İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMORF SİLİKA SERAMİKLERİN ANDALUZİT KATKISIYLA SİNTERLENME VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hamit Onur ATEŞER

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri

OCAK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMORF SİLİKA SERAMİKLERİN ANDALUZİT KATKISIYLA SİNTERLENME VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Hamit Onur ATEŞER
506071212

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Okan ADDEMİR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Lütfü ÖVEÇOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Ziya Engin ERKMEN (MÜ)

OCAK 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başladığım andan itibaren sürekli yanımda olan; fikirleri, önerileriyle bu tezi bitirmemi sağlamanın yanında hayat görüşümü geliştiren; maddi ve manevi her konuda destek olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Abdülkadir Okan ADDEMİR'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Tezimin bitirilmesinde fikir ve önerileriyle bana destek olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ziya Engin ERKMEN'e teşekkür ederim. Ayrıca tez deneylerin esnasında karakterizasyon laboratuarlarını kullanmama izin veren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Lütfü ÖVEÇOĞLU, Sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Gürcan ORALTAY'a teşekkürü borç bilir labaratuarlarda yardımını gördüğüm tüm araştırma görevlisi ve mühendis arkadaşlarıma teşekkür ederim

Çalışmalarım esnasında beni yardımlarıyla yalnız bırakmayan çalışma arkadaşlarım Yük. Met. Müh. Ali Cem AKARSU, Met. Müh. Sercan AKTOP, Met. Müh. Çağlar ÇELİK ve Yük. Met. Müh Burak BAKAR'a teşekkür ederim. Ayrıca karakterizasyon çalışmalarımda bana yardımcı olan olan Yük. Met. Müh. Önder GÜNEY'e, Yük. Met. Müh. Onur MEYDANOĞLU'na ve Yük Met. Müh. Mustafa İLHAN'a ve desteklerinden ötürü Pakateş Elektroporselen San. ve Tic. AŞ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak beni her zaman destekleyen, hep yanımda olan bu günlere gelmemde en büyük emek sahibi olan aileme buradan teşekkür ederim.

Ocak 2010

Hamit Onur ATEŞER

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ... **iii**
İÇİNDEKİLER ... **v**
KISALTMALAR ... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ... **ixx**
ŞEKİL LİSTESİ ... **xii**
ÖZET ... **xiii**
SUMMARY ... **xvv**
1. GİRİŞ VE AMAÇ ... **1**
2. TEORİK BİLGİ ... **2**
2.1 Silika ... 2
2.1.1 Kuvars ... 5
2.1.2 Tridimit ... 5
2.1.3 Kristobalit ... 6
2.1.4 Amorf silika ... 7
2.1.4.1 Amorf silika yapısı ... 8
2.1.4.2 Amorf silika özellikleri ... 9
2.1.4.3 Amorf silika üretimi ... 11
Osram prosesi. ... 11
Heraeus prosesi. ... 12
Buhar fazı hidrolizi. ... 12
Sol-Gel yöntemi. ... 12
2.1.4.4 Amorf silika kullanım alanları ... 13
2.2 Disten Mineralleri ... 13
2.2.1 Disten mineralleri özellikleri ... 15
2.2.2 Disten mineralleri üretimleri ... 16
2.2.3 Disten mineralleri kullanım alanları ... 17
2.3 Sinterleme ... 17
2.3.1 Katı hal sinterlemesi ... 19
2.3.2 Sıvı faz sinterlemesi ... 20
2.3.3 Reaksiyon sinterlemesi ... 22
2.3.4 Sinterleme değişkenleri ... 22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ... **23**
3.1 Kullanılan Hammaddeler ... 23
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar ... 24
3.3 Deneylerin Yapılışı ... 28
3.3.1 Toz karışımlarının hazırlanması ... 29
3.3.2 Soğuk şekillendirme ... 29
3.3.3 Sinterleme ... 29
3.3.4 Karakterizasyon çalışmaları ... 30
3.3.4.1 Hammadde karakterizasyonu ... 40
3.3.4.2 XRD analizi ... 40

3.3.4.3 Kırılma mukavemeti ölçümü 40
3.3.4.4 Yoğunluk ölçümü 40
3.3.4.5 Termal genleşme katsayısı ölçümü 41
3.3.4.6 Mikroyapı analizleri 41
4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLAR 33
4.1 Hammadde Karakterizasyon Sonuçları. 33
4.2 XRD Analiz Sonuçları 34
4.3 Kırılma Mukavemeti Sonuçları 36
4.4 Yoğunluk Ölçümü 40
4.5 Termal Genleşme Katsayısı Ölçümü Sonuçları 42
4.6 Mikroyapı Analizi Sonuçları 43
5. GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER 49
KAYNAKLAR 50
EKLER 53
ÖZGEÇMİŞ 55

KISALTMALAR

µm **:** Mikrometre
EDS **:** Enerji Dağılımlı Spektrometre
SEM **:** Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD **:** X-ışını Difraksiyonu
BSE **:** Backscattered Electron

