

X-IŞINI SEDİMENTASYONU VE LAZER IŞIĞI KIRINIMI METODLARIYLA TANE İRİLİĞİ ANALİZİ: GENEL İLKELER VE FARKLI KARAKTERDEKİ İKİ KİL NUMUNESİYLE ELDE EDİLEN SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Particle Size Analysis with X-ray Sedimentation and Laser Light Diffraction Methods: General Discussion of Results Obtained From Two Clay Samples Having Different Characteristics

Geliş (received) 30 Haziran (June) 2009; Kabul (accepted) 01 Eylül (September) 2009

Haluk ÇELİK(*)

ÖZET

Temel fiziksel özelliklerden biri olan tane büyüklüğü dağılımının tam olarak belirlenmesi birçok endüstri için zorunlu hale gelmiştir. Eleme, sedimentasyon; ışık, lazer ışığı, X-ışınları ile etkileşim vb. gibi çeşitli teknikler tane boyutunun belirlenmesinde uygulanmaktadır. Bu çalışmada, killerin tane boyutu dağılımlarının belirlenmesinde sıkça kullanılan X-ışını sedimentasyonu ve lazer ışığı kırınımı yöntemlerinin genel prensipleri ve önemli hususları ele alınmıştır. Sonrasında, ayrı özelliklere sahip iki kil numunesinin bu iki yöntemle saptanan tane boyutu dağılımları sonuçları tartışmaya açılmıştır. Çalışmada lazer ışığı kırınımı yöntemine göre X-ışını sedimentasyonu yöntemiyle kil fraksiyonundaki (<2 µm) malzeme miktarı, Afyon kilinde %15,2, İstanbul kilinde ise %57,2 oranında fazla hesaplandığı belirlenmiştir. Yapılan istatistiki değerlendirmeler her iki yöntemin tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini göstermiştir. Bu iki yöntem ile belirlenen oldukça farklı tane iriliği dağılımının sonuca olan etkisi, killerin granülometrik sınıflandırmasının yapıldığı Winckler's diyagramındaki konumlarının değerlendirilmesiyle açıkça gösterilmiştir.

Anahtar sözcükler: Tane Boyutu Analizi, X-ışını Sedimentasyonu, Lazer Işığı Kırınımı

ABSTRACT

Accurately determining particle size distribution has become essential in many industries, as it is a one of the fundamental physical characteristics. The various techniques employed in particle size determination include sieving, sedimentation, interaction with light, laser light, X-rays, etc. In this study, general principles and important subjects of X-ray sedimentation and laser light diffraction methods for determination of particle size distribution of clays are considered. Then, results of particle size distribution of two different clays samples obtained with these two methods are discussed. In this study, it was found out that the amount of material in clay fraction (<2 µm) determined by X-ray sedimentation method was overestimated by 15.2% for Afyon clay, and 57.2% for Istanbul clay when compared with the results of laser light diffraction method. The statistical assessments pointed out that both methods gave repeatable results. The effects of particle size distribution determined from these methods on results were demonstrated clearly by means of the evaluation of the granulometric classification of the studied clays according to the position on Winckler's diagram.

Keywords: Particle Size Analysis, X-ray Sedimentation, Laser Light Diffraction

(*) Yard.Doç.Dr., Uşak Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fak., Seramik Böl., Bir Eylül Kampüsü, UŞAK, haluk.celik@usak.edu.tr

1. GİRİŞ

Başta madencilik, seramik, çimento, kimya, gıda vb. sanayi kollarında olmak üzere birçok sektör için ham maddelerin, nihai ürünün veya prosesin belirli aşamalarında oluşan ürünlerin tane boyutunun ve tane boyut dağılımının tespiti önem arz etmektedir. Proseslerde kullanılan malzemelerin tane boyut dağılımının yeterli kontrolünün yapılmaması veya uygun olmayan boyut analiz yönteminin kullanımı ile ortaya çıkan yanıltıcı veriler, nihai ürün kalitesini olumsuz etkilediği gibi, yüksek atık oluşumu ve ekonomik kayıplar vb. gibi olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir.

Günümüzde tane boyut dağılımının belirlenmesinde 400 farklı yöntemin olduğu bilinmektedir (Ryzak vd, 2007). Tane boyutu hesabında kullanılan yöntemler; doğrudan ölçüm metotları (cetvel, mikroskop gibi), eleme, elütrasyon yöntemleri, sedimentasyon (yerçekimi etkisinde, santrifüj kuvveti etkisinde), radyasyon ile etkileşim (ışık, lazer ışığı, x-ışınları, nötronlar), elektriksel direnç özelliği, optik özellikler, gaz adsorpsiyonu ve geçirgenlik olmak üzere gruplara ayrılabilir (Loveland ve Whalley, 2001). Malzemelerin farklı karakteristik özelliklerine bağlı olarak farklı tane boyutu ölçüm tekniklerinin kullanıldığı cihazlar ve bu cihazların ölçüm prensipleri literatürde ayrıntılı bir şekilde anlatılmaktadır (Saklar vd, 2000; Jillavenkatesa vd, 2001; Loveland ve Whalley, 2001; Allen, 1997; Syvitski, 2007; Bunville, 1984). Yöntemler aynı malzemenin farklı özelliklerine bağlı olarak ölçüm gerçekleştirdiğinden, herhangi bir metodun doğru sonucu gösterdiğini söylemek tartışılabilir (Goossens, 2008). Tane boyut dağılımı sonuçlarındaki farklılıklardan dolayı, literatürde farklı ölçüm teknikleri kullanılarak (Andreasen pipeti, hidrometre, lazer ışığı kırınımı, elektriksel direnç, optik metotlar, yaş eleme gibi) çeşitli malzemelerin boyut dağılımlarının belirlendiği ve karşılaştırılmasının yapıldığı çalışmalar bulunurken (Orhan vd, 2004; Eshel vd, 2004; Cramp vd, 1997; Ryzak vd, 2007; Konert ve Vandenberghe, 1997; Dalkey ve Leecaster, 2009; Burman vd, 2001; Goossens, 2008; Knosche vd, 1997; Lehmann vd, 2004), lazer ışığı kırınımı ve X-ışını sedimentasyon yönteminin karşılaştırıldığı çalışma sayısı sınırlıdır (McCave vd, 2006; Goossens, 2008; Bianchi vd, 1991). Pabst ve diğ. (2007), çalışmalarının bir bölümünde 3 tabakalı bir kil minerali olan

pirofillitin tane iriliği ve şekil karakterizasyonunu araştırmışlar, lazer ışığı yöntemi ile belirlenen d_{50} değerinin ($5.76\mu\text{m}$) sedimentasyon yöntemine ($4.27\mu\text{m}$) göre daha iri olduğunu saptamışlardır. Amerika Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsünce (NIST) yayımlanan tane boyutu karakterizasyonu ile ilgili el kitabında; eleme, sedimentasyon, mikroskop ve lazer ışığı kırınımı metotları karşılaştırılmış, her bir yöntemin eşsiz bazı üstünlükleri, sınırlamaları ve hata kaynakları olduğu vurgulanmıştır (Jillavenkatesa, 2001).

Bütün tane boyutlandırma tekniklerinin hedefi üç boyutlu tanelerin boyutlarını tek bir rakam ile ifade etmektir. En uygun analiz yönteminin seçilmesi tane boyutunun tam olarak belirlenmesinin anahtarı durumundadır. Bilindiği üzere tanelerin çoğunun şekli; küre, küp vb. gibi çapları veya belirli boyutlarının bilinmesi ile büyüklükleri hakkında tam olarak fikir sahibi olunan düzenli geometrik şekillere sahip değildir. Bu tanelerin büyüklükleri için; belirli bir ortamda aynı davranışı (ışığı kırma açısı benzerliği, terminal çökme hızı benzerliği gibi) gösteren aynı malzemenin küre olan tanesinin çapı anlamına gelen "eş küre çapı" tanımı yapılmaktadır.

Eleme tane boyutunun belirlenmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biridir ve günümüzde de oldukça geniş bir aralıkta ($125\text{ mm}-20\ \mu\text{m}$) kullanılmaktadır (Jillavenkatesa, 2001). Eleme yönteminin üstünlüğü; uygulamasının basit oluşuna, ucuz olmasına, sonuçlarının güvenilirliğinin yüksek oluşuna ve uygulanmasında diğer yöntemlere göre teknik uzmanlık gerektirmemesine dayanmaktadır (Jillavenkatesa, 2001; Allen, 1997; Syvitski, 2007). Tane boyu analizinde esas problem standart laboratuvar elekleri ile inilemeyecek boyutların analizinin, mevcut yöntemlerden hangisi ile yapılacağıdır. Mevcut yöntemler kendi içerisinde tekrarlanabilir sonuçlar vermesine rağmen, birbirleri arasında farklılıklar olmaktadır. Ayrıca, farklı yöntemlerin kullandığı fiziksel temelden kaynaklanan avantaj ve dezavantajlar da bulunmaktadır (Saklar vd, 2000).

Tane boyut analizinde kullanılacak olan yöntemin seçiminden önce, cihazda ölçümün bağlı olduğu modelin, yani cihazın tanelerin hangi karakteristik özelliğini ölçtüğünün ve bu ölçümün tane boyu ile nasıl bir ilişkisi olduğunun tam olarak anlaşılması gerekmektedir (Webb, 2004a; Webb, 2004b).

