleme davranışını belirleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Seramik ürünlerde flex noktası belirleme ve bu sıcaklığa bağlı bekletme süresinin tespiti, hızlı pişirim şartları ve sinterleme sıcaklık aralığının tespitinde çok kullanışlı analiz yöntemidir (Paganelli vd., 2009). Sinterleme davranışı, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan Misura ODHT/HSM1600/80 temassız optik dilatometre cihazı ile ölçülmüştür. Isıtma hızları, 1250 °C' ye kadar 50°C / dk olarak düzenlenmiştir.

Hidroksiapatitin hava ortamında sinterlemede kısmi su buharı basıncına bağlı olarak 1350-1450°C ye kadar stabil kaldığı belirtilmiştir (Sobczak vd., 2012; Barralet vd., 2000). Sadece tersinir reaksiyona göre hidroksiapatitin oxyhydraxyapatite yapısına kısmi dehydrationunun oluşabildiği ve sinterlemede daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek relatif yoğunluğa ulaşamadığı belirlenmiştir (Ramesh vd., 2012 ; Gibson vd., 2001). Champion (2013) incelemelerine göre; nevarki hidroksiapatitin hava veya inert atmosfer kullanıldığında CO₂ varlığının sinterlemeyi ötelediğine dair bir belirgin fark olmadığını belirtmektedir. A-tipi karbonat hidroksiapatitlerde (apatitin OH bölgesinde karbonat yeralır) bunun uygun olmadığı belirlenmiştir (Driessens vd., 1983 ;Champion, 2013 ; Barralet vd., 2000 ; Doi vd., 1993). Son zamanlarda iki aşamalı sinterleme yöntemi araştırılmış ve bu yöntemle yoğunlaşma sırasında tane büyümesinin engellenebildiği daha yoğun sinterleme yapılabildiği açıklanmaktadır. Sinterlemede vakum, inert gaz (N₂, O₂, Ar), CO₂, nemli hava atmosfer olarak kullanılmıştır (Tonsuaadu vd., 2012; Lafon vd., 2008; Ben vd., 2001).

2.6. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR)

Kızıl ötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. Molekülün titreşim hareketleri tarafından IR ışınları soğurulmaktadır. Işıma şiddeti matematiksel olarak zamanın bir fonksiyonu şeklinde kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektromu birbirinden farklıdır. IR bölgesi 4000-450 cm⁻¹ dalga boyu arasında yer almaktadır. Organik maddelerin yapısı ile ilgili bilgi edinilebilir. Bağların ispatı için önemlidir. Yapıdaki

fonksiyonel gruplar, bağların durumu, bağlanma yerleri ve de aromatik-alifatik olup olmadığının belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Apatitin FTIR analizleri oda sıcaklığında Bruker Optics Vertex 70 cihazıyla wavenumber 4000-400 cm^{-1} aralığında 2 cm^{-1} çözünürlükle yapılmıştır. Hammadde pudra şeklinde öğütülmüş ve potasyum bromür ile karıştırılarak 10 ton basınçla pelet haline getirilmiştir ve 4000-400 cm^{-1} aralığın da 2 cm^{-1} çözünürlükte çekim yapılmıştır.

2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

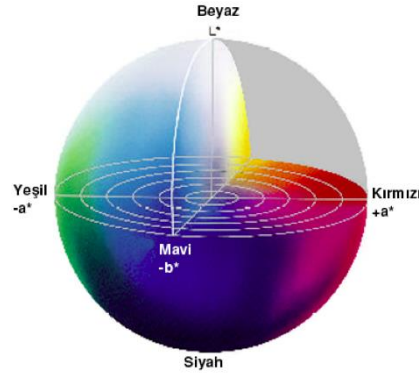
SEM, bir elektron mikroskobu türü olup görüntüyü odaklanmış bir elektron demetiyle numune yüzeyini tarayarak elde etmektedir. Numunedeki atomlarla, elektronlar etkileşerek numune yüzeyindeki kompozisyon ve topografi hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller verir. Elektron demeti hücresel tarama düzeni ile yüzeyi tarar ve demetin konumunu, algılanan sinyalle eşleştirerek görüntü oluşturur. Taramalı elektron mikroskobu, yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için en sık kullanılan analizlerden biridir. Bir nanometreden daha yüksek çözünürlüğe ulaşabilir. SEM’de görüntü oluşturmak için en çok ikincil elektronlardan faydalanılır. İkincil elektronlar elektron demeti tarafından uyarılan numune atomlarının yaydığı elektronlardır. İkincil elektronların sayısındaki değişim, demetin yüzeye buluşma açısına yani yüzeyin topografisine bağlıdır. İkincil elektronlar haricinde geri saçılan elektronlar; katot ışını, karakteristik X ışını, numune akımı ve aktarılan elektronlarla da numuneden elde edilen farklı sinyallerle uygun topografi ve kompozisyon analizleri yapılabilir. Mikroyapı analizinde, toz numuneleri, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan Zeiss Supra 50VP (hızlandırıcı voltaj = 20kV) Taramalı Elektron Mikroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir.

Doğada fosfat yumrulu ve çok küçük plakalar halinde bulunabilmektedir. Fosfatın alındığı Mardin/Mazıdağı bölgesi fosfatı organik sedimanter oluşumdur (Doğan,1983).

2.8. Spektrofotometre ile L*, a*, b* Testi

CIE L*a*b* renk koordinatları kullanılarak örneklerin renk ölçümleri yapılmıştır. CIE (Commission Internationale d’Eclairage) gibi uluslararası standardizasyon organizasyonları, rengi üç boyutlu vektör olarak incelememizi sağlamaktadır. Ayrıca renklerin üç boyutlu gösterimi Şekil 2.4’de verilmektedir. CIE Lab renk sisteminde bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. En önemli ışık kaynağı D65 ışmasıdır. Bu ışık kaynağı doğal gün ışığına en yakın olanıdır. Gözleyici X, Y ve Z koordinatlarına set edilir. Numune üzerinden

yansıyan ışınlar X, Y, Z algılayıcı spektral filtrelerinden geçer, algılayıcıda veriler toplanır ve bilgisayar ortamında renk eksenindeki yeri belirlenir. L^* açıklık eksenini olarak adlandırılır. $L^*=0$ siyah, $L^*=100$ beyazı temsil etmektedir. Yatay eksen a^* yeşil-kırmızı, düşey eksen b^* mavi-sarı değerlerini verir (Derin, 2007; Yılmaz, 2002).



Şekil 2.4. CIE $L^*a^*b^*$ renk koordinatlarının üç boyutlu gösterimi.

Renk ölçümlerinde $L^*a^*b^*$ renk değerleri Konika-Minolta Cm-23-00-B Spektrofotometre (Şekil 2.5.) kullanılarak belirlenmiştir.

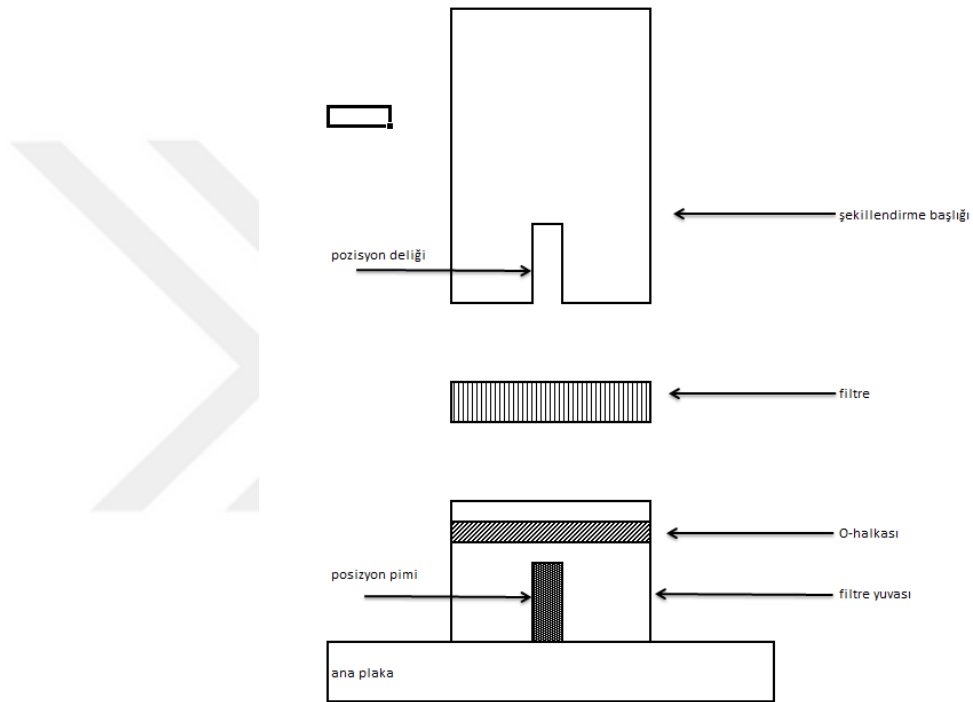


Şekil 2.5. Konika – Minolta marka spektrofotometre cihazı.

2.9. Şekillendirme

Sinterlemeyi denetlemede gözeneklilik ve boyutlar önemli olduğundan sinterleme öncesinde bu parametrelerin bilinmesi önemlidir. Tozu sıkıştırma işlemi parçanın şekli ve

boyutlarında ki kontrolü artırır, sinterlemenin daha hızlı olmasını ayrıca yüksek sinterleme yoğunluğunun görülmesini sağlar. Toz şekillendirildiği zaman sinterlemede sıkıştırma şartlarına göre değerlendirilir. Basınç yeniden paketlenme yapar ve tozları belirli şekle sokar bu da yeniden düzenlenme, deformasyon olaylarını kapsar. Basınç arttıkça temas boyutu artar bununla birlikte de gözenek boyutunda ve gözeneklilikte azalma olur. Şekillendirme için kullanılan sistem Şekil 2.6.'da gösterilmektedir.



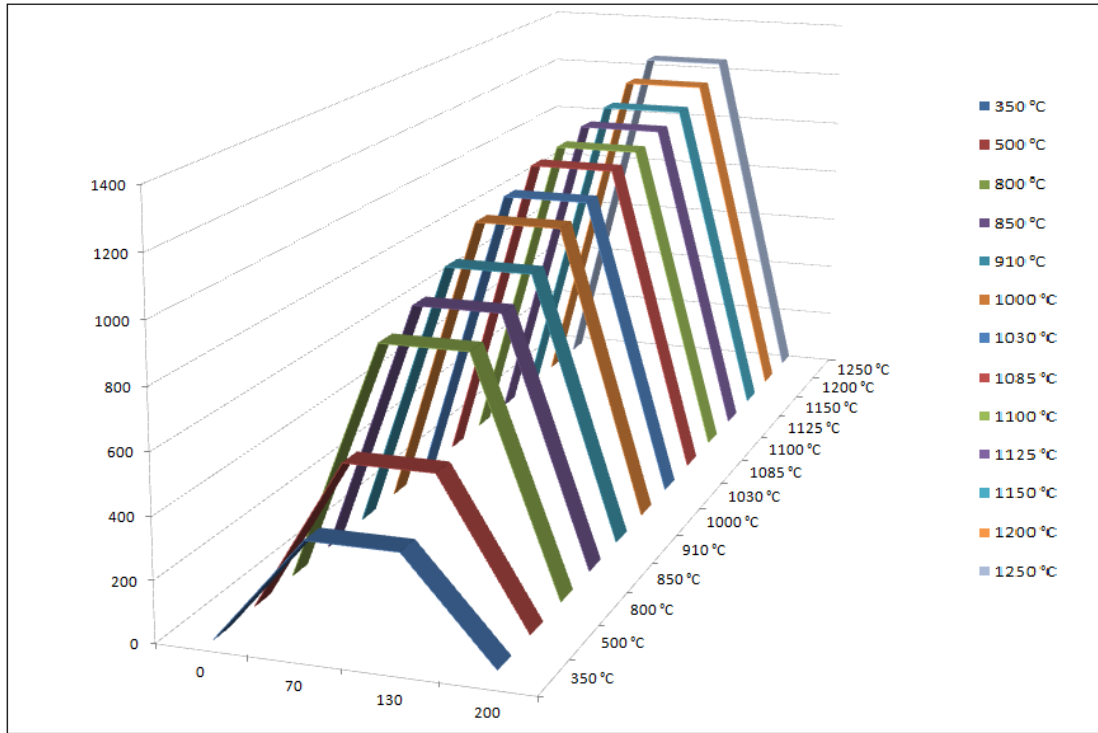
Şekil 2.6. Şekillendirmede kullanılan preslemenin görünümü.

Zenginleştirilmiş olarak gelen hammaddenin şekillendirilmesinde pelet şeklinde numune hazırlama amacıyla 8 gr toz kullanılmıştır. Pelet şeklindeki örneklerin boyutları 31.56 mm çap ve 5.28 mm yükseklikte şekillendirme yapılmıştır. Toza homojen bir şekilde püskürtme ile su ve bazı örnekler için (CaO ile su reaksiyonunun önlemek için) alkol verilerek taneler arası bağlanma sağlanmaya çalışılmış ancak kalıba yapışma gözlemlenmiştir. Bu yüzden tozun basımında herhangi bir yağlayıcı kullanılmamıştır. Toza 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ton gibi basınçlar altında farklı bekleme süreleri uygulanmıştır. 10 ton basınçta 10 saniye bekleme süreci haricinde şekillendirmeye çalışılan toz kalıptan deforme olmadan alınamamıştır. Kuru malzeme ancak 10 ton basınç altında hiçbir deformasyona uğramadan, tabakalanma ya da çatlak oluşumu meydana

gelmeden kalıptan düzgün bir şekil alarak çıkarılmıştır. Şekillendirmede metal bir kalıp kullanılmıştır. Metal kalıbın içerisine boşaltılan toz hidrolik preste 10 ton basınçta 10 saniye beklenerek şekillendirilmiştir. Her sinterleme sıcaklığı için en az üçer adet pelet basılmıştır.

2.10. Sinterleme İşlemleri

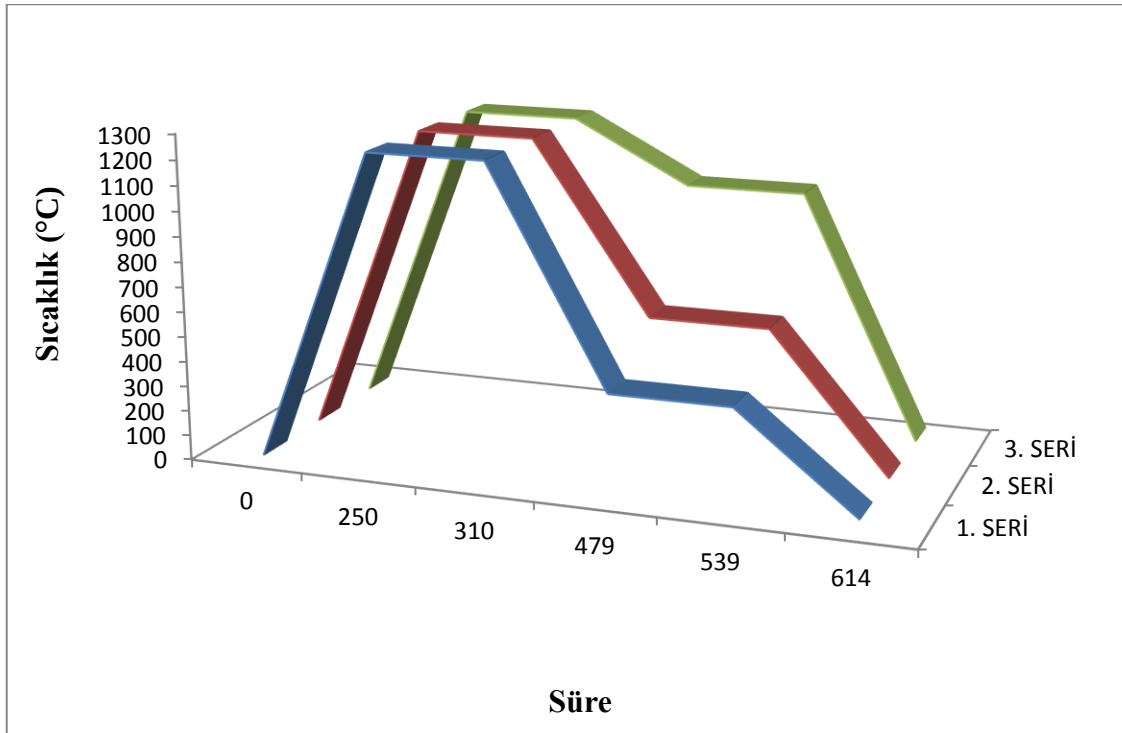
Termal analizlerde tespit edilen kritik sıcaklıklarda örnekler sinterlenerek sıcaklığa bağlı faz gelişimi incelenmiştir. Sinterlemede uygulanan ısı rejimi Şekil 2.7’de verilmiştir. Her sinterleme rejimi aynı yapılmış sadece tepe bekletme sıcaklıkları değişmiştir. DTA/TGA ve optik dilatometre analizlerinden tespit edilen kritik tepe sıcaklıkları 350, 500, 800, 850, 910, 1000, 1030, 1085, 1100, 1125, 1150, 1200 ve 1250 °C olarak belirlenmiştir. Numuneler Nabertherm marka kutu tipi fırında hava atmosferinde 5°C/dakikada tepe sıcaklıkta 1 saat bekletme ve daha sonra doğal soğumayla sinterlenmiştir.



Şekil 2.7. Fırın rejimleri grafiği.

Diğer son çalışmada soğutma aşamasında bekletme yapılarak kristal oluşumunda iki kademeli sinterlemenin etkisi araştırılmıştır. Bu aşamada şekillendirilen örnekler 1250°C tepe sıcaklıkta bekletme ve termal analizlerden belirlenen soğutma aşamasında üç farklı sıcaklıkta

tekrar bekletme ile sinterleme yapılmıştır. Uygulanan iki kademeli ısı rejimleri Şekil 2.8.'de verilmiştir. Peletler Carver marka manuel el presi ile 10 mm çapında kalıpta şekillendirilmiştir. Soğutmalı iki kademeli sinterleme işlemlerinde Nabertherm marka kutu tipi fırında hava atmosferinde 5°C/dakikada tepe sıcaklıkta 1 saat bekleme ve daha sonra belirlenen alt sıcaklığa kadar soğutma yapılarak bu alt sıcaklıkta tekrar bir saat daha bekletme ve sonrasında doğal soğutma ile örnekler sinterlenmiştir.



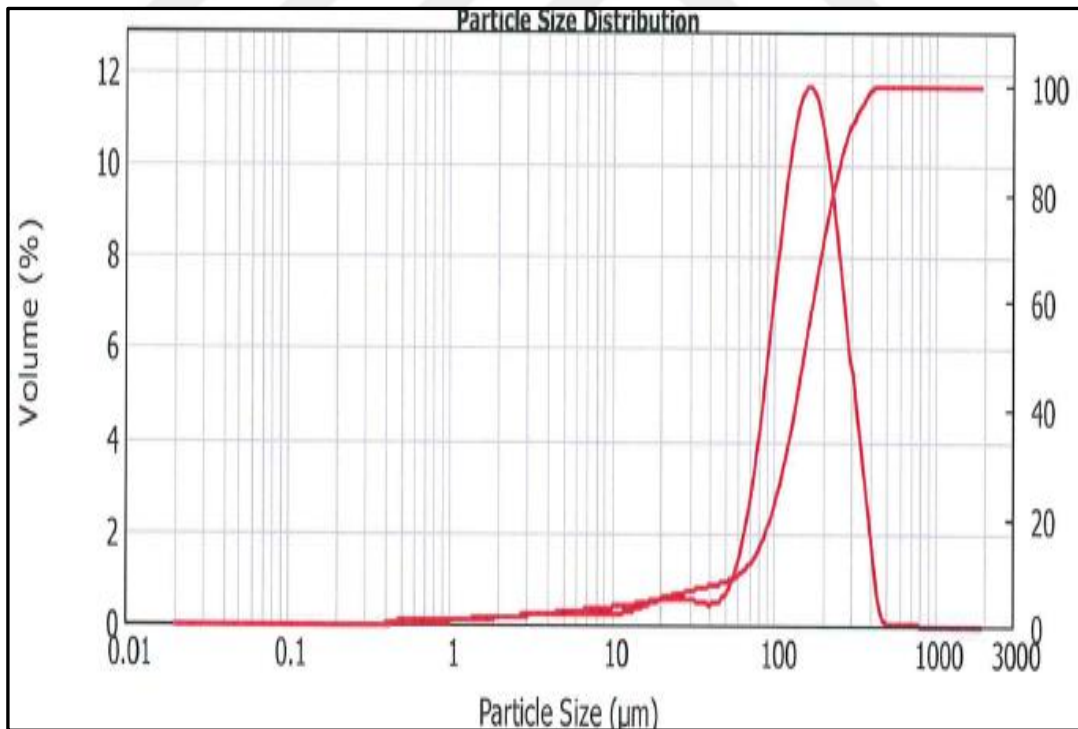
Şekil 2.8. İki kademeli sinterlemede uygulanan ısı rejimleri.

3. SONUÇLAR

Çalışmalarda dört ayrı aşamada yapılan uygulamaların sonucunda elde edilen değerler ve sonuçlar dört aşamada sonuçlar bölümünde değerlendirilmiştir.

3.1. Apatit Yapısında Kalsiyum Fosfatın Karakterizasyonu

Çalışmalarda kullanılan kalsiyum fosfatın karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları mineralojik, kimyasal, moleküler ve termal özelliklerinin belirlenmesine yönelik analizleri içermektedir. Zenginleştirilmiş olarak gelen malzemenin tane boyutu ve tane boyut dağılımı Şekil 3.1.'de verilmiştir. Tane boyut dağılımının 50 μm ile 450 μm aralığında olduğu belirlenmiştir. En büyük tane boyutu yaklaşık 450 μm olmakta en yüksek tane boyut dağılım oranının ise yaklaşık 150 μm boyutunda olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca boyut dağılımının oransal olarak ortalama tane boyutlarının ise % 10'nun 64.930 μm , % 50'sinin 156.318 μm ve % 90'ının 286.486 μm tane boyut dağılımı oranlarında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Ham fosfatın tane boyu grafiği.

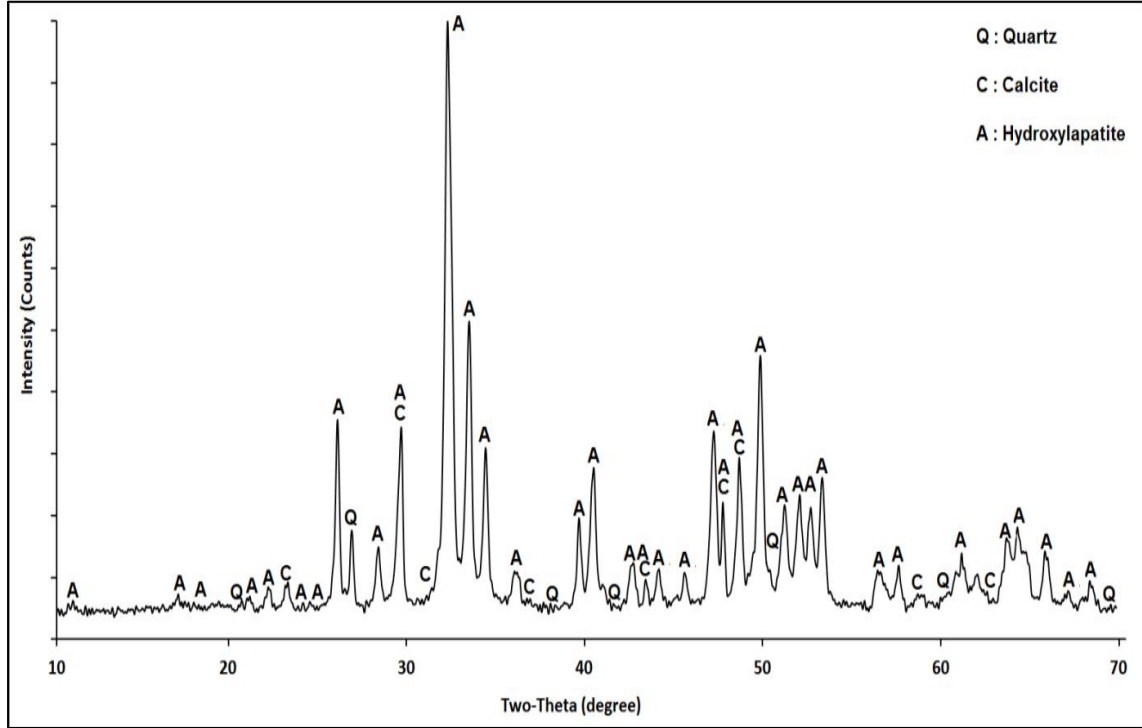
Fosfat cevherinin içerdği oksitleri gösteren kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Fosfat cevheri yaklaşık %54 CaO, %28 P₂O₅ ve %5,0 SiO₂ içermektedir. Ateş zayıatı yaklaşık %11 oranındadır. MgO, TiO₂, Fe₂O₃ gibi diğer oksitlerin oranı %1'in altında olduğu gözlemlenmiştir. Karbondioksit içeriği yaklaşık %7, flor içeriği % 2 ve organik karbon % 0,2 oranındadır. Fosfat cevherinde bulunan SiO₂'nin porselen ürünlerde kullanımında sorun oluşturmayacağı ancak sadece apatit kristalinin kullanıldığı ürünlerde silisin uzaklaştırılması gerektiği belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Kalsiyum fosfat (apatit) kimyasal analizi.

Oksit	Miktar(%)
Na ₂ O	0.9779
MgO	0.3288
Al ₂ O ₃	0.5043
SiO ₂	4.7772
P ₂ O ₅	27.7785
SO ₃	0.6260
K ₂ O	0.0410
CaO	53.9060
Cr ₂ O ₃	0.0495
Fe ₂ O ₃	0.3308
Ateş Zaiyatı	10.6800

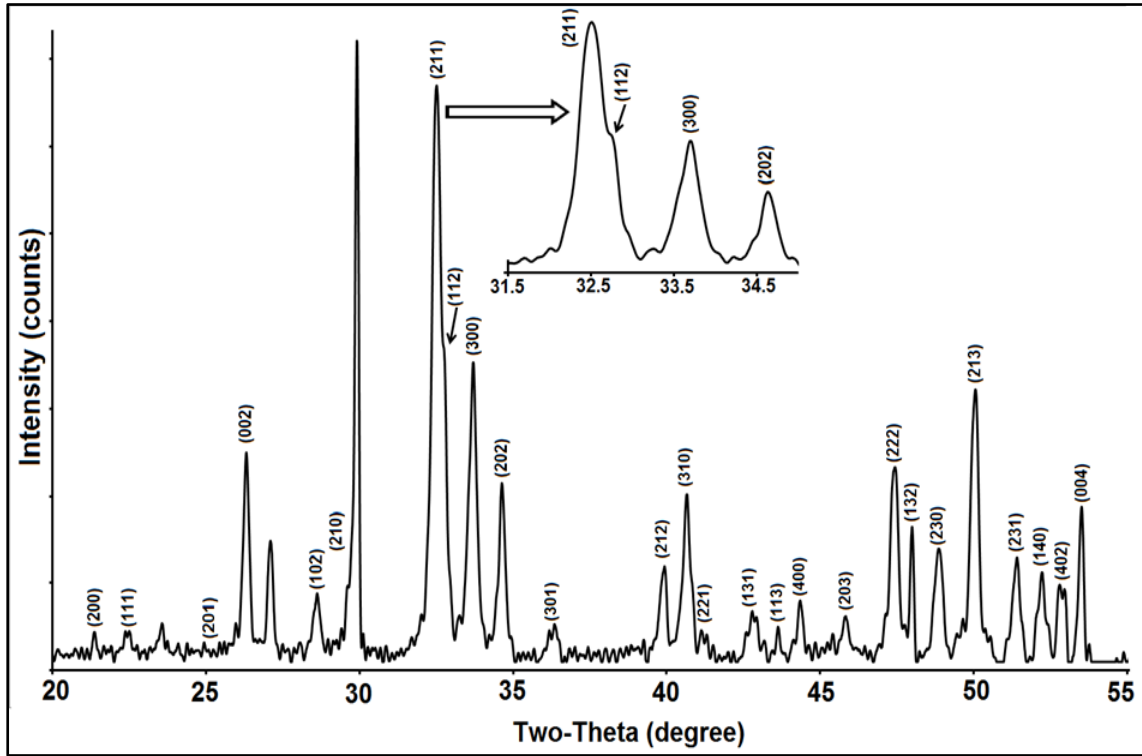
Apatitin ve beraberinde bulunan mineralleri belirlemek amacıyla yapılan X-Ray kırınım paternleri ve paternlerine göre belirlenen mineralleri Şekil 3.2.'de verilmiştir. Fosfat örneği apatit ile beraber kalsit ve kuvars içermektedir. Hidroksilapatit, karbonatlı apatit ve flor apatit piklerinin üstüste gelmesi nedeniyle ayırt edilmesi zordur. Apatit mineralleri genel olarak pikleri üst üste gelmesi nedeniyle kullanılan fosfat örneğinin karışık yapıda flor, klor, karbonat ve hidroksi apatit içeriğinde olduğu belirlenmiştir. Mineralojik analize göre hydroxylapatit, florapatit, karbonatlı hidroksiapatit, kuvars ve kalsit mineralleri belirlenmiştir. Bu nedenle apatit olarak tek simge ile gösterilmiştir. Karbondioksitin %7 ve florun %1.9 olması nedeniyle karbonatlı apatit ve florapatit ağırlıklıdır. Hydroxylapatit (JCPDS card no: 09-0432), florapatit (JCPDS card no: 15-0876), karbonatlı hidroksiapatit (JCPDS card no: 31-0267), kuvars (JCPDS

card no: 75-1555) ve kalsit (JCPDS card no: 47-1743) mineralleri olarak belirlenmiştir. Apatit piklerinde Miller indisi (hkl) verilerine göre a ve c eksenleri yönünde geliştiği belirlenmiştir. Ancak (112) düzlemini gösteren pik belirgin değildir.