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Amorf silika kristal silika yapısal parametre karşılaştırması. 9
Çizelge 2.2 : Amorf silika mmekanik özellikler. 10
Çizelge 2.3 : Amorf silika ve seramiklerin sertlik yoğunluk karşılaştırması.....10
Çizelge 2.4 : Disten mineralleri özellikleri. 13
Çizelge 3.1 : TECO-SIL 270F özelikleri. ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**23
Çizelge 3.2 : Kerphalite KA 55µm özelikleri. 23
Çizelge 3.3 : Numune bileşimlerinin % mol oranları. 29
Çizelge A.1: Numunelerin, kırılma mukavemeti, rölatif yoğunluk değerleri ve kristobalit oluşma durumu çizelgesi. 54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Silikanın sıcaklığa bağlı kristal yapıları. 3
Şekil 2.2 : Silika faz diyagamı. 4
Şekil 2.3 : Kuvars yapısı. 5
Şekil 2.4 : Tridimit yapısı. 6
Şekil 2.5 : Kristobalit yapısı. 7
Şekil 2.6 : İki boyutlu kristal, kristal olmayan silika yapısı karşılaştırması. 8
Şekil 2.7 : Silika polimorfları - amorf silikanın sıcaklık-hacimsel genleşme grafiği.4
Şekil 2.8 : SiO_2-Al_2O_3 faz diyagramı. 14
Şekil 2.9 : Disten mineralleri P-T diyagramı. 14
Şekil 2.10 : Sinterleme adımları. 18
Şekil 2.11 : Sinterleme esnasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması. 19
Şekil 2.12 : Sinterleme zamanı rölatif yoğunluk grafiği. 20
Şekil 2.13 : Klasik sıvı fazların sinterleme kademelerie ait şematik diayagram. 21
Şekil 3.1 : Rigaku XRD cihazı. 24
Şekil 3.2 : Mastersizer tane boyutu analizi caihazı. 24
Şekil 3.3 : Union Process atritör. 25
Şekil 3.4 : Elektromag marka etüv. 25
Şekil 3.5 : Apex marka hidrolik pres. 26
Şekil 3.6 : Protherm oksit fırınları. 26
Şekil 3.7 : Shimadzu marka Autograph mekanik test cihazı. 26
Şekil 3.8 : Struers marka bakalite alma cihazı. 27
Şekil 3.9 : Preciso hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları. 27
Şekil 3.10 : Unitherm marka dilatometre. 27
Şekil 3.11 : SEM Jeol 6335F taramalı elektron mikroskobu. 28
Şekil 3.12 : Deney akış şeması. 28
Şekil 4.1 : Deneylerde kullanılan amorf silikaya ait x-ışınları analizi. 32
Şekil 4.2 : Deneylerde kullanılan andaluzitin x-ışınları analizi. 32
Şekil 4.3 : Deneylerde kullanılan amorf silikanın partikül boyut dağılımı. 33
Şekil 4.4 : % 20 andaluzit katkılı 1150°C, 1200°C ve 1250°C'de sinterlenip hemen soğutulan numunelerin XRD sonuçlarının andaluzitin XRD sonucuyla karşılaştırması 34
Şekil 4.5 : % 10 andaluzit katkılı 1150°C, 1200°C ve 1250°C'de sinterlenip hemen soğutulan numunelerin XRD sonuçlarının andaluzitin XRD sonucuyla karşılaştırması 35
Şekil 4.6 : % 20 andaluzit katkılı 1150°C'de hemen soğutulan, 1 saat bekletilen, 2 saat bekletilen ve üç saat bekletilen numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırması 35
Şekil 4.7 : % 10 andaluzit katkılı 1150°C'de hemen soğutulan, 1 saat bekletilen, 2 saat bekletilen ve üç saat bekletilen numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırması 35

Şekil 4.8 : 1150°C, 1200°C ve 1250°C'de %10-15-20 andaluzit katkılı sinterleme sıcaklığına çıkarılıp hemen soğutulan numunelerin mukavemet grafiği. 37
Şekil 4.9 : 1200°C'de zaman ve % andaluzite göre mukavemet grafiği. 37
Şekil 4.10 : 1150°C'de zaman ve % andaluzite göre mukavemet grafiği. 38
Şekil 4.11 : 1150-1200°C'de zaman ve % andaluzite göre mukavemet grafiği. 39
Şekil 4.12 : 1150°C sinterleme zamanına göre rölatif yoğunluk %andaluzit grafiği.. 40
Şekil 4.13 : 1200°C sinterlenme zamanına göre rölatif yoğunluk %andaluzit grafiği 41
Şekil 4.14 : 1150°C'de iki saat sinterlenmiş %100 andaluzit içeren numunenin % genleşme-sıcaklık grafiği. 42
Şekil 4.15 : 1150°C'de iki saat sinterlenmiş %100 amorf silika içeren numunenin % genleşme-sıcaklık grafiği. 42
Şekil 4.16 : 1150°C'de iki saat sinterlenmiş %10 andaluzit içeren numunenin % genleşme-sıcaklık grafiği. 43
Şekil 4.17 : 1150°C'de sinterlenip %15 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (500X). 44
Şekil 4.18 : 1150°C'de sinterlenip %15 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (700X). 44
Şekil 4.19 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğutulan %15 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (700X). 45
Şekil 4.20 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğutulan %15 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (3000X). 45
Şekil 4.21 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğutulan %15 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (10000X). 45
Şekil 4.22 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğutulan %15 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi. 46
Şekil 4.23 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğutulan %15 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi. 46
Şekil 4.24 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğutulan %15 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi. 47
Şekil 4.25 : 1150°C'de sinterlenip hemen soğutulan %10 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin BSE tekniğiyle SEM görüntüsü (2000X)... 47
Şekil 4.26 : 1200°C'de bir saat sinterlenen %10 andaluzit içeren numunenin kırılma yüzeyinin BSE tekniğiyle SEM görüntüsü (700X). 48

AMORF SİLİKA SERAMİKLERİN ANDALUZİT KATKISIYLA SİNTERLENME VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Silika dünya üzerinde en çok bulunan oksitli silisyum mineraldir. Kristal ve amorf yapıda bulunabilen bu mineralin endüstride çok geniş kullanım alanları vardır. Kristal yapıda olan polimorfları kuvars, tridimit ve kristobalittir. Amorf yapıdaki silika ise amorf silika ismini alır. Amorf silika özellikle düşük termal genleşme katsayısıyla yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararlılık gerektiren yerlerde ön plana çıkar. Bunun yanı sıra amorf silikanın bu özelliğine bağlı olarak termal şok direnci yüksektir, iyi bir refrakter olması, iyi dielektrik özelliklerinin yanı sıra kimyasal olarak da son derece kararlıdır.