Bu çalışmada; öncelikle ince boyut dağılımlarının analizinde kullanılan lazer ışığı kırınımı ve X-ışını sedimantasyonu yöntemlerinin kısa teorilerinin ve uygulamalarının tanıtımı yapılmıştır. Sonrasında karakteristik özellikleri farklı olan iki kil numunesinin tane boyut dağılımları iki farklı ölçüm prensibine dayalı iki farklı cihaz ile ölçülmüş, sonuçların değerlendirilmesi yapılmış, istatistiksel değişkenlikler araştırılmış ve konunun tartışmaya açılması amaçlanmıştır.

2. ÇALIŞMADA KULLANILAN TANE BOYUT ANALİZİ YÖNTEMLERİNİN TANITIMI VE UYGULAMALARI

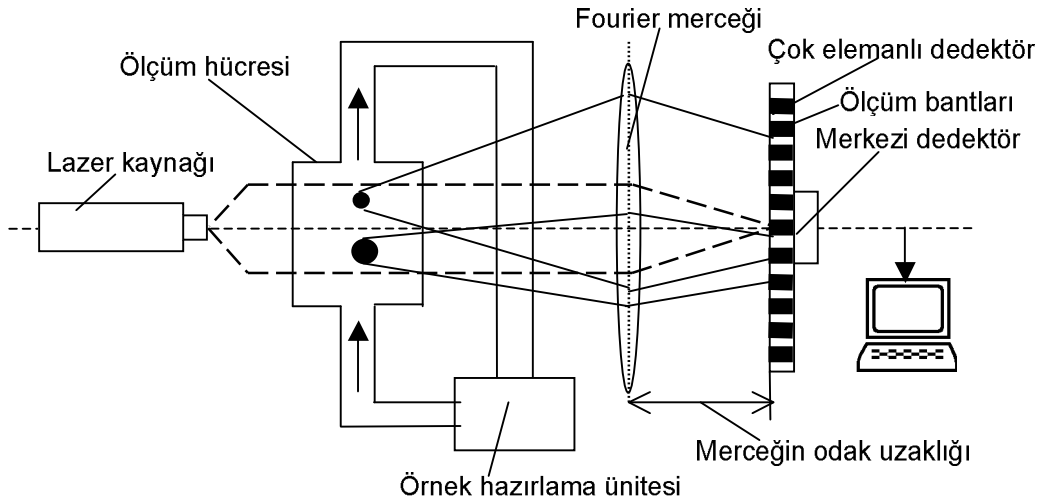
2.1 Lazer Işığı Kırınımı

Lazer kırınım tekniği; lazer ışınları içersinden geçirilen tanelerin boyutlarına bağlı olarak belirli bir açıda ışınları saçmaları prensibine dayalıdır. Tane boyu düştükçe kırınım açısı logaritmik olarak yükselmektedir. Tespit edilen kırınımın şiddeti de tane boyutuna bağlıdır ve büyük taneler lazer ışınlarını yüksek şiddette saçmaktadır (Anon (b), 2009). Tipik bir lazer kırınım aygıtı Şekil 1.'de görüldüğü üzere;

- a- sabit dalga boyunda şiddetli, duraylı ve paralel ışın üreten bir lazerden,
- b- ölçümü yapılacak numuneyi lazer ışınları içersinden homojen bir akım ile geçiren numune hazırlama ünitesinden,
- c- numunelerden farklı açılarda saçılan ışınları ölçen bir seri dedektörden oluşmaktadır.

Tane büyüklüğü belirlenecek olan malzeme, içersinde su ve topakların dağıtılması amacıyla dispersant (genellikle kalgon (sodyum hegzametafosfat)) bulunan örnek hazırlama ünitesine beslenir. Cihazda ultrasonik enerji uygulaması ile de topaklanmalar önlenmeye çalışılır. Cihaza bağlı bilgisayar ekranından kararına (obscuration) miktarı izlenerek %15-30 arasında olacak şekilde numune ilave edilir. Mekanik karıştırıcı ile homojenize edilen süspansiyon, pompa aracılığı ile lazer ışınlarının önünde bulunan özel bir hücreye pompalanır. Taneler bu hücre içersinden defalarca devridaim yaptırılarak lazer ışınlarına maruz bırakılır. Bu sırada, tanelerden kırılarak yansıyan ışınlar Fourier merceği ve dedektörler ile toplanarak sürekli olarak değerlendirmeye tabii tutulur.

Taneler tarafından kırılan ışınlar dedektörler üzerinde hangi ölçüm bandının üzerine düştüğü eş zamanlı olarak çalışan bilgisayar tarafından değerlendirilerek, kırılma açısından tane büyüklüğü ve bantların üzerine düşen ışın yoğunluğundan ise hacimce tane yüzdeleri hesaplanır. Lazer kırınım yönteminin en önemli özelliklerinden birisi, tane büyüklüğü dağılımını tanelerin hacmini esas alarak hesaplamasıdır. Dolayısıyla, ölçümü yapılan tanelerin özgül kütlelerine ve ağırlığına ihtiyaç duyulmamaktadır. Killerin genellikle farklı minerallerden oluştuğu ve laboratuarda yapılan özgül ağırlık deneyinde malzemenin tümü için sadece tek bir değer tespit edildiği düşünülürse, bu durumdan kaynaklanabilecek hatanın lazer yöntemine avantaj sağlayacağı söylenebilir. Bu



Şekil 1. Lazer kırınım cihazının genel şeması (Özer ve Orhan, 2007).

açıdan yöntem, tanelerin ağırlığını esas alan pipet, hidrometre, X-ışınları sedimantasyonu yöntemlerine göre farklılık göstermektedir.

Bu cihazlarda He-Ne lazeri ($\lambda=0.63\mu\text{m}$) en iyi duraylılığı verdiği için tercih edilmektedir (Rawle, 1993). Lazer kırınımı tekniğinde, ölçümü yapılan tane ile eş kırma modeli gösteren küresel bir tanenin çapı belirlenmekte ve belirlenen çap ölçümü yapılan tanenin çapı olarak kabul edilmektedir. Lazer yönteminde eş ışın kırma özelliği gösteren farklı boyutlardaki tanelerden eş hacimli olanları gruplandırılır. Belirli bir boyuttaki tanelerin hacimsel olarak yüzde değerleri belirlenir. Eğer tane yoğunluğu bütün taneler için aynı ise hacim verilerinden kütleli dağılım oranları hesaplanır (Anon (b), 2009).

Lazer cihazlarında farklı sayıda dedektör kullanılarak farklı ölçüm aralıklarında analiz yapılabilmektedir. Örneğin Fritsch A22 cihazında 31 dedektörle 0.16-1250 μm aralığında, Malvern Master Sizer E cihazı 32 dedektörle 0.1-600 μm aralığında, Coulter LS 100 cihazı ile 72 dedektörle 0.4-900 μm aralığında, Coulter LS 230 cihazı ile 116 dedektör ve aşırı ince tanelerin ölçümü için ilave 6 polarize ışın dedektörü ile 0.04-2000 μm aralığında ölçüm yapılabilmektedir (Burman vd, 2001).

Lazer kırınımı yönteminde tane boyut dağılımı, numunenin kırınım modelinin matematiksel bağıntılar kullanarak uygun bir optik model ile karşılaştırılması ile hesaplanmaktadır. Geleneksel olarak Fraunhofer Yaklaşımı ve Mie Teorisi olmak üzere iki farklı model kullanılmaktadır (Anon (b), 2009). Bu iki modelin teorisi ve karşılaştırılması kaynaklarda detaylı bir şekilde yapılmış olup (Özer ve Orhan, 2007; Saklar vd, 2000; Anon (a), 2009; Jilavenkatesa vd, 2001; Allen, 1997; Syvitski, 2007; Boer vd, 1987), bu çalışmada bunun üzerinde durulmamıştır. Konert ve Vandenberghe (1997) kırınım modelinin tane boyutu dağılımına dönüşümünde Fraunhofer Teorisinin kullanımının küresel olmayan kil taneleri için uygun olduğunu ve bu iki teorinin hesaplama şeklini karşılaştırdıklarında, çok ince boyutlardaki malzeme miktarının Mie Teorisi kullanıldığında diğerine göre daha az oranlarda hesaplandığını belirtmektedirler. Diğer yandan Fraunhofer Teorisinin kil boyutundaki (<2 μm) fraksiyonun hesaplanmasında yeterli doğru sonuçları vermediği belirtilmektedir (Eshel vd, 2004; Boer vd, 1987).

Çeşitli yazarlar lazer kırınımı yönteminin kil tanelerinin miktarını, pipet yöntemi ile hesaplanan miktara göre %20-70 oranında daha düşük gösterdiğini belirtmektedirler (Loizeau vd, 1994; McCave vd, 1986).

Bir tanecikten kırılan ışın, merceğe ulaşmadan başka bir tane veya taneler ile karşılaşır tekrar kırınımına uğrayabilir. Tane boyu dağılımının hesabında hataya sebep olan bu olaya çoklu kırınım denir. Lazer kırınım cihazlarında karşılaşılan bu sorunun aşılabilmesi için, deney sırasında hacimsel numune derişiminin minimum bir değerde tutulması gerekir (Saklar vd, 2000). Merkezi dedektör ile Lambert-Beer yasası kullanılarak (Saklar vd, 2000) numunenin hacimsel derişimi deney süresince sürekli kontrol edilir. Bu yöntemle çoklu kırınımın önüne geçilemese de (Nascimento vd, 1997), belli bir oranda tutulması sağlanmaktadır (Rawle, 1993).