Şekil 3.2. Fosfat cevherinin X-ray kırınım patternleri.

İçerdiği apatit minerallerine göre apatitin kristalleşme derecesinin belirlenmesinde tercih edilen latis düzlemleri iki teta olarak 31 ve 33 derece aralığında olan (211) ve (112) düzlemlerini gösteren piklerin net bir şekilde birleşik olduğu ayrıca (112) düzlemini gösteren pikle birlikte CaO (Lime) için (111) düzleminin pikinde aynı noktada olması nedeniyle ayırt edilmesi zorlaşmaktadır. Bu düzlemleri gösteren piklerin genişletilmiş görünümü Şekil 3.3.'de verilmiştir. Apatitin belirgin piklerinden olan 32-33°'de (112) düzlemi gösteren pik belirgin değildir. Bu nedenle 31-35° arası genişletilerek (112) düzlemi gösterilmiştir. Two-theta değeri 26-27° arasında kuvars ve 30°'de kalsitin %100 pikleri belirgindir.



Şekil 3.3. Apatitin (112) düzlemini gösteren piklerin genişletilmiş görünümü.

Apatitin latis düzlemlerine göre hesaplanan kristalleşme derecesi, kristal boyutu ile latis parametreleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Doğal apatitin kristalleşme derecesinin yaklaşık % 78 olduğu latis parametrelerinin ise a-ekseni için $9,36\text{\AA}$ ve c-ekseni için $6,88\text{\AA}$ olduğu belirlenmiştir. Scherrer denkleminde göre kristalit boyutunun hesaplanmasında (002) ve (310) difraksiyon pikleri temel alınmıştır. (310) düzlemini yansıtan a-eksenini gösteren pike göre apatitin kristalit boyutu 11.69 nm 'dir. Kristalite boyutu (002) düzlemi için 6.08nm belirlenmiştir. Apatitin kristalit boyutlarının a-ekseni: $\sim 12\text{nm}$ ve c-ekseni: $\sim 6\text{nm}$ olmaktadır. Buna göre apatit kristallerinin a-ekseni yönünde gelişmiş plaka şekilli kristal olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Apatitin hesaplanan kristalleşme değerleri.

Kristalleşme derecesi	Kristalite size X_s (nm)		Latis parametreleri ($\text{\AA}$)	
X_c (%)	(002) için	(310) için	a-ekseni boyutu	c-ekseni boyutu
Apatit 77.70	6.08	11.69	9.363	6.878

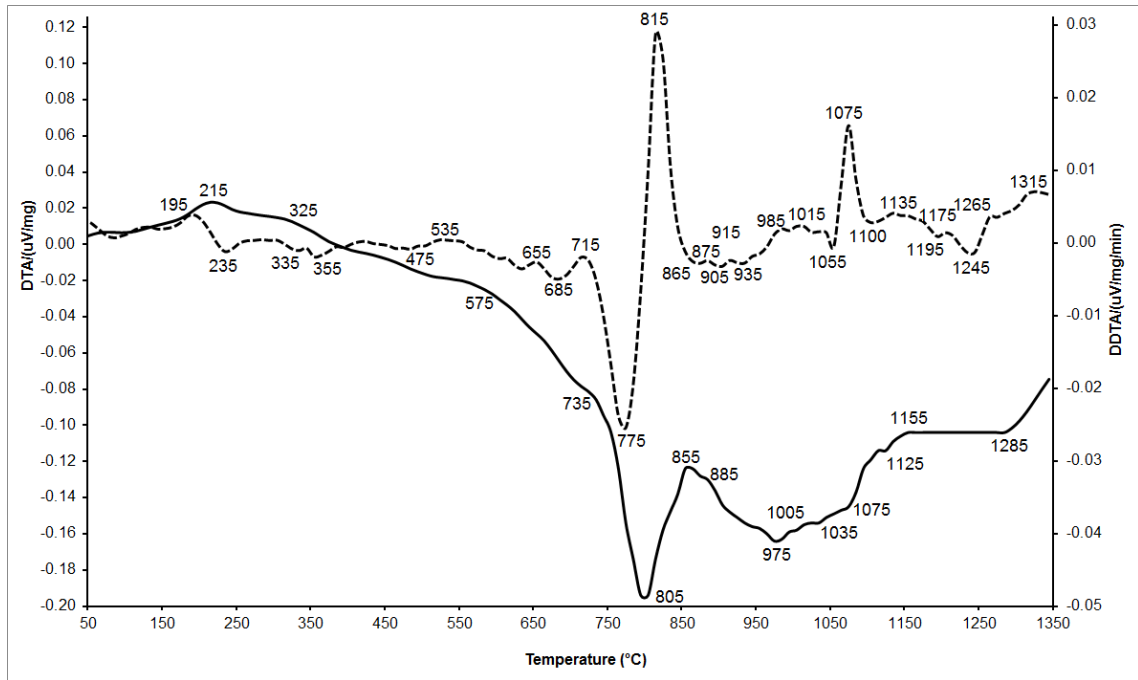
Apatitin sıcaklığa bağlı olarak oluşan reaksiyonlarını gösteren ısıtmaya bağlı Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sonuçları Şekil 3.4’de ve ısıtma ve soğutmaya bağlı olarak gelişen reaksiyonlara bağlı ağırlık kazancı veya kayıplarını gösteren Termogravimetrik Analiz (TG) sonuçları Şekil 3.5.’de verilmiştir. Karbonatın uzaklaşması ile stokiometrinin bozunuma uğraması sebebi ise değişik atmosfer rejimlerinde pişirme yapılmasının, apatitlerin sinterlenmesinde önemli bir etken olduğu gözlemlenmiştir. Apatitlerin sentetik üretimindeki zorluk oluşturan bir diğer etken ise yoğun bir bünye üretmek için basınç altında sinterleme yapılmasıdır (Ruys vd., 1995; Lafon vd., 2008). Apatitlerin genel olarak DTA davranışları gözlemlendiğinde; 20°C-600°C arasında absorbe suyun ayrıldığı, sentez kalıntılarının olduğu gözlenir. Yani dehidrasyon nedeniyle bu sıcaklıklarda ağırlık kaybı olduğu gözlemlenmiştir. İlk endotermik evre burada görülür (Slosarczyk vd., 2010; Kim vd., 2003; Bechade vd., 2008). 200°C ile 600°C arasında organiklerin iki aşamada parçalandığı (bozduğu) gözlemlenir (Kim vd., 2003). 600°C ile 1100°C arasında karbonat ayrışması gerçekleştiği gözlemlenir (Slosarczyk vd., 2010; Bechade vd., 2008). Bütün organik maddelerin yandığı ve en çok gaz sentezleşmesinin görüldüğü sıcaklık 750°C olduğu gözlemlenmiştir (Slosarczyk vd., 2010; Kim vd., 2003). 800°C ’deki ağırlık kaybı dehidrosilasyon işlemlerinden dolayı ve karbonat ayrışmasından dolayı olduğu belirtilmiştir. 1000°C en iyi dekarbonizasyon sıcaklık davranışı olarak belirlenmiştir (Kim vd., 2003; Bechade vd., 2008). Genel olarak apatitin TG/DTA davranışına bakıldığında 400°C-800°C aralığında endotermik reaksiyon, 800°C-1000°C aralığında ekzotermik reaksiyon oluşturduğu, 400°C-900°C arasında ağırlık kaybının olduğu ancak 850°C sonrasındaki ağırlık kayıplarının önemsiz olduğu belirtilmiştir (Ruys vd., 1995; Lafon vd., 2008).

DTA eğrisinde üç aşamalı endotermik reaksiyon bulunur. Birinci aşama 124°C’de %1 ağırlık kaybıyla fiziksel suyun uzaklaşmasıdır. 200-600°C %1.73 ağırlık kaybı apatitin kristal suyu ve/veya zayıf bağlı $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ bağlarının kopması ile CO_2 çıkışı olabileceği düşünülmektedir. İkinci aşama 805°C de % 7 civarında ağırlık kaybıyla kalsit $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ reaksiyonu ve/veya karbonatlı apatitde bulunan karbondioksitin uzaklaşmasıdır. Üçüncü kademe 1084°C’de apatitin rekristalizasyon ve yeniden yapılanma başlangıç sıcaklık noktasıdır. 805°C’deki endotermik pik sonrası eğrinin hemen tekrar endotermik eğiliminde olması (eğrinin aşağı yönlü olması) tekrar ikinci endotermik bölgeye dönmesi bu sıcaklıkta hızlı bir reaksiyon olduğunu yani CO_3^{2-} iyonlarının zayıf bağlı olduğunu göstermektedir. İkinci endotermik bölgede 1084°C’de reaksiyon tamamlanması ve ekzotermik eğilimine geçmesi ile ağırlık kaybının %0.7 gibi değerinde çok az olması apatitin yeniden

yapılanma, rekristalizasyon için enerji alma ihtiyacı olduğunu göstermiştir. Bu nokta sonrası ekzotermik eğilimi nedeniyle (eğrinin yukarı yönlü olması) apatitin kristallenmeye başladığı, yapısal düzenlenme yapmaya başladığını göstermektedir. Klorca zengin apatit jeolojik olarak yüksek sıcaklıklarda (800-1000°C) olağandır. Aksine flor yer değişimi öylesine çabuk olabilirki hem oda sıcaklığında hemde vücut sıcaklığında hızlı bir şekilde flor yer değiştirebilmektedir (Sobczak-Kupiec vd, 2012; Ramesh vd, 2012). Apatitlerde karbonat iyonları ya tetrahedral bölgeyi fosfat iyonları yerine geçerek (B-tipi) işgal eder ya da kanallardaki OH⁻ iyonlarının yerine geçecek (B-tipi) kristal yapıya yerleşirler. Sentetik A-tipi karbonatlı apatit yüksek sıcaklıklarda katı-hal sinterleme ile 1000°C’lerde üretilebilir. Nevarki B-tipi karbonatlıapatit 50-100°C sıcaklıklarda çözültiden çöktürme ile üretilebilir. Apatitte yoğunlaşmanın yaklaşık 850°C’de başladığı, 1100°C’de yoğunlaşmanın maksimum hızda olduğu ortaya koyulmuştur. 850°C’de spesifik yüzey alanının azaldığı ve yoğunlaşmanın olmadığı, 850°C üzerinde ise yoğunlaşmanın hacim veya tane sınırı difüzyonu ile olduğu belirtilmiştir (Gibson vd., 2001; Doi vd., 1993).

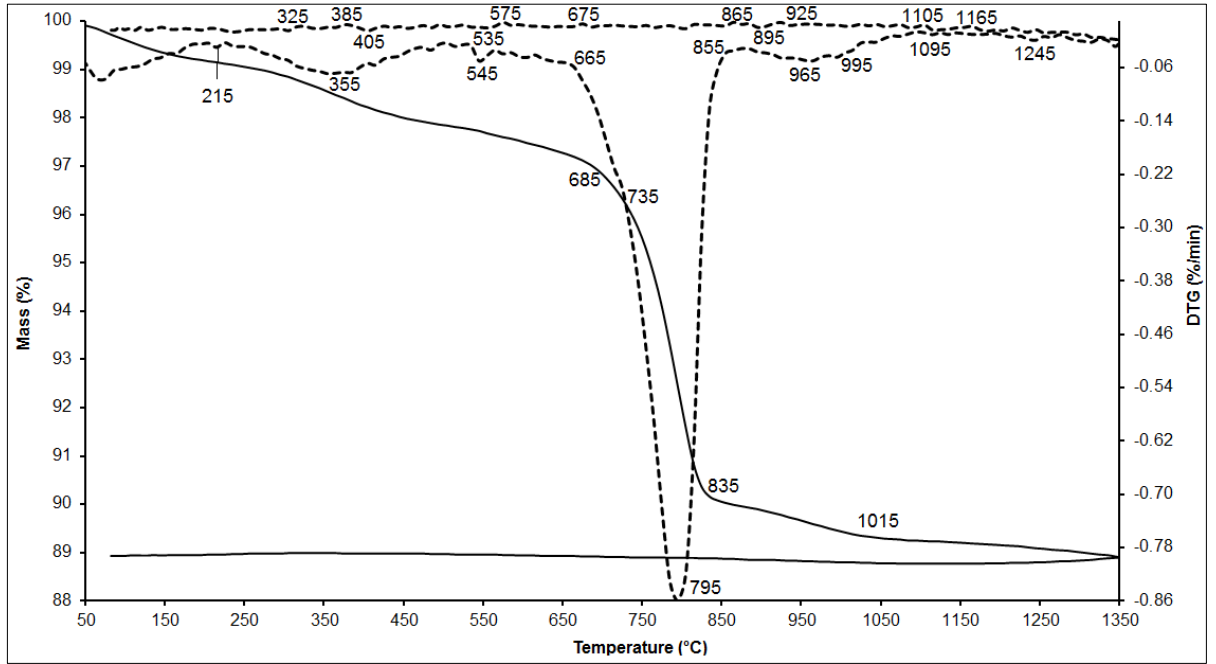
Literatür bilgisiyle, çalışmada kullanılan apatitin DTA/TG eğrisinden benzer sonuçlar elde edilmiştir. 800-850°C’de ağırlık kaybının tamamlandığı, 1084°C sonrasında ekzotermik eğilimde eğrinin yukarı yönlü hareketiyle yoğunlaşma ve kristalizasyonun başladığı belirlenmiştir. DTA eğrilerinden tespit edilen dönüşüm sıcaklık noktalarına göre pişirilen örneklerin faz analizleri yapılarak sıcaklığa bağlı faz gelişimi belirlenmiş ve bu dönüşümlerin hangi fazlarla ilgili olduğuda ortaya koyulmuştur.

Farklı apatitlerin yapısal değişikliklerinden dolayı sıcaklık işlemleri tartışılmaktadır. Ayrıca apatitlerin termal kararlılığı stokiometri ve ısıtma sırasındaki gaz bileşimi ile belirlenir. Hegzagonal eksenindeki anyonlar; HAP’da OH, FAP’da F ve CIAP’de Cl ısıtma üzerinden en son bırakılanlardır ve bu grupların kaybının önlenmesi yüksek sıcaklık kararlılığını sağlar (Vasin vd., 2015). Apatitin yüksek relatif yoğunluğa sahip olabilmesi için sinterleme sıcaklıklarının 800-1250°C aralığında olması veya üzerinde bir sıcaklıkta sinterleme yapılması gerektiği gözlemlenmiştir (Champion, 2013; Palard vd., 2009; Bianco vd., 2009). Sinterleme sıcaklığını sıkıştırma basıncı, zaman, ısıtma hızı, stokiometrik yoğunluk, soğuma hızı, tepe noktada bekleyiş gibi etmenlerin etki ettiği görülmektedir (Yang vd., 2015; Wu vd., 2015). Ayrıca apatitin yüksek sinterleme sıcaklıklarının, tane irileşmesine ve mekanik özelliklerin bozunmasına neden olduğu gözlemlenmiştir (Suchanek vd., 1997; Liao vd., 1999).



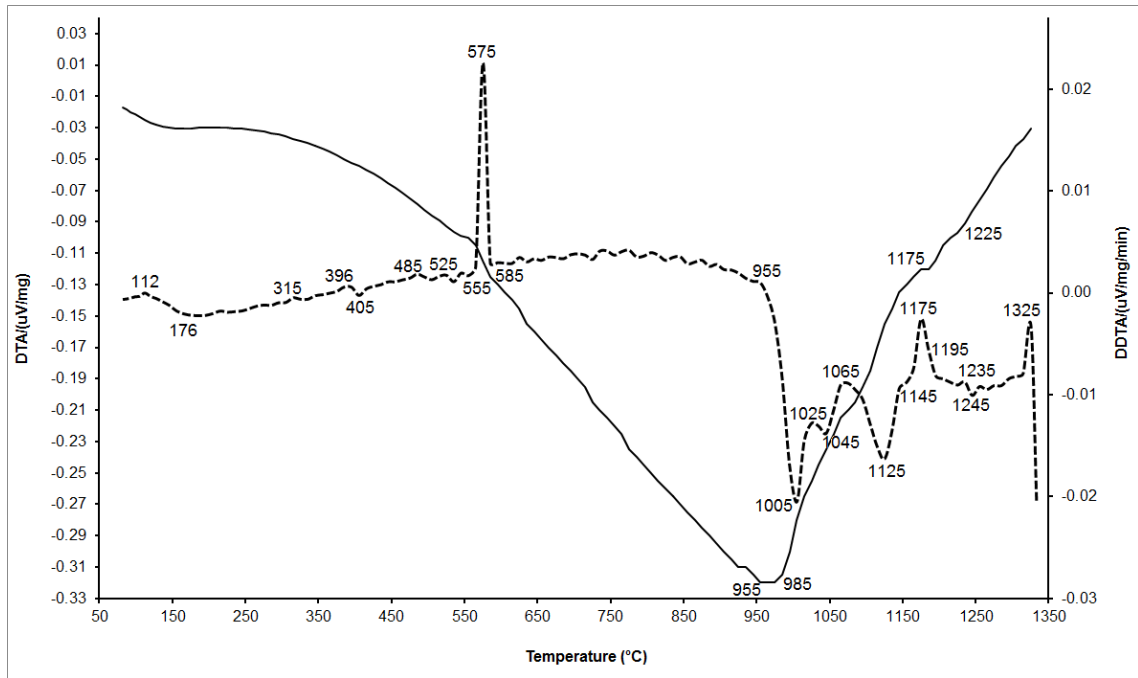
Şekil 3.4. Apatitin ısıtma yönünde DTA analizi.

Mazıdağı fosfatıda doğal oluşumlu organik fosfat olması nedeniyle 800°C’de çok hızlı ağırlık kaybı göstermesi 800-1200°C’de devam eden ağırlık kaybıyla biyolojik apatitlere benzer termal davranışları göstermektedir. Toplam ağırlık kaybı TGA’ ya göre %10.37 olmakta ve kimyasal analizde belirlenen ateş zaiyatı yakın değerlerde birbirini doğrulamaktadır. TGA eğrisinde soğutma aşamasında çok belirgin bir ağırlık kaybı veya kazancı görülmemektedir. Buda dönüşümde yani soğuma sırasında herhangi bir bağlanmanın olmadığını göstermekte ancak egride çok küçük dalgalanmalar olmakta bu nedenle soğutmanın farklı atmosferlerde incelenmesi gerektiğini göstermektedir.



Şekil 3.5. Apatitin ısıtma-soğutma yönünde TGA analizi.

Apatitin soğutma sırasında TGA eğrisinde herhangi bir değişim gözlenmezken DTA eğrisinde soğutma aşamasında dönüşüm veya kristalizasyon oluşumu olduğu belirlenmiştir. Apatitin soğutma aşamasındaki DTA ve DDTA (birinci türev) eğrileri Şekil 3.6’da verilmiştir. Soğutma aşamasında DTA eğrisinin belirgin olarak 955°C’ye kadar endotermik reaksiyonla soğuma gösterirken bu sıcaklık sonrasında ekzotermik reaksiyona geçmesi kristalleşme oluşumu olduğunu göstermektedir. Daha detaylı apatitin soğuması sırasında gösterdiği reaksiyonları gösteren eğrinin birinci türevi olan DDTA eğrisinde soğuma sırasında birçok reaksiyon oluşumu olduğu belirlenmiştir. Soğutma sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sıcaklıklarının sırasıyla 1175, 1065, 1025, 955, 575 °C’ lerde belirgin bir şekilde görüldüğü, 525, 485, 396, 315 ve 112°C’lerde ise çok küçük bir reaksiyon olarak ekzotermik reaksiyon oluşumları tespit edilmiştir. Soğutma sırasında oluşan bu reaksiyonlarında apatitin soğuma sırasında da belirgin bir şekilde kristalleşmeye devam ettiğini bununla iki kademeli sinterleme yöntemiyle sinterleme yapılması halinde istenilen kristal ve fazların oluşumunun oransal olarak ve kristal boyutu olarak istenilen miktarlarda üretilebileceğini göstermektedir.



Şekil 3.6. Apatitin soğutma yönünde DTA ve DDTA eğrileri.

Hammaddelerin veya malzemelerin termal davranışlarının tespit edilmesinde kullanılan DTA/TGA sadece malzemede oluşan reaksiyonların endotermik veya ekzotermik olarak oluşumunu göstermektedir. Ayrıca TGA eğrisiylede ağırlık kaybı veya kazancı olup olmadığı belirlenmektedir. Ancak örneğin sinterleme sırasında ne kadar boyutsal değişim yaptığı ya da genleşme ve büzülmenin hangi oranlarda olduğunu belirleyerek malzemenin sinterleme sırasında çatlaması veya aşırı büzülerek deformasyona maruz kalmasını göstermesi yönüyle yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle malzemenin sıcaklığa bağlı boyutsal hareketlerinin belirlenmesinde dilatometre analizinde yapılması gerekmektedir. Apatitin sıcaklığa bağlı genleşme ve büzülme davranışının belirlenmesi amacıyla optik dilatometre analizi yapılmış ve sonuçları Şekil 3.7.'de verilmiştir.

Optik dilatometre analizlerine göre, 300°C ve 450°C' de küçülme hızını gösteren türev eğrisinde hızın arttığı bu noktalarda gaz çıkışı ile bünyenin küçülmesinin arttığı belirlenmiştir. Hız eğrisinde 730°C'de başlayan hızlanma dilatometre eğrisinde 754°C'de görülmekte 25°C'lik bir fark oluşmaktadır. Bu noktada başlayan küçülme yaklaşık %4.5 oranına kadar hızlanarak devam etmekte ve 1080°C'de durmaktadır. Bu noktadan sonra küçülme hızı azalma eğiliminde olmaktadır.

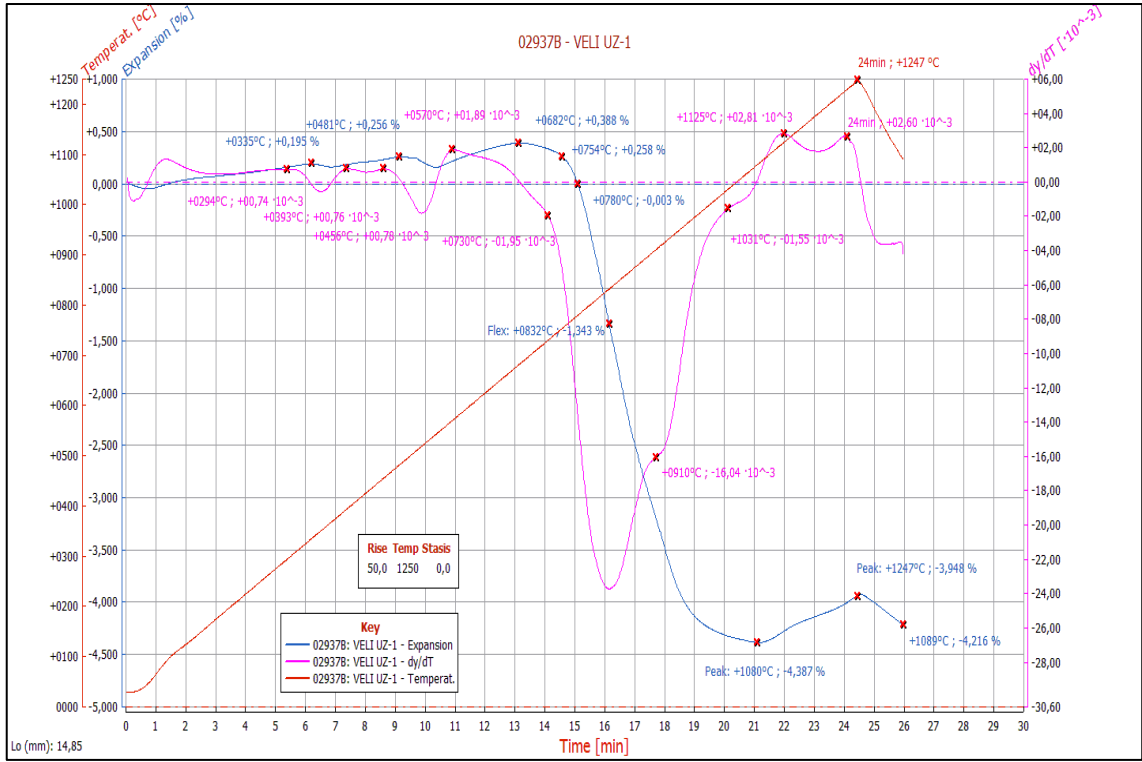
Dilatometre eğrisinde küçülme yerine tersine malzemenin yaklaşık % 0.5 oranında büyüdüğü yani genleşmeye başladığı görülmektedir. Bu hareket bu malzemenin geleneksel yöntemle sinterleme yapıldığında genleşeceğini ve içerisinde kapalı por oluşumunun olacağını göstermektedir. Bu nedenle yoğun relatif yoğunlukta malzeme üretilebilmesi için 1080°C’de apatitin uzun süre pişirimi yapılması gerekmektedir. Apatitle ilgili yapılan çalışmalarda geleneksel yöntemle sinterlemede relatif yoğunluğun %90 civarında olduğu bu nedenlede HIP, SPS gibi basınç altında sinterlemenin daha verimli olduğu belirtilmektedir (Champion, 2013; Pramanik vd., 2007; Veljovic vd., 2009).

Apatitlerin neden basınç altında sinterlenmesi gerektiği optik dilatometre eğrisinde görülen genleşme nedeniyle tane-tane etkileşiminin artırılabilmesi için tanelerin basınç altında yoğunlaşmasının sağlanması gerektiği optik dilatometre eğrisinde apatitin yaptığı genleşme nedeni ile bu genleşmenin önlenmesi gerektiği bu nedenlede basınç altında sinterlenmesiyle daha yüksek relatif yoğunlukta malzeme üretilebileceği tespit edilmiştir.

Geleneksel seramiklerde optik dilatometre eğrisine göre ideal sinterleme ergimenin tamamlanarak (dik aşağı yönlü eğrinin inmesi) daha sonra eğrinin yatay olarak artan sıcaklıkla devam etmesi yönündedir. Bu nedenle reçetelerde ayarlamalar yapılarak sinterleme sıcaklık aralığı genişletilmesi amacıyla katkı atomlar eklenerek eğrinin düz oluşması sağlanmakta sinterleme intervali genişletilmektedir. Katkı atomların apatit yapısına difüze olabilmesi için dilatometre eğrisine göre küçülme hızının sıfır olduğu ve yapının genişlemeye başladığı sıcaklık olan 1080°C üzerinde olması gerektiği belirlenmiştir. Bu konu ile ilgili literatürde birçok katkı atomun katkılандığı ve sinterleme davranışını etkilediği ancak optik dilatometre ile gösterimi olmaması nedeniyle önemli bir göstergedir.

Optik dilatometre eğrisinde zamana bağlı küçülme eğrisinin birinci türevi alındığında küçülme hızı olmaktadır. Türev eğrisinin verdiği hızın en yüksek olduğu sıcaklık 832°C ve küçülme oranı %1.34 olarak belirlenmiştir. Bu eğrinin dik aşağı yönlü inmesi ve hızın en yüksek olduğu sıcaklık noktası seramiklerin hızlı pişiriminde küçülmenin en hızlı olduğu nokta olarak alınmaktadır. Küçülme eğrisi artan sıcaklıkla aşağı yönlü hareketine 1080°C’ye kadar devam etmekte bu noktadan sonra yukarı yönde hareket göstermektedir. Bu göstermektedirki, küçülme 1080°C’de bitmiş malzeme büzülme hareketini tamamlamıştır. Bu sıcaklık sonrası eğrinin yukarı yönlü hareketi malzemenin genleştiğini ve şiştiğini göstermektedir. 1080°C’deki küçülme hızını gösteren birinci türev eğrisinde sıfır noktasına ulaşmakta küçülme hızının durduğunu yani küçülme olmadığını göstermektedir. Dilatometre analizine göre fosfat

cevherinin en hızlı sinterlemesinin 832°C ve küçülmenin tamamlanarak genişlemeye başladığı sıcaklığın 1080°C olduğu belirlenmiştir. Buna göre fosfat cevherinin birçok seramik üründe kullanıldığında avantajlı olacağını ve ergime sıcaklığını azaltarak pişirme süresinde azaltılmasını sağlayabileceği tespit edilmiştir.



Şekil 3.7. Kalsiyum fosfatın optik dilatometre analizi.