Bu özellikleri sayesinde amorf silika özellikle termal ve kimyasal uygulamalarda ön plana çıkmıştır. Termal uygulamalara örnek olarak pirometre kılıfları, radyan ısıtıcılarda rezistans teli koruyucuları veya buna benzer olarak daldırma ısıtıcıları koruyucuları verilebilir. Kimyasal uygulamalara örnek olarak ise çeşitli laboratuar potaları veya işlevsel potalar, kimyasal tüpler ve bunun gibi diğer özel kimyasal kaplar, tanklar sayılabilir.

Bu özelliklerine rağmen konvansiyonel yöntemlerle amorf silika üretimi oldukça zordur. Bunun başlıca nedeni sinterleme esnasında belirli bir sıcaklığın üzerinde polimorfolojik özellik gösteren silikanın amorf yapıdan tekrar kristal yapıya dönmesi ve bunun sonucu olarak malzeme içinde oluşan gerilmelerin malzemenin çatlamasına neden olmasıdır. Buna ek olarak amorf silikanın soğuk şekillendirme kabiliyeti de çok iyi değildir.

Bu çalışmada amorf silikanın soğuk şekillendirilmesine yardım edebilecek, yüksek sıcaklıkta müllit ve amorf silikaya dönüşen andaluzit ilavesiyle amorf silikanın sinterlenme özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için molce % 10, %15 ve %20 andaluzit içeren numuneler hazırlanmış, 1150 °C, 1200 °C ve 1250 °C'de sinterlenme sıcaklığında çeşitli saatler beklenerek sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelere XRD, eğme mukavemeti, dilatometre ve mikro yapı analizleri yapılmıştır.

Bu çalışmanın sonuçları amorf silikaya andaluzit ilavesiyle yapılan sinterleme çalışmalarında kristobalit oluşması istenmiyorsa 1150 °C ila 1200 °C arasında bir sıcaklıkta, bir saatten az sinterleme sıcaklığında beklenerek sinterlenmesi gerektiğini göstermiştir. Artan sıcaklık ve pişirme süreleri ile daha yüksek mukavemetli numuneler elde edilmiştir ancak bu artışlar kristobalit oluşumuyla olmuşlardır. Artan andaluzit ilavesinin genelde rölatif yoğunluğu yükselttiği, termal genleşme katsayısını ise düşürdüğü gözlemlenmiştir.

AN INVESTIGATION OF SINTERING AND MECHANİCAL PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA WİTH ANDALUSİTE AS AN ADDİTİVE

SUMMARY

Silica is the most common mineral in the world. This mineral, which can be found in crystalline and amorphous crystal structure, has a wide use in industrial area. The silica's phases in cyristal structure are quartz, tyridimite and cristobalite while the amorphous phase of the silica is named fused silica or vitreous silica. Fused silica has a very low thermal expansion coefficient that is why it is a very important material where one needs dimensional stability at high temperatures. In addition to this with respect to its low thermal expansion coefficient it has a good thermal shock resistance. Fused silica is a good refractory material, it has good dielectric properties and it is a chemically inert material.

With all of these properties, fused silica is commonly used in thermal and chemical industrial areas. The examples of thermal applications are pyrometer's precious metal envelope, the resistance wire protective material in radian heating systems and similarly immerging heater envelope. In chemical applications, fused silica can be found in laboratory crucibles or some functional crucibles, chemical tubes and other chemical containers.

In spite of all its good properties, produce a shaped part with fused silica with conventional methods is very difficult. The primary reason of that is the transformation of amorphous form of silica to crystalline form in high sintering temperature, which cause inside tension resulting cracks in the product. Also fused silica can not be shaped very easily with a good green density.

In this study, an investigation of sintering properties of fused silica is been aimed within andalusite as an additive which forms amorphous silica and mullite at elevated temperatures. For this purpose, samples with 10%, 15% and 20% andalusite has been prepared and sintered at 1150 °C, 1200 °C ve 1250 °C with several holding times at these temperatures. XRD, mean fracture strength, diatometer and micro-structure analises have been realized.

The results of this investigation shows that the sintering process of fused silica with andalusite aditive has to be done between 1150 °C 1200 °C and holding time at sintering temperature has to be less than one hour if one does not want cristoballite formation in the sample. Increasing sintering temprature and holding time at sintering temperature increased the mean fracture strength but caused cristoballite formation. It is observed that increasing andaluzite percentage increased relatif density but decreased thermal expansion coefficient.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Silika sıcaklıkla molekül yapısını değiştirebilen polimorfolojik özellik gösteren bir malzemedir. Düşük sıcaklıklarda kristal yapıdaki kuvars halinde bulunan silika 870°C'de yine kristal yapıdaki tridimit fazına dönüşür, 1470°C civarında kristobalit oluşturur ve 1700°C'de amorf yapıdaki amorf silika oluşturur. [3,4,9,12] Amorf silikanın düşük termal genleşme katsayısı, buna bağlı olarak yüksek termal şok direnci sayesinde yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararlılık istenen proseslerde kullanım alanı yaygındır.[1,6,7,8] Bunun yanında amorf silika çok iyi refrakter ve dielektrik özellikleri gösterir ayrıca kimyasal olarak da son derece inerttir.[2,3,7,11] Buna ek olarak saydam olarak üretilen amorf silika ultraviyole ışınları çok iyi yansıtmasıyla ideal bir refraktif optik malzemedir. Buna karşılık amorf silikanın konvansiyonel yöntemlerle üretim yöntemi oldukça zordur.[1,2,11]