2.2 X-Işını Sedimantasyonu

Sedimantasyon yöntemleri, genel olarak katı tanelerin sıvı veya gaz bir ortam içerisinde yerçekimi kuvvetinin etkisiyle çökelmeleri esasına dayanır. Akışkan bir ortam içerisinde bulunan hafif veya küçük boyutlu taneler, kendilerinden daha iri veya daha ağır olan tanelere göre daha yavaş çöker. Dolayısıyla, tanelerin akışkan ortam içerisindeki çökme hızları bunların irilikleri hakkında bilgi verir (Saklar vd, 2000). Sedimantasyon analizinin temelini oluşturan bu düşünce 1850'li yıllarda George Gabriel Stokes tarafından ortaya atılarak incelenmiş ve tane çapları ile çökme hızları arasında bir ilişki olduğu matematiksel olarak ifade edilmiştir (Webb, 2004b). Bazı kabullerin yapılması ile ortaya atılan bu ifadeye literatürde Stokes Kanunu adı verilmekte olup, kanun sadece tek bir kürenin su içinde çökmesini inceleyip bunu genellemektedir (Orhan vd, 2004). Sedimantasyon yöntemlerinde, çökme hızı ve tane çapını ilişkilendiren Stokes Eşitliği (Eşitlik 1) kullanılarak, tanelerin çökme hızlarından tane boyu hesap edilir. Stokes Yasasına göre, küresel bir tanenin sıcaklığı sabit olan bir sıvı içerisindeki terminal çökme hızı, tanenin çapının karesi ile doğru orantılıdır. Küresel olmayan taneler için, aynı malzemenin aynı hızda çöken küresel bir tanesinin çapı (eş küre çapı) ölçülmektedir.

$$V_t = \frac{d^2 \cdot g \cdot (\rho_t - \rho_o)}{18\mu} \quad (1)$$

V_t = çökelme hızı, m/s

d = tane çapı, m

g = yerçekimi ivmesi, m/s²

ρ_t = tane yoğunluğu, kg/m³

ρ_o = ortamın yoğunluğu, kg/m³

μ = ortamın viskozitesi, kg.m/s²

Ancak, bu eşitlik küresel taneler ve serbest çökelmenin oluşabileceği ideal koşullar için geçerlidir. Stokes Kanunu, tanelerin ortamda çökmesi esnasında taneler etrafında laminar akım koşulunun sağlanması durumunda uygulanmaktadır. Bu koşul, ortamdaki en iri tanenin Reynolds sayısının <0.3 olması durumunda sağlanmaktadır. Daha küçük taneler daha düşük Reynolds sayısına sahip olmaktadır (Webb, 2004b). Stokes Eşitliğinde, yerçekimi kuvveti ile düşmekte olan taneye, sıvının uyguladığı sürüklenme direnci ve kaldırma kuvveti olmak üzere hareketin aksi yönünde 2 kuvvetin taneye etki ettiği kabul edilir. Ayrıca, bu kuvvetlerin haricinde tane üzerine etki edebilecek diğer kuvvetler de söz konusu olabilir (taneler arası itme-çekme kuvvetleri, Van der Waals kuvvetleri, Brownian hareketi vb.). Dolayısıyla, Stokes Eşitliğinden bulunan çap tanenin yaklaşık çapıdır. Buna Stokes Çapı veya Çökelme Çapı da denir. Sedimentasyon yöntemleri içerisinde kullanımı en yaygın olanları dekantasyon, Andreasen pipeti, fotosedimentasyon ve X-ışını sedimentasyonu olarak sınıflandırılabilir (Saklar vd, 2000).

Yukarıda kısaca açıklanan Stokes Yasası ve sedimentasyon analizi ile tanelerin boyut dağılımının belirlenmesinde bazı kabuller yapılmaktadır (Orhan vd, 2004; Loveland ve Whalley, 2001). Bu kabuller ve sağlanması gereken kıstaslar şunlardır;

1. Diğer tane boyut analizi yöntemlerinde olduğu gibi tanelerin şekli küre olarak kabul edilir,
2. Sıvı ve taneler arasında etkileşim olmamalıdır,
3. Ölçümü yapılan malzemedeki bütün tanelerinin özgül ağırlığının aynı olduğunu kabul edilir,
4. Malzeme içerisinde kümeleşmiş halde bulunan tanelerin birbirinden tamamen ayrılmış olduğu kabul edilir,
5. Çökelme sırasında tanelerin birbirinden etkilenmediği ve birbirlerinden bağımsız olarak çöktüğü, ayrıca tanelerin çökmesi sırasında

süspansiyonda meydana gelen hareketlerin "laminar akım" şartlarında olduğunu kabul edilir, 6. Tanelerin sıvı içinde çöktüğü kolonun çapı tanelerin çapından yeterince büyük olması gerekir,

7. Taneler terminal çökme hızlarına ulaşmış olmalıdır.

Sedimentasyona dayalı yöntemlerin, özellikle <2µm tane boyutları için uzun zaman alması ve özellikle <1µm boyutları için sonuçların Brownian hareketlerinden dolayı güvenilir olmaması (Loveland ve Whalley, 2001) gibi dezavantajları bulunmaktadır. Sedimentasyona dayalı tekniklerde tane şekli etkilidir. Küresel olmayan tanelerin en kararlı çökme pozisyonları, tanenin en büyük enine kesit alanının çökelme doğrultusuna dik olduğu pozisyonudur. Bu durum tanenin çökmesine engel olan kuvvetlerin yükselmesine ve buna bağlı olarak çökme hızının düşmesine neden olmaktadır. Böylece ince tane fraksiyonu fazla hesap edilmektedir. Stokes Eşitliğinde ölçümü yapılan malzemenin yoğunluk değeri olarak tek bir değer kullanılmaktadır. Ancak, iyi bilinmektedir ki malzemeyi oluşturan farklı minerallerin yoğunlukları farklı olmaktadır ve bu durum sedimentasyona dayalı teknikler ile hatalı sonuçların alınmasına neden olabilmektedir (Eshel vd, 2004).

Genel bir kural olarak, tanenin çökelme yönündeki yüzey alanı yükselirse, sedimentasyon yöntemiyle lazer yöntemine göre daha ince tane oranları elde edilmektedir. Özellikle mika ve kaolinit gibi tabakalı tanelerin ölçümünde bu durum oldukça açık bir şekilde görülmektedir. Gözenekli taneler düşük yoğunluklarından ötürü aynı hacimdeki gözeneksiz tanelere göre daha yavaş çökecektir. Lazer yöntemi daima tane hacmine bağlı bir boyut verdiğinden bu olumsuzluk görülmemektedir. Gözenekli taneler için sedimentasyon yöntemi ile belirlenen tane büyüklüğü daha ince olmaktadır (Anon (b), 2009).

1960'lı yılların ortalarında Oliver ve Hickin (Freeport Kaolin Laboratory) tane boyutunun hesabı için sedimentasyon yöntemi ile süspansiyondan çöken tanelerin kütsel konsantrasyonlarındaki zamana bağlı değişimi belirleyen X-ışınları absorpsiyonu tekniklerini birleştirerek bir cihaz üretmişlerdir. Bu yöntem Micromeritics Instrument şirketince elde edilerek, 1967'de ilk cihaz satışa sunulmuştur (Webb,

2004b). Yerçekimi kuvveti etkisinde çökme prensibine dayalı tane boyut dağılımı ölçümünde en yaygın kullanılan cihaz Micromeritics firmasının ürettiği SediGraph serisi cihazlardır (Bunville, 1984). Bu cihazlarda sedimantasyon hücresinin alttan üste taranması ile hızlı çökelen tanelerin ölçümü yapılırken, aynı zamanda çok yavaş çöken taneler için gerekli olan ölçüm zamanı da kısaltılmaktadır (Anon (b), 2009).

SediGraph metodu yerçekimi kuvvetine bağlı çökme ve düşük enerjili X-ışınları absorpsiyonu olmak üzere iki iyi bilinen ve anlaşılabilir fiziksel olgu temeline bağlıdır (Webb, 2004a). Süspansiyon haldeki tanelerin çökme hızları; zamana bağlı olarak elde edilen çöken malzemenin miktarının belirlenmesi veya zamana bağlı olarak süspansiyonda kalan tanelerin konsantrasyonlarının ölçülmesi gibi iki farklı şekilde belirlenmektedir. Sonraki yaklaşım matematiksel olarak tercih edilmekte ve Micromeritics firmasının cihazlarında uygulanmaktadır (Webb, 2009). Düşük enerjili X-ışınlarının geçirim miktarı süspansiyondaki katı konsantrasyonuna bağlıdır ve Beer-Lambert-Bouguer yasası ile her bir tane sınıfı için kütle konsantrasyon miktarı hesaplanmaktadır (Anon (b), 2009). Uzun çökme zamanına önem olarak, numuneleri içeren hazne, X-ışınlarına göreceli olarak aşağı yönde hareket etmektedir (Webb, 2009).