Elektromanyetik spektrumda IR (Infra Red) kızılötesi bölgede spektrum kullanılarak malzemelerin moleküler titreşimleri belirlenerek bağlanma şekilleri ortaya koyulabilmektedir. Kullanılan apatitin FTIR analizi Şekil 3.8.'de verilmiştir. Karakteristik fosfat grubu bantları 460-462, 550-553, 595-600, 958, 1024-1115, 1200-1120cm⁻¹'den; OH⁻ grup bandı 630, 3540, 3584 ve 636 cm⁻¹ 'de, HPO₄²⁻ bandı 873cm⁻¹'de görünür (Tang vd., 2009; Veljovic vd., 2009; Reynaud vd., 2002). 3400 cm⁻¹ 'deki geniş bant emilen suya karşılık gelir. 3570 ve 3670 cm⁻¹ arasındaki keskin tepe OH⁻ iyonlarının gerilme titreşimine aittir. 400-1900 cm⁻¹ 'deki birkaç tane daha şiddet bu grupları temsil eder. Dalga boyu aralığı 3670-3570 cm⁻¹ aralığında ve 640-625 cm⁻¹ aralığındaki küçük bantlar OH⁻ grubunun gerilme titreşimlerine karşılık gelir (Pramanik vd., 2007; Sobczak-Kupiec vd., 2012; Liao vd., 1999). 1415-1450 ve yaklaşık 874 cm⁻¹ 'deki

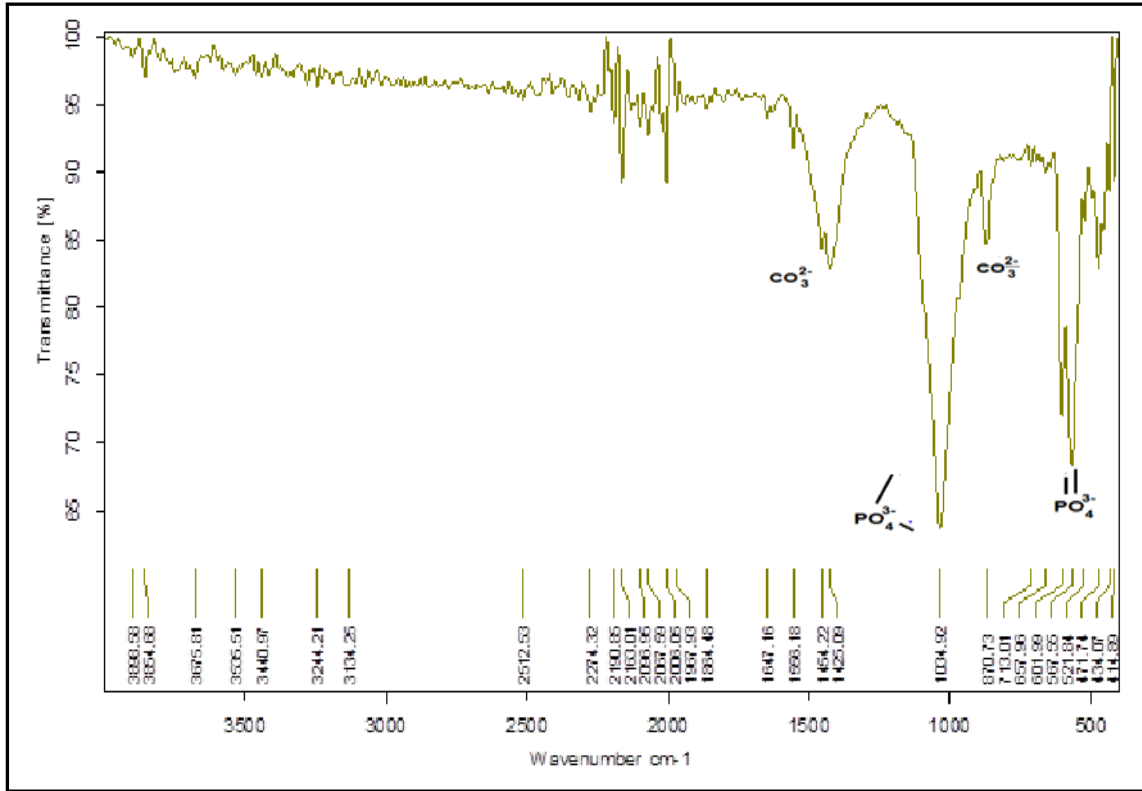
FTIR bantlarında karbonat gruplarının varlığı gözlemlenmiştir (Gibson vd., 2002). $954-724\text{ cm}^{-1}$ CO_3^{2-} düzlem büküm modu ve $930-730\text{ cm}^{-1}$ CO_3^{2-} 'ün dar bölgedeki düzlem bükme modudur. CaCO_3 için 1430 cm^{-1} V_1 , 876 cm^{-1} V_2 , 712 cm^{-1} 'de V_4 bantları görülür. Ca(OH)_2 'deki O-H gerilme titreşiminin karakteristik güçlü ve keskin bandı hidroksit içeren numunelerin spekturumunda 3643 cm^{-1} 'de görülür. Ca(OH)_2 spektrumunda 876 cm^{-1} 'de zayıf bir bant olduğu kadar $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ civarında geniş bant karbonatın hidroksitten hızlı bir şekilde oluştuğunu gösterir (Hoppe vd., 2011; Wanga vd., 2015). 1650 cm^{-1} 'deki bant suya atfedildiği gözlenir (Bianco vd., 2009). v_3PO_4 titreşimlerinin (antisimetrik esneme) 1000 ila 1150 cm^{-1} 'deki yüksek yoğunluklu bantlardır ve $570-560\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise düşük yoğunluklu bantlardır, v_1PO_4 zayıf ve dar bant titreşimleri (simetrik titreşimleri) yaklaşık 966 cm^{-1} 'de, v_4PO_4 titreşimlerinin bükme modları 540 ila 620 cm^{-1} aralığında gözlemlenir. Yaklaşık 865 cm^{-1} 'de v_2CO_3 bükme modu ve $462, 780, 799\text{ cm}^{-1}$ 'de kuvars bandı gözlemlenmektedir Si-O bağı titreşimleri $434, 740, 472\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir (Jones, 2013; Kim vd., 2003; Bianco vd., 2009; Gibson vd., 2001; Barralet, 2000). 962 ve $567-607\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar PO_4^{3-} için n_1 ve n_4 simetrik P-O germe titreşimlerine tekabül eder. 962 ve 1100 cm^{-1} bantlar fosfatın n_3 titreşim bantlarına karşılık gelir (Liu vd., 2016). 875 cm^{-1} 'deki bant hidrojen fosfatlara $720, 920, 1300\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar profosfatlara atfedildiği gözlenir (Bianco vd., 2009). A-tipi apatitin belirleyici pikleri $890, 1450, 1545\text{ cm}^{-1}$ olarak görülmüştür. B-tipi için ise $873, 1412$ ve 1465 cm^{-1} pikleri belirleyicidir (Ramesh vd., 2012; Bechade vd., 2008). 875 cm^{-1} 'deki bant B-tipi hidroksiapatite karşılık gelir (Kim vd., 2003).

Karbonat titreşimlerinin n_3 ve n_2 bölgelerindeki bir yaklaşma A ve B tiplerinin karışık türde olduğunu gösterir. $878, 1455$ ve 1495 cm^{-1} 'deki bantlar A sistemlerindeki karbonat iyonu titreşimlerinden kaynaklandığı gözlenir. $873, 1418$ ve 1455 cm^{-1} bantlarının varlığı karbonatların B-tipinde bulunduğunu ifade etmektedir. $1384, 820-1380\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların ise artık nitratlara karşılık geldiği gözlenir (Slosarczyk vd., 2010).

Apatitin karakteristik pikleri $\text{v}_2\text{PO}_4^{3-}$ (O-P-O) $450-471\text{ cm}^{-1}$, $\text{v}_3\text{PO}_4^{3-}$ (P-O) bağlarının gerilme titreşimi $1044-1095\text{ cm}^{-1}$, $\text{v}_4\text{PO}_4^{3-}$ (O-P-O) bağlarının bükülme titreşimi $576-603\text{ cm}^{-1}$ bantlarında görülmektedir. CO_3^{2-} bağlarını gösteren 870 cm^{-1} piki bulunmaktadır. Apatitin karbonatlı A-tipi ve B-tipi içeren bir apatit olduğunu göstermektedir. Apatitin karakteristik pikleri $\text{v}_1\text{PO}_4^{3-}$ (P-O) simetrik gerilme titreşim piki $928-964\text{ cm}^{-1}$, $\text{v}_2\text{PO}_4^{3-}$ (O-P-O) $450-471\text{ cm}^{-1}$, $\text{v}_3\text{PO}_4^{3-}$ (P-O) gerilme titreşimi $1044-1095\text{ cm}^{-1}$, $\text{v}_4\text{PO}_4^{3-}$ (O-P-O) bükülme titreşimi $576-603\text{ cm}^{-1}$ bantlarında görülmektedir (Şekil 3.8.). 3643 cm^{-1} bandı OH^- (gerilme) ve $630-648\text{ cm}^{-1}$ aralığı

OH^- (serbestleşme), $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ aralığında geniş yayvan pik absorbe edilen suyu ve 1641cm^{-1} (OH^-) ile beraber $1200\text{-}2025\text{cm}^{-1}$ aralığı O-H bağlarını ve absorblanan suyu göstermektedir (Gibson vd., 2002; Raynaud vd., 2002; Cannillo vd., 2009). 3641cm^{-1} de OH^- gerilme titreşimi ve $3400\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ aralığın da geniş yayvan H_2O bağlarını gösteren titreşim apatitlerde görülebilmektedir. Karbonat grubunun gerilme titreşim aralığı $\nu_3 1425, 1454, 1556\text{cm}^{-1}$ ve ν_2 için $870, 876$ ve 956cm^{-1} olmaktadır. Si-O bağı titreşimleri $434, 740\text{cm}^{-1}$ bandında görülür (Raynaud vd., 2002; Bohner, 2009). Ayrıca Si-O bağı deforme olduğunda 472cm^{-1} bandında titreşim görülür (Porter vd., 2003; Lopez vd., 2010). Si-O bağları bizim örneğimizde $434, 473$ ve 740cm^{-1} bandında görülmektedir.

Karbonat apatit yapısında OH^- ile belirli oranda yerdeğiştirdiğinde $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y$, PO_4^{3-} ile kısmi yerdeğiştirdiğinde ise $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ stokiometrik formülü oluşur. Karbonat hem OH^- hemde PO_4^{3-} ile belirli oranlarda yerdeğiştirdiğinde karbonatlı apatit $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ olur. Karbonat apatit yapısında OH^- ile belirli oranda yerdeğiştirdiğinde $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y$, PO_4^{3-} ile kısmi yerdeğiştirdiğinde ise $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ formülü oluşur. Karbonat hem OH^- hemde PO_4^{3-} ile belirli oranlarda yerdeğiştirdiğinde karbonatlı apatit $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ olur. Bunların belirli ayırt edici dalga sayısı aralıkları bulunmaktadır. A-tipi apatitin $890, 1450$ ve 1545cm^{-1} pikleri belirleyicidir. B-tipinde ise belirleyici pikler $873, 1412$ ve 1465cm^{-1} dir. Hem A hemde B-tipinde karbonat yerleşiminde geçerli pikler 1450cm^{-1} ve 866cm^{-1} değişken veya absorbe edilen karbonat piklerini göstermektedir (Habibovic vd., 2010; Landi vd., 2004; Ramesh vd., 2008). Pişmemiş apatitimizde hem A-tipi hemde B-tipi apatit yapısının beraber yer aldığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.8. Apatitin FTIR analizi.

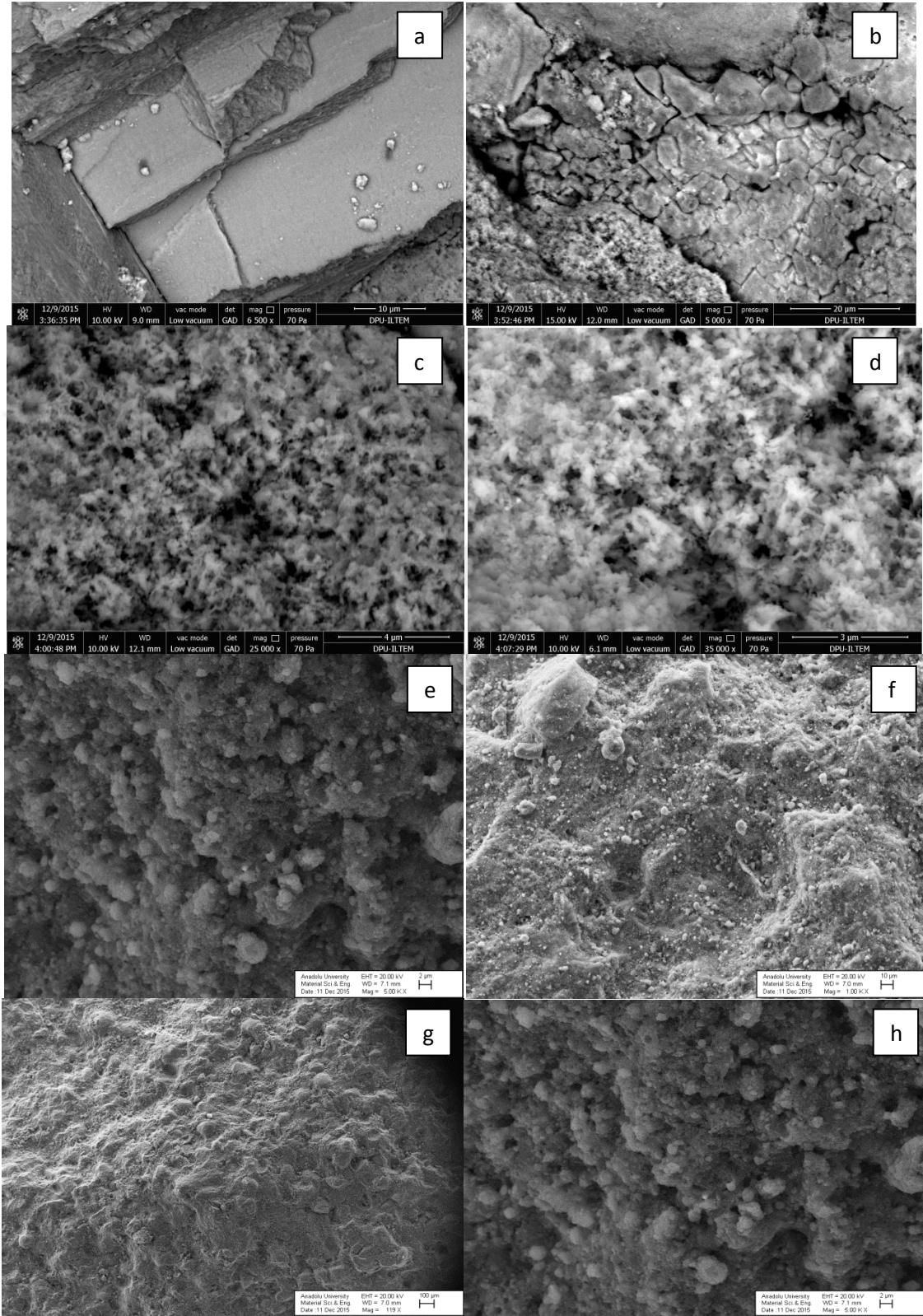
Doğal apatitin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 3.9.'da verilmiştir. Apatitin kristal yapısı hekzagonaldır. Doğada fosfat yumrulu ve çok küçük plaka şekilli bulunmaktadır. Fosfatın alındığı Mardin/Mazıdağı bölgesi fosfatı organik sedimanter oluşumdur (Doğan, 1983). Tanelerin yuvarlak taneli olması ve bu yumruların yaklaşık 100µm boyutlarıyla fosfat tanelerinin daha sonra bir taşınmaya uğradığını göstermektedir.

Yumruların daha fazla büyütmesi yapıldığında çok küçük nanometrik boyutlarda aglomeralanmış nanometrik plakalar şeklinde olduğu görülmektedir. Sentetik apatitlerde kristallerin aglomera olmuş, çubuksu, iğnemsli şekillerde ve c-ekseni yönünde büyümüş olduğu belirtilmektedir (Landi vd., 2000; Pang vd., 2003; Tang vd., 2009). Mazıdağı fosfat kristallerinin doğada oluşan şekliyle aglomera olmuş ve nanometrik boyutlarda plaka şeklindedir. Apatit içerisinde tabakalı yapıda ve ayrıca köşeli taneler oluşumlarının olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.9.a-b). Çok küçük boyutlarda (yaklaşık 1 µm altında) lifsel gibi görünen ancak daha fazla büyütme yapıldığında çok küçük tabakalar halinde taneciklerin olduğu

belirlenmiştir (Şekil 3.9.c-d). Mikroyapı görüntülerinde küçük plaka şekilli kristallerin üstüste istiflendiği belirlenmiştir.

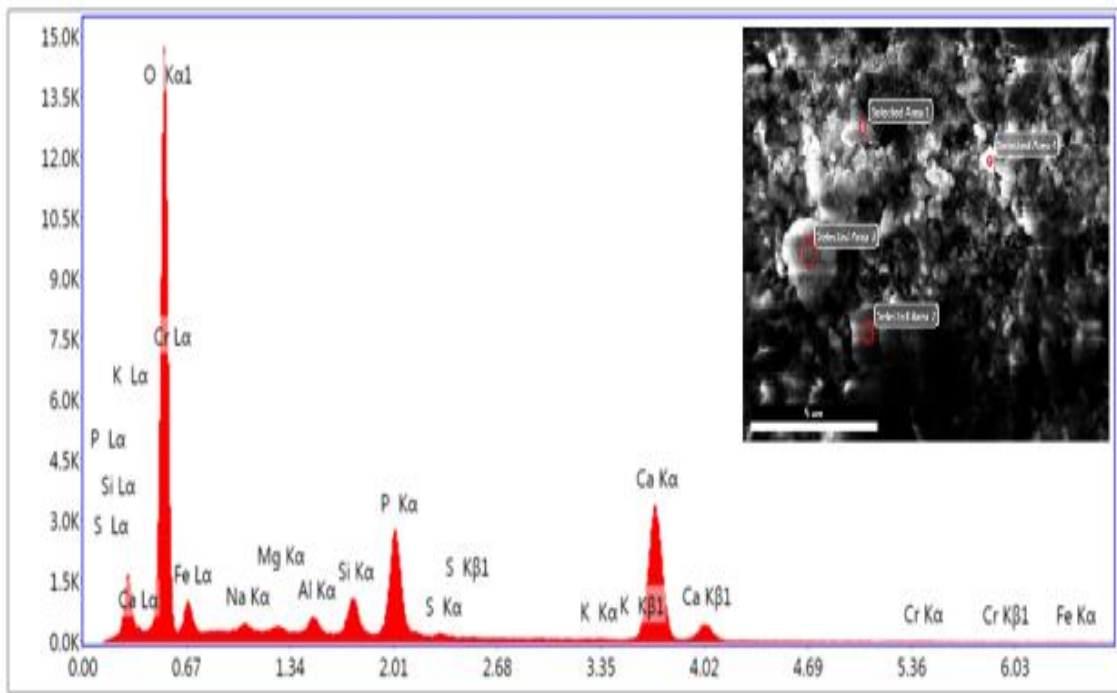
Doğal oluşan fosfatın 10-100 mikron boyutlarında yumrulu olduğu, bu yumrularında nano boyutlarda çok küçük plaka şekilli apatit kristallerinin bir araya gelerek aglomerasyon oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.9.e-f). Taneler yuvarlak ve yumrulaşmış şekilde görülmekte ve bu tanelerin yaklaşık 100µm boyutlarında olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.9.g-h). Buda bu taneciklerin taşınma yoluyla yataklandığı ve bir araya geldiğini göstermektedir. Yumrular üzerinde detaylı inceleme yapıldığında çok küçük nano boyutlarda tanelerin topaklanmış nanometrik plakalar şeklinde olduğu tespit edilmiştir.





Şekil 3.9. Doğal kalsiyum fosfatın mikroyapı görüntüleri.

Apatit kristalleri üzerine yapılan EDX analizinde kalsiyum, fosfor, silisyum elementleri tespit edilmiştir. EDX analizine göre, 56.39% CaO, 33.87% P₂O₅, 9.74% SiO₂ belirlenmiştir (Şekil 3.10). Çok küçük apatit kristalleri toplanarak aglomera topaklar oluşturmuşlardır (Şekil 3.10a). Buna göre apatit kristalleri hem a-ekseni hemde c-ekseni boyunca büyüdüğü ancak c-ekseni yönünde daha fazla geliştiği belirlenmiştir. Mikroskop görüntülerinden elde edilen kristal boyutu ve büyüme şekli faz analizine göre hesaplanan sonuçlar birbirine yakın değerlerde olmuş ve birbirini doğrulamıştır.



Şekil 3.10. Doğal kalsiyum fosfat taneleri üzerine yapılan EDX analizi sonucu.

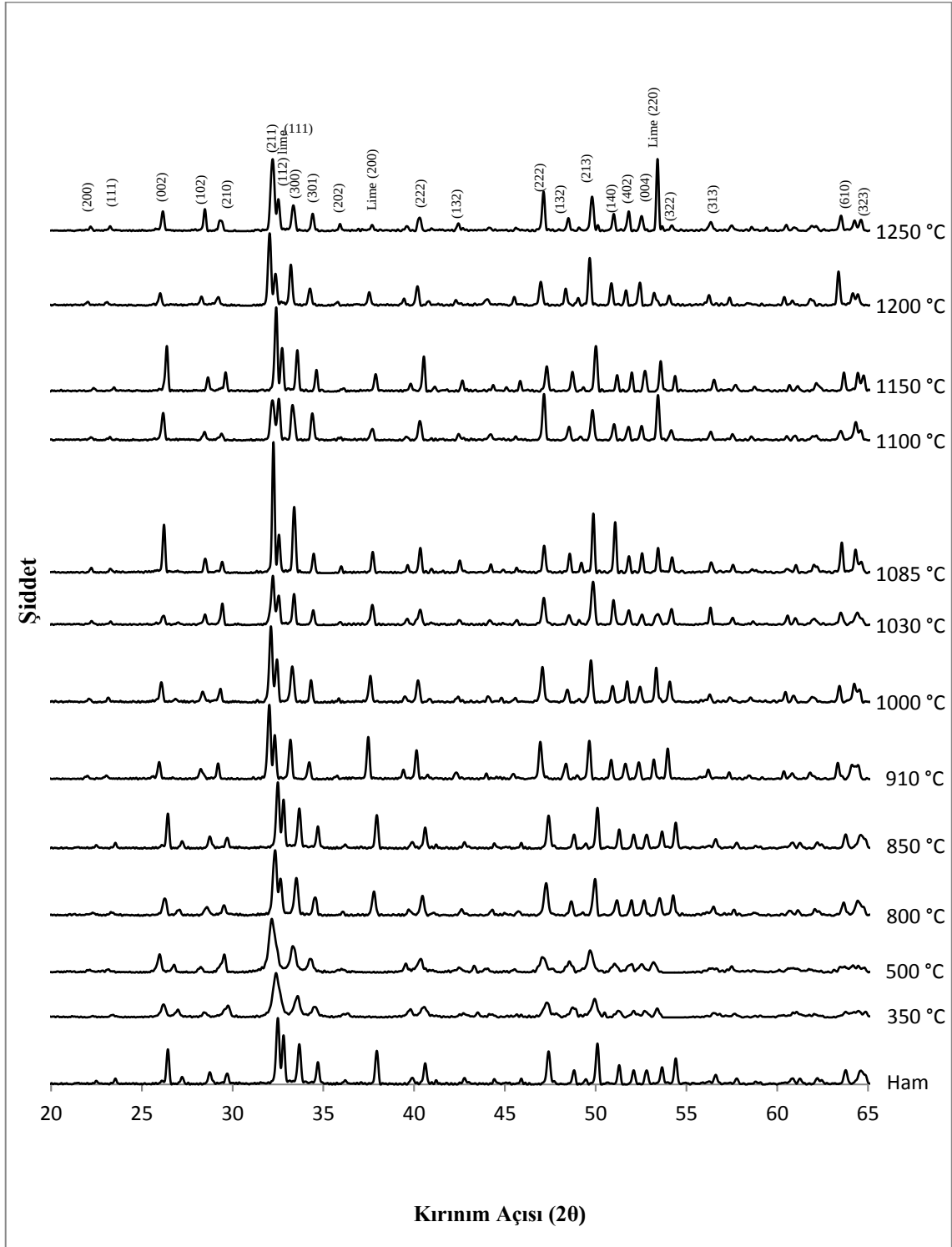
Doğal apatite ait renk ölçümü ile elde edilen analiz sonuçları Çizelge 3.3.'de verilmiştir. Renk oluşumunda a* değeri kırmızı renge doğru kaymakta, b* değerleride sarı renge doğru olduğu ayrıca L* değeride beyazlık içerdiğini göstermektedir. Doğal fosfatın beyazlık değerini gösteren L* değerinin 70,55, a* değerinin 2.5 ve b* değerinin yaklaşık 12 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. Doğal apatitin renk değerleri.

Örnek	Renk değerleri		
	L*	a*	b*
Apatit	70.55	2.54	11.74

3.2. Farklı Sıcaklıklarda Apatitin Sinterlenmesi

Karakterizasyonu yapılan hammadde sonrasında da termal analiz sonuçlarına göre kritik sıcaklık noktaları belirlenerek bu sıcaklıklarda örnekler sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. Faz analizleri, FTIR analizleri ve belirlenen kritik sıcaklıkta sinterlenen örnekler SEM/EDX analizi yapılmıştır. 350 °C’de pişen örnekler hariç diğer sinterleme sıcaklıklarında pişen örneklerde fırından alındıktan sonra belirli bir süre hava ile temas etmesi sonrasında patlama ve dağılma olduğu görülmüştür. Dilatometre ve TG/DTA analizlerine göre tespit edilen sıcaklık noktalarına göre sinterlenen örneklerde sıcaklığa bağlı oluşan fazları görebilmek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin X-Ray kırınım paternleri Şekil 3.11.’de verilmiştir. Artan sıcaklıkla kuvars, kalsit fazları azalmakta, apatit fazlarının pik şiddeti artış, CaO pikleri 1000°C’ye kadar artış bu sıcaklık sonrası azalış göstermektedir. Buda 1000°C sonrası CaO’ in apatit oluşumuna katkıda bulunduğu ve düzenli yapıda apatite dönüşüm olduğunu göstermektedir. Kuvars 1000°C’ye kadar görülmekte, bu sıcaklık sonrası kuvars piki kaybolmaktadır. Kuvars pikinin 1000°C sıcaklık sonrası kaybolması çok düşük sıcaklıklarda fosfat ve silikanın etkin bir reaksiyon oluşturduğunu göstermektedir. Doğal apatit yapısında bu çalışmada kuvarsin 1000°C’den sonra görülmemesi SiO₂’nin PO₄ ile beraber yapıya yerleştiğini göstermektedir. Pişmemiş apatitin paternlerinde görülen kalsit pikinin şiddetinin 350°C’de küçük ve geniş pik vermesi, 800°C’de kaybolması kalsit yapısında CO₂ bağlarının zayıf olduğunu göstermektedir. 1000°C’de apatit piklerinin sola doğru kayması apatit yapısının gerildiğini, yapısal genişlemeye maruz kaldığını gösterir. Apatit yapısına katkı atomlarının girebilmesi için 800°C’de gelişmeye başlayan (112) düzlemini gösteren pikin görülmesi apatitin bu sıcaklıkta geliştiğini ve 1000°C üzerinde sıcaklıklarda yapısal gerilimin olduğu nokta ve üzerinde sinterleme yapılması gerektiğini göstermiştir. 800°C sonrası CaO (lime) piki oluşmakta ve 850°C’de pik şiddeti artmaktadır. Bu sıcaklık sonrası artan sıcaklıklarda CaO piki belirli bir azalış göstermekte ancak CaO oluşumu 1150°C’de dahi görünmeye devam etmektedir.



Şekil 3.11. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin X-ray kırınım paternleri.

Sıcaklığa bağlı gelişen fazların kristalleşme derecesi, kristal boyutu ve latis parametreleri Çizelge 3.4.'de verilmiştir. Kristalleşme derecesi 800-850°C ve 1085-1150°C aralıklarında daha yüksektir. Buda termal analizlerde görülen ekzotermik çizgisi üzerinde kristalin daha iyi olabilmesi için örneklerin daha uzun sinterleme sürelerinde yapılması gerektiğini göstermiştir. Birim hücre parametrelerinin a-ekseni yönünde 800°C'ye (bu sıcaklık DTA'da endotermik çukur noktası) kadar büyüdüğü ve bu sıcaklık sonrası pişen örneklerde artan sıcaklıkla küçüldüğü belirlenmiştir. c-ekseni yönünde birim hücrenin 850°C'ye kadar küçüldüğü, 1000°C'de tekrar birim hücrenin büyüme yaptığı ve tekrar 1085-1150°C'de küçülme eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Birinci endotermik noktasında a-ekseninin maksimum olduğu, c-ekseninin ise 850°C 'de yani ekzotermik eğilim bölgesinde minimum olduğu, bu sıcaklıklar sonrası ise a-ekseninin küçüldüğü c-ekseninin ise büyüdüğü belirlenmiştir. 800°C'de CO₂'nin kristal yapıdan uzaklaşmasının sadece kalsitten olmadığı, ayrıca apatit yapısında a-ekseni büyürken, c-ekseninin küçüldüğü ve CO₂ çıkışının kristal parametrelerini etkilediği tespit edilmiştir.