Amorf silikanın bir sürü kullanım alanı vardır. Kullanım alanlarını optik uygulamalar, termal uygulamalar, kimyasal uygulamalar, elektronik uygulamalar ve diğer uygulama alanları olarak gruplandırabiliriz. Saydam olarak yapılan amorf silikanın ultraviyole ışınlara karşı dayanımı onu ideal bir refraktif optik malzeme yapar. Amorf silika yüksek sıcaklıklardaki boyutsal kararlılığı sayesinde termal uygulamalarda özellikle pirometre kılıfları olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır, buna ek olarak radyan ısıtıcıları ve daldırma ısıtıcıları rezistans kılıfları olarak da bu malzeme kullanılmaktadır. Amorf silikanın kimyasal kararlılığı onu kimyasal uygulamalar için de önemli bir malzeme yapmıştır. Elektronik uygulamalar da ise amorf silika kendine tek kristal silika yapımı için konteynırı olarak yer bulur. Ayrıca plastiklerin yüksek termal genleşmelerini dengelemek için bunlara katkı maddesi olarak kullanılabilirler.[1,2,5,11]

Amorf silikanın konvansiyonel yollarla şekillendirilip üretilebilmesi için 0.1 ila 50 μm arası tane büyüklüğüne sahip olması gerekmektedir. Şekillendirildikten sonra sinterlenme sıcaklığı sinterlenmenin olabileceği kadar yüksek ama kristalleşme sonucu kristobalit oluşumu olmayacak kadar düşük olmalıdır.[1,10] Bu yüzden kristobalit oluşumuna neden olabilse de sinterlemeye ve ön şekillendirmeye yardımcı

olmak adına toz karışımına uygun silikat ilavesiyle sinterleme ve şekillendirme özellikleri iyileştirilebilir.

Bu çalışmanın amacı amorf silikaya andaluzit katkısı ile şekillendirip kristobalit oluşturmaksızın sinterlenmiş bir yapıya ulaşmak için gerekli sinterleme parametrelerini tayin etmektir. Bunun için farklı bileşimlerde andaluzit katkısının yanı sıra sinterleme de sıcaklık ve zaman parametreleri üzerinde çalışılmıştır.

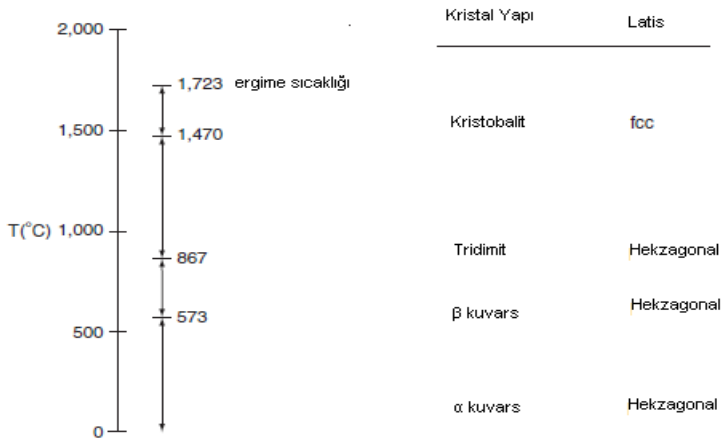
2. TEORİK BİLGİ

2.1 Silika

Silika kristal ve kristal olmayan çok çeşitli yapılarıyla dünya üzerinde en çok bulunan molekül yapısıdır. Oda sıcaklığında termodinamik olarak kararlı fazı kuvars olan bu molekülün diğer sentetik ve doğal tüm polimorflarının da endüstride kullanım alanları son derece yaygındır.

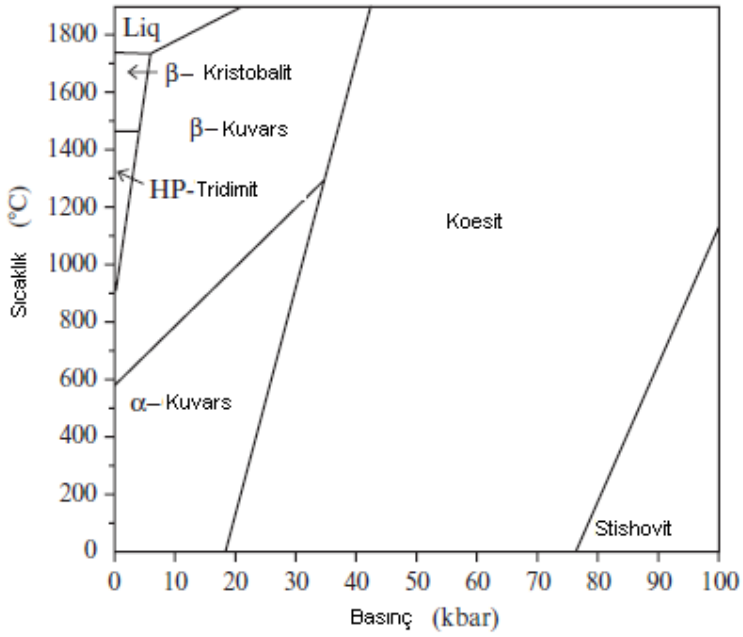
Silikalar dünyada en çok bulunan iki atom olan Oksijen ve Silis atomlarının çeşitli kompozisyonlarından meydana gelirler. MX_2 stokiometrisindeki moleküllerin en önemlisi olarak karşımıza çıkarlar. Dünyada hammadde olarak yaygın olarak bulunabilirler ve seramik ürünlerden cam yapımına uzanan çok geniş bir yelpazede kullanılabilmektedirler.