SediGraph yönteminde numune haznesine gönderilen X-ışınları ile sıvı ortam içinde bulunan tanelerin kütle konsantrasyonu ölçülür. Numune cihaza verilmeden önce numune haznesinde bulunan sıvının boş halde şiddeti (intensity) ölçülür (I_{max}). Cihazda sıvının sirkülasyonu devam ederken, numune cihazın haznesine eklenir ve homojen bir süspansiyon elde edilinceye kadar karıştırılır. X-ışınları katı numune tanecikleri tarafından absorbe edileceğinden, haznedeki geçirilen X-ışınları şiddetinde boş ölçüme göre azalma gerçekleşir. Cihazda dolaştırılan süspansiyon homojen olduğundan, verilen X-ışınları şiddeti sabit bir değere ulaşır (I_{min}). Daha sonra karışımın akışı durdurularak homojen süspansiyon çökmeye başlar. Bu arada haznedeki geçirilen X-ışınları şiddeti ölçülür. Sedimantasyon işlemi süresince, ilk olarak en iri taneler ölçüm zonunun altına çöker ve her kütle ölçümü arda kalan ince tanelerin kümülatif kütle fraksiyonunu verir. Sonrasında dereceli olarak ince ve daha ince taneler çökmekte, bütün taneler

bu zonun altına geçerken en sonunda ölçüm zonunda temiz sıvı kalmaktadır. Bu nedenle, ortama verilen X-ışınları şiddeti I_{min} 'den I_{max} 'a ulaşır. Bu iki uç değer arasında geçirilen şiddet (I_t) bağıntısıyla ifade edilmektedir (Webb, 2004a). M_t ölçüm zonundaki tanelerin t zamanındaki

$$I_t = I_{max} \cdot 10^{-kM_t} \quad (2)$$

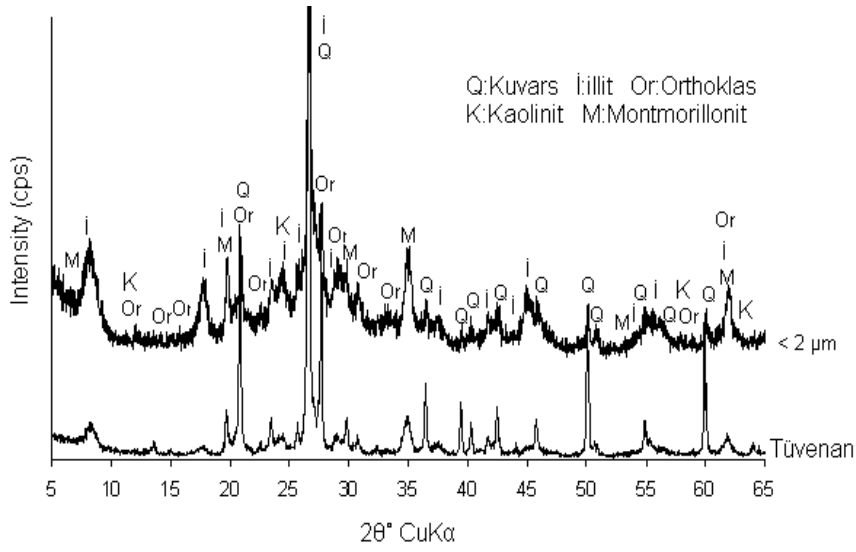
kütle fraksiyonu, k ise X-ışınları absorpsiyonunu etkileyen diğer değişkenleri birleşik olarak ifade etmektedir. Eşitlikten görüldüğü üzere, ölçüm zonundaki tanecik kütle fraksiyonu sıfıra eşit olduğunda I_t I_{max} 'a eşit olmaktadır. Akış kesildikten sonraki diğer bütün "I" değerleri cihaz tarafından otomatik olarak okunmaktadır (Webb, 2004a). Sıvı ve tane yoğunluğu, sıvının viskozitesi cihaz tarafından ölçüldüğünden, Stokes Kanunu uyarınca tanelerin çökme hızları ve buradan da tane boyu hesaplanmaktadır. Numune haznesinin en üst kısmı ve kütle ölçümünün yapıldığı zon arasındaki mesafe (l) ve geçen zaman (t) cihaz tarafından hesaplanarak çökme hızı ($v=l/t$) belirlenmektedir. Çökme hızı her bir kütle ölçümü için yapılmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

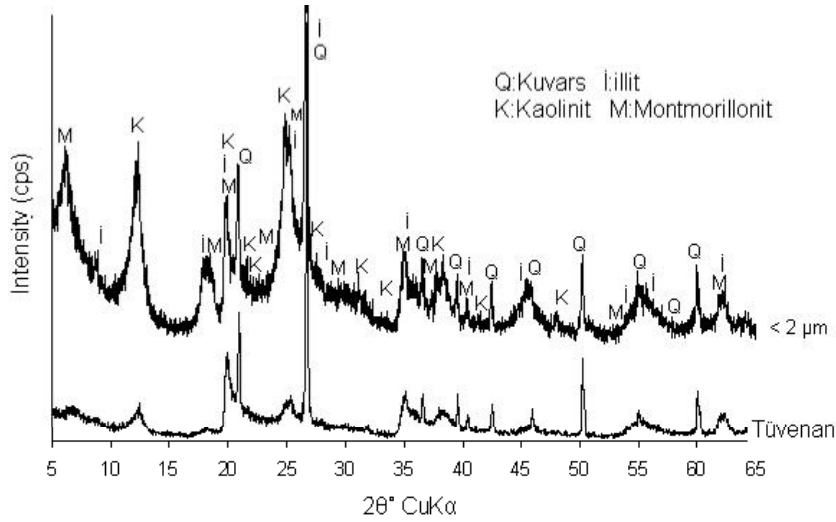
3.1 Malzeme

Araştırma kapsamında İncehisar-Afyon Bölgesi ve Şile-İstanbul Bölgesi olmak üzere iki bölgeye ait kil numuneleri kullanılmıştır. Numunelerin mineralojik bileşimi Rigaku marka Rint-2200 model X-Ray Difraktometre (XRD) cihazı ile (Cu-K α , 2θ 5-70°, 2°/dk) belirlenmiş olup, sonuçlar Şekil 2. ve 3.'de verilmiştir. Tüvenan kil numuneleri için yapılan XRD çekimleri sonucunda kuvars fazının çok baskın olması, kil minerallerinin net olarak pik vermemesine neden olmuştur. Malzeme su içinde tamamen açılana kadar karıştırılmış, daha sonra numunelerin iri fraksiyonlarının çökmesi için bekletilmiştir. Kilin su içinde süspansiyon halinde kalan ve çökmeyen kil fraksiyonu olarak tanımlanan -2 μ m'luk kısım vakumlama ile alınmış ve santrifüjleme işlemi ile sudan ayrılmıştır. Santrifüjle ayrılan katı kısım etüvde 80 oC'de kurutulduktan sonra XRD çekimi yapılmıştır.

Şekil 2.'den görüldüğü üzere Afyon kili mineralojik olarak illit, montmorillonit ve kaolinit kil mineralleri



Şekil 2. İncehisar-Afyon kiline ait XRD grafiği.



Şekil 3. Şile-İstanbul kiline ait XRD grafiği.

ile kuvars (SiO_2) ve orthoklas ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) içermektedir. İstanbul-Şile kili ise kaolinit, illit, montmorillonit ve kuvars (SiO_2) minerallerinden oluşmaktadır (Şekil 3).

Spectro IQ marka X-Ray Floresans (XRF) cihazı ile tespit edilen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1.'de verilmiştir.

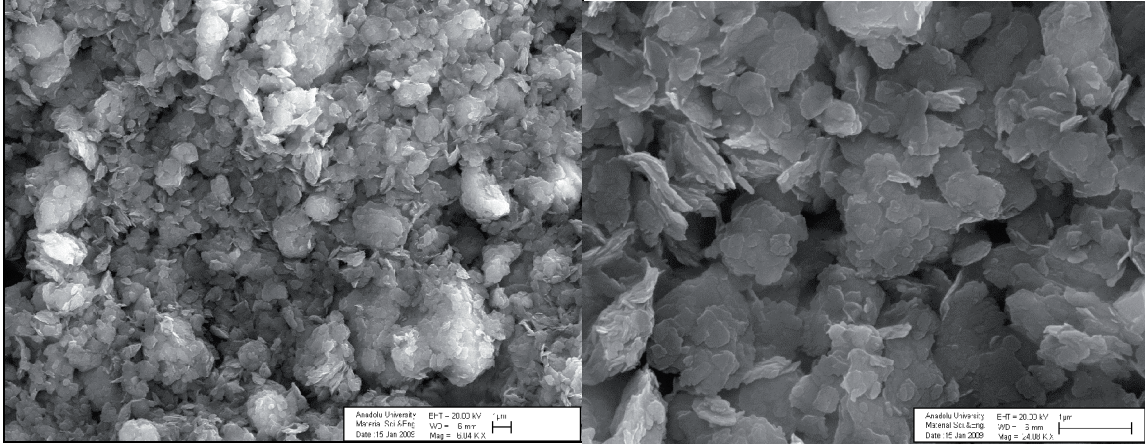
Azotun adsorpsiyon gazı olarak kullanıldığı ve numunelerin 300 oC'de bir saat ısıtılma maruz bırakıldığı üç noktalı BET yüzey alanı analizi (Quantachrome Autosorb-1C cihazı ile) sonucunda, Afyon kilinin yüzey alanı 38,52 m²/gr, İstanbul kilinin yüzey alanı ise 39,10 m²/gr olarak

tespit edilmiştir. Helyum piknometresi ile ölçülen kütle yoğunluğu değerleri Afyon kili için 2,68 gr/cm³, İstanbul kili için 2,63 gr/cm³ şeklindedir.