CO₂ ve kristal suyu çıkışıyla birim hücre parametrelerinin a-ekseninin büyüdüğü, c-ekseninin küçüldüğü belirlenmiştir. Esas sıcaklık aralığı olan endotermik sonrası ekzotermik eğilim bölgeleri 850-850 °C ve 1085-1150°C aralıklarında kristal parametreleri 800-850 °C aralığında a-ekseni ve c-ekseni yönünde küçülmüştür. Ancak a-ekseni %0.03, c-ekseni %1.15 oranında küçülmüş, c-ekseni daha fazla küçülme göstermiştir. 1085-1150 °C aralığında her iki eksende birbirine yakın oranda küçülmüştür.

Scherrer formülü ile hesaplanan kristalit boyutlarında, a-ekseni (310) düzlemine göre endotermik çukurunda 800°C'de kristaller büyümüş, c-eksenine göre küçülmüştür. 850°C'de esas belirgin boyut değişimi olmuştur. Bu sıcaklıkta a-ekseni yaklaşık %39, c-ekseni %48 büyümüştür. İkinci endotermik çukurunda 1085°C'de a-ekseni %18, c-ekseni %56 oranında büyüme yaparken, ekzotermik eğrisi üzerinde 1150°C'de a-ekseni %45, c-ekseni %54 büyümüştür. Kristalit boyutları birinci endotermik noktada a-ekseni yönünde büyürken CO₂ çıkışı nedeniyle c-ekseni küçülmüştür (Çizelge 3.4.). Ancak daha sonrası ekzotermik eğilim bölgesinde hem a hemde c-ekseni belirgin büyüme göstermiştir. İkinci endotermik çukurunda c-ekseni a-eksenine göre daha fazla oranda büyümüştür. Buda göstermektedirki bu sıcaklıkta apatit c-ekseni yönünde büyüme eğilimindedir. Ancak elde edilen sonuçlarda endotermik çukuru, sonrası ekzotermik eğilim çizgisi üzerinde sıcaklıkta 1150 °C'de pişen örneğin c-ekseni yönünde değil a-ekseni yönünde büyüme göstermiştir. Bu sonuç göstermiştir ki, apatit

kristallerinin a-ekseni yönünde yani hekzagonal plaka yapıda büyümesi istenirse 1150°C, c-ekseni yönünde gelişen çubuksu apatit kristali isteniyorsa 1085°C, hem a-ekseni hemde c-ekseni yönünde büyüyen kristal istenirse 850°C sıcaklıklarda sinterleme yapılması gerektiği tespit edilmiştir. Yani a ve c-eksenleri yönünde büyümede birinci endotermik çukuru sonrasındaki ekzotermik eğilimi gösteren çizgi üzerinde bir sıcaklığı, c-ekseni yönü için ikinci endotermik çukurunun olduğu sıcaklığı, a-eksenini daha fazla büyütmek için ikinci endotermik çukuru sonrası ekzotermik eğilimini gösteren çizgi üzerinde sıcaklığın seçilmesi gerektiği belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen apatit örneklerinin kristalleşme dereceleri ve düzlemlere göre kristal boyutlarında Çizelge 3.4.'de verilmiştir. X-ray kırınım piklerinde miller indislerine (hkl) göre a ve c eksenleri yönünde kristallerin geliştiği belirlenmiştir. Ancak ham ve 350°C de pişen örneklerde (112) düzlemini gösteren pik belirgin değildir. Kristalleşme derecesi artan sıcaklıkla artış göstermektedir. Ancak dikkat çeken DTA eğrisinde ekzotermik eğilimin olduğu 850°C ve 1085°C de kristalleşme derecesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Buda DTA eğrilerindeki endotermik reaksiyon sonrası eğrinin yukarı yönlü olduğu sıcaklıklara karşılık gelmekte termal analiz sonuçları ile XRD verileri birbirini doğrulamaktadır. Plaka şekilli nanokristal apatitlerin c-ekseni ortalama uzunluğunun 200-400Å, kalınlığının 20-80Å belirlenmiştir. Scherrer formülüne göre (002) düzleminde uzunluk 145-280Å, (310) yönünde 50-70Å'dur (Wilson vd, 2005; Bohner, 2009). Apatit birim hücre parametresinin 9.347Å-9.407Å aralığında ölçüldüğü belirtilmektedir. 800°C'de sentezlenen HAP nanokristallerinde c-ekseni ise 6.862Å-6.881Å aralığında olduğu belirlenmiştir (Porter vd, 2003).

HAP nanokristal kaplamalarda Si^{4+} yeralan atomu olduğunda apatit birim hücre parametrelerinin (a ve c) her ikiside artmaktadır. Nedeni ise Si^{4+} iyonik çapının P^{5+} ile karşılaştırıldığında daha büyük olmasıdır. Bu yer değişimi periyodik tabloya göre hesaplandığında çok düşük seviyededir ve % 5 ağırlık oranına kadar yapıya girebilir (Habibovic vd, 2010). Pieters et al, hazırladıkları farklı Ca/P oranı ve CO_3 içeriğine göre hidrolizle sentezledikleri kristallerin XRD piklerinde Ca/P ve CO_3 oranı artışıyla (211) ve (112) piklerinin genişlediği, piklerin birleştiğini belirtmiştir. Genişleyen ve artan CO_3^{2-} ile kristalleşme derecesi azalmaktadır. Aynı zamanda (002) düzlem piki daha düşük kırınım derecesine kayar ve şiddeti azalır (artan CO_3^{2-} ve Ca/P oranı ile). (211) ve (112) pikleri artan CO_3 içeriği ile daha az ayrılmakta ve birleşme eğilimine girmektedir. Artan karbonat içeriği ile difraksiyon pikleri genişler ve şiddeti azalır. Kristalleşme derecesi daha fazla CO_3^{2-} ile PO_4^{3-} yerdeğişimi ile

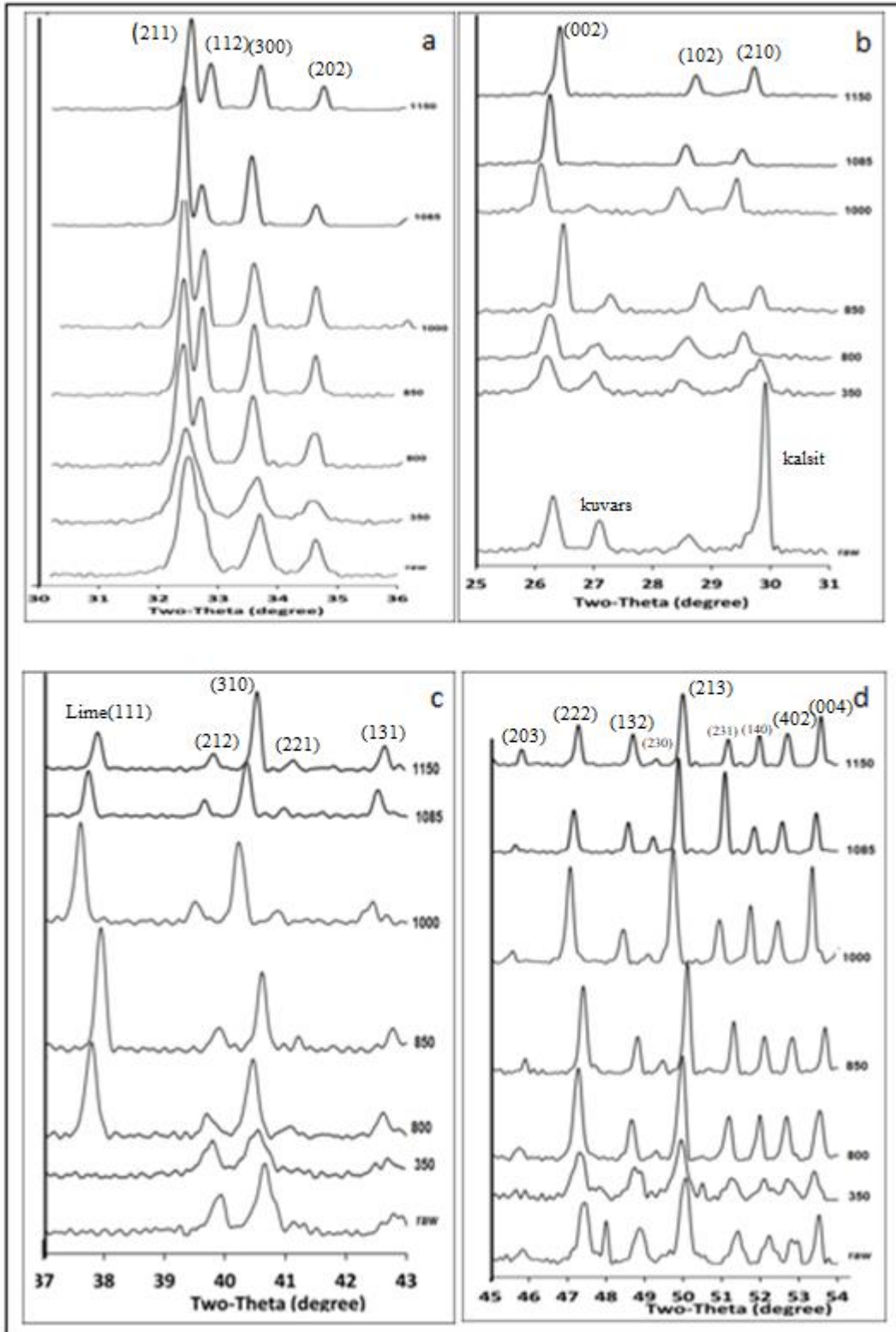
azalmaktadır [50-53]. (300) pikinin artan karbonat içeriği ile genişliği artmakta ve daha fazla belirginleşmektedir. Buda göstermektedirki bar veya iğne şekilli kristallerin kristal kalınlığında azalma veya a-ekseni boyunca kafes hatalarındaki daha fazla artışla sonuçlanmaktadır. Yüksek karbonat içeriğinde apatit kristalleri küresel morfolojide ve agrega olmuş olanlarının yüzeyinde bar şekilli partiküller halinde bulunur. (002) difraksiyon pikinin pozisyonu artan karbonat içeriği ile daha düşük 2θ ya doğru kayar. Buda c-ekseni boyunca birim hücrenin genişlediğini gösterir. Tersine ise (300) pikinde gözlenmiştir. Buda a-ekseni boyunca birim hücrenin küçüldüğünü gösterir. Artan karbonat içeriğiyle a-ekseninin uzunluğunun c-ekseninden daha fazla değiştiği belirlenmiştir. Birim hücrenin CO_3^{2-} ve PO_4^{3-} yerdeğişimi ile küçüldüğünü yani a-ekseni yönünde daha fazla küçüldüğünü ortaya koymaktadır (Aufort vd., 2016; Gibson vd., 2002).

Apatit kristallerinin kafes düzgünlüğü ve boyutta azalma karbonat içeriğinin artmasıyla kristalleşme derecesinde azalmaya neden olur. Yani boyut ve kristalleşme derecesi artan karbonat içeriği ile azalmaktadır. Literatür araştırmalarında kristalin yapının hekzagonal olduğu ve hücre parametrelerinin $a=9.418\text{\AA}$, $c=6.884\text{\AA}$ diğer kristalin ise $a=9.424\text{\AA}$, $c=6.879\text{\AA}$ olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan kafes mesafelerinde örneklerin birim hücrelerinin c-ekseninin daha uzun olduğu belirlenmiştir. Bu bulguyla nano çubukların c-ekseni yönünde kristal büyümesi gösterdiği belirtilmektedir (Gruselle vd., 2015; Wang vd., 2013; Lafon vd., 2003). Literatürde Si^{+4} yerdeğişimiyle her iki latis parametresinin arttığı belirtilirken bizim çalışmamızda c-ekseni yönünde büyüme belirlenmiştir. Buda silisyum yerdeğişiminin c-ekseni yönünde olduğunu göstermiştir. Silisyumun XRD piklerinde 1000°C 'de görülmemesi bu sıcaklıkta silisyumun apatit yapısına girdiğini göstermektedir.

Çizelge 3.4. Sıcaklığa bağlı kristalleşme derecesi ve kristal boyutları.

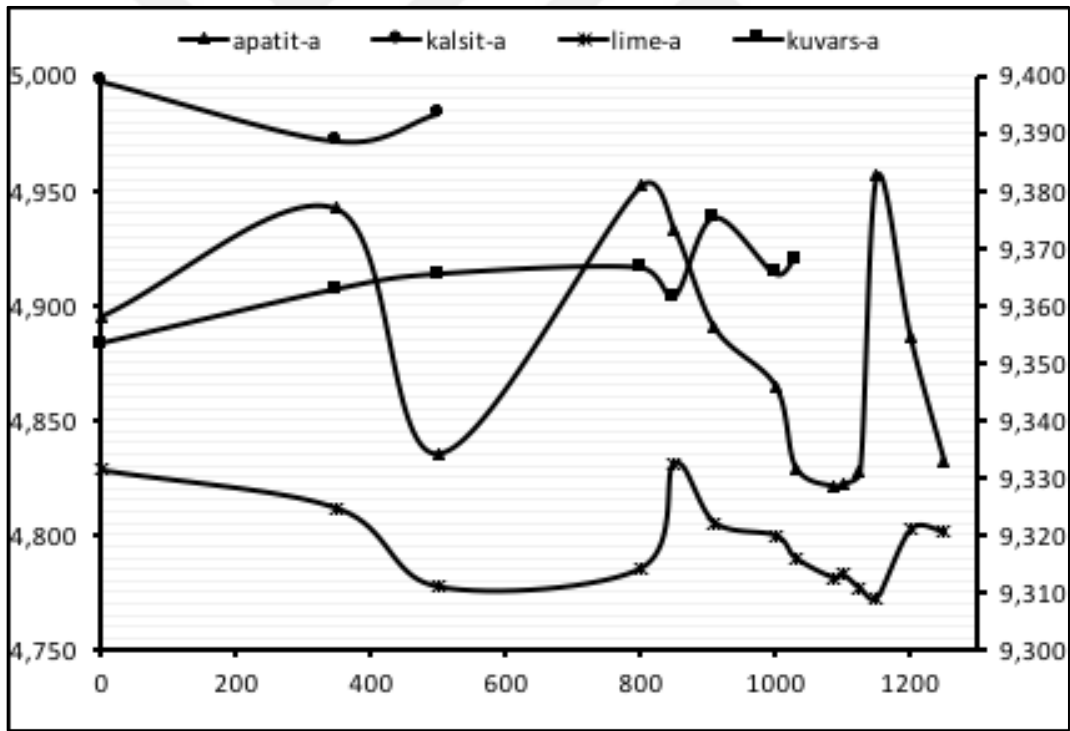
Sıcaklık °C	I_{002}/I_{310}	Kristalleşme derecesi, X_c , %	Kristal Boyutu, X_s nm (Nanometre)			
			(002) X_s	(310) X_s	(300) X_s	(202) X_s
Ham	1,24	0,77	6,08	50,21	11,69	102,12
350	1,18	0,74	5,71	25,44	10,00	112,70
500	1,01	0,74	7,17	18,13	7,86	45,52
800	0,94	0,86	5,85	24,62	12,28	531,49
850	1,72	0,87	8,98	55,34	16,26	85,39
910	0,55	0,89	37,84	18,79	9,49	33,52
1000	1,00	0,86	7,25	23,63	10,73	68,28
1030	0,72	0,87	8,62	25,09	18,93	196,79
1085	1,96	0,92	9,48	30,43	13,81	220,77
1100	1,44	0,88	10,39	21,78	10,62	47,65
1125	1,15	0,87	12,75	34,79	18,52	155,18
1150	1,43	0,88	9,35	50,64	16,94	181,72
1200	0,68	0,89	10,19	27,52	15,98	54,97
1250	1,40	0,84	12,42	28,34	14,47	128,49

Ham apatitte (211) ve (112) düzlemlerini gösteren 32 ve 33 dereceler arasındaki pikler birleşik olmakta ancak artan sinterleme sıcaklığı ile bu düzlemleri gösteren piklerin 800°C sonrasında net bir şekilde ayrılmaya başladığı ve belirgin olarak (112) düzleminin pikinin görüldüğü tespit edilmiştir. Bu düzlemlerin görünümü sıcaklığa bağlı olarak pikleri gösteren genişletilmiş pik görünümü Şekil 3.12a'da verilmiştir. Özellikle apatitin (112) düzlemini gösteren piki belirgin olarak 800°C'de kendini göstermektedir. Buda apatitin 800°C sonrası gelişime başladığını gösterir. Artan sıcaklıkla apatit piklerinin Miller indislerini gösteren (hkl) düzlemlerinde (002), (112), (202), (203), (300), (310), (402), (004) yönlerinde a-ekseni ve c-eksenini yansıtan piklerin artması yapının a-ekseni ve c-ekseni yönünde gelişimini göstermektedir. Kuvars 26,8°'de ki pikinin 900°C sonrası görülmediği Şekil 3.12b'de belirgin görülmektedir. Ayrıca Şekil 3.12b'de 30°'de görülen kalsit pikinin 350°C'de belirgin azaldığı ve 800°C sıcaklık sonrası görülmediği belirgin olarak piklerde tespit edilmiştir. Şekil 3.12c'de 37-38° aralığında CaO (lime) pikinin 800°C sonrası belirgin görülmeye başladığı belirlenmiştir. Ayrıca CaO (lime) diğer bir piki apatitin (112) düzlemlerini gösteren piki ile üst üste çakışmaktadır. Bu pikin 800°C sonrası belirgin görülmeye başlaması hem apatitin gelişimini hemde CaO serbestleşmesini göstermektedir. Şekil 3.12d ise artan sıcaklıkta piklerin yapıda oluşan gerilim nedeniyle kaydığını göstermektedir.



Şekil 3.12. Genişletilmiş piklerin gösterimi.

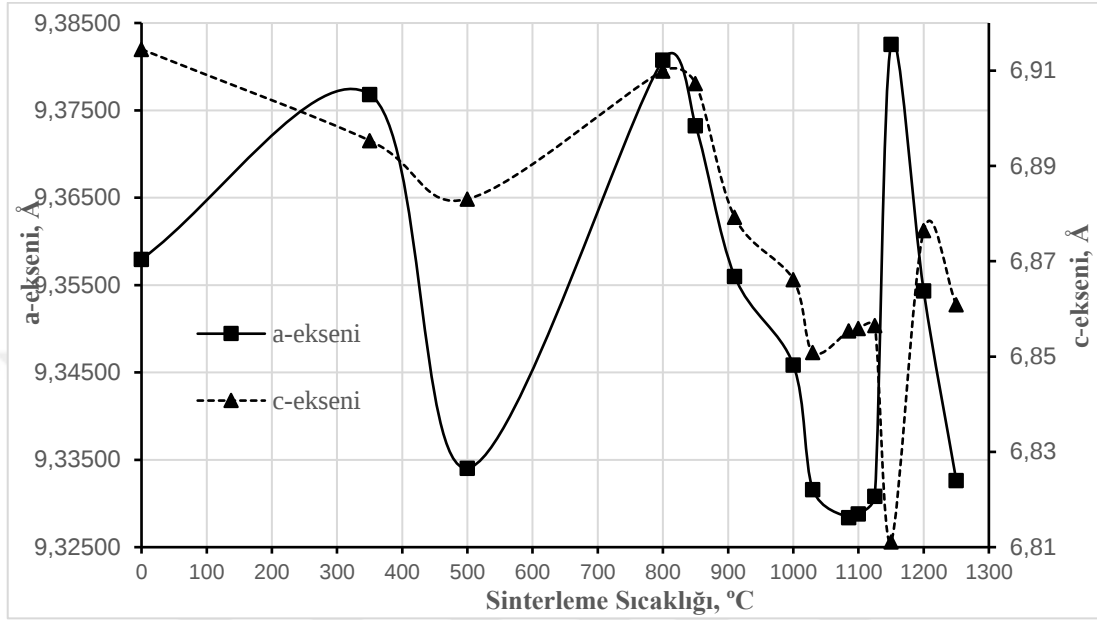
Sıcaklık artışına bağlı olarak gelişen fazların latis parametreleri Rietveld yöntemiyle hesaplanmış ve fazların a-ekseni yönünde boyutları Şekil 3.13’de verilmiştir. Artan sıcaklıkla kalsitin a-ekseni yönünde azalma, kuvarsta ise çok az artış olduğu belirlenmiştir. Kuvarsın 850°C ile 1000°C sıcaklıklar arasında bir değişim yaptığı gözlenmiştir. Bunun da fosfatla reaksiyona girmeye başlaması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. 800°C sonrası CaO latis parametresi 850°C’de artmakta ve sonrasında 1150°C’ye kadar azalan bir eğilim göstermektedir. Bu sıcaklık sonrası a-ekseni çok az artış göstermekte bu artışın ise diğer atomlarla reaksiyona girerek latis parametresinin değiştiği düşünülmektedir. Apatitin a-ekseni yönünde 500°C ve 1100-1150°C sıcaklıklarda küçülme gösterdiği, 800°C ve 1185°C sıcaklıklarda a-ekseninin artış gösterdiği belirlenmiştir. 500°C’de ki küçülmenin CO₂ çıkışı sonucu olduğu bu sıcaklıkta (350°C’de belirgin azalan kalsit piki) kalsit pikinde görülen azalmanın yanında apatit yapısında ki CO₂’nin uzaklaşmasıyla olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.13. Apatit ve diğer yan minerallerin sıcaklığa bağlı a-ekseni boyutsal değişimi.

Apatitin sıcaklığa bağlı a-ekseni ve c-ekseni yönlerinde ki değişimlerin karşılaştırılması amacıyla sıcaklığa göre a-ekseni ve c-ekseni uzunlukları Şekil 3.14.’de verilmiştir. Apatitin c-ekseni yönünde artan sıcaklıkla genel bir azalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. a-ekseni

yönünde ise termal analizde belirlenen endotermik reaksiyon bölgelerine bağlı olarak bir artış diğer sıcaklık bölgelerinde ise azalma olduğu tespit edilmiştir.

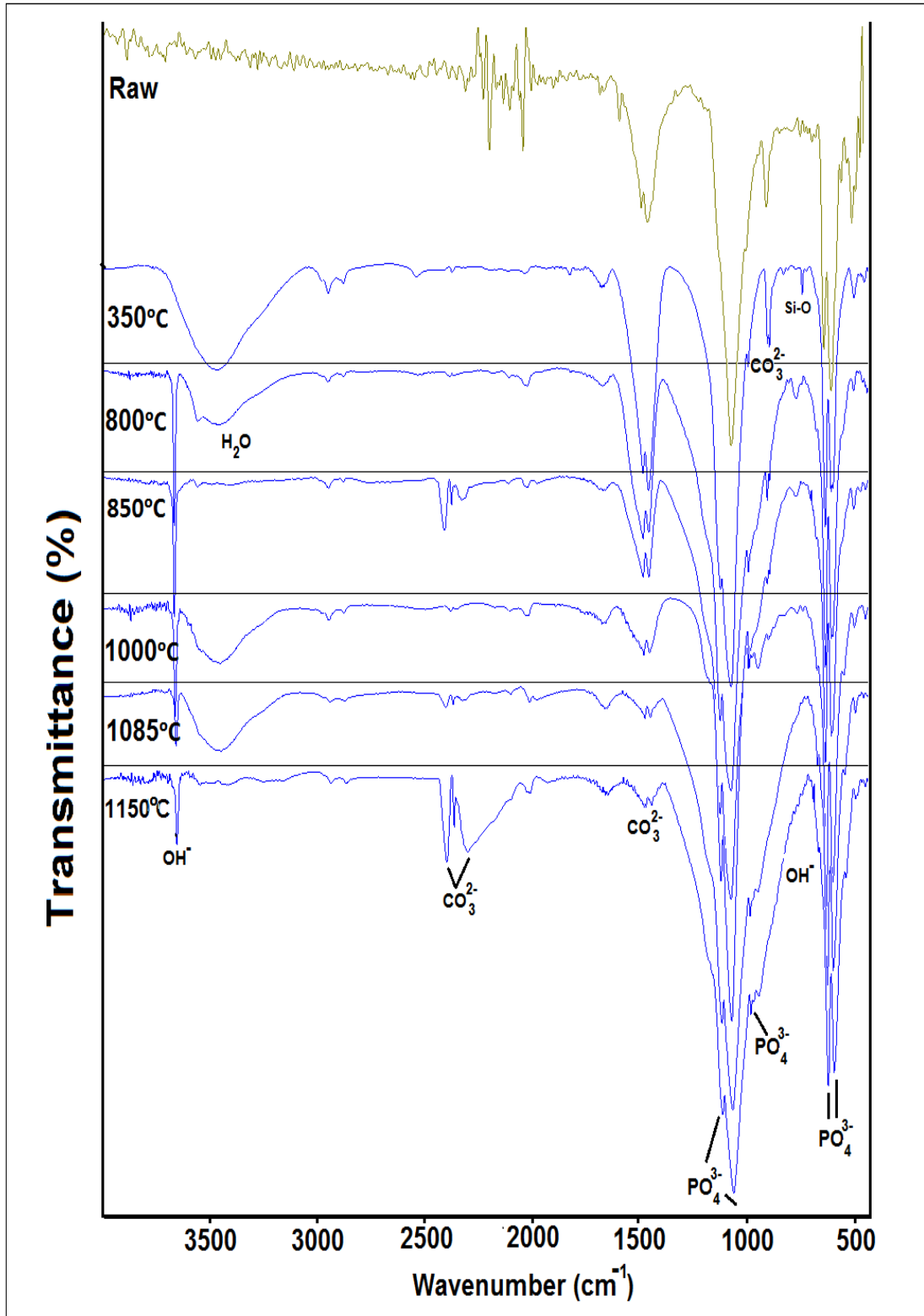


Şekil 3.14. Apatitin sıcaklığa bağlı a-ekseni ve c-ekseni latis parametrelerinin değişimi.

Farklı sıcaklıklarda pişirilen apatit örneklerinin kritik değişim gösteren örnekleri seçilerek FTIR bant aralıklarına göre titreşim pikleri Şekil 3.15. 'de verilmiştir. Apatitin karakteristik pikleri $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$ (P-O) simetrik gerilme titreşim piki $928\text{-}964\text{cm}^{-1}$, $\nu_2\text{PO}_4^{3-}$ (O-P-O) $450\text{-}471\text{cm}^{-1}$, $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ (P-O) gerilme titreşim $1044\text{-}1095\text{cm}^{-1}$, $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ (O-P-O) bükülme titreşimi $576\text{-}603\text{cm}^{-1}$ bant aralıklarındadır. 3643cm^{-1} bandı OH^- (serbestleşme) ve $630\text{-}648\text{cm}^{-1}$ aralığı OH^- (gerilme), $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ aralığında geniş yayvan pik absorbe edilen suyu ve 1641cm^{-1} (OH^-) ile beraber $1200\text{-}2025\text{cm}^{-1}$ aralığı O-H bağlarını ve absorblanan suyu göstermektedir (Gibson vd., 2001; Raynaud vd, 2002). 3641cm^{-1} de oluşan kuvvetli keskin pik ise OH^- (gerilme) vibrationu 800°C 'den sonra oluşmaktadır. XRD piklerinde belirlenen 800°C 'den sonra oluşmaya başlayan lime ve bunun OH^- ile reaksiyona girerek sönmüş kireç formu oluşturduğunu göstermektedir. 350°C 'de pişirilen örnekte 3641cm^{-1} 'deki OH^- gerilme titreşimi görülmemektedir. Bu vibrasyonu gösteren diğer örneklerin hepsi hava ile temas etmesi nedeniyle dağılmıştır. Ancak 350°C 'de pişen örnek peletler dağılmadan kalmıştır. Buna 3641cm^{-1} 'de görülen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaksiyonu ile genişleme yapan kireç patlamasının neden olduğu belirlenmiştir. Buda bize gösterdiği 350°C 'de pişen örneklerin FTIR sonucunda 3641cm^{-1} 'deki

OH- bağlarını gösteren vibrasyon 350°C'de dışında pişen diğer örneklerde görülmüştür. Patlamanın nedeninin bu OH-bağlarından kaynaklandığı FTIR ile tespit edilmiştir (Şekil 3.15.). Karbonat grubunun gerilme titreşim aralığı ν_3 1425, 1454, 1556 cm⁻¹ ve ν_2 için 870, 876 ve 956 cm⁻¹ bantlarıdır. Si-O bağı titreşimleri 434, 740 cm⁻¹ bandındadır (Raynaud vd., 2002; Bohner, 2009). Ayrıca Si-O bağı deforme olduğunda 472 cm⁻¹ bandında titreşim verir (Porter vd., 2003). Si-O bağları bizim örneğimizde 434, 473 ve 740 cm⁻¹ bandında görülmektedir. 740 cm⁻¹'deki Si-O bağı titreşim 850°C'de çok az görülmekte ve 1000°C'de tamamen kaybolmaktadır. Si-O nin P-O yapısına yerleşmesi 1085°C sonrası olmaktadır. Buda gösteriyorki apatit yapısına katkı atomların difüzyonunun 1000°C'de başladığı ve 1085°C üzerinde difüzyonun daha etkili olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışıyla CO₃⁻² bağlarını gösteren 870 cm⁻¹ piki 876 cm⁻¹ bandına kaymakta ve 850°C'de kaybolmaktadır. 1425 ve 1456 cm⁻¹ aralığın da CO₃⁻² bağları artan sıcaklıkla azalmakta 1085°C sonrasında çok az pik vermektedir. 850°C ve 1150°C'de pişen örneklerde 3400-3600 cm⁻¹ aralığın da geniş yayvan H₂O bağlarını gösteren vibrasyon görülmemiştir. Buda bu sıcaklıklarda 2300-2400 cm⁻¹ aralığında CO₃⁻² bağlanması olduğu, DTA eğrisinde bu sıcaklıkların yapısal düzenlenme veya rekristalizasyonu gösteren ekzotermik reaksiyon noktaları olması, XRD piklerinde (002) piklerinin daha şiddetli olması c-ekseninde gelişmiş olduğunu göstermektedir.