Dünyada en çok bulunan bu molekülün incelenmesindeki en büyük sorun farklı sıcaklık ve basınç koşullarına göre değişen bir sürü kararlı ve yarı kararlı polimorflarının olmasıdır. Atmosfer basıncında, düşük sıcaklıklarda kristal yapıdaki α kuvars halinde bulunan silika 573°C'de β kuvarsa, 867°C de yine kristal yapıdaki tridimit fazına dönüşür; 1470°C civarında kristobalit oluşturur ve 1723°C de ergir ve amorf yapıdaki amorf silika oluşur (şekil2.1). [1-6]



Şekil 2.1: Silikanın sıcaklığa bağlı kristal yapıları [1]

Basıncın artması ise öncelikle α kuvars fazını dT/dP artan eğrisi boyunca kararlı hale getirir. Bu eğrinin üzerinde ise tridimit ve kristobalitin kararlı olması gereken sıcaklıklarda β kuvars kararlı hale gelir. Daha yükse basınç değerlerinde ise koesit ve stishovit gibi yüksek basınç kararlı fazları mevcuttur (Şekil 2.2). [1,3]



Şekil 2.2 : Silika faz diyagramı [3,7]

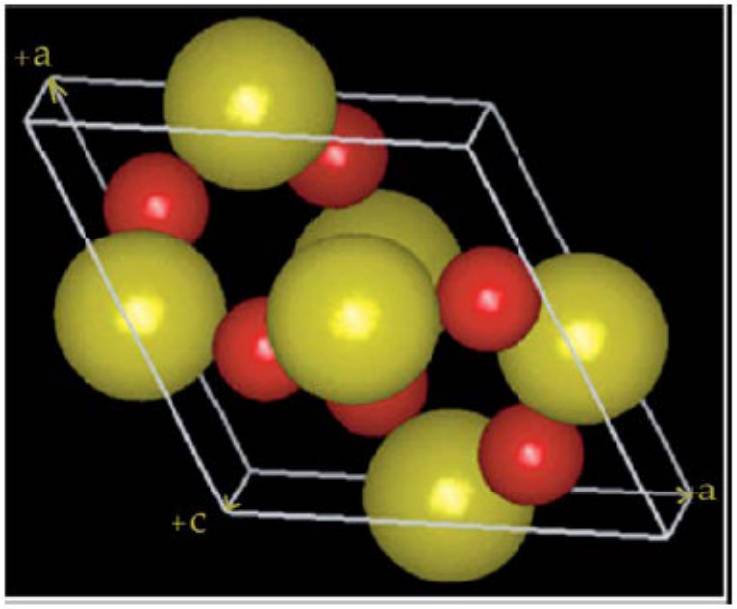
2.1.1 Kuvars

α-Kuvars atmosfer basıncı ve oda sıcaklığında kararlı olan silika polimorfudur. Daha yüksek sıcaklıklarda β-kuvars haline gelir. 10'luk Mohs skalasında 7 sertliğindeki kuvars mekanik etkenlerle aşınmamasından ve su içinde çözünmemesinden de ötürü dünya üzerinde en çok bulunan moleküldür. Ayrıca kuvvetli yapısıyla yapısı içerisine son derece az iyonik değişiklikler vardır.

Diğer silika yapılarına benzer olarak α-kuvarsta devamlı bağlı $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedrası yapısındadır O/Si atom oranı ikidir. Si-O-Si atomları arasındaki açı 144°' olup iki Si-O atomları arasındaki mesafede ufak değişiklikler olabilir (0,1597nm-0,1617nm).

Daha yüksek sıcaklıkta dengede olan β-kuvars ile α-kuvars'ın yapıları son derce benzerdir. Atomlar arası mesafelerde çok ufak değişiklikler vardır, sadece Si-O-Si

açısında 10°'lik bir artış göze çarpar. β-kuvars yapısına α-kuvarstan daha fazla yabancı atom alabilir. Kuvarsın yapısı şekil 2.3'te gösterilmiştir.:



Şekil 2.3 : Kuvars yapısı [1,8]

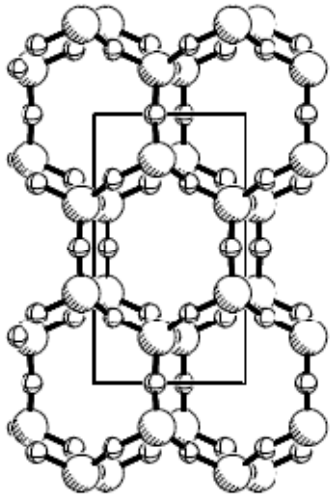
Kuvars dünyanın her yerinde bulunabilmesi ve kendisine özgü özellikleriyle endüstride kendisine son derece geniş bir kullanım alanı bulur. Kuvarsın son derece düşük iç sürtünmesine bağlı olarak kaliteli bir piezoelektrik özelliği vardır, bunun yanında diğer silikat malzemelere göre çok yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir ve kimyasal olarak son derece inerttir.

Kuvarsın endüstride en çok kullanıldığı yerler; cam-seramik hammaddesi olarak, elektronik ve optik endüstrisi (sentetik tek kristal kuvars) olarak sıralanabilir. [1,3,8]

2.1.2 Tridimit

Tridimit faz diyagramında sıcaklık arttıkça β-kuvarsdan sonra oluşması gereken silika polimorfudur. Ancak tridimitin sentezi çeşitli flaks katkılarıyla gerçekleşebilir, yoksa kuvars direk olarak kristobalite dönüşmeye başlar. Bu yüzden başlarda çoğu bilim adamı tarafından tridimit saf bir silika fazı olarak görülmüyordu ancak sonra 1958 yılında Hill ve Roy'un çalışmaları neticesinde sadece H_2O ve D_2O kullanılarak tridimit silika jelinden sentezlendi ve bu sayede bir silika fazı olarak görülmeye başlandı.