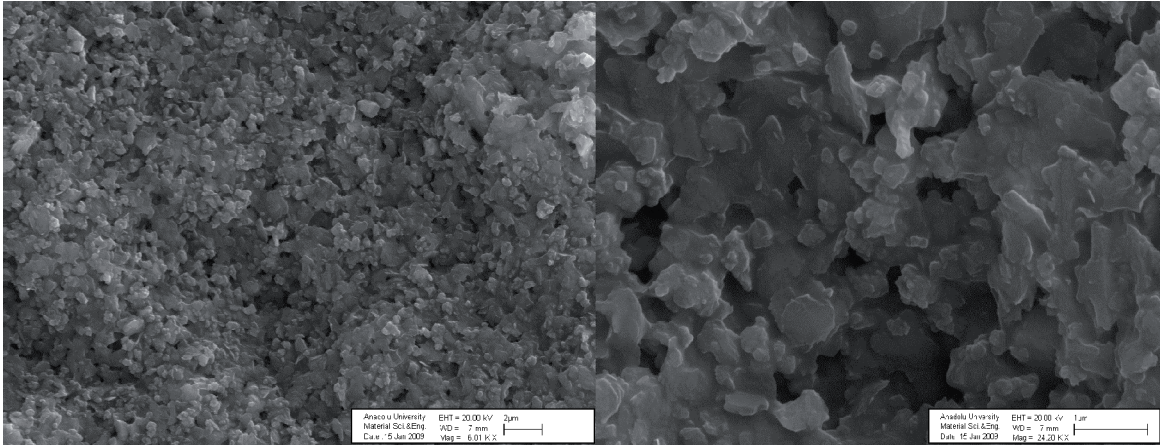
CamScan Marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile tüvenan numunelerin 6000x ve 24000x büyütme görüntüleri İstanbul kili için Şekil 4.'de, Afyon kili için Şekil 5.'de gösterilmiştir. Özellikle İstanbul kiline ait görüntülerden, kil minerallerinin disk, yaprak şeklindeki tane yapıları ağırlıklı olarak açıkça görülmektedir. Afyon kilinde ise XRD sonuçları ile uyumlu olarak, daha fazla kuvars ve feldspat mineralleri içeriğine bağlı olarak disk şeklindeki kil mineralleri fazı daha az oranda görülmektedir.

Çizelge 1. Kil Numunelerinin Kimyasal Analizleri

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	K.K	%
Afyon	77,66	13,76	1,04	0,06	0,17	0,17	0,10	4,01	0,23	-	2,80	100,00
İstanbul	55,85	26,46	3,23	1,21	0,34	0,58	0,11	2,00	0,22	0,12	10,00	100,00



Şekil 4. İstanbul kilinin 6000x ve 24000x büyütme SEM görüntüsü.



Şekil 5. Afyon kilinin 6000x ve 24000x büyütme SEM görüntüsü.

3.2 Tane İriliği Analizi

Numunelerin yaş elek analizi ile belirlenen fraksiyonel boyut dağılımları Çizelge 2. ve Şekil 6.'da verilmiştir. Görüldüğü üzere İstanbul kili, Afyon kiline göre daha ince bir dağılıma sahiptir. 38µm altındaki malzeme miktarı İstanbul kilinde yaklaşık %87 iken, Afyon kilinde %42 civarındadır.

Killerin tane boyut dağılımının tespitinde iki farklı cihaz ve yöntem kullanılmıştır.

• Lazer ışığı kırınımı yöntemi-Malvern Hydro 2000G Mastersizer ile (ölçüm aralığı:0,2-

2000µm) ve

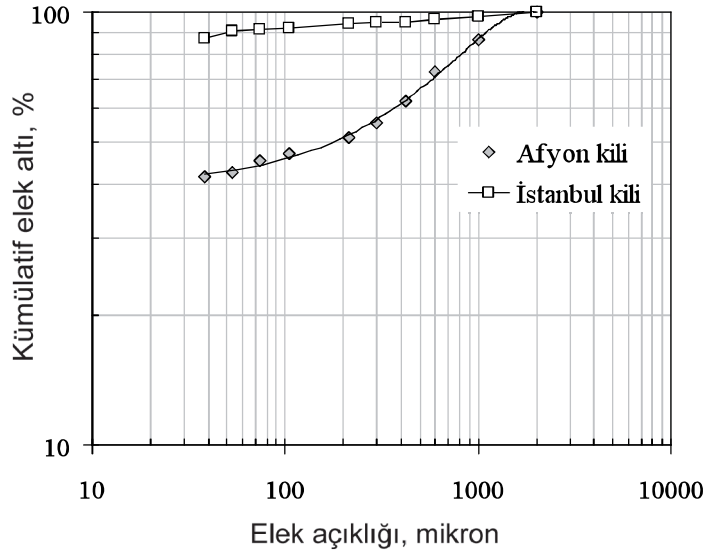
• X-ışını sedimantasyonu yöntemi-Micromeritics SediGraph 5120 ile (ölçüm aralığı:0.1-300µm).

Lazer ışığı kırınımı yönteminde numuneler önce 2mm kontrol eleğinde elenmiş olup, her iki numunenin tamamı 2 mm'nin altındadır. Suda bir gün açılması için bekletilen numuneler mekanik karıştırıcıda 15 dakika süreyle karıştırılmıştır. 2 dakika ultrasonik işlem sonrasında cihazda ölçüm gerçekleştirilmiştir. Cihazda ölçüm sırasında saptanan bazı değerler Çizelge 3.'de verilmiştir.

X-ışını sedimantasyonu yönteminde numuneler önce 125 µm'lik elekte elenerek iri kısımlar ayrılmıştır (elek üstü oranı: Afyon kili %51,10, İstanbul kili:% 7,20). İri kısmın tane boyut dağılımı sulu elek analizi ile belirlenmiştir. 125µm elek altı fraksiyonunun tane boyut ölçümünde, numuneler önce %0,5 kalgon (sodyum hegzametafosfat) içeren suda bir gün bekletilmiş, bu numuneden alınan örnek 50 ml kalgonlu su içerisinde mekanik karıştırıcı ile yarım saat karıştırılmış, sonrasında 2 dakika ultrasonik işleme tutulduktan sonra cihazda ölçüme geçilmiştir. Çizelge 4.'de numunelerin tane iriliklerinin hesaplanmasında kullanılan ve cihaz tarafından tespit edilen değerler verilmiştir.

Çizelge 2. Elek Analizi Sonuçları

µm	Afyon kili		İstanbul kili	
	%	%ΣE.A	%	%ΣE.A
-2000+1000	14,00	100,00	2,22	100,00
-1000+600	13,21	86,00	1,56	97,78
-600+425	10,48	72,79	1,43	96,22
-425+300	7,01	62,31	0,21	94,79
-300+212	4,10	55,30	0,58	94,58
-212+104	3,97	51,20	1,90	94,00
-104+74	2,02	47,23	0,76	92,10
-74+53	2,43	45,21	0,89	91,34
-53+38	1,18	42,78	3,33	90,45
-38+0	41,60	41,60	87,12	87,12
Toplam	100,00		100,00	



Şekil 6. Numunelerin elek analizi sonuçlarının kümülatif elek altı eğrileri.

Çizelge 3. Lazer Cihazında Saptanan Değerler

	İstanbul kili	Afyon kili
Numunenin ışın kırma indeksi	1,555	1,555
Suyun ışın kırma indeksi	1,330	1,330
% Katı konsantrasyonu	0,0084	0,0157
% Kararma oranı	17,09	16,27

Çizelge 4. X-ışını sedimantasyonu cihazında saptanan değerler

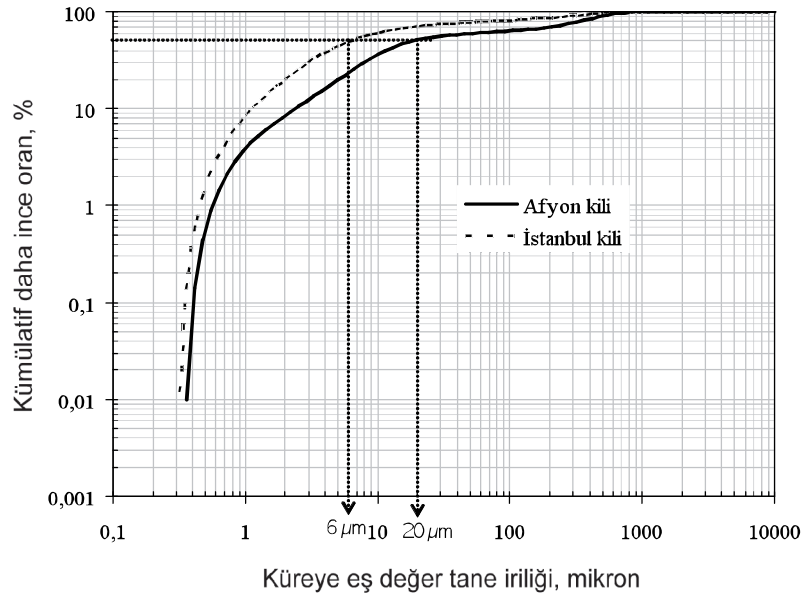
	İstanbul kili	Afyon kili
Sıvı viskozitesi, mPa.s	0,7230	0,7227
Sıvı yoğunluğu, gr/cm ³	0,9941	0,9941
Katı yoğunluğu, gr/cm ³	2,6	2,6
Analiz sıcaklığı, C ^o	35	35
Reynolds sayısı	0,29	0,29

Her iki yöntemde de tane boyut dağılımı oranları, on ölçümün sonucunun ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Şekil 7.'de numunelerin lazer ışığı kırınımı yöntemiyle, Şekil 8.'de ise $>125\mu\text{m}$ için yaş elek analizi ile elde edilen sonuçların, $<125\mu\text{m}$ için X-ışınları sedimantasyon sonuçlarıyla birleştirilmesi ile elde edilen tane iriliği dağılımı logaritmik olarak verilmiştir. Lazer yöntemiyle İstanbul ve Afyon kilinin tane iriliklerinin ortanca değeri (d_{50}) sırasıyla yaklaşık olarak $6\mu\text{m}$ ve $20\mu\text{m}$ iken, bu değer sedimantasyon yönteminde sırasıyla $0,3\mu\text{m}$ ve $200\mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. $38\mu\text{m}$ 'den ince malzeme oranı sedimantasyon yöntemi ve lazer yöntemiyle, Afyon kili ve İstanbul kili için sırasıyla %46, %90 ve %58 ve %77'dir.