Karbonatlı apatit yapısında OH⁻ belirli oranda yapıda yerdeğiştirdiğinde Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-2y}(CO₃)_y, PO₄³⁻ ile kısmi yerdeğiştirmede Ca_{10-x}(PO₄)_{6-x}(CO₃)_x(OH)_{2-x} düzenlenmesi olur. Karbonatın hem OH⁻ hemde PO₄³⁻ ile belirli oranlarda yerdeğiştirmesi durumunda karbonatlı apatit yapısı Ca_{10-x}(PO₄)_{6-x}(CO₃)_x(OH)_{2-x-2y}(CO₃)_y şeklinde stokiometrisini düzenler. Bunların belirli ayırt edici dalga sayısı aralıkları bulunur. A-tipi apatitin 890, 1450 ve 1545 cm⁻¹ belirleyici pikleridir. B-tipinde ise 873, 1412 ve 1465 cm⁻¹ bantlarıdır. Hem A hemde B-tipinde karbonat yerleşiminde 1450 cm⁻¹ ve 866 cm⁻¹ bantları değişim ve sonradan absorblanan karbonatları göstermektedir (Landi vd., 2004; Habibovic vd., 2010). Doğal apatit hem A-tipi hemde B-tipi apatit yapısını içermektedir. 350°C'de A-tipini gösteren 1556 cm⁻¹ piki kaybolmuştur. Hem A hemde B-tipi apatitin piki olan 870 cm⁻¹ ve B-tipi yapının ise artan sıcaklıklarla 1085°C'ye kadar 1420, 1455 cm⁻¹ titreşimi azalmış ve tekrar 1150°C'de artma eğilimine girdiği görülmüştür. 1150°C sıcaklıkta B-tipi oluşumun gelişmeye başladığı belirlenmiştir. Bu apatit yapısının gelişiminin artmaya başladığı bünyede serbest halde olan kireç (lime) piki olan ve Ca(OH)₂ reaksiyonunu gösteren 3643 cm⁻¹ bandında yeralan pikin (Slosarczyk vd., 2010; Landi vd., 2000; Landi vd., 2004; Legodi vd., 2001) azaldığı bununda CaO in apatit yapısına girmeye başladığını göstermesi yönüyle desteklemektedir.



Şekil 3.15. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen apatit örneklerinin FTIR pikleri.

Hazırlanan apatit peletlerinin 1150°C’de pişirilen örneklerinin mikroyapısını gösteren SEM görüntüleri Şekil 3.16’da verilmiştir. SEM görüntülerinde keskin köşeli kristaller belirlenmiş (Şekil 3.16-a) ve bunların kalsiyum içeriğinin yüksek olduğu EDX analizleri (Şekil 3.17. e-f) ile belirlenmiştir. Kalsiyum içeriği yüksek kristallerin keskin kenarlı olduğu, yeterli tane-tane etkileşimine maruz kalmadığı tespit edilmiştir. 1150°C’de pişen örneklerde çok küçük apatit kristallerinin toplanarak 50-200µm boyutlarında aglomera oluştukları belirlenmiştir (Şekil 3.16c).

Uzun çubuk şekilli apatit kristalleri ile beraber altıgen plaka şekilli kristallerde gelişmiştir. Bazı çubuksu kristallerin aşırı derecede hem uzunlamasına hemde enine büyüdüğü görülmüştür (Şekil 3.16-d). Farklı uzunluk ve kalınlıkta gelişen apatit kristalleri 2-20µm genişliğindedir (Şekil 3.16-d). Uzun çubuksu kristallerin en/boy oranı, uzunluğun kalınlığa oranı 2-8:1 aralığında dır (Şekil 3.16-e).

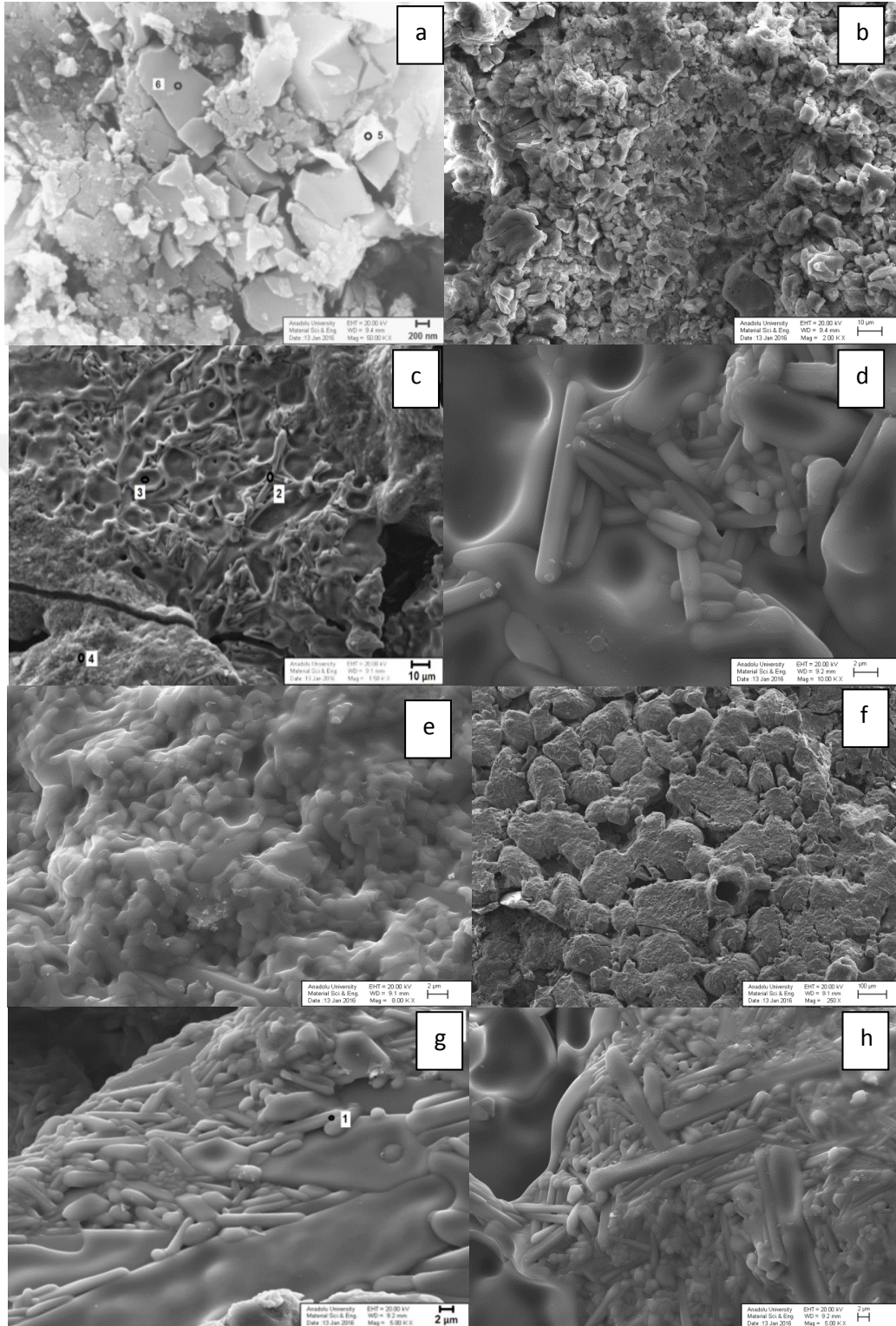
Plaka şekilli tanelerin ise altıgen yapısını koruduğu ve yaklaşık 10-15 µm genişlikte büyüdüğü belirlenmiştir (Şekil 3.16-f). Sentetik apatitlerde kristallerin aglomera olmuş, çubuksu, iğnemsî şekillerde ve c-ekseni yönünde büyümüş olduğu belirtilmektedir (Landi vd., 2000; Pang vd., 2003).

Apatit kristallerinin hem a-ekseni hemde c-ekseni yönünde büyüdüğü ve 15-20 µm boyutlarında olduğu belirlenmiş, bu sonuçlarla faz analizlerinde belirlenen büyüme yönlerinin birbirini desteklediği tespit edilmiştir. Bazı plaka şekilli kristallerin birbiri ile birleşerek uzun ve daha kalın boyutlarda kristal oluşumuna yönlendiği bunun da sinterlemede zamana bağlı olarak daha kalın ve daha uzun kristallerin büyüyeceğini göstermiştir. Daha büyük kristal üretebilmek için uzun süreli pişirim yapılması gerektiği belirlenmiştir. Hekzagonal şekilli plaka tipindeki apatit kristallerinin sıcaklıkla kenarlarının ovalleştiği ve elipsoid hale geçerek birbiriyle birleşmesiyle uzunlamasına genişlemeye yöneldikleri belirlenmiştir.

Ayrıca SEM görüntülerinde keskin köşeli ovalleşme olmayan kristaller belirlenmiş (Şekil 3.16g) ve bunların kalsiyum içeriğinin yüksek olduğu Şekil 3.17. -a’da verilen EDX analizleri ile belirlenmiştir. Kalsiyum içeriği yüksek kristallerin taneler halinde olduğu ve yeterli tane-tane etkileşimine maruz kalmadığı yani sıcaklığın düşük kaldığı belirlenmiştir (Şekil 3.16-g ve h).

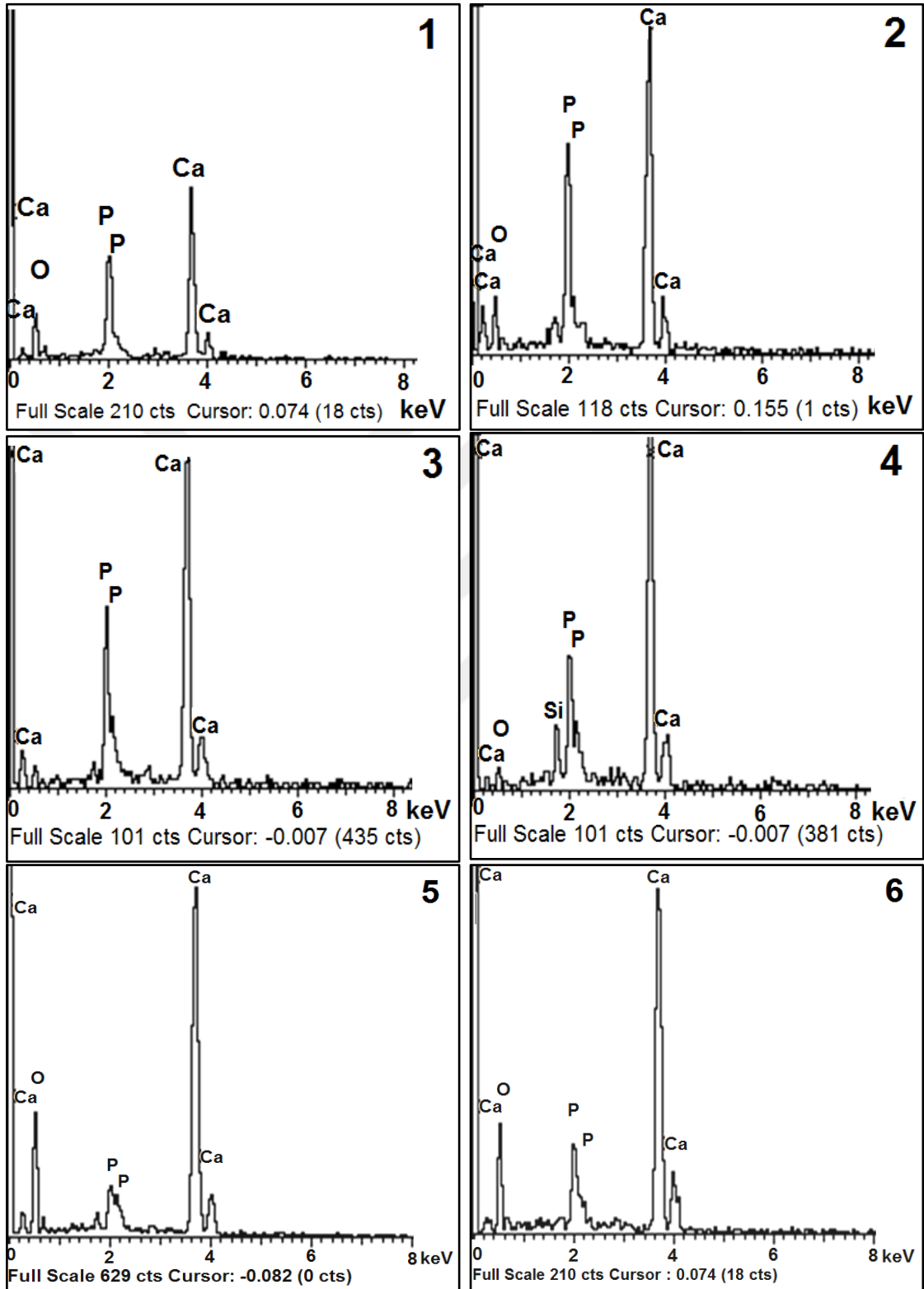
Mikroyapı analizinde apatit kristallerinin plaka şekilli nanometrik boyutlarda a-ekseni yönünde daha büyük olduğu belirlenmiş ve XRD verilerinden hesaplanan kristalit boyutlarının a-ekseninde daha büyük olduğunu doğrulamıştır. 1150°C’de pişen örneklerde hem a-ekseni yönünde büyüyen hekzagonal plaka şekilli kristallerin hemde c-ekseni yönünde büyüyen çubuksu kristallerin olması XRD verileriyle hesaplanan kristalit boyutlarıyla uyumlu olmaktadır.

Ancak kristallerin gelişebilmesi için daha uzun sinterleme sürelerinin uygun olacağı belirlenmiştir. Bazı apatit kristallerinin anormal büyümeleri nedeniyle kontrollü kristalizasyon yapılması gerekmektedir. Buda apatitin büyüebilmesi ve stokiometrik kristal oluşturabilmesi için zamana ihtiyaç duyduğunu göstermektedir.



Şekil 3.16. 1150°C de pişmiş apatit mikroyapısı.

Kristallerin üzerine noktasal yapılan EDX analizlerinin elementel pikleri Şekil 3.17.'de ve belirlenen oranları elementel Çizelge 3.5.'de verilmiştir. Çubuksu kristallerin EDX analizlerinde kalsiyum ve fosfat olduğu (Şekil 3.17.-1), kimyasal oran olarak ise CaO: %55-57, P₂O₅: %43-44 oranlarında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.5.). Plaka şekilli kristallerde (Şekil 3.16.-a ve Şekil 3.16.-c) kalsiyumun daha yüksek olduğu (Şekil 3.17.-b,c ve d) ve CaO: %65, P₂O₅ ise %35 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.5.). Bu sonuç kristalit boyutlarının 850°C ve 1080°C sonrası pişen örneklerde a-ekseni yönünde büyüdüğünü gösteren sonuçlarla birbirini doğrulamaktadır. Serbest kalan CaO'in apatit yapısına girerek a-ekseni yönünde büyüyen plaka şekilli altıgen kristal oluşumunu sağladığı görülmüştür. Küçük yuvarlak şekilli kristallerde (Şekil 3.16.-h) ise kalsiyum fosfatın yanında silisyum olduğu belirlenmiştir. Silisyum içeren yuvarlak taneli kristallerin 1 µm altında boyutlara sahip olduğu tespit edilmiştir. Silisyum ve fosforun beraber yuvarlak taneli kristal oluşumu yaptığı belirlenmiştir. Çubuksu kristallerde Ca/P oranının yaklaşık 1.25 olduğu, plaka şekilli kristallerde ise 1.86 oranında olduğu belirlenmiştir. Artan kalsiyum içeriği ile kristallerin a-ekseni yönünde gelişmeye başladığı plaka şekilli ve kenarları köşeli kırılmış gibi görülen tanelerin (Şekil 3.16.-a) büyük ve küçük parçalar halinde bulunduğu belirlenmiştir. Küçük taneli olanların köşeli kırık yüzeylerinin bir zorlama ve gerilim altında dağılma parçalanma ile oluştuğunu göstermektedir. Bu taneler üzerinde yapılan elementel analizlerde kalsiyum içeriğinin yüksek olması bu tanelerin CaO olduğu ve hava ile temasda peletlerin dağılmasında etkili olan kireç patlamasının nedeni olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.17 Şekil 3.16.'daki mikroyapılar üzerine yapılan elementel analiz sonuçları.

Kristallerin üzerine noktasal yapılan elementel analizlerde genel yapının kalsiyum ve fosfat elementi içerdiği belirlenmiştir. Çubuksu kristallerin EDX analizinde ~%55-57 CaO, ~%43-44 P₂O₅ belirlenmiştir (Çizelge 3.5.). Uzun çubuksu kristallerin P₂O₅ içeriğinin daha yüksek olduğu, kalın kristallerde ise P₂O₅ içeriği daha az olduğu tespit edilmiştir. Buna göre ince uzun çubuksu kristallerde Ca/P oranı 1.25 ve kalın olan kristallerde ise Ca/P oranı 1,51 hesaplanmıştır. Keskin köşeli kristallerde %83CaO ve %17 P₂O₅ içermektedir. Bu kristallerde CaO içeriğinin yüksek olması, XRD piklerinde belirlenen lime olduğunu göstermektedir. Ancak kristaller üzerine yapılan EDX analizinde CaO ile posfat birlikte bulunmaktadır. Buda faz analizlerinde 1000°C sinterleme sıcaklığında sonraki artan sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde kuvars pikinin görülmemesi, kuvarsın fosfat ile birlikte kristal tanelerini oluşturduğunu ve SiO₂ ile P₂O₅'in birlikte yapıda bulunduğunu göstermektedir. Bu kristallerde Ca/P oranının yaklaşık 5 olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.5. Elementel analizlerden belirlenen oksit oranları.

Oksitler	EDX' lerin alındığı noktalar					
	1	2	3	4	5	6
CaO	55.63	57.19	65.02	66.14	90.69	82.77
P ₂ O ₅	44.37	42.81	34.98	25.81	9.31	17.23
SiO ₂	-	-	-	8.05	-	-

Farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin renk koordinat değerleri L, a*, b* olarak

Çizelge 3.6'da verilmiştir. Yapı içerisinde bulunan atomlar rengi etkilemektedir. Ayrıca faz değişimleri de renk üzerinde etkilidir. L^* ve b^* değerleri incelendiğinde sıcaklık artışına bağlı olarak lineer bir artış veya azalış görülmemektedir. a^* değerine bakıldığında ham fosfata göre 350 °C'de kırmızılık değeri artarken 500 °C'den sonra sıcaklık artışına bağlı olarak yeşillik değerinde bir artış olduğu gözlemlenmiştir. 800°C ve 850°C'lerde L^* ve b^* değerleri azalmaktadır. Renk oluşumunda a^* değerleri 800-850°C ve 1085-1150°C'lerde yeşil renge doğru kaymakta, b^* değerleride aynı değişimi göstermektedir.



Çizelge 3.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen apatitin renk değerleri.

Sıcaklık °C	Renk Koordinatları		
	L*	a*	b*
Ham	70.55	2.54	11.74
350	69.56	4.17	14.39
500	57.93	3.63	11.57
800	50.95	-0.36	5.25
850	48.58	-0.42	6.37
910	72.96	-1.12	9.71
1000	66.68	1,41	14.75
1030	71.13	-1.17	8.98
1085	66.69	-2.04	12.88
1100	74.24	-3.52	9.92
1125	72.17	-1.90	10.80
1150	66.46	-1.65	12.27
1200	68.35	-3.69	13.17
1250	64.78	-3.06	11.51

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde serbest CaO ayrımı için yıkama yapılarak kaynatılma işlemi uygulanmış ve pH değerleri ölçülmüştür. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örnekler saf su içerisinde hot blade de tutularak (Şekil) çözünen CaO miktarları ve $\text{CaO} + \text{OH} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi ile fosfat içeren çözeltinin pH değerleri ve yüzen ve batan örneklerin apatit ve kirecin ölçülen ağırlıkları

Çizelge 3.7’de verilmiştir. Kireçli suyun pH’sı 850°C’ye kadar artarak bu sıcaklık sonrası sabit bir değere ulaşmış ve çok az oranda azalma göstererek devam etmiştir. Fosfat içeren suda ise 800°C’ye kadar artış, 850°C’de azalış göstererek artan sıcaklıklarda artma eğiliminde olmuştur. CaO miktarında azalmanın olduğu noktalarda 850°C ve 1100°C’de kristalizasyon olması nedeniyle azalmanın olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisinde bu sıcaklık noktaları ekzotermik eğilimin olduğu bölgelerdir. Bu nedenle serbest CaO’in kristalizasyonla bağlanması ile serbest CaO miktarı azalma göstermiştir. Apatitin sinterlenmesi ile ortaya çıkan serbest CaO yıkama ile uzaklaştırılması gerektiğinde 800°C sıcaklık, eğer serbest CaO kristal yapılara bağlanmasının istenmesi halinde ise 850°C ve üzeri sıcaklıklarda termal analizle belirlenen DTA eğrisinin ısı verme aşamalarında olan ekzotermik sıcaklık aralıklarında yapılması gerektiği belirlenmiştir.

Doğal oluşan apatit yapısında kalsiyum fosfatın DTA eğrisine göre ekzotermik eğiliminin olduğu sıcaklıklarda sinterleme yapılması ile serbest CaO miktarının azaltılabileceği belirlenmiştir. Ancak bu yöntemde apatitin farklı tane boyutlarında ve sinterlemede farklı sürelerde sinterlenmesiyle oluşan serbest CaO miktarlarının belirlenmesinin gerekli olduğu düşünülmektedir. Apatitin yıkama yapılarak serbest CaO içeriğinin uzaklaştırılabilmesinde ise 800°C’de sinterleme yapılması gerektiği ve bu sıcaklığın DTA eğrisinde endotermik reaksiyonun çukur oluşturduğu noktadaki sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta sinterleme ile daha fazla oranda serbest CaO oluşacağından apatitin saflaştırılması da o derece yüksek olacaktır. Bu yöntemde de sinterleme süresi ve tane boyu etkisinin araştırılması gerektiği görülmüştür. Apatitin ısıl işlem yapılarak serbest CaO oluşumunun uzaklaştırılabilmesinde gerekli sıcaklıkların termal analizle belirlenebileceği, ayrıca çözünme oranına göre yıkama suyunun pH’ sınırın kontrol edilerek doyum noktasının belirlenmesiyle çözünme sınırlarının belirlenebileceği tespit edilmiştir.



Şekil 3.18. Örneklerden kireç ayrımının gösterimi.

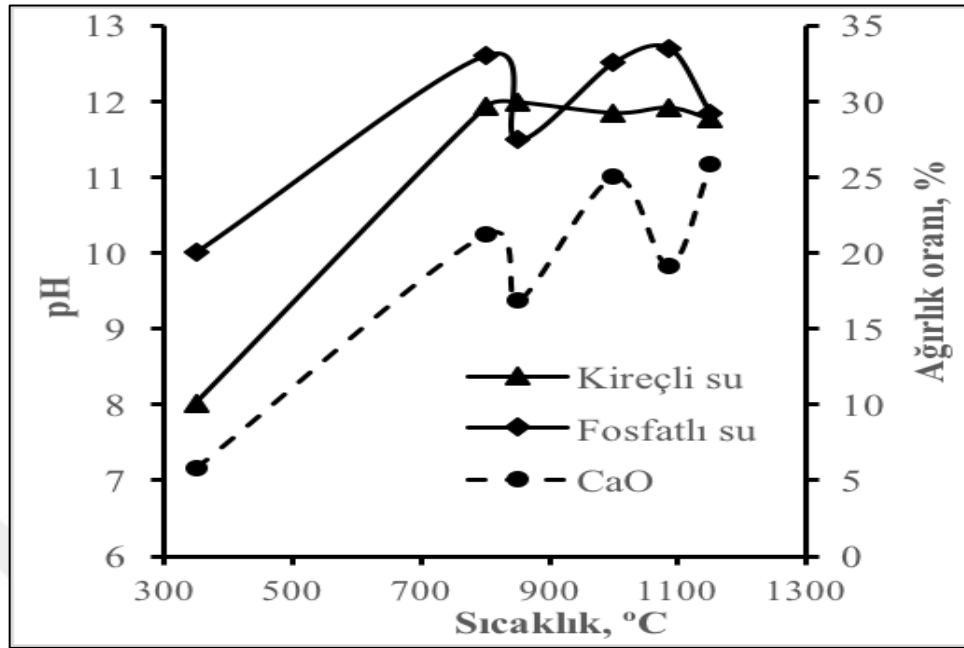
Sinterleme sonrası oluşan CaO (kireç) hava atmosferine maruz kaldığında ortamdan nem alarak Ca(OH)_2 portlandit (sönmüş kireç) formuna dönerek genişmekte bünyede çatlama ve patlama oluşmaktadır. Bu nedenle serbest CaO 'ın bünyede faz oluşturarak bağlanması ya da bünyeden yıkama yoluyla uzaklaştırılıp bünyenin patlaması önlenebilmektedir.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örnekler saf su içerisinde ultrasonik banyoda tutularak çözünen CaO miktarları ve $\text{CaO} + \text{OH} = \text{Ca(OH)}_2$ çözeltisi ile fosfat içeren çözeltinin pH değerleri Şekil 3.19.'da verilmiştir.

Çizelge 3.7. Farklı sıcaklıklarda sinterlenerek yıkanan örneklerin ölçüm değerleri.