Tridimitler silikanın düşük yoğunluklu, değişik kristal yapılara sahip polimorflarıdır. Genel olarak yapıları kristobalite benzer, temel olarak yapısı SiO_4 tetrahedralarının hegzagonel çemberler oluşturması şeklindedir. Tridimit yapısı şekil 2.4'te gösterilmiştir.

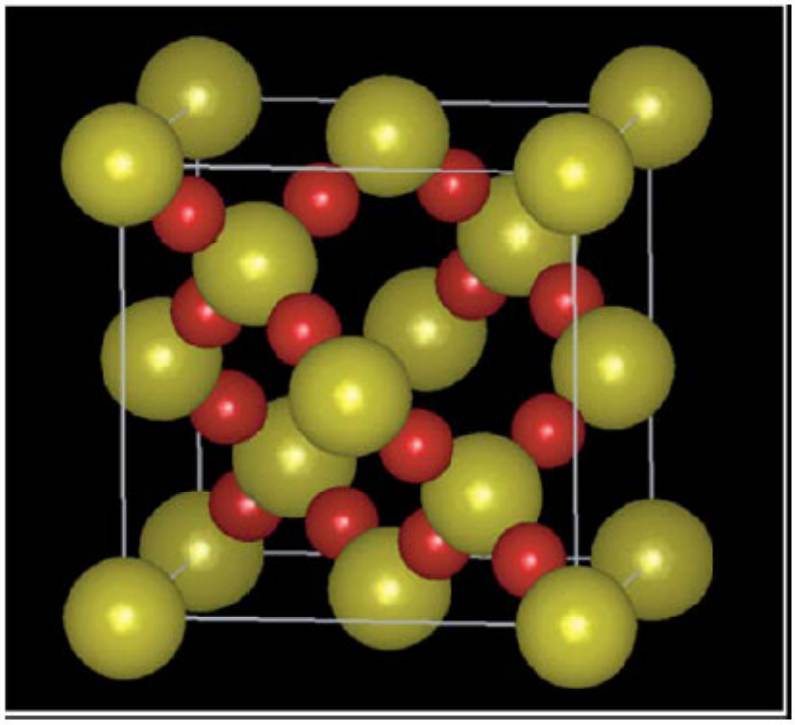


Şekil 2.4 : Tridimit Yapısı [9]

Tridimitlerin endüstride çok ciddi bir kullanım alanları yoktur. [3,9]

2.1.3 Kristobalit

Silikanın en yüksek sıcaklık polimorfu olan kristobalit teorik olarak silikanın 1470°C'den sonra kararlıdır. Ancak 1200°C civarında kuvars tridimit oluşturmadan kristobalit kristalleşmesine başlar. Kristobalit diğer silika polimorflarına benzer olarak bir köşesi paylaşılan SiO_4 tetrahedralarından oluşur. Kristobalit tıpkı kuvars gibi sıcaklık ve basınç gibi termodinamik parametrelerle Si-O-Si açısını değiştirir farklı kristobalit fazlar oluşturur. Bu içsel dönüşüm bağların kopup tekrar bağlanması gereğinden yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir ancak metal oksitler ve mineralleştiriciler gibi empüriteler bu işlemi hızlandırabilir. Kristobalit yapısı şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Kristobalit Yapısı [1,8]

Kristobalit sıvı hal sinterleme konusunda camsı yapısı sayesinde önemli bir yardımcı malzemedir. Geniş bir PH aralığında kimyasal kararlılığı son derece iyidir, buna karşılık alkali solüsyonlarda çözülebilir ayrıca termal genleşme katsayısı yüksektir.

Kristobalite özellikle cam seramiklerin içinde sıkça rastlanır, en önemli kullanım alanı başta kordiyerit olmak üzere magnezyum alüminosilikat yapılardır. Ayrıca geleneksel seramiklerde yardımcı hammadde olarak kendisine kullanım alanı bulur. [1,3,8]

2.1.4 Amorf silika

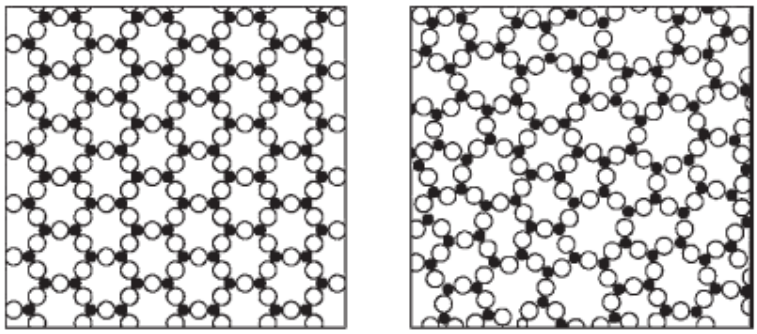
Amorf silika, camlaşmış silika olarak da adlandırılabilen amorf silika, silikanın 1730°C'dan sonra ergimesine karşılık Si-O bağlarının tam kopmaması neticesinde serbest O bağlarına sahip bir yapıdır. Bu özelliği neticesinde termal genleşme katsayısı çok düşük bir malzemedir. ($0,5x10^{-6}$ C^{o-1}), atomların hareket edebilmesi sayesinde artan sıcaklıkla önemli bir sıcaklık artışı olmaz, bu sayede amorf silika termal şokun olduğu yerlerde veya sıcaklık değişimlerinde boyutsal kararlılık gerektiren yerler için son derece önemli bir malzemedir. [1,2,6]