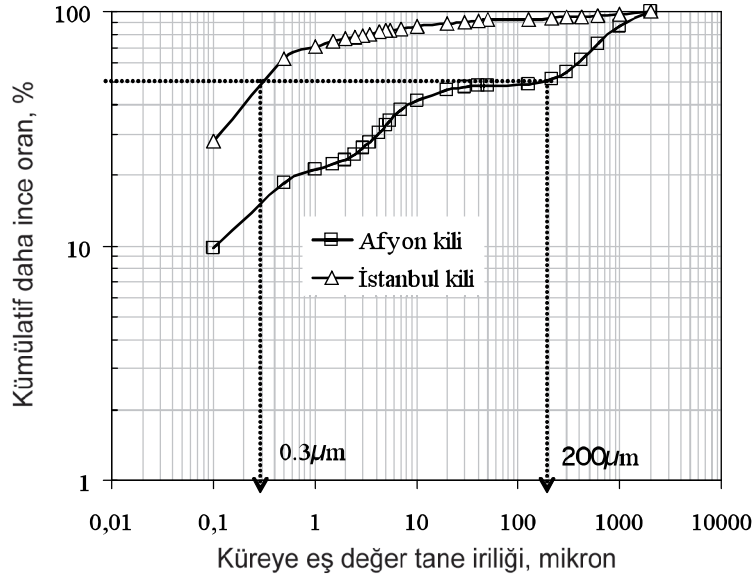
Çizelge 5'de Uluslararası Toprak Bilimi Topluluğu'nun (ISSS) tane boyutuna göre yaptığı fraksiyonel toprak sınıflandırması ve numunelerin bu sınıflarda % dağılımı verilmiştir. Görüldüğü üzere kil fraksiyonu olarak belirtilen $2\mu\text{m}$ altındaki malzeme miktarları, lazer yöntemiyle Afyon kili için %8,13, İstanbul kili için %19,06 olarak saptanırken, sedimantasyon yöntemiyle Afyon kili için %23,33, İstanbul kili için %76,28 oranında belirlenmiştir. X-ışınları sedimantasyon yöntemiyle belirlenen kil fraksiyonu miktarı, lazer yöntemine göre Afyon kili için 2,9 kat, İstanbul kili için 4 kat daha fazla saptanmıştır. SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere İstanbul kilinde

disk şeklinde tane yapısına sahip kil mineralleri oranı, Afyon kiline nazaran daha fazladır. SEM görüntüleriyle uyumlu olarak, İstanbul kilinde sedimantasyon metodu ile saptanan kil fraksiyonundaki malzeme oranı, Afyon kiline göre lazer yöntemiyle karşılaştırıldığında daha fazla miktarlarda hesaplanmaktadır.

Şekil 9'da, kil numunelerinin iki yöntemle belirlenen ve Çizelge 5.'de verilen tane boyut dağılımı oranlarına göre Winckler's diyagramındaki (Souza, 2002; Monterio ve Vieira, 2004) konumları gösterilmiştir. Tane boyut dağılımı analizinde kullanılacak olan yöntemin, numunelerin karakteristik özelliklerinden olan tane iriliği dağılımına olan etkisi, malzemelerin granülometrik sınıflandırmasının yapıldığı diyagramda açıkça görülmektedir. Diyagrama göre Afyon kilinin lazer kırınımı yöntemiyle ve İstanbul kilinin X-ışını sedimantasyonu yöntemiyle saptanan boyut dağılımı sonuçlarına göre, bu iki kil seramik ürünler üretimi için karakteristik alanın dışında kalmaktadır. Bu iki kil numunesinden istenilen özelliklerde kil tabanlı malzemeler üretimi ancak, bu hammaddelerin başka malzemeler ile karışım oluşturulması ile sağlanabilir. Bunun yanında Afyon kili için sedimantasyon yöntemi ve İstanbul kili için lazer yöntemi sonucuna göre, bu iki hammadde doğrudan deliksiz zemin kaplama malzemesi üretimine uygundur.



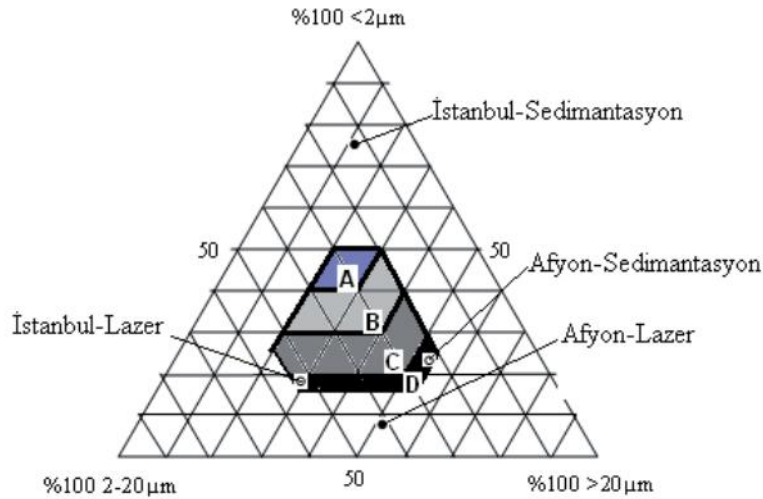
Şekil 7. Numunelerin lazer yöntemiyle belirlenen küreye eş değer tane iriliği dağılımı.



Şekil 8. Numunelerin X-ışınları sedimantasyon yöntemiyle belirlenen (<125µm fraksiyonu için) küreye eş değer tane iriliği dağılımı.

Çizelge 5. Numunelerin İki Yöntemle Belirlenen Fraksiyonel Boyut Dağılımı Oranları

ISSS*	µm	Lazer yöntemi		Sedimantasyon yöntemi	
		Afyon kili	İstanbul kili	Afyon kili	İstanbul kili
Çakıl	>2000	-	-	-	-
İri Kum	200-2000	31.59	12.93	48.80	6.00
İnce Kum	20-200	19.38	16.53	4.99	4.91
Silt	2-20	40.90	51.48	22.89	12.81
Kil	<2	8.13	19.06	23.33	76.28
* (Anon (c), 2009)	Toplam	100.00	100.00	100.00	100.00



Şekil 9. Numunelerin boyut dağılımlarına göre Winckler's diyagramındaki konumları

A:yüksek kaliteli seramik hammaddesi B:çatı kaplama malzemesi
C:delikli zemin kaplama malzemesi D:deliksiz zemin kaplama malzemesi

3.3 0-125 µm Fraksiyonunun Tane Boyut Dağılımının Tespiti

X-ışınları sedimantasyon ve lazer ışığı kırınımı yöntemlerinin daha dar tane iriliği fraksiyonunda karşılaştırmasının yapılması amacıyla numuneler 125µm açıklıklı elekte elenmiş, elek altı malzemenin tane boyut dağılımı lazer yöntemiyle tespit edilmiştir (elek üstü oranı: Afyon kili: %51,88, İstanbul kili: %7,33). Numunelerin X-ışınları sedimantasyonu sonuçları için Bölüm 3.2'de verilen <125µm için sedimantasyon yöntemiyle belirlenen tane iriliği dağılımı sonuçları kullanılmıştır. Çizelge 6'dan görüldüğü üzere lazer yöntemiyle Afyon ve İstanbul kilinin kil fraksiyonu (<2µm) oranı sırasıyla yaklaşık olarak %17 ve %21 oranlarında belirlenirken, sedimantasyon yöntemiyle sırasıyla %47 ve %82 miktarında kil belirlenmiştir. İstanbul kilinin disk, yaprak şeklindeki malzeme oranının fazlalığına bağlı olarak, iki yöntem karşılaştırıldığında kil fraksiyonu oranı sedimantasyon yöntemiyle İstanbul kili için 3,9 kat, Afyon kili için 2,8 kat daha fazla belirlenmiştir. Şekil 10'da numunelerin <125µm fraksiyonunun lazer ışığı kırınımı ve X-ışınları sedimantasyonu yöntemleriyle belirlenen ve on adet ölçümün ortalamalarını gösteren küreye eş değer tane iriliği dağılımları gösterilmiştir.