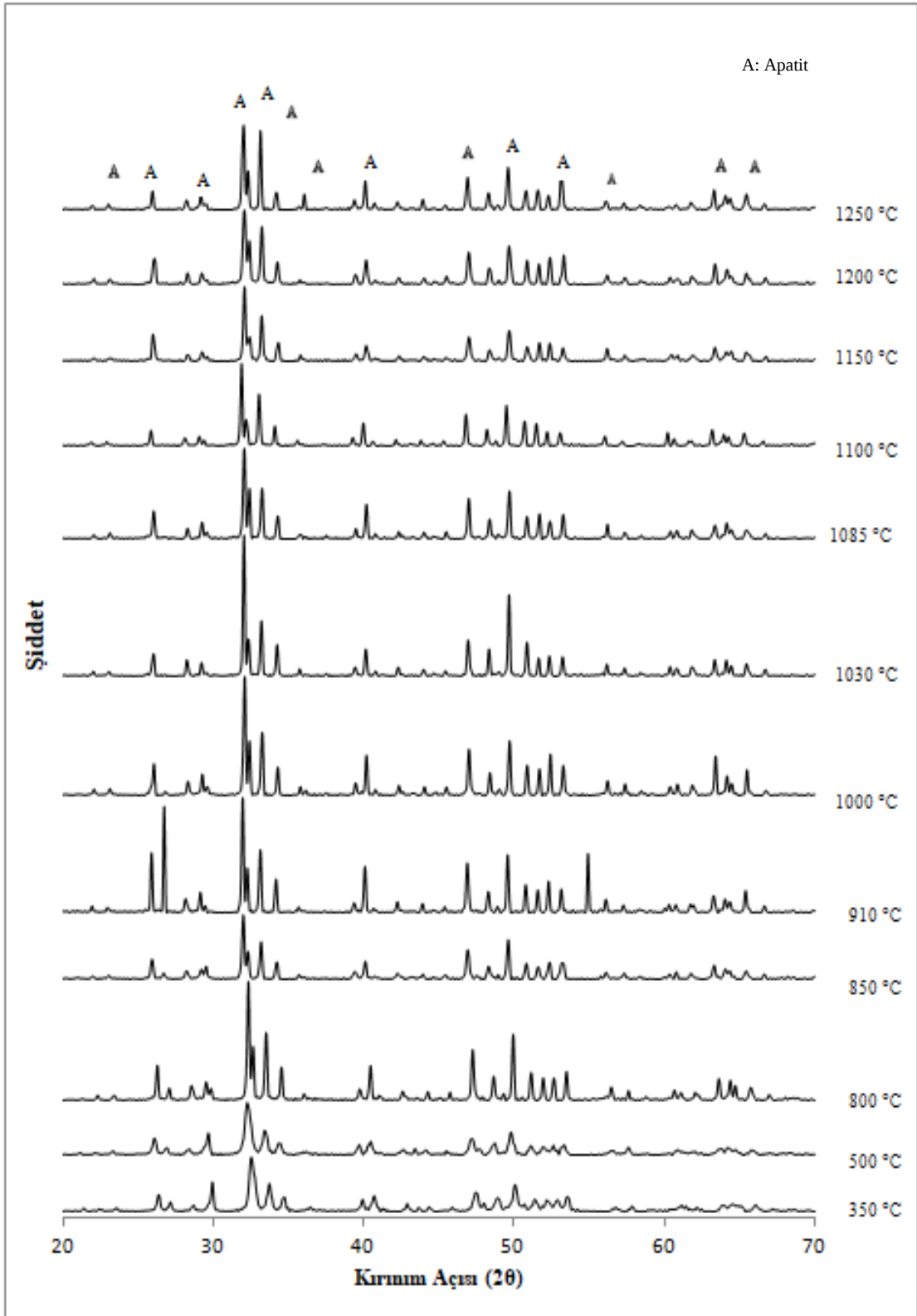
Sinterleme Sıcaklığı °C	pH değerleri		CaO, Kireç için ölçülen miktar		Apatit için ölçülen miktar	
	Kireçli su	Fosfatlı su	Gram	%	Gram	%
350	8.02	10.01	0.069	3.388	6.895	9.891
500	8.38	10.74	-	-	7.551	10.833
800	11.93	12.60	0.255	12.524	5.791	8.308
850	11.99	11.49	0.155	7.612	4.824	6.920
910	11.76	12.79	0.151	7.416	6.343	9.100
1000	11.85	12.51	0.370	18.172	5.460	7.833
1030	12.30	11.63	0.067	3.290	6.229	8.936
1085	11.92	12.70	0.230	11.296	5.590	8.019
1100	12.05	11.71	0.190	9.332	6.370	9.138
1150	11.77	11.84	0.310	15.225	5.150	7.388
1200	11.59	12.81	0.089	4.371	5.850	8.392
1250	11.71	11.04	0.150	7.367	3.650	5.236
Toplam	135.27	141.86	2.036	99.993	69.703	99.994

Yıkanan sinterlenmiş apatitlerin su ile reaksiyona girerek oluşturduğu sönmüş kireç oluşumu köpürerek yüzen kısım olarak ayrılmıştır. Batan kısımda ise daha çok apatit bulunmaktadır. Artan sıcaklığa bağlı olarak CaO oranının arttığı, Ca artış eğrisine benzer şekilde apatitli kısmın pH değerlerinde benzer şekilde değiştiği belirlenmiştir (Şekil 3.19.).



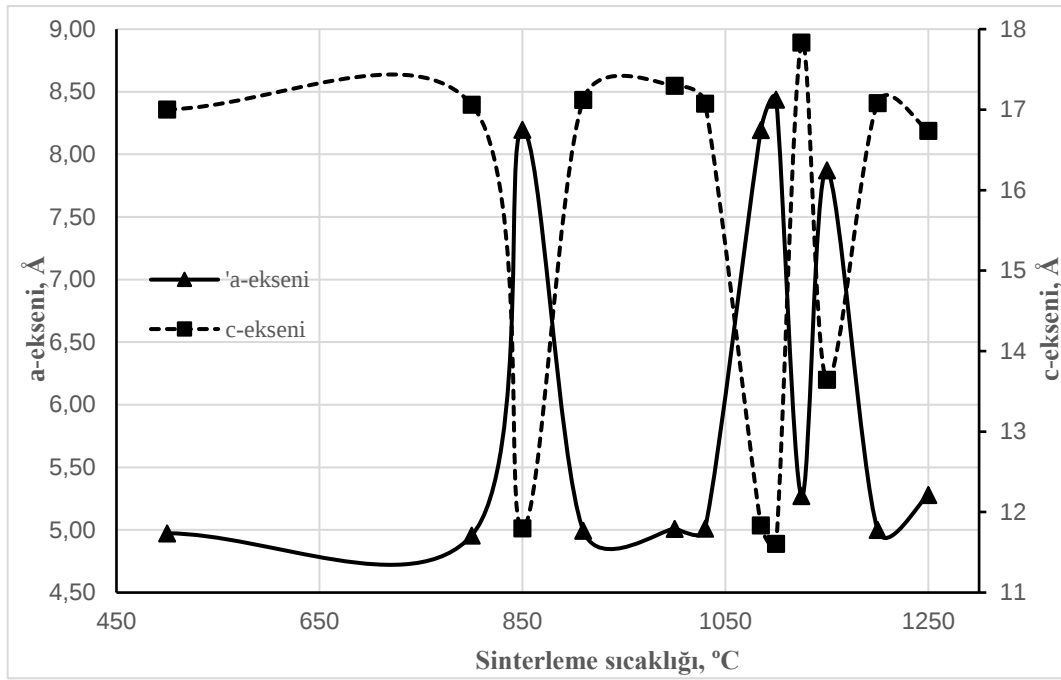
Şekil 3.19. Farklı sıcaklıklarda pişen örneklerin çözünen CaO miktarı ve pH değerleri.

Su içerisinde yıkama ile temizlenen apatitin farklı sıcaklıklarda apatit ve CaO ayrılma işlemi sonrasında temizlenen çöken apatit içerikli örneklerin X-ray kırınım paternleri Şekil 3.20.'de verilmiştir. CaO içeriği temizlenen örneklerin farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerinin tümünde 37-38°'de görülen CaO (lime) piki görülmemektedir. Buda tüm CaO oluşan sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin yıkanması ile apatitin CaO'ten ayrılacağını göstermiştir. Kalsitin ise bozuşma sıcaklığına kadar apatitle beraber çok az oranda bağlı olarak kaldığı ve ayrılmadığı belirlenmiştir. Ayrıca artan sıcaklıkla beraber temizlenen örneklerde CaO piki görünmemesine rağmen çok az şiddette kalsit piki belirlenmiştir. Buda su içerisinde zayıf bağlı olan CaO çözünmesi ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluşumu yerine doğrudan kalsit yapısına dönüştüğünü ve/veya apatitin yapısına bağlanan CO_3 molekülü ile oluşan karbonat bağları olduğunu göstermiştir. Kuvars ise 910°C'ye kadar küçük pikte görülürken bu sıcaklıkta belirgin bir pik şiddeti vermiştir. Bu sıcaklık sonrası ise kuvars piki kaybolmaktadır. Buda kuvarsın 910°C'de apatit ile reaksiyona girdiği ve bu sıcaklık sonrası kuvars piklerinin kaybolmasıyla apatitle reaksiyon yaparak yapıda yer aldığını göstermektedir. Apatitin 32-33°'ler de görülen (211) ve (112) düzlemlerini gösteren piklerin belirgin ayrım gösterdiği, CaO temizlendiği içinde bu düzlemler doğrudan apatitin kendine ait düzlemlerini gösterdiği belirlenmiştir. Apatitin 53-54°'ler arasında olan (004) düzlemini gösteren pikinin artan sıcaklıkla şiddetinin artması apatitin c-ekseni yönünde daha belirgin büyüdüğünü göstermektedir.



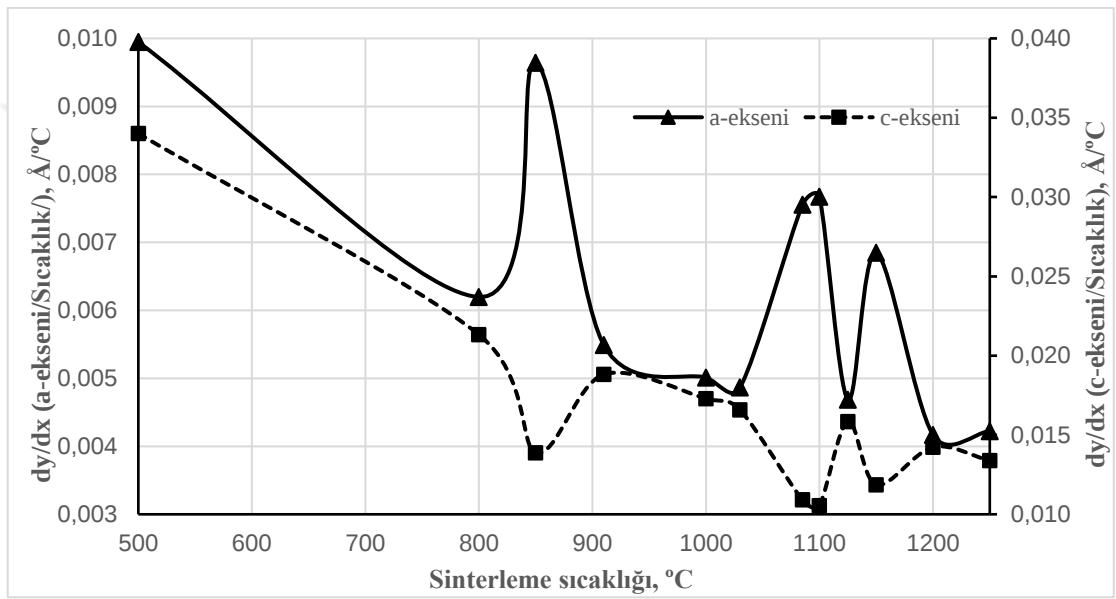
Şekil 3.20. Serbest CaO içeriği temizlenen apatitli örneklerin XRD paternleri.

Yıkılarak apatit yapıdan ayrılan kireç (CaO) faz analizlerinde görülmezken, çok düşük şiddette kalsit piki ve/veya apatite bağlı CO_3 molekülleriyle oluşan karbonatlı apatit oluşumunun apatitle beraber olduğu belirlenmiştir. Belirlenen kalsitin apatit yapısında zayıf bağlı olan CaO çözülmesi ve/veya apatit yapısında sinterleme aşamasında kopan CO_3 bağlarının tekrar havadaki CO_2 ile reaksiyona girerek kalsit oluşumu ve/veya karbonatlı apatit yeniden kristalizasyonu yaptığı belirlenmiştir. X-ray kırınım paternlerinden Rietveld metodu ile hesaplanan kalsitin kafes parametreleri Şekil 3.21.'de verilmiştir. Kalsitin kafes parametrelerindeki değişimlerin termal analizlerde elde edilen endotermik ve ekzotermik reaksiyon bölgelerine göre değişim gösterdiği belirlenmiştir. Kafes parametreleri a-ekseni ve c-ekseni sıcaklıklara bağlı olarak ters gelişme göstermektedir. Kafesin a-ekseni 850°C ve 1150°C sıcaklıklarda büyüme gösterirken c-ekseni ise küçülme göstermiştir. Bu değişimlerin ise sıcaklıkla kristal yapıdan kopan moleküllerin uzaklaşması ile c-ekseni küçülmesi ve yapının c/a oranının değişiminide göstermektedir. Kristalin kafes parametreleri a-ekseninin büyüme ve c-ekseninin küçülme gösterdiği sıcaklık noktalarının termal analizde endotermik reaksiyonun biterek ekzotermik reaksiyon yönünde geliştiği bölgelerde olduğu belirlenmiştir. Ekzotermik reaksiyon yönünde termal eğrinin hareketinin olduğu sıcaklık bölgelerinde kalsitin a-ekseni yönünde gelişim gösterdiği tespit edilmiştir.



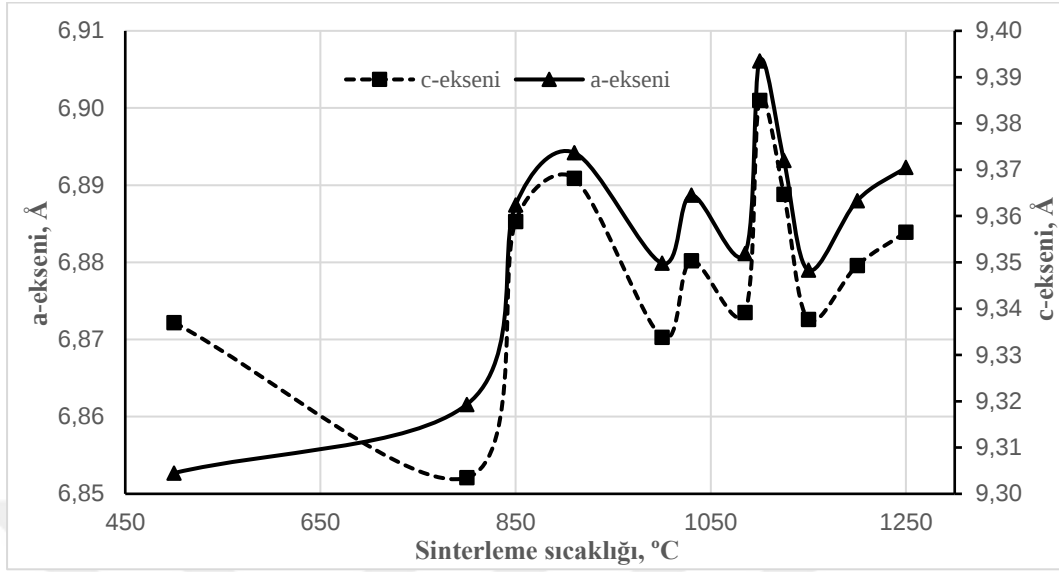
Şekil 3.21. Yıkılan apatitle beraber bulunan kalsitin kafes parametreleri.

Sıcaklığa bağlı değişimi hesaplanan kafes parametrelerinin fonksiyonu olarak sıcaklık alınarak hesaplanan kafes parametre değerleri Şekil 3.22.'de verilmiştir. Kafes parametrelerinin fonksiyonu olarak sıcaklığın alındığı hesaplamalarda kafes parametre değişimleri belirgin olarak görülebilir olmaktadır. Özellikle 850°C, 1100°C ve 1150°C sıcaklıklarda a-ekseninin büyüme, c-ekseninin ise küçülme yönünde davranış gösterdiği belirlenmiştir. Artan sıcaklığa bağlı olarak kafes parametrelerinin değişim eğrilerinin ise azalan yönde olduğu yani kafes parametrelerinin artan sıcaklıkla azalma yönünde olduğu tespit edilmiştir.



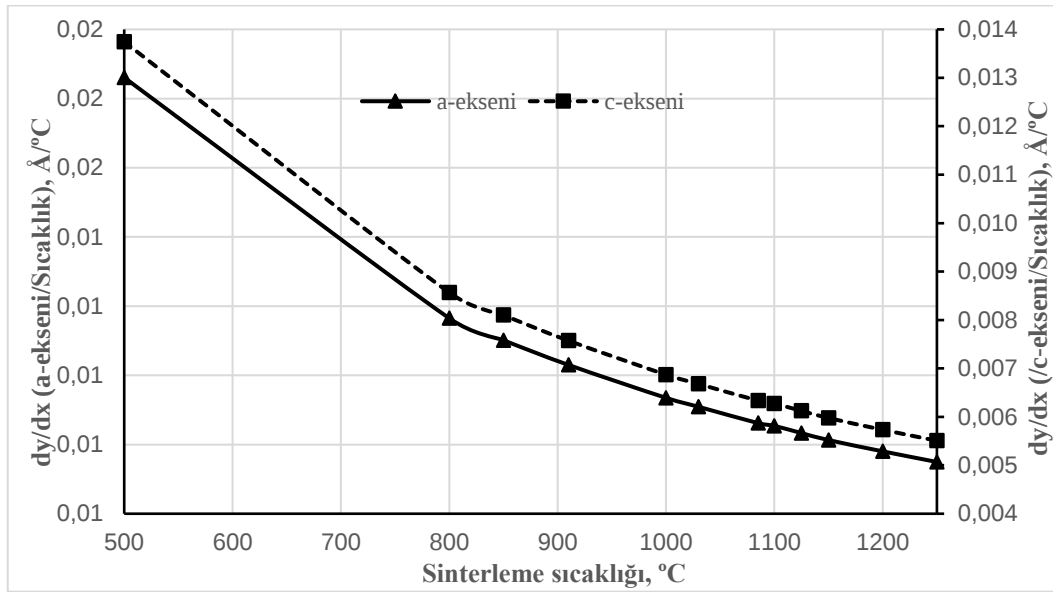
Şekil 3.22. Sıcaklığın kafes parametrelerinin fonksiyonu olarak hesaplanan değerleri.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenerek su içerisinde serbest kirecin uzaklaştırılması ile elde edilen apatitlerin sıcaklığa göre hesaplanan kafes parametreleri Şekil 3.23.'de verilmiştir. Apatitin artan sıcaklığa bağlı olarak hem a-ekseni hemde c-ekseni benzer şekilde davranış göstermektedir. Sinterleme sıcaklığına göre her iki kafes parametreside birbiriyle aynı oranda küçülme ve büyüme göstermektedir. Buda kafes yapıda sıcaklıkla kopan bağların her iki eksenide etkiledini göstermektedir. Kafes parametrelerinin büyüme yönünde olduğu sıcaklıklar termal analizlerde ekzotermik reaksiyon eğilimi olan sıcaklıklarda olmaktadır. En yüksek kafes parametreleri 1100°C sıcaklıkta olmakta bu sıcaklıklarda apatitin kristalleşme derecesinde en yüksek olmakta buda bu sıcaklıkta apatitin kristal yapısının daha düzenli bir atomik yerleşim gösterdiği tespit edilmiştir.



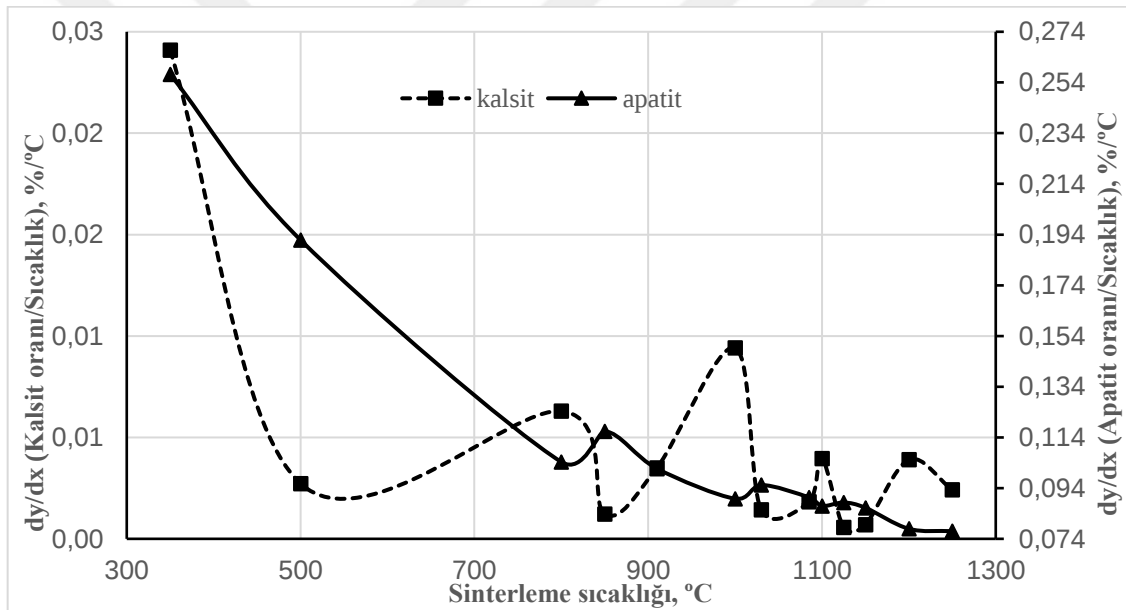
Şekil 3.23. Yıkanan apatitin sıcaklığa göre kafes parametreleri.

Apatitin kafes parametrelerinin fonksiyonu olarak sıcaklığa bağlı hesaplanan kafes parametrelerinin artan sıcaklıkla azaldığı belirlenmiştir (Şekil 3.24.). Apatitin 800°C sıcaklık sonrasında küçülme oranının azaldığı ancak yine de artan sıcaklığa göre kafes parametrelerinin azalma yönünde olduğu tespit edilmiştir. Apatitin hem a-ekseni hemde c-ekseni aynı yönde davranış göstermektedir.



Şekil 3.24. Apatit kafes parametrelerinin fonksiyonu olarak sıcaklığa göre değerleri.

Yıkama sonrası temizlenen apatit ve yanında bulunan kalsitin Rietveld metodu ile hesaplanan oranları Şekil 3.25.'de verilmiştir. Hesaplanan oranların fonksiyonu olarak alınan sıcaklık verilerine göre değerleri hesaplanmıştır. Apatit ve kalsit oranları arasında 500°C sıcaklıkta belirgin olarak büyük farklılık olmakta bu sıcaklık sonrası ise bu farkın azaldığı belirlenmiştir. Faz analizlerinde kalsit ve karbonatlı apatitin iki-teta değerine göre 30 derecede birbirine çok yakın olan piklerinin olması ve bu pikin ham apatitte yüksek şiddette görülürken 500°C sıcaklık sonrası pik şiddetinin belirgin azalması ile yıkama sonrası oranlar birbirini doğrulamaktadır. Apatit yapısında bağlı olan CO_3^{2-} molekülünün 500°C sıcaklıkta bozulması ile CO_2 çıkışı olduğu ve kalsit pikinin azalma gösterdiği esas kalsit ayrışmasının ise 800°C sıcaklıkta belirgin olduğu belirlenmiştir.

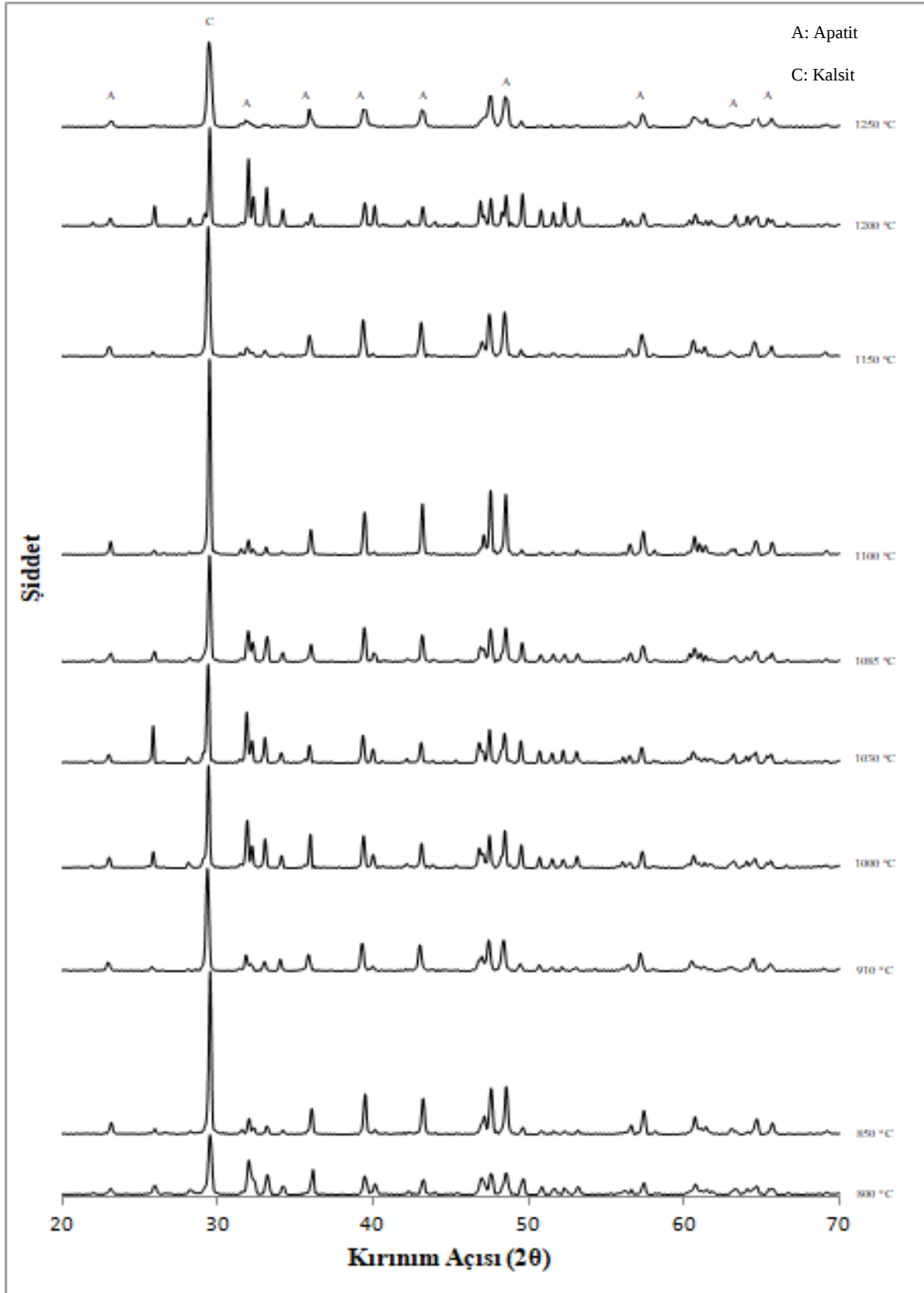


Şekil 3.25. Yıkama sonrası hesaplanan apatit ve kalsit oranları.

Sıcak su ile yıkanarak yüzen köpük kısmı olarak ayrılan kireçli suyun (CaO içerikli kısım) kurutularak örnekler üzerine uygulanan faz analizini gösteren X-ray kırınım paternleri sinterleme sıcaklıklarına göre Şekil 3.26.'da verilmiştir. Sıcak su ile reaksiyon yapan örneklerin su üzerinde oluşturduğu köpük kısmı olan yüzen bölümü alınarak ayrılan örneklerde 850, 910, 1100, 1125 ve 1250°C sıcaklıklarda apatit piklerinin şiddetinin diğerlerine göre daha az olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklarda CaO ile apatitin ayrışmasının daha fazla olduğu düşünülmektedir. Yıkanan örneklerde su ve hava ile reaksiyona giren CaO yapısının CaCO_3

(kalsit) oluşumuna döndüğü 30°'de kalsitin belirgin piki ile belirlenmiştir. Kalsit pikleri 850°C ve 1100°C'de belirgin şiddette pikle artış gösterdiği ve bu sıcaklıklarda CaO çözünmesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

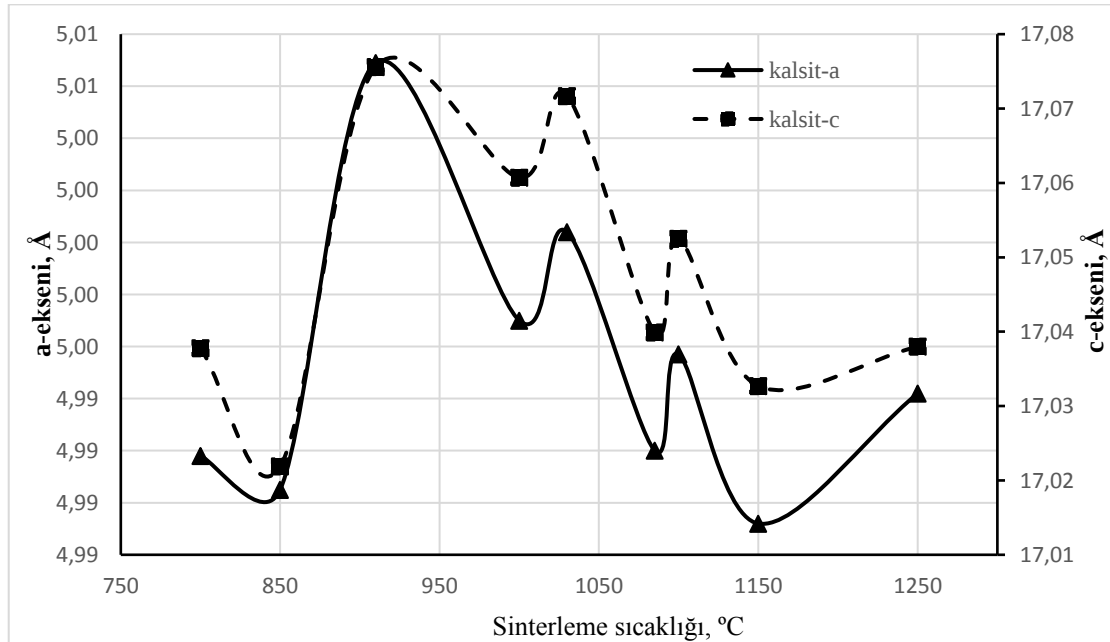




Şekil 3.26. Apatitten ayrılan yüzen kısmının X-Ray kırınım paternleri.