Amorf silikanın bu yapısal özelliği ilk olarak Zachariasen tarafından 1932 yılında ortaya kondu ve daha sonra 1937 yılında Warren ve arkadaşları tarafından o zamanın X-ray difraksiyon tekniklerinin yettiği kadarıyla doğrulandı. Günümüz modellemeleri ile de Zachariasen ve Warren'ın teorileri kabul görmüştür. [1,2,10,11]

Amorf silikanın düşük termal genleşme katsayısı, buna bağlı olarak yüksek termal şok direnci sayesinde yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararlılık istenen proseslerde kullanım alanı yaygındır.[2,4,5,6,12,13] Bunun yanında amorf silika çok iyi refrakter ve dielektrik özellikleri gösterir, ayrıca kimyasal olarak da son derece inerttir.[2,5] Buna ek olarak saydam olarak üretilen amorf silika ultraviyole ışınları çok iyi yansıtmasıyla ideal bir refraktif optik malzemedir. Buna karşılık amorf silikanın konvansiyonel yöntemlerle üretim yöntemi oldukça zordur.[2,13]

2.1.4.1 Amorf silika yapısı

Kristal yapıdaki silikalar düzenli bir SiO_4 tetrahedra dizilimine sahiptirler. Buna karşılık amorf silikada bu dizilim daha rastgeledir (Şekil 2.6). [1,2,10,11]



Şekil 2.6 : İki boyutlu kristal(a) ve kristal olmayan(b) silika yapısını karşılaştırılması [1]

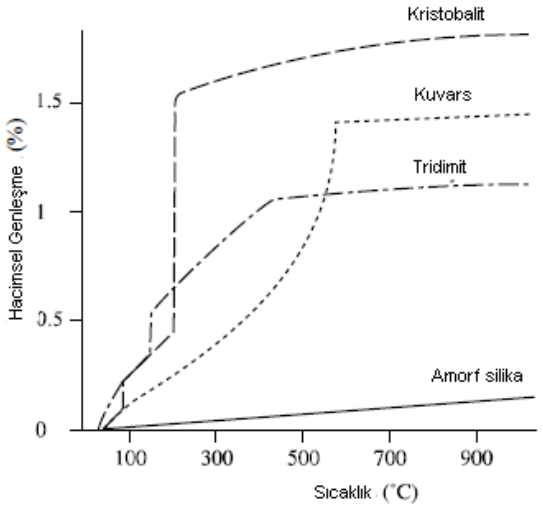
Kristal haldeki silikanın atomlar arası açıları sabit parametrelerken amorf silikada bu parametreler değişkendir. Bazı karakteristiklerin karşılaştırılması çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Amorf silika kristal silika yapısal parametre karşılaştırması [1]

	Amorf SiO_2	Kristal SiO_2
En yakın komşu sayısı	Si:4 O:2	Si:4 O:2
Bağ açıları	109,5° (O-Si-O) 144° ± 15°	109,5° (O-Si-O) 180° (tridimit) 150,9°-143,61° (kuvars) Yaklaşık 148° (kristobalit)
Tetrahedralar arası rotasyon açısı	Gelişigüzel	0° veya 60°

2.1.4.2 Amorf silika özellikleri

Amorf silikanın en önemli özelliği neredeyse sıfır olan ($0,5x10^{-6}$ C^{o-1}) düşük termal genleşme katsayısı sayesinde termal şok direncinin çok yüksek olmasıdır.[1-6] Silikanın kristal yapılarıyla hacimsel genleşmenin karşılaştırması şekil 2.7'de verilmiştir.[14] Amorf silika bu özelliği sayesinde yüksek termal şok direncine sahiptir. %7'ye varan bir TiO_2 ilavesiyle termal genleşme katsayısı daha da aşağılara çekilebilir.[2]



Şekil 2.7 : Silika polimorfları ve amorf silikanın sıcaklık-hacimsel genleşme grafiği [14]

Amorf silikanın mekanik özellikleri çok iyi değildir. Oda sıcaklığında bazı değerler aşağıdaki çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Amorf silika mekanik özellikler [5]

Elastisite Modülü	72,3 GPa
Poisson Oranı	0,17
Eğme Dayanımı	50 MPa
Kırılma Tokluğu	0,9 MPa/m
Kırılma Yüzey Enerjisi	8,6 J/m^2
Kayma Modülü	31 GPa

Amorf silikanın düşük sayılabilecek yoğunluk ve sertlik değerleri vardır. Bu özelliklerinin bazı mühendislik seramikleriyle karşılaştırılması aşağıdaki çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Amorf silika ve seramiklerin sertlik ve yoğunluk karşılaştırması[1]

Malzeme	Knoop Sertliği (100g yük) (in $Kg\ mm^{-2}$)	Yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)
Bor karbür	2800	2,51
Silisyum karbür	2500-2550	3,217 (Hek) 3,210 (Kub)
Tungsten Karbür	1870-1880	15,8
Alüminyum Oksit	2000-2050	3,97-3,986
Zirkonyum Oksit	1200	5,56
Kuvars	710 (optik aksa paralel) 790 (optik aksa dik)	2,65
Amorf Silika	500-679	2,201-2,211