Çizelge 6. Kil Numunelerinin <125µm Fraksiyonundaki Tane İriliği Dağılımı

µm	Lazer		Sedimantasyon	
	Afyon	İstanbul	Afyon	İstanbul
>20	26,78	19,87	6,10	4,28
2-20	56,31	58,97	46,50	13,76
<2	16,91	21,16	47,40	81,96
Toplam	100,00	100,00	100,00	100,00

3.4 Tutarlılık Analizi

Çalışmada kullanılan X-ışınları sedimantasyon ve lazer ışığı kırınımı yöntemlerinin tekrarlanabilirliklerinin, cihazlardan ölçülen sonuçların tutarlılıklarının belirlenmesi amacıyla <125µm fraksiyonundaki malzeme ile 10 kez ölçüm yapılmıştır. Tutarlılık analizinde iki yöntem arasında kil fraksiyonundaki farkın daha fazla olduğu İstanbul kili kullanılmıştır. ISO 13320'de (Anon (d), 1999) lazer ışığı kırınımı metodu ile tane boyut analizinin tekrarlanabilirliğinin ölçütü olarak, aynı örnekten en az 5 kez alınan alt örneklerin d_{50} parametreleri arasındaki değişim katsayısının %3'den, d_{10} ve d_{90} parametreleri arasındaki değişim katsayısının ise %5'den az olması gerektiği belirtilmektedir. Bu ölçütün hesabında d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine karşılık gelen tane çaplarının (X_i) aritmetik ortalaması (X) (Eşitlik 3), standart sapması (σ) (Eşitlik 4) ve değişim katsayısı (σ_d) (Eşitlik 5) aşağıda verilen formüller ile hesaplanmıştır (n:gözlem sayısı (10 adet)). Günümüzde X-ışınları sedimantasyonu yöntemiyle tane boyut analizinin prensiplerini tanımlayan herhangi bir standart olduğu yönünde bir bilgi bulunmamaktadır.

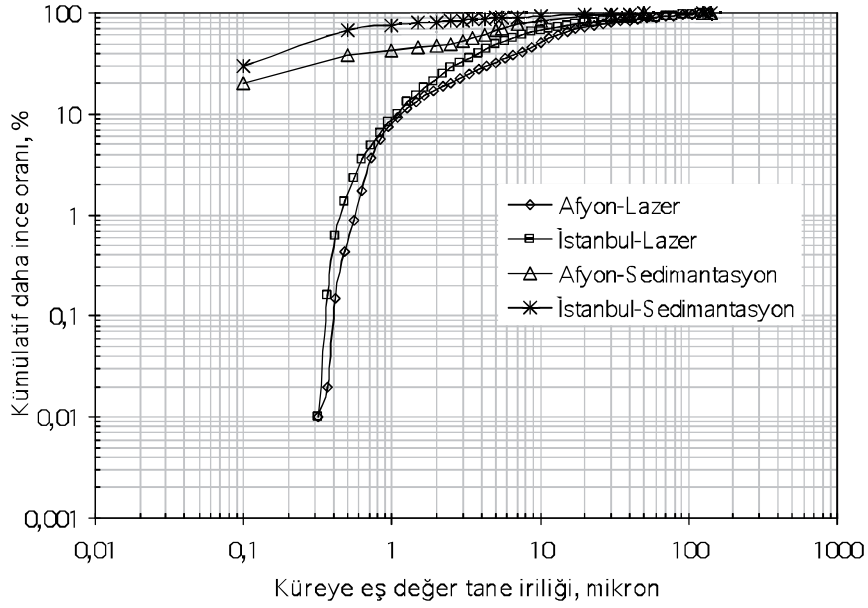
$$X = \frac{\sum X_i}{n} \quad (3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n}}{n-1}} \quad (4)$$

$$\sigma_d = \frac{\sigma}{X} * 100 \quad (5)$$

Çizelge 7. Tutarlılık Analizi Sonuçlarının Aritmetik Ortalaması (X), Standart Sapması (σ) ve Değişim Katsayısı (σ_d)

Parametre	Lazer Yöntemi			Sedimantasyon Yöntemi		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{10}	d_{50}	d_{90}
X, µm	1,096	5,012	60,256	0,0157	0,274	5,563
σ, %	0,0570	0,1812	3,4472	0,0011	0,0181	0,3263
σ _d , %	5,24	3,62	5,72	6,89	6,59	5,87
σ _d , % (ISO 13320)	<5	<3	<5	-	-	-



Şekil 10. Numunelerin 0-125µm fraksiyonunun iki yöntemle belirlenen küreye eş değer tane iriliği dağılımı.

Çizelge 7'den görüldüğü gibi, lazer yöntemi için d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri, ISO 13320 standardında belirtilen üst sınır değerlerin kabul edilebilir bir miktar üzerinde çıkmıştır. Her iki yöntemde de elde edilen küçük standart sapma değerleri, istatistiksel hesaba giren tane iriliği değerlerinin birbirlerine yakın dağıldığını göstermektedir. X-ışınları sedimentasyonu yöntemiyle hesaplanan her üç değişim katsayısı değeri lazer ışığı kırınımı metoduna ait değerlerden bir miktar fazla çıksa da, yapılan bu istatistiki değerlendirme her iki yöntemin kendi içinde tutarlı sonuçlar verdiğini ve her iki yöntemle tekrarlanabilir sonuçlar alınabildiğini göstermiştir.

4. SONUÇ

Başta madencilik, seramik, çimento, kimya, gıda vb. sanayi kollarında olmak üzere birçok endüstri dalında, hammaddelerin veya prosesin belirli aşamalarında elde edilen ürünlerin temel fiziksel karakteristik özelliklerinden olan tane büyüklüğü dağılımının kesin olarak belirlenmesi zorunlu hale gelmiş olup, günümüzde laboratuvarlarda birçok teknik ile tane boyut analizi yapılmaktadır. Bilindiği üzere bütün tane boyutlandırma teknikleri ile küp veya küre gibi genellikle düzenli geometrik şekilleri olmayan üç boyutlu tanelerin boyutlarının belirtilmesinde

tek bir rakam kullanılmaktadır. Tane boyut analizinin gerçekleştirileceği yöntemin temel prensiplerinin, yöntem ile tanenin tane boyutunun hesaplanmasında kullanılacak hangi karakteristik özelliğinin ölçüldüğünün, yöntemin avantaj ve dezavantajlarının ve tane şeklinin sonuca olan etkisinin tam olarak anlaşılması sonucunda en uygun yönteminin seçilmesi, doğruya en yakın sonucun alınmasının anahtarlarıdır denilebilir.

Çalışma kapsamında araştırılan lazer ışığı kırınımı yönteminde, her ne kadar deney sırasında hacimsel numune derişimi minimum bir değerde tutulması ile çoklu kırınım önlenmeye çalışılsa da, bu durumun bir dezavantaj oluşturduğu düşünülmektedir. Kırınım modelinin tane boyutu dağılımına dönüşümünde kullanılacak olan teori konusundaki tartışmalar da, yöntemin bir diğer olumsuzluğu olarak durmaktadır. Nitekim farklı firmalarca üretilen lazer difraksiyon cihazlarında farklı teorilerin kullanıldığı görülmektedir (Coulter LS230:Fraunhofer teorisi (Pye ve Blott, 2004), Malvern Mastersizer:Mie teorisi (Rawle, 1993)). Lazer kırınımı yönteminde sıvı ve katının yoğunluğu, viskozite değeri, laminar akım şartlarının sağlanması gibi değişkenlerin sonuç üzerinde etkili olmaması, yöntemle üstünlük sağlamaktadır. Çalışmada kullanılan kil numunelerinin XRD sonuçlarından görüldüğü üzere Afyon kili 3 farklı kil minerali,

kuvars ve feldspattan (orthoklas) oluşurken, İstanbul kili 3 farklı kil minerali ve kuvarstan oluşmaktadır. Bu minerallerin farklı özgül ağırlık değerlerine sahip olduğu ve sedimentasyon yönteminde tek bir değer küreye eş tane çapının hesabında kullanıldığı düşünülürse, X-ışını sedimentasyonu için buradan bir takım hataların oluşması kaçınılmaz durumdadır. Sedimentasyon yönteminin, çökme sırasında tanelerin birbirlerinden etkilenmeyerek bağımsız olarak çöktüğü, tanelerin çökmesi sırasında süspansiyonda meydana gelen hareketlerin laminar akım şartlarında olduğu gibi bir takım ön kabullere bağlı olması da, yöntem ile alınan sonuçların tartışılmasına sebep olan hususlar olarak görülmektedir.

Deneysel çalışmada kullanılan kil numunelerinin SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi, kil minerallerinin tane şekilleri genellikle disk, yaprak şeklindedir. Bu özellik çalışmada kullanılan her iki tane boyut dağılımı analiz yöntemi için bir takım dezavantajlar oluşturmaktadır. Lazer ışığı kırınımı yöntemi, taneleri iki boyutlu objeler olarak görmekte ve görülen kesit alana bağlı olarak eş değer alana sahip kürenin çapı, tane çapı olarak belirlenmektedir. Disk şeklindeki tanenin yan kesit alanı lazer ışığı tarafından görülüp, kırınıma uğradığında tane boyutunun düşük hesaplanması kaçınılmaz olacaktır. X-ışını sedimentasyonunda ise sıvı ortam içinde çökmekte olan disk şeklindeki taneye etki eden karşı kuvvetler artmakta, bunun sonucunda da tanenin çökme zamanının yükselmesi, ince boyut fraksiyonunun fazla hesaplanmasına neden olmaktadır. Nitekim çalışmada kil boyutundaki malzeme miktarı (<2 µm) lazer yöntemine göre sedimentasyon metoduyla Afyon kilinde %15,2, İstanbul kilinde ise %57,2 oranında fazla hesaplanmaktadır. Her iki yöntem daha dar olan 0-125µm fraksiyonunda karşılaştırıldığında ise kil fraksiyonu X-ışınları sedimentasyonu yöntemiyle Afyon kili için %30,5, İstanbul kilinde ise %60,8 oranında daha fazla hesaplanmaktadır. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere İstanbul kilinde disk, yaprak şeklindeki kil fazı miktarı Afyon kiline göre daha fazladır ve bu durum kil fraksiyonunun İstanbul kilinde X-ışını sedimentasyonu yöntemiyle çok daha fazla oranlarda hesaplanmasına neden olmaktadır. Yöntemlerin tutarlılıklarının saptanması amacıyla gerçekleştirilen istatistiki değerlendirme, her iki tane boyut analizi metodunun kendi içinde tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini ve sonuçların

oldukça güvenilir olduğunu ortaya koymuştur.