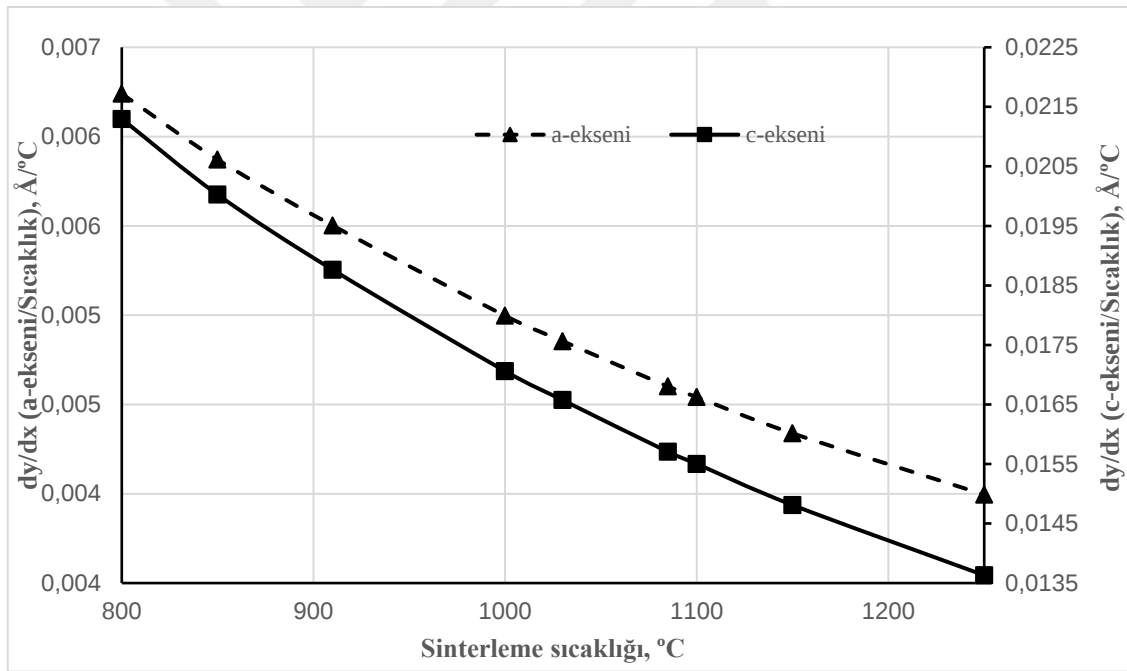
Farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası yıkanan örneklerin yüzen kısmının yapılan faz analizleri kullanılarak Rietveld metoduyla hesaplanan kalsitin kafes parametreleri Şekil 3.27.'de verilmiştir. Yıkama sonrası yüzen kısımdan alınan örneklerin içerdiği kalsitin kafes parametreleri 850°C sıcaklıkta en yüksek değerde olurken bu sıcaklık sonrası kafes parametreleri azalma eğiliminde olmuştur. Çöken kısımda ayrılan apatitle beraber bulunan kalsit ile yüzen kısımdan ayrılan kalsitin sıcaklığa bağlı olarak farklı davranış gösterdiği belirlenmiştir. Apatit yanında bulunan kalsitin sıcaklığa göre a-ekseni ve c-ekseni ters büyüme ve küçülme davranışı gösterirken, yüzen kısımda ayrılan kalsitin hem a-ekseni hemde c-ekseni sıcaklığa bağlı olarak benzer davranışla beraber büyüme ve beraber küçülme göstermektedir.

Yıkama sonrası apatitle beraber bulunan kalsitin kafes parametreleri a-ekseni 4,95Å ile 8,5Å arası ve c-ekseni 12Å ile 18Å olurken yüzen kısımdan ayrılan kalsitin kafes parametreleri ise a-ekseni yaklaşık 5Å ve c-ekseni ise 17Å olarak tespit edilmiştir. Her iki kalsit arasındaki bu kafes parametrelerindeki farkın her iki kalsit yapısında birbirinden farklı davranış gösterdiğini ve sinterleme sonrası hava veya su ile reaksiyona girerek kristal oluşumunda her iki eksen yönünde düzenlenmenin değiştiğini göstermiştir. Diğer kalsitin moleküler bağlanma yaptığında her iki kafes parametresinin ters yönlü büyüme gösterirken yüzen kısımdan elde edilen kalsitin ise her iki kafes parametresi yönünde büyüme ya da küçülme yaptığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.27. Yıkama sonrası yüzen kalsitin sıcaklığa göre hesaplanan kafes parametreleri.

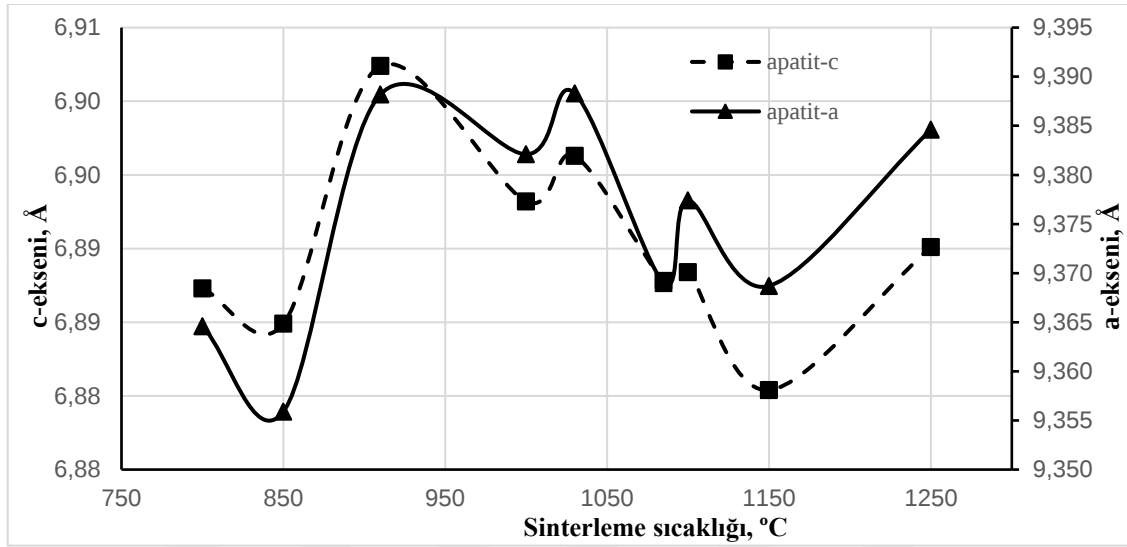
Yüzen kısımdan alınan örnek içerisinde bulunan kalsitin kafes parametrelerinin sıcaklığın fonksiyonu alınması ile hesaplanan kafes parametresi değerleri Şekil 3.28.'de verilmiştir. Sıcaklığı kafes parametrelerine bağlı fonksiyon olarak alındığında sıcaklığa bağlı kafes parametrelerinin azaldığı belirlenmiştir. Kalsitin a-ekseni ile c-ekseni artan sıcaklıkla beraber azalmaktadır. Ancak artan sıcaklıkla a-ekseni ile c-ekseni arasındaki farkın belirli bir oranda artış gösterdiği tespit edilmiştir. Buda artan sıcaklıkla her iki kafes parametresinin birbirine göre değişim oranının arttığı ve c/a oranının değiştiğini göstermektedir. Yıkama sonrası batan kısımda apatitle birlikte bulunan kalsitin sıcaklığın kafes parametrelerine göre fonksiyonu alındığında belirli sıcaklıklarda a-ekseni ile c-ekseni birbirine göre ters büyüme ve küçülme gösterirken yüzen kısımda bulunan kalsitin sıcaklığın kafes parametrelerine göre fonksiyonu alındığında her iki kafes parametresinde aynı oranda azalma gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 3.28. Yüzen örnekteki kalsitin kafes parametrelerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değerleri.

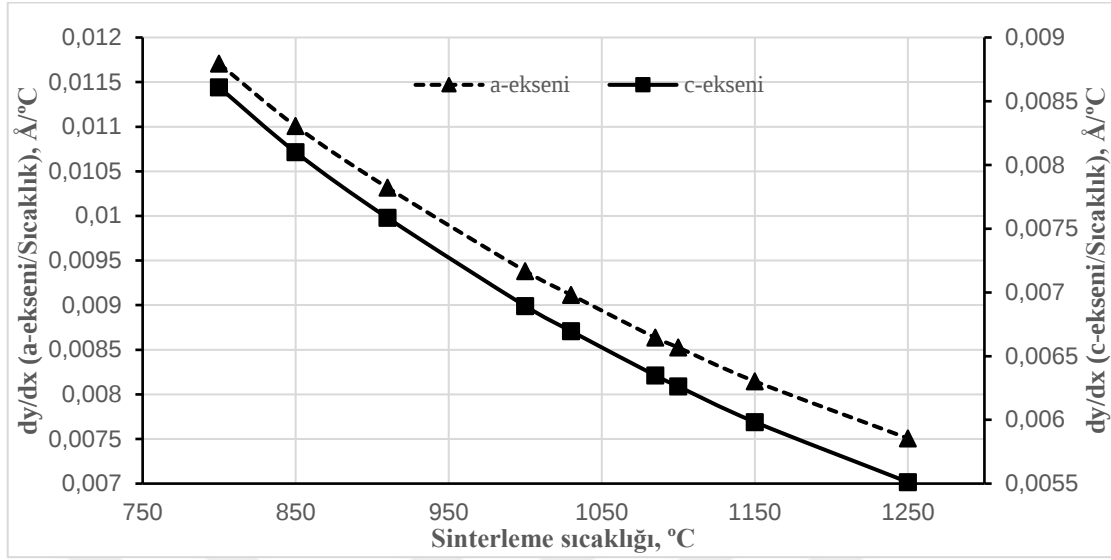
Yüzen kısımdan alınan örnekler içerisinde belirli miktarda apatitinde bulunduğu belirlenmiştir. Yüzen kısımda bulunan apatitin sıcaklığa bağlı kafes parametreleri Şekil 3.29.'da verilmiştir. Apatitin her iki ekseninin en yüksek olduğu sıcaklıkların 900°C ile 1050°C

aralığında olduğu belirlenmiştir. Yıkama sonrası batan kısımdaki örneklerin içerdiği apatitin kafes parametreleri c-ekseni 6,85Å ile 6,91Å arasında a-ekseni ise 9,31Å ile 9,39Å aralığında olurken en büyük kafes parametreleri 1100°C sıcaklıkta belirlenmiştir. Yüzen kısımda bulunan apatitin ise a-ekseni 9,35Å ile 9,38Å olurken c-ekseni ise 6,88Å ile 6,90Å belirlenmiştir.



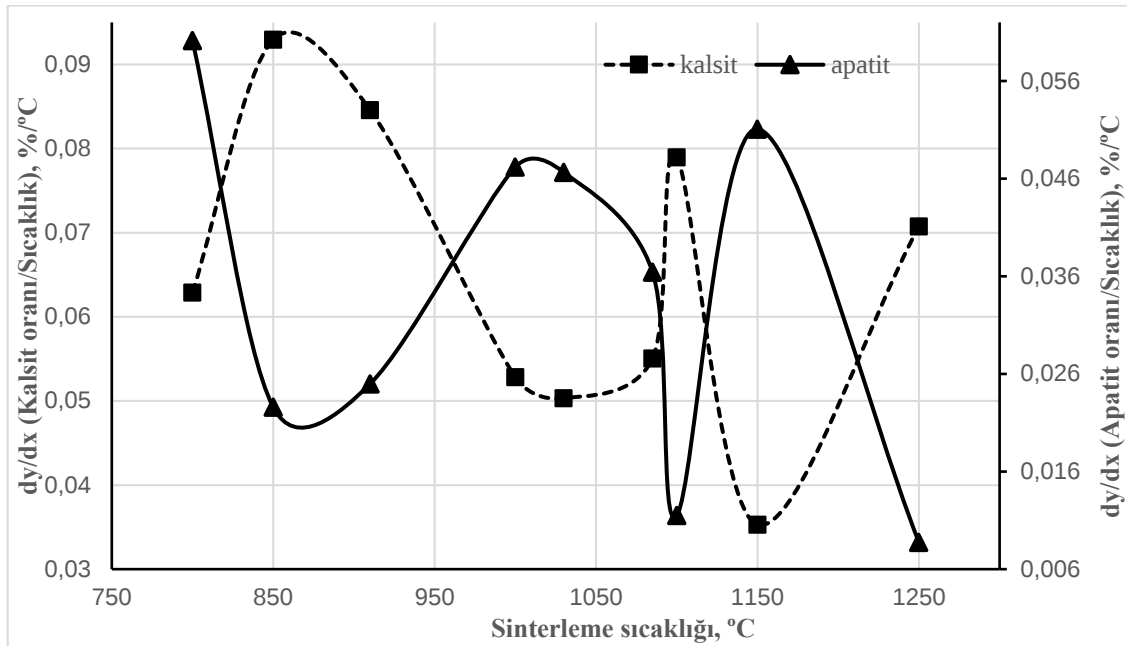
Şekil 3.29. Yüzen kısımda bulunan apatitin kafes parametreleri.

Yüzen kısımda bulunan apatitin sıcaklığın fonksiyonu olarak kafes parametrelerinin hesaplanan değerleri Şekil 3.30. 'da verilmiştir. Artan sıcaklıkla kafes parametrelerinin azalma gösterdiği belirlenmiştir. Her iki kafes parametreside aynı şekilde birbirine paralel azalma eğilimi göstermektedir.



Şekil 3.30. Yüzen kısımdaki apatitin kafes parametrelerinin sıcaklığın fonksiyonuna göre değerleri.

Yüzen kısımda ayrılan örneğin içerisinde bulunan kalsit ve apatitin Rietveld metodu ile hesaplanan oranlarının sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanan değerleri Şekil 3.31.'de verilmiştir. Batan kısımda apatit oranı daha fazla bulunurken yüzen kısımdan alınan örneklerde kalsit oranının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kalsit oranı 850-900°C, 1100°C ve 1250°C'de en yüksek olurken batan kısımda ise 850°C, 1030°C ve 1100°C'de en düşük oranlarda belirlenmiştir.



Şekil 3.31. Yüzen kısımda bulunan fazların sıcaklığın fonksiyonu olarak değerleri.

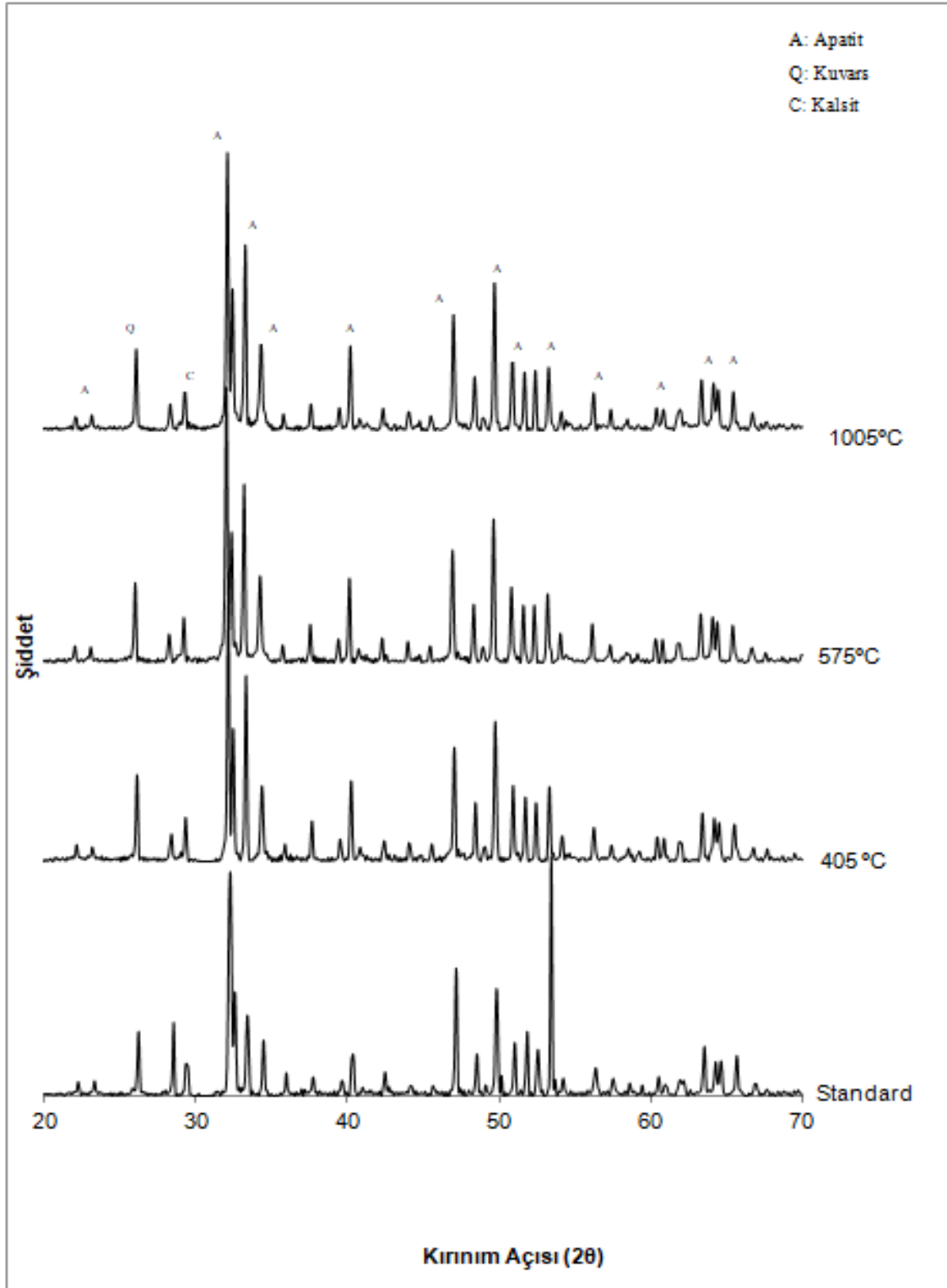
Doğal kalsiyum fosfatın ekzotermik eğiliminin olduğu sıcaklıklarda sinterlenmesi ile serbest CaO miktarının azalacağı ancak apatitin tane boyutu ve sinterleme süresinin oluşan serbest CaO miktarlarına etkisinin belirlenmesi gerekmektedir. Apatitin yıkanarak CaO temizlenebilmesi için 800°C'de sinterlenmesi gerektiği belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta sinterleme sonucunda daha fazla oranda serbest CaO oluşacağından apatitin saflaştırılmasında yıkama çalışmalarında verimi artıracak tespit edilmiştir. Bu yöntemde de sinterleme süresi ve tane boyu etkisinin araştırılması gerektiği görülmüştür. Apatitin ısı ile işlemle oluşan serbest CaO uzaklaştırılabilmesinde gerekli sıcaklıkların termal analizle belirlenebileceği, ayrıca çözünme oranına göre yıkama suyunun pH'sının kontrol edilmesiyle çözünme sınırlarının belirlenebileceği tespit edilmiştir.

3.3. İki Kademeli Sinterleme Sonuçları

Termal analizlerde soğutma aşamasında ekzotermik reaksiyonla kristal oluşumu gösteren belirli sıcaklıklar belirlenerek, tepe sıcaklıkta 1250°C'de bir saat bekletme ve daha sonra 1005°C, 575°C ve 405°C'lerde üç ayrı sıcaklığa soğutulularak tekrar bu sıcaklıklarda bir saat daha bekletme sonrası doğal soğutma yapılan örneklerin X-ray kırınım paternleri Şekil 3.32.'de verilmiştir.

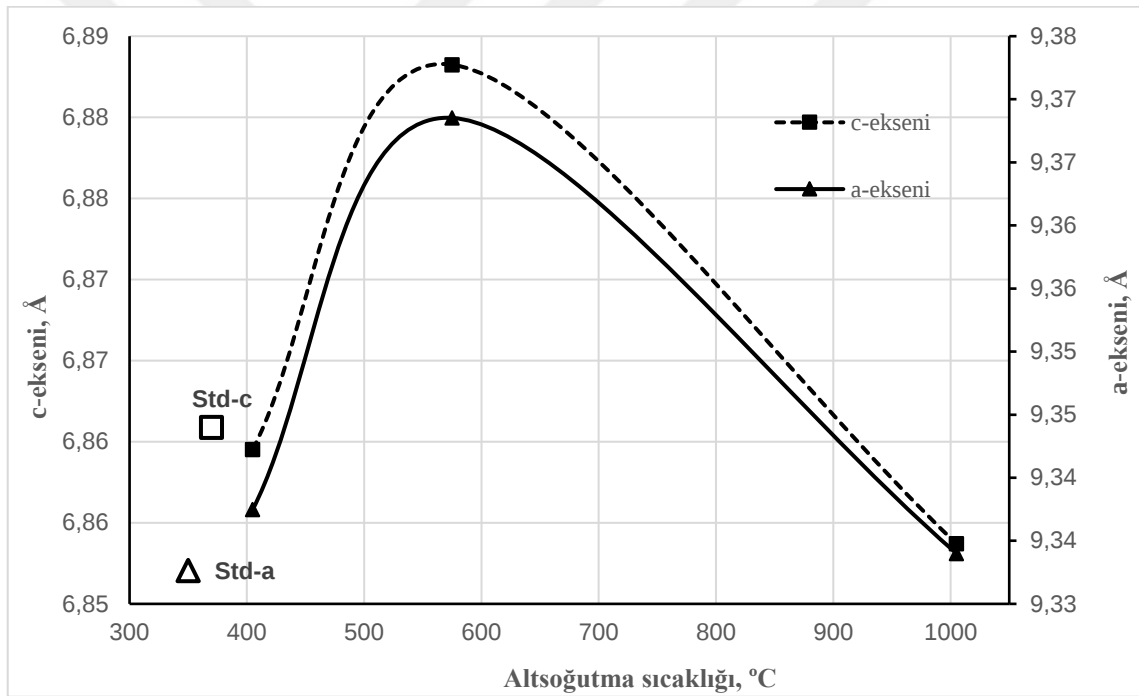
İki farklı kademede sinterlemede gelişen kristallerin karşılaştırılması amacıyla referans sinterleme olan 1250°C sıcaklıkta sinterlenerek doğal soğutmaya bırakılan örneklerin X-ray kırınım paternlerine göre ve hesaplanan kafes parametrelerine göre karşılaştırması yapılmıştır. Doğal soğutulan tek kademe sıcaklıkta sinterlenen örneklerin 28,5°'da apatitin (102) düzlemini gösteren pik şiddetinin, 47°'de (222) düzlemi ve 53°'de görülen (004) düzlemini gösteren pik şiddetlerinin iki kademeli sinterlenen örneklerin piklerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

İki kademeli sinterleme yapılan örneklerin X-ray paternlerinde ise referans örneğe göre 26°'de (002) düzlemi, 33°'de (300) düzlemi, 49,7°'de (213) düzlemlerinden yansıyan pik şiddetinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Apatitin belirgin piki olan (211) ve (112) düzlemlerini gösteren piklerin birbirinden ayrı bir şekilde olduğu tespit edilmiştir. Tepe sıcaklık olan 1250 °C'de bir saat bekletilerek sonrasında üç farklı sıcaklığa soğutularak bu sıcaklıklarda bir saat bekletme yapılan peletlerin sinterlenmesi sonrası X-ray kırınım paternleri birbirine benzer olmuş, referans örneğin paternlerinden ise bazı düzlemleri gösteren piklerin şiddetlerinde farklılık olduğu belirlenmiştir.



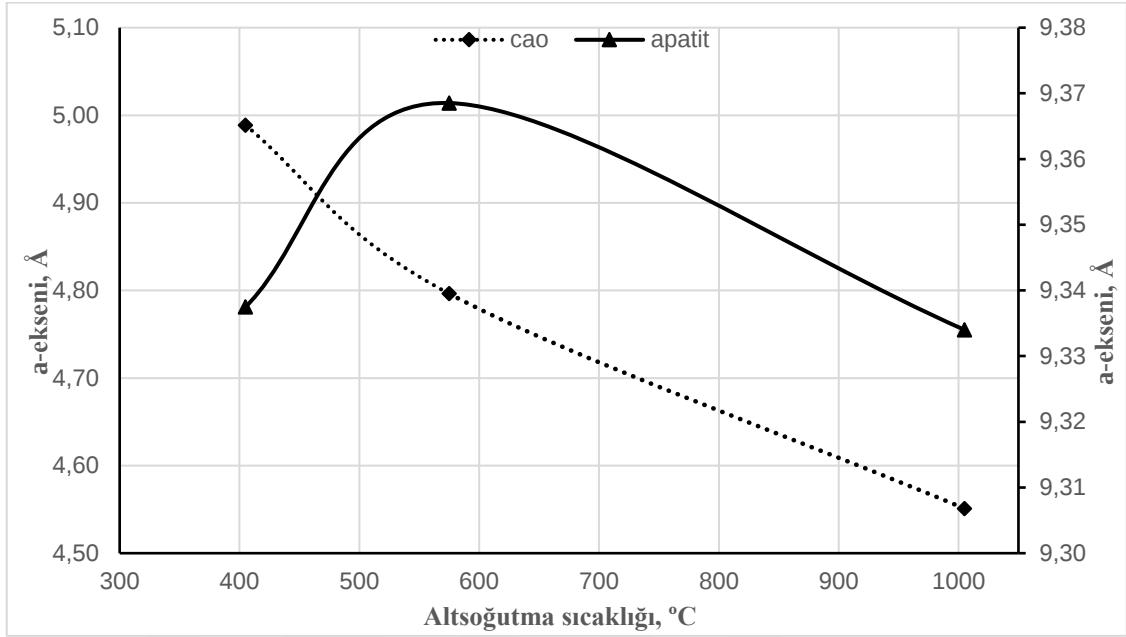
Şekil 3.32. Farklı altsöğütme sıcaklıklarında sinterlenen örneklerin X-Ray kırınım paternleri.

Üç farklı alt soğutma sıcaklığında iki sıcaklık kademesinde bekletme yapılan örneklerin pik şiddetlerinin referans örneğe göre değişim gösterdiği belirlenmiştir. Detaylı karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla faz oranları ve latis parametreleri Rietveld yöntemine göre belirlenerek elde edilen değerlere göre karşılaştırılmıştır. Üç farklı alt soğutma sıcaklığında sinterlenen örneklerin apatit kafes parametreleri Şekil 3.33.'de verilmiştir. İki kademeli sinterlemede apatitin a-ekseni referans tek kademe sinterlenen örneğe göre 405°C'de ve 575°C'de bekletilen örneklerde daha yüksek olmuştur. 575°C'de bekletilen örneğin referans örneğe göre a-ekseni %0,4 oranında artmıştır. Apatitin c-ekseni yönünde 575°C'de bekletmede referans örneğe göre %0,32 oranında artmıştır. Apatitin a-ekseni ve c-ekseni yönünde en fazla artışı 575°C sıcaklıkta ikinci kademedeki bekletme yapıldığında olduğu belirlenmiştir.



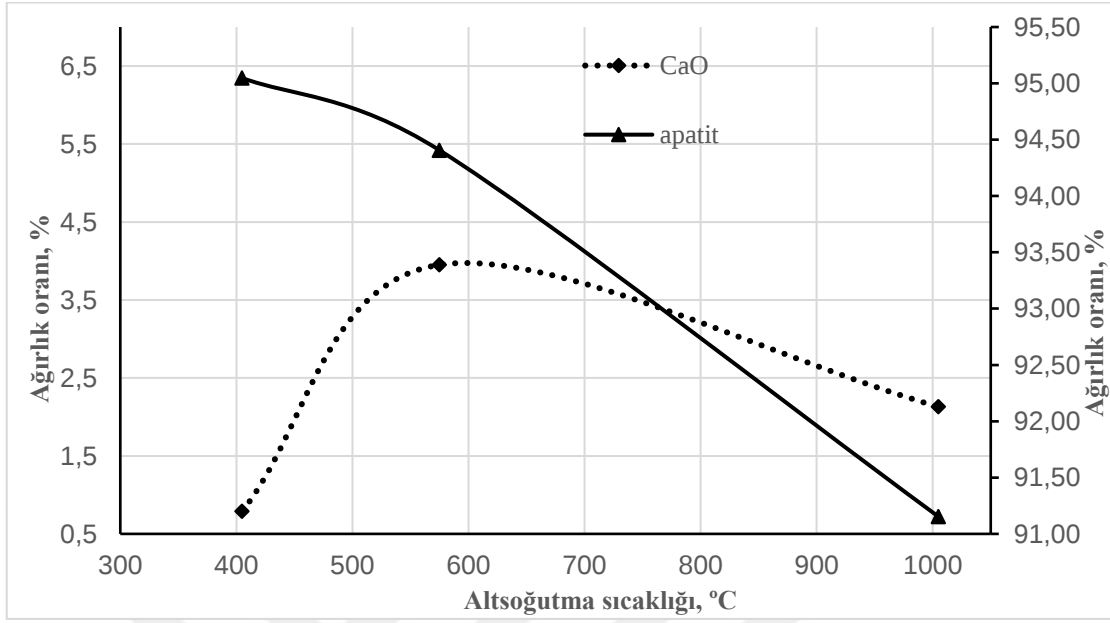
Şekil 3.33. İki kademeli sinterlemede apatitin kafes parametreleri.

Üç farklı alt soğutma sıcaklığında bekletme yapılan örneklerin içerdiği apatit ve CaO kafes parametresi a-ekseninin değerlerinin karşılaştırılması yapıldığında, CaO için a-ekseni artan ikinci kademe sıcaklığı ile azalmaktadır (Şekil 3.34.). Apatit ise 575°C'de bekletmede a-ekseni artmakta artan bekletme sıcaklığı ile azalma eğiliminde olmaktadır.



Şekil 3.34. İki kademeli sinterlemede CaO ve apatitin a-ekseni değerleri.