Çalışma kapsamında araştırılan yöntemler aynı malzemenin farklı özelliklerine bağlı olarak ölçüm gerçekleştirdiğinden (lazer yöntemi: tane ile eş kırınım modeli gösteren, eş değer alana sahip kürenin çapı; sedimentasyon yöntemi: tane ile eş çöken kürenin çapı), hangi metot ile belirlenen tane boyut dağılımının doğru sonucu gösterdiğini ve değerlendirmeye alınması gerektiğini söylemek tartışılabilir. Ancak, her ne kadar <38µm fraksiyonundaki malzeme miktarını elek analizi ile saptanan ve iki yöntemle hesaplanan miktarlar ile karşılaştırıp, doğru sonuç veren yöntemi kesin olarak belirlemek yanlış değerlendirmeye neden olabilirse de, bir fikir vermesi açısından incelendiğinde X-ışını sedimentasyonu yöntemiyle belirlenen oranların elek analizi yöntemine daha yakın değerler verdiği görülmüştür. Yeterli sayıda tanenin doğrudan gözlenip, referans daireler veya ölçekler yardımıyla boyutlandırılarak doğrudan tane sayımı esasına dayanan (mikroskop gibi) ve bu konuda diğer yöntemlere göre daha fazla uzmanlık gerektiren metotlarla da boyut dağılımı analizi yapılması, doğru yöntemin ve malzemenin doğru boyut dağılımının belirlenmesine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

Allen T., 1997; "Particle size measurement", Volume:1; Powder Sampling and Particle Size Measurement, 5th Edition, Chapman and Hall publication.

Anon (a) 2009; "Laser diffraction: millennium-link for particle size analysis", http://www.sympatec.com/LaserDiffraction/publications/LD_2000_millenniumlink.pdf

Anon (b) 2009; "Particle size analysis", <http://www.micromeritics.com/>

Anon (c) 2009; "International Soil Science Society", <http://www.iuss.org>

Anon (d) 1999; Particle size analysis: Laser diffraction methods. Part 1. General principles. International Organization for Standardization. ISO 13320-1:1999 http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=21706

- Bianchi, G.G., Hall, I.R., McCave, I.N., and Joseph, L., 1991; "Measurement of the sortable silt current speed Proxy using the SediGraph 5100 and Coulter Multisizer II: precision and accuracy", *Sedimentology*, 46, 1001-1014.
- Boer de G.B.J., De Weerd C., Thoenes, D., and Goossens, H.W.J., 1987; "Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer versus Mie scattering", *Particle Characterization*, 4, 14-19.
- Bowen, P., and Schellhammer, M. 2002; "Particle size measurement of ceramic powders: A practical approach from 0.1 to 400 microns", *Key Engineering Materials*, 206(2), 131-134.
- Bunville, L.G. 1984; "Chapter:1 Commercial instrumentation for particle size analysis", in *Modern Methods of Particle Size Analysis*, Wiley-Interscience publication, edited by Barth, H.G.
- Burman, P., Pape, Th., Reijneveld, J.A., de Jong, F., and van Gelder, E., 2001; "Laser-diffraction and pipette-method grain sizing of Dutch sediments: correlations for fine fractions of marine, fluvial, and loess samples", *Netherlands J. Of Geosciences*, 80(2), 49-57.
- Cramp, A., Lee, S.V., Herniman, J., Hiscott, R.N., Manley, P.L., Piper, D.J.W., Deptuck, M., Johnston, S.K., and Black, K.S., 1997; "Interlaboratory comparison of sediment grain-sizing techniques: data from amazon fan upper levee complex sediments", *proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., and Peterson, L.C. (Eds.)
- Dalkey, A., and Leecaster, M.K., 2009; "Comparison of sediment grain size analysis among two methods and three instruments using environmental samples", ftp://ftp.sccwrp.org/pub/download/DOCUMENTS/AnnualReports/1999AnnualReport/28_ar26.pdf
- Eshel, G., Levy, G.J., Mingelgrin, U., and Singer M.J., 2004; "Critical evaluation of the use of laser diffraction for particle-size distribution analysis", *Soil Science Society of America*, 68, 736-743.
- Goossens, D., 2008; "Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediment: A comparative study of ten instruments for wet analysis", *Sedimentology*, 55, 65-96.
- Jillavenkatesa, A., Dapkunas, S.J., and Lum, L.S.H., 2001; "Particle size characterization, National Institute of Standards and Technology", NIST Recommended Practice Guide, No:960-1
- Ketler, T.A., Doran, J.W. and Gilbert, T.L., 2001; "Simplified method for soil particle-size determination to accompany soil-quality analyses", *Soil Science Society of America*, 65, 849-852.
- Konert, M., and Vandenberghe, J., 1997; "Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction", *Sedimentology*, 44, 523-535.
- Knosche, C., Friedrich, H., and Stintz, M., 1997; "Determination of particle size distribution and electrokinetic properties with the Acoustosizer in comparison with other methods", *Particle and Particle Systems Characterization*, 175-180.
- Lehmann, M., Berthold, C., Pabst, W., Gregorova, E., and Nickel, K.G., 2004; "Particle size and shape characterization of kaolins-comparison of settling methods and laser diffraction", *Key Engineering Materials*, 264-268, 1387-1389.
- Loizeau, J.L., Arbouille, D., Santiago, S., and Vernet, J.P., 1994; "Evaluation of a wide range laser diffraction grain size analyzer for use with sediments", *Sedimentology*, 41, 353-361.
- Loveland, P.J. and Whalley, W.R., 2001; "Particle size analysis, in *Soil and Environmental Analysis: Physical Methods*", II. Editions, edited by Smith, K.A., and Mullins, C.E., CRC publication.
- McCave, I.N., Bryant, R.J., Cook, H.F., and Caughanowr, C.A., 1986; "Evaluation of a laser diffraction size analyzer for use with natural sediments", *J. of Sedim. Petrol.*, 56, 561-564.
- McCave, N., Hall, I.R., and Bianchi, G.G., 2006; "Laser vs. velocity differences in silt grain size measurements: estimation of palaeocurrent vigour", *Sedimentology*, 53, 919-928.
- Monterio, S.N. and Vieira, C.M.F. 2004; "Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil", *Applied Clay Science*, 27, 229-234.

Nascimento, C.A.O., Guardani, R., and Giulietti, M., 1997; "Use of neural Networks in the analysis of particle size distributions by laser diffraction", Powder Technology, 90, 89-94.

Orhan, M., Özer, M. ve Işık, N.S. 2004; "İnce taneli zeminlerin gronülometrisinin belirlenmesinde kullanılan sedimantasyon ve lazer difraksiyon metodlarının irdelenmesi", Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, 17(2), 105-113.

Özer, M. ve Orhan, M. 2007; "Lazer kırınım yöntemiyle zeminlerin tane büyüklüğü dağılımının belirlenmesi: genel ilkeler ve örnek hazırlama yöntemi", Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, 22(2), 217-226.

Pabst, Willi, Berthold, C., and Gregorova, E., 2007; "Size and shape characterization of oblate and prolate particles", J. Of the European Ceramic Society, 27,1759-1762.

Pye, K., and Blott, S.J., 2004; "Particle size analysis of sediments, soil and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry", Forensic Science International, 144, 19-27.

Rawle, A. 1993, "The basic principles of particle size analysis, application note MRK038", Malvern Instruments, Malvern, UK, www.malvern.co.uk.

Ryzak, M., Bieganowski, A., and Walczak, R.T., 2007; "Application of laser diffraction method for determination of particle size distribution of grey-brown podzolic soil", Res. Agr. Eng., 5(31), 34-38.

Saklar, S., Bayraktar, İ. ve Öner, M., 2000; "İnce tane boyu analizinde kullanılan yöntemler", Madencilik, 39(2), 29-47.

Souza, G.P., Sanchez, R., and Holanda, J.N.F., 2002; "Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials", Ceramica, 48(306), 102-107.

Strickland, M.L. 2006; "Characterizing particles"; http://www.ceramicindustry.com/Articles/Cover_Story/4e21794e43729010VgnVCM100000f932a8c0_

Syvitski, P.M., 2007; "Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis", Cambridge

University publication

Webb, P.A. 2004a; "The perseverance of the sedigraph method of particle sizing", http://www.micromeritics.com/Repository/Files/sedigraph_method.pdf

Webb, P.A. 2004b; "Sizing Particles with X-ray sedimentation", http://www.ceramicindustry.com/Articles/Cover_Story/f8997184a-6ac7010VgnVCM100000f932a8c0_.

Webb, P.A., 2009; "Modern methods of particle characterization", <http://www.micromeritics.com/pdf/other/MMPC.pdf>