Farklı kademelerde alt soğutma yapılan örneklerde artan ikinci kademe bekletme sıcaklığı ile apatit oranının azalma eğilimi apatitin farklı düzlemlerde büyümesi ve kristalleşme derecesinin artışı ile birlikte yapıdan ayrılan kalsiyum iyonlarının serbest CaO oluşturması eğilimi nedeniyledir. Referans örnekte apatitin oranı %97 olurken kademeli soğutmada apatit oranları %91 değerine kadar azalmıştır (Şekil 3.35).



Şekil 3.35. İki kademeli sinterlemede oluşan faz oranları.

4. BULGULAR

- Doğal apatit Ca/P:1.89 oranı sentetik üretilen apatitlere göre yüksektir. Ancak %28 P₂O₅ içeriği ile iyi bir fosfat kaynağı olarak seramik malzemelerde kullanılabileceği belirlenmiştir.
- Mazıdağı (Mardin) bölgesi apatitinde A-tip ve B-tip karbonatlı apatitle beraber klor, flor ve hidroksil apatitin beraber bulunduğu belirlenmiştir. Apatitin yanında kalsit ve kuvars gang mineral olarak bulunmaktadır.
- Doğal apatitin kristalleşme derecesi 0,78 ve a-ekseni 9,363Å, c-ekseni 6,878Å hesaplanmıştır.
- Apatitin ısıtma ve soğutma aşamasında termal analizlerinde 800°C ve 975°C sıcaklıklarda endotermik reaksiyon verdiği, soğutma aşamasında ise yaklaşık 970°C civarında belirgin bir şekilde endotermik reaksiyon sonrasında 350°C'ye kadar ekzotermik eğiliminde olduğu, soğutma aşamasında apatit kristallerinin oluşumunun ve yapısal değişimlerinin devam ettiği belirlenmiştir. Bu nedenle de soğutma aşamasında da kademeli soğutma yapılarak kristal gelişiminin kontrol edilebileceği tespit edilmiştir.
- Apatitin sıcaklığa bağlı olarak yaklaşık 700°C'ye kadar %0,4 civarında genleştiği, 760°C sıcaklık sonrasında büzülmenin başladığı ve 1080°C'ye kadar %4,5 oranında büzülme yaparak, bu sıcaklık sonrasında 1250°C'ye kadar tekrar %1,0 oranında genleştiği belirlenmiştir. Apatitin 1080°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda genleşme yapacağı, bu nedenle de apatitin yoğunluk kazanması amacıyla basınç altında sinterlemenin daha başarılı olacağı tespit edilmiştir.
- Doğal apatitin renk değeri olarak beyazlığı veren L* değeri 71,00 belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı en yüksek beyazlığın L*'nin 74 olduğu sinterleme sıcaklığı 1100°C olarak belirlenmiştir. Diğer renk değeri olan a* ise 800°C üzerinde sinterlenen örneklerde negatif değerde olmuştur.
- Sıcaklığa göre apatitin kristalleşme derecesinin en yüksek olduğu sinterleme sıcaklığının 1085°C ve kristalleşme derecesinin ise 0,92 olduğu hesaplanmıştır. Sinterleme sıcaklığının 800°C üzerinde olması durumunda kristalleşme derecesinin 0,85 oranında olduğu belirlenmiştir.
- Kristalit boyutlarının (002) düzlemine göre en yüksek 37,84 nm olduğu sıcaklığın 910°C, (300) düzlemine göre ise yaklaşık 19 nm ile 1030°C sıcaklıklarda elde edilmiştir. (202) düzlemine göre ise 531 nm boyutu ile 800°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

- Apatitin ayırt edici pikleri olan (211) ve (112) düzlemlerinin pikleri doğal apatitte birbiri üstüne binmiş halde iken (112) düzleminin piki 850°C sonrasında (211) düzleminin pikinden ayrı olarak görülebilmektedir. Apatitin (112) düzleminin bu sıcaklık sonrasında yapısal düzenlemelerle belirgin hale geldiği belirlenmiştir.
- Faz analizlerinde kalsit görünen pikin 350°C'de azalması yapıda CO_3^{2-} iyonlarının zayıf bağlı olduğunu göstermektedir. Buda karbonatlı apatit olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca kalsiyumla CO_3^{2-} molekülünün tersinir reaksiyon gösterdiği belirlenmiştir. Belirli sıcaklıklarda uzaklaşan CO_3^{2-} moleküllerinin ürünün tekrar hava veya suya maruz kaldığında tersinir olarak yapıya tekrar bağlandığı ve kalsit oluşumu yaptığı belirlenmiştir.
- Apatitin iki ekzotermik reaksiyon bölgesi olduğu ve her iki bölgede yeniden yapılanma oluşumu ile kristalleşme derecesinin arttığı tespit edilmiştir. Faz analizlerine göre her iki ekzotermik reaksiyon bölgesinde pişen örneklerin piklerinin sağa doğru kaydığı yani kristal boyutunun arttığı hem faz analizi ile hemde kristalit boyutlarının hesaplamalarıyla doğrulanmıştır.
- Artan sıcaklıkla apatit piklerinin şiddetinin arttığı, serbest CaO oranının azaldığı belirlenmiştir. Ancak daha uzun sürelerde pişirim yapılması gerektiği görülmüştür. İki ekzotermik reaksiyon bölgesinin zamana bağlı kristal gelişiminin incelenmesi gerektiği ve apatitin bu sıcaklıklarda hangi düzlem yönünde geliştiğinin belirlenmesi gerektiği tespit edilmiştir.
- Sıcaklık artışıyla apatit kristallerinin hem a-ekseni hemde c-ekseni yönünde büyüdüğü belirlenmiştir. c-ekseni yönünde büyüyen kristallerin Ca/P oranının 1.25 civarında olduğu, hekzagonal plaka şeklinde a-ekseni yönünde büyüyen kristallerin ise Ca/P oranının 1.86 olduğu belirlenmiştir. Buda Ca/P oranının düşük olması gerektiğini göstermiş ve literatürde belirtilen Ca/P oranının 1.6 üzerinde olmaması gerektiği bulgusuyla doğrulanmıştır.
- 1150°C'de pişen apatitlerin çubuksu yapıda kristallerinin en/boy oranının 3-8:1 olduğu ve yaklaşık 20 μm uzunluğunda kristallerin geliştiği belirlenmiştir. Diğer Ca/P oranı yüksek olan kristallerin ise hekzagonal plaka şeklinde geliştiği ve bunların birleşerek daha geniş a-ekseninde gelişen plaka şekilli kristallerin büyüdüğü tespit edilmiştir. Kristal morfolojisi pişme sonrası çubuksu gelişme göstermiştir. Yuvarlak taneli kristallerinde olduğu bunların uzun süreli pişirimle gelişebileceği, çubuksu formda büyüebileceği tespit edilmiştir.

- Silisyumun hekzagonal ve çubuksu şekilli apatit kristallerinin oluşumunda yer almadığı daha çok yuvarlak şekilli kristaller olarak fosfat ve silisin beraber bulunduğu taneli kristaller halinde geliştiği belirlenmiştir. Buda silisin apatitin gelişimini yavaşlattığı belirtilen literatür bilgileriyle uyumludur.
- Apatitin 1000°C sonrasında yapısında değişimin başladığı ve en etkili yapısal değişimin 1080°C sonrası olduğu belirlenmiştir. Dönüşüm sıcaklığı olan 1085°C sonrası yüksek sıcaklıklarda sinterlenen apatit yapısının CO_3^{2-} dönüşümünün tersinir olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin doğal oda sıcaklığında tekrar yapısına CO_3^{2-} molekülünü bağladığı görülmüştür. Buda apatit yapısının 1085°C üzerinde sıcaklıklarda sinterleme ve soğutma aşamasında farklı atmosfer uygulamalarının apatit yapısına tekrar CO_3^{2-} , F^- , Cl^- gibi anyonların bağlanabileceğini göstermiştir. Apatit yapısına anyon ve katyon katkısının ve difüzyonunun 1085°C üzerinde sinterleme sıcaklıklarında etkili olacağı tespit edilmiştir. Katkı atomlarının daha fazla difüze olabilmesi için apatit yapısının sadece ısıtma aşamasında değil soğutma aşamasında da anyon difüzyonunun olduğu bu nedenle anyon difüzyonunun soğutma aşamasında da etkili olacağı belirlenmiştir. Termal analiz sonuçlarına göre kalsiyum apatit yapısına katkı atomların difüze olması için gereken en etkili sıcaklığın 1085°C üzerinde olması gerektiği, bu sıcaklık sonrası sinterlemelerde anyon ve katyon difüzyonunun etkili olduğu, anyon difüzyonunda bu sıcaklık sonrasında fırın atmosferinin değiştirilmesiyle de başarılı sinterleme sonuçları sağlanacağı belirlenmiştir.
- Yıkama sonrası çöken kısımda alınan, temizlenen apatitlerle beraber kireç (CaO) fazı olmadığı ancak çok düşük şiddette kalsit piki ve/veya apatite bağlı CO_3 molekülleriyle oluşan karbonatlı apatit belirlenmiştir. Belirlenen kalsitin serbest CaO ve/veya apatit yapısından sıcaklıkla kopan CO_3^{2-} bağlarının tekrar havadaki CO_2 ile reaksiyona girerek kalsit ve/veya karbonatlı apatitin yeniden kristalizasyonla oluştuğu belirlenmiştir. Kalsitin a-ekseni ve c-ekseni arasında sıcaklığa bağlı ters büyüme olmaktadır. Kristalin a-ekseninin büyüdüğü, c-ekseninin küçüldüğü sıcaklıkların termal analizde endotermik reaksiyonun biterek ekzotermik reaksiyon yönünde geliştiği sıcaklık bölgeleri olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın kafes parametrelerinin fonksiyonu alındığında 850°C, 1100°C ve 1150°C sıcaklıklarda a-ekseni büyüme, c-ekseni ise küçülme yönünde değişim göstermektedir.

- Yüzen kısımdan alınan örneklerin içerdiği kalsitin kafes parametreleri 850°C’de en yüksek değerdedir. Çöken kısımdaki apatitle beraber bulunan kalsit ve yüzen kısımda alınan kalsit sıcaklığa bağlı farklı davranış göstermektedir. Apatitle beraber bulunan kalsitin sıcaklığa göre a-ekseni ve c-ekseni ters büyüme, küçülme davranışı gösterirken, yüzen kısımda ayrılan kalsitin hem a-ekseni hemde c-ekseni sıcaklığa bağlı benzer davranışla beraber büyüme ve küçülme göstermiştir.
- Yıkamayla ayrılan apatitle bulunan kalsitin a-ekseni 4,95-8,5Å ve c-ekseni 12-18Å olurken, yüzen kısımdan ayrılan kalsitin ise a-ekseni yaklaşık 5Å, c-ekseni ise 17Å tespit edilmiştir.
- Apatitin en yüksek kafes parametreleri ve kristalleşme derecesinin 1100°C sıcaklıkta olduğu ve apatitin kristal yapısının düzenlenme eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Yıkamada batan kısımda bulunan apatitin c-ekseni 6,85-6,91Å ve a-ekseni 9,31-9,39Å belirlenmiştir. Yüzen kısımda bulunan apatitin ise a-ekseni 9,35-9,38Å ve c-ekseni 6,88-6,90Å belirlenmiştir.
- Tek kademe sinterlenen apatitin (102), (222) ve (004) düzlemlerinin pik şiddetleri iki kademeli sinterlenen apatit piklerine göre daha yüksek olmuştur. İki kademeli sinterlenen apatitin tek kademe sinterlenen apatite göre (002), (300) ve (213) düzlemlerinin pik şiddetleri daha yüksek olmuştur.
- Farklı kademelerde alt soğutmada artan ikinci kademe bekletme sıcaklığıyla apatit oranı azalma eğilimindedir. Tek kademe sinterlemede apatit oranı %97, kademeli soğutmada ise apatit oranı %91’e kadar azalmaktadır.
- Farklı sıcaklıklarda sinterlenen apatitlerin yanında oluşan serbest CaO içeriğinin en yüksek oranda olduğu sinterleme sıcaklıkları 800°C, 1000°C ve 1150°C belirlenmiştir. Apatitin yıkanarak temizlenmesi ve CaO’ in uzaklaştırılması amacıyla bu sıcaklıklarda sinterlenen apatitin yüksek verimlilikle ayrılabilceği ve daha saf apatitin üretilebileceği tespit edilmiştir. Ancak sinterleme sonrası oluşan sönmemiş kireç formunda CaO miktarının belirlenen sıcaklıklarda yüksek olmasına rağmen faz analizlerinde bu sıcaklıklarda sinterlenen örneklerde oluşan CaO, su ve havadaki CO₂ ile birleşerek kalsit formunda oluşurken beraberinde apatit kristallerinin de olduğu belirlenmiştir. Buda bu sıcaklıklarda CaO ile apatitin serbestleşemediğini göstermektedir. Apatit ve CaO arasında yeterli serbestleşme sağlanamadığı için ayırmada verim düşük olacaktır. Her iki faz arasında yeterli serbestleşmenin olduğu sıcaklığın belirlenmesinde faz analizlerinin de göz önüne alınması gerektiği görülmüştür. Yıkamada yüzen kısımda

apatit içermeyen veya çok az oranda içeren örneklerin ise 850°C, 1100°C, 1150°C ve 1250°C sıcaklıklarda sinterlenmesi gerektiği tespit edilmiştir. Hem CaO oranı hemde serbestleşmenin yüksek olduğu sinterleme sıcaklığı 1150°C belirlenmiştir.

- Apatit yapısına farklı katyon ve anyonların katkılanmasında sadece ısıtma aşamasının etkili olmadığı ayrıca soğutma aşamasında etkili olduğu belirlenmiştir. Buna göre sinterleme rejiminin belirlenmesinde sadece ısıtma değil soğutma aşamasında dikkate alınması gerektiği belirlenmiştir.
- Doğal fosfat çubuksu apatit kristallerinin üretilmesinde ve teknolojik malzemelerde kullanımda ucuz bir başlangıç malzemesi ve hammadde kaynağıdır.
- Pişirimin daha uzun süreli yapılması halinde, çubuksu kristallerin artacağı, zamana bağlı kristal gelişiminin belirlenmesi gerektiği görülmüştür. Doğal apatitin yanında bulunan kuvars ve kalsit gibi gang mineralleri zenginleştirme ile uzaklaştırıldığında saf apatit kristallerinin birçok alanda kullanım potansiyeli olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Atalay , Ü., Doğan , M. Z., Özbayoğlu, G., Duman, H., (1985), Mazıdağ - Taşıt Fosfat Cevherinin Zenginleştirilmesi, madencilik, XXIV-2
- Aufort, J., Ségalen, L., Gervais, C., Brouder, C., Balan, E., (2016), Modeling The Attenuated Total Reflectance Infrared (ATR- FTIR) Spectrum of Apatite, Phys Chem Minerals, 43: 615–626.
- Avcı, Ş., (2010), Hidroksiapatitin Özelliklerine Sodyum Fosfat Esaslı İlavelerin Etkisi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Aydın, O., (2011), Jeoloji Mühendisi Madencilik Türkiye Dergisi, 38-43.
- Ayışkan, Ö., (1972), Fosfat cevheri Zenginleştirilmesi ve Türkiye için Önemi, Bilimsel Madencilik Dergisi, 11-4.
- Bahadır, A., (2008), Gümüş Katkılı Kalsiyum Fosfat Malzemelerden Karmaşık Mimarili Skaft Fabrikasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Barralet, J. E., Best, S. M., Bonfield, W., (2000), Effect Of Sintering Parameters On The Density and Microstructure Of Carbonate Hydroxyapatite. J Mater Sci Mater Med, 11, 719-24.
- Bechade, E., Julien, I., Iwata, T., Masson, O., Thomas, P., Champion, E., (2008), Synthesis of Lanthanum Silicate Oxyapatite Materials For Solid Oxide Fuel Cells Electrolyte, J Eur Ceram Soc, 28, 2717-24.
- Ben, A. F., Bouaziz, J., Bouzouita, K., (2001), Calcination and Sintering of Fluorapatite Under Argon Atmosphere, J Alloys Comp, 322, 238-45.
- Bianco, A., Cacciotti, I., Lombardi, M., Montanaro, L., (2009), Si-Substituted Hydroxyapatite Nanopowders: Synthesis, Thermal Stability and Sinterability, Mater Res Bull, 44, 345-54.
- Bohner, M., (2009), Silicon-Susbtituted Calcium Phosphates-a Critical View, Biomaterials, 30: 6403-6.
- Cacciotti, I., Bianco, A., Lombardi, M., Montanaro, L., (2009), Mg-Substituted Hydroxyapatite Nanopowders: Synthesis, Thermal Stability and Sintering Behaviour, J Eur Ceram Soc, 29, 2969-78.
- Cannillo, V., Pierli, F., Sampath, S., Siligardi, C., (2009), Thermal and Physical Characterisation of Apatite/Wollastonite Bioactive Glass-Ceramics, J. of the European Ceram. Soc, 29, 611-619.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Champion E., (2013), Sintering of Calcium Phosphate Bioceramics, *Acta Biomaterialia*, 9, 5855-5875.

Çal B., (2006), Kalsiyum Fosfat Takviyeli Alümina Titana Kaplamaların Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Derin, N., (2007), Seramik Pigmentler, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.

Doğan, M. Z., (1983), Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesinde Yeni Gelişmeler, *Madencilik*, Cilt: XXII, Sayı 1.

Doi, Y., Koda, T., Wakamatsu, N., Goto, T., Kamemizu, H., Moriwaki, Y., (1993), Influence of Carbonate on Sintering of Apatites, *J Dental Res*, 9, 1279-84.

Driessens, F. C., Veerbeck, R. M. H., Kiekens, P., (1983), Mechanism of Substitution in Carbonated Apatites, *Anorg.Allg.Chemie*, 504, 195-200.

Gibson, I. R., Best, S. M., Bonfield, W., (2002) , Effect of Silicon Substitution on The Sintering and Microstructure of Hydroxyapatite, *J Am Ceram Soc*, 85: 2771-7.

Gibson, I. R., Bonfield, W., (2002), Preparation and Characterization of Magnesium/Carbonate Co-Substituted Hydroxyapatites, *J Mater Sic Mater Med*, 13, 685-93.

Gibson, I. R., Ke, S., Best, S. M., Bonfield, W., (2001), Effect of Powder Characteristics on The Sinterability of Hydroxyapatite Powders. *J Mater Sci Mater Med*, 12: 163–71.

Gibson, I., R., Bonfield, W., (2002), Novel Synthesis and Characterization of an AB-Type Carbonate-Substituted Hydroxyapatite, *J Biomed Mater Res*, 59, 697-708.

Gruselle, M., (2015), Apatites:A New Family of Catalysts in Organic Synthesis, *J. of Organometallic Chem*, 793, 93-101.

Habibovic, P., Juhl, M. V., Clyens, S., Martinetti, R., Dolcini, L., Theilgaard, N., Blitterswijk, C. A., (2010), Comparison of Two Carbonated Apatite Ceramics in Vivo, *Acta Biomaterialia*, 6, 2219-2226.

Hoppe, A., Güldal, N.S., Boccaccini, A.R., (2011), A Review of The Biological Response to Ionic Dissolution Products From Bioactive Glasses and Glass-Ceramics, *Biomaterials*, 32, 2757-2774.

<http://www.dika.org.tr>

<http://www.mta.gov.tr>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

<http://www3.kalkinma.gov.tr>

Jones, J. R., (2013), Review of Bioactive Glass: From Hench to Hybrids, Acta Biomaterialia, 9, 4457-4486.

Keleş E., (2008), Kimyasal Bileşimi Farklı Üç Fosfat Kayası ile Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Kibici, Y., (2008). Doğada en çok rastlanan " Kayaçların Özellikleri " Kayaç Atlası.

Kim, S. R., Lee, H. J., Kim, Y. T., Riu, D. H., Jung, S. J., Lee, Y. J., (2003), Synthesis Of Si, Mg Substituted Hydroxyapatites and Their Sintering Behaviours, Biomaterials, 24, 1389-98.

Kurtuluş, F. D., (2003), Bazı Metal İçerikli Borat, Fosfat ve Borfosfat Bileşiklerinin Hidrotermal ve Mikrodalga Enerji Yöntemleri ile Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Lafon, J. P., Champion, E., Bernache-Assollant, D., (2008), Processing of AB-type Carbonated Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ Ceramics With Controlled Composition. J Eur Ceram Soc, 28: 139-47.

Lafon, J. P., Champion, E., Bernache-Assollant, D., Gibert, R., Danna, A. M., (2003), Thermal Decomposition of Carbonated Calcium Phosphate Apatites, J Therm Anal Calorim, 72: 1127-34.

Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G., Sprio, S., (2000), Densification Behaviour and Mechanisms of Synthetic Hydroxyapatites, J. of the European Ceram. Soc., 20, 2377-2387.

Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G., Vichi, L., Sandri, M., (2004), Influence of Synthesis and Sintering Parameters on The Characteristics of Carbonate Apatite, Biomaterials, 25, 1763-1770.

Legodi, M. A., Waal, D., Potgieter, J. H., Potgieter, S. S., (2001), Rapid Determination of CaCO_3 In Mixtures Utilizing FT-IR Spectroscopy, Minerals Engineering, Vol. 14, No. 9, 1107-1111.

Liao, C. J., Lin, F. H., Chen, K. S., Sun, J. S., (1999), Thermal Decomposition and Reconstitution of Hydroxapatite in Air Atmosphere, Biomaterials, 20-1807-1813.

Liu, H., Liao, L., Chen, J., Guo, Q., Zhang, Y., Mei, L., (2016), Tunable Luminescence Properties and Energy Transfer of $\text{Ba}_3\text{NaLa}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ Phosphors With Apatite Structure, J. of Luminescence, 169, 739-743.

Lopez, D. M., Sedenio, M. C. M., Martinez, J. P., Morales, J. C. R., Nunez, P., Aranda, M. A. G., Barrado, J. R. R., (2010), Evaluation of Apatite Silicates as Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes, J. of Power Sources, 195, 2496-2506.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Naktiyok, J., (2008), Kalsine Edilmiş Mardin-Mazıdağı Fosfat Kayası ile Baca Gazı Desülfürizasyonu ve Desülfürizasyona Çeşitli Tuzların Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Paganelli, M., (2002), Using the Dilatometer to Determine Sintering Behavior, Am Ceram Soc Bull, 81-11, 25.
- Paganelli, M., Venturelli, C., (2009), Measurement of Behaviour of Ceramic Materials During Heat Treatment, Cfi/Ber. DKG 86/6, 37-40.
- Palard, M., Combes, J., Champion, E., Foucaud, S., Rattner, A., Bernache-Assollant, D., (2009), Effect of Silicon Content on The Sintering And Biological Behaviour of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{-(SiO}_4\text{)}_x(\text{OH})_{2-x}$ Ceramics, Acta Biomater, 5, 1223-32.
- Pang, Y. X., Bao, X., (2003), Influence of Temperature Ripening Time and Calcination on The Morphology and Crystallinity of Hydroxyapatite Nanoparticles, J.of the European Ceram. Soc., 23, 1697-1704.
- Porter, A. E., Patel, N., Skepper, J. N., Best, S. M., Bonfield, W., (2003), Comparison Of In Vivo Dissolution Processes in Hydroxyapatite and Silicon-Substituted Hydroxyapatite Bioceramics, Biomaterials, 24:4609-20.
- Pramanik, S., Agarwal, A. K., Rai, K. N., Garg, A., (2007), Development of High Strength Hydroxyapatite By Solid-State-Sintering Process, Ceram Int, 33:419-26.
- Ramesh, S., Tan, C. Y., Bhaduri, S. B., Teng, W. D., Sopyan, I., (2008), Densification Behavior of Nanocrystalline Hydroxyapatite Bioceramics, J Mat Proc Tech, 206, 221-30.
- Ramesh, S., Tan, C. Y., Tolouei, R., Amiryan, M., Purbolaksono, J., Sopyan, I., (2012), Sintering Behavior Of Hydroxyapatite Prepared From Different Routes. Mater, 34: 148-54.
- Raynaud, S., Champion, E., Bernache Assollant, D., (2002), Calcium Phosphate Apatites With Variable Ca/P Atomic Ratio II. Calcination and Sintering, Biomaterials, 23:1073-80.
- Raynaud, S., Champion, E., Bernache –Assollant, D., Thomas, P., (2002), Calcium Phosphate Apatites With Variable Ca/P Atomic Ratio I. Synthesis, Characterisation and Thermal Stability of Powders, Biomaterials, 23:1065-72.
- Ruys, A. J., Wei, M., Sorrell, C. C., Dickson, M. R., Brandwood, A., Milthome, B. K., (1995), Sintering Effects on The Strength Hydroxyapatite, Biomaterials, 16, 409-415.
- Słosarczyk, A., Paszkiewicz, Z., Paluszkiewicz, C., (2005), FTIR and XRD Evaluation of Carbonated Hydroxyapatite Powders Synthesized by Wet Methods, Journal of Molecular Structure, 744-747, 657-661.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Slosarczyk, A., Paszkiewicz, Z., Zima, A.. (2010), The effect of Phosphate Source on The Sintering of Carbonate Substituted Hydroxyapatite, *Ceram Int*, 36:577-82.
- Sobczak-Kupiec, A., Wzorek, Z., (2012), The Influence Of Calcination Parameters On Free Calcium Oxide Content In Natural Hydroxyapatite, *Ceram.Int.*,38, 641-647.
- Sönmez , E., (1985), Mazıdağı- Taşıt Fosfat Cevherinin Zenginleştirilmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Suchanek,W., Yashima, M., Kakihana, M.,Yoshimura, M., (1997), Hydroxyapatite Ceramics With Selected Sintering Additives, *Biomaterials*, 18,923-33.
- Şengül, H., (2006) , Seyreltik Asetik Asit Çözeltileri ile Kalkerli Mardin-Mazıdağı Fosfat Kayasının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tang, C. Y., Uskokovic, P. S., Tsui, C. P., Veljovic, D., Petrovic, R., Janackovic, D., (2009), Influence of Microstructure and Phase Composition on The Nanoindentation Characterization of Bioceramic Materials Based on Hydroxyapatite, *Ceramics International*, 35, 2171–2178.
- Tekin, B., (2007), Bazı Metal İçeren Boratlı, Fosfatlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Tonsuaadu, K., Gross, K.A., Pluduma, L., Veiderma, M., (2012), A review On The Thermal Stability of Calcium Apatites, *J Therm Anal Calorim*, 110,647-659.
- Vasin, A. A., Zuev, M., G., Zabolotskaya, E. V., Baklanova, I. V., Akashev, L. A., Sammigulina, R. F., (2015), Spectral Characteristics of Germanium Compounds Having Apatite Structure, *Journal of Luminescence*, 168, 26-37.
- Veljovic, D., Jokic, B., Petrovic, R., Palcevskis, E., Dindune, A., Mihailescu, I.N., (2009), Processing of Dense Nanostructured HAP Ceramics By Sintering and Hot Pressing, *Ceram Int*, 35:1407-13.
- Wang, S. F., Hsu, Y. F., Lin, W. J., Kobayashi, K., (2013), Transition Metal-Doped Lanthanum Germanate Apatites as Electrolyte Materials of Solid Oxide Fuel Cells, *Solid State Ionics*, 247-248, 48-55.
- Wanga, M. C., Shihb, W. J., Hungc, I. M., Chena, H. T., Hond, M. H., Huang, H. H., (2015), Characterization of Calcium Phosphate Apatite With Variable Ca/P Ratios Sintered at Low Temperature, *Ceramics International*, 41-1223–1233.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wilson, R. M., Elliott, J. C., Dowker, S. E. P., Rodriguez-Lorenzo, L. M., (2005), Rietveld Refinements and Spectroscopic Studies of The Structure of Ca-Deficient Apatite, Biomaterials, 26, 1317-1327.

Wu, S. C., Hsu, H. C., Hsu, S. K., Chang, Y. C., Ho, W. F., (2015), Effects of Heat Treatment on The Synthesis of Hydroxyapatite From Eggshell Powders, Ceram. Intern.,41, 10718-10724.

Yang, F., Liu, Y. F., Tian, X. D., Dong, G., Yu, Q., (2015), Luminescence Properties of Phosphate Phosphor $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}$, J.of Solid State Chem., 225, 19-23.

Yelten, A., 2010, Sol-Jel Yöntemi ile Üretilmiş Alümina-Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozitlerinin Özellikleri ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yeniyol, M., (2004), Mineraloji, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

Yılmaz, İ., Güllü, M., Baybura, T., Erdoğan, A. O., (2002), Renk Uzayları ve Renk Dönüşüm Programı (RPD), 19-35.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Uyruk : T.C.
Adı Soyadı : Ayşe Selcen ŞAHİN
Doğum Yeri ve Tarihi : Alanya/ 30.04.1988

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Dumlupınar Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar : G ral porselen/ Kütahya;lav/ Kütahya;  inikop / Kütahya;
NG Kütahya Seramik / Kütahya
Projeler : 1001 kodlu 116M986 nolu Tübitak Projesi

İletişim

E-Posta Adresi : ayseselcensahin@gmail.com
Tel No : +90 554 811 49 69