Amorf silikanın diğer malzemelere göre avantajlı olduğu özelliklerinden bir tanesi dielektrik özellikleridir. Amorf silikanın 60 ila 10^6 Hz aralığında neredeyse sabit olan bir dielektrik sabiti değeri vardır ($\approx$ 3,9). Ayrıca yine önemli bir özellik olan malzeme kayıp faktörü son derece düşüktür ($< 0{,}001$) bu özellik malzeme içinden geçerken sinyal kaybını minimize eder böylece amorf silika elektromanyetik camlarda kullanım alanı bulabilir. [5]

Amorf silika ayrıca belli sinterleme koşullarında ışığı geçirdiğinden dolayı optik özellikleri de son derece önemlidir. Özellikle ultraviyole geçirgenliğinin

kullanılabilir kalınlıklar için güzel olması onu infrared camları olarak kullanılmasına olanak sağlar. Bunun nedeni amorf silika içinde bulunan hidroksillerin (OH^-) bazı dalga boylarını iyi absorblayabilmesi ve Si-O titreşiminin yüksek aralıklarda absorblayabilme özelliğidir. Refraktif indeksi 1,53429-1,39936 gibi değerler arasındadır. [2]

Değişik radyasyon kaynaklarıyla amorf silikanın fiziksel ve optik özellikleri değişebilir. Örnek vermek gerekirse amorf silikaya $1x10^{20}$ nötron cm^{-2} dozunda bir nötron bombardımanı neticesinde amorf silikanın yoğunluğu % 3'lük bir artışla 2.26 g cm^{-3} olur. Buna benzer değişiklikler kristal yapıdaki silikalarda da gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra X-Ray, γ-Ray, elektronlar veya protonlar gibi diğer radyasyon türleri de amorf silika içerisinde renk veya hata merkezleri adı verilen absorbsiyon merkezleri oluşturabilirler.

Amorf silikanın kimyasal kararlılığı son derece yüksektir. Hidroflorik asit dışında tüm asitlere dayanıklıdır, güçlü bazlara da bir yere kadar dayanır. Örneğin 95°C'de %5'lik HCl çözeltisinde amorf silika kaybı 0,01 mg/cm^2 'den azdır. Buna karşılık %5'lik NaOH çözeltisinde bu rakam 0,7 mg/cm^2'dir. Karbon silikayı 1200°C civarında redükleyebilir buna karşılık çoğu metal silikayla 1000 °C'nin altında reaksiyon vermezler. Sadece magnezyum, alkali metaller ve alüminyum amorf silikayı 700 °C civarında redükleyebilirler. [1,2]

2.1.4.3 Amorf silika üretimi

Amorf silika üretiminin çeşitli yolları vardır. Bunlar Osram Prosesi, Heraeus Prosesi, Gaz fazı hidrolizi Zarzycki tarafından bulunan Sol-Gel yöntemidir.[1,2]

Osram prosesi

Osram prosesinde öğütülmüş kuvars parçacıkları rezistanslarla ısıtılan tüp fırın içerisine beslenir, karbon veya molibden potalar içerisinde ve inert gaz atmosferi veya redükleyici gaz atmosferinde ergitilirler. Amorf silika potaların altından akıtılarak alınırlar.

Heraeus prosesi

Heareaus Prosesinde ise kuvars kristalleri oksi-hidrogen ateşiyle dönen bir kuvars tüpe yavaş yavaş beslenirler Fırının çıkışında amorf silika elde edilir. Yüksek saflık istenen durumlarda sistem 1800 °C'deyken klor eklenerek geçiş metalleri, alkali ve toprak alkali metaller sistemden uzaklaştırılabilir. Kullanılan kuvars kristalleri de genelde hidroflorik asitle ve saf suyla yıkandıktan sonra 800 °C'de ısıl işleme tabi tutturularak yüzey empüritelerinin uzaklaştırılması istenir. 800 °'de bu ısıl işlemle kuvarsın β α dönüşümü'de yapılarak hacimce çok küçülen kuvarsın kırılmasıyla beslenecek kuvarsın kırılması maliyetinden kurtulunmuş olunur. [1,2,15]

Buhar fazı hidrolizi

Buhar fazı hidrolizinde sentetik silika silisyum tetrakloridin methan oksijen ateşinde veya plazmayla, oksidasyonu veya hidroliziyle üretilir. Bu proseste silisyum tetraklorid buharı ve oksijen methan oksijen ateşinden geçirilir. Bir sürü reaksiyon oluşmasına rağmen temel reaksiyon eşitlik 2.1'deki gibi olur

$SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2$ **(2.1)**

Methanın oksidasyonu sonucu oluşan su silisyum tetrakloritin parçalanmasından oluşan klorit ile reaksiyona girerek hidroklorik asit ve oksijen oluşturur.

$2H_2O + 2Cl_2 \rightarrow 4HCl + O_2$ **(2.2)**

Bu yöntemle üretilen amorf silika yüksek miktarlarda üretilebilir ve potalardan, teleskop camlarına, yüksek sıcaklık tüplerine ve optik fiberlere kadar birçok alanda kullanılabilir. [1,2,16,17]

Sol-Gel yöntemi

Amorf silika Zarzycki tarafından geliştirilen Sol-Gel tekniğiyle de üretilebilir. Jeller koloidal çözeltilerin destabilizasyonundan veya organometalik bileşenlerin hidrolizinden elde edilir. Organometalik bileşenlere örnek olarak tetraetil ortosilikat gibi hidrolize edilmiş alkoksitler verilebilir. Bu silika-alkol-su jeli daha sonra kurutulur ve küllendirilerek amorf silika elde edilir. Üç boyutlu numunelerin üretilmesi ise bu üretim yöntemiyle çatlama ve çekilme olmadan son derece zordur,

ayrıca hammaddeler çok pahalıdır. Bu jeller genelde kromotografik uygulamalarda veya katalist olarak kullanılabilmektedirler. [1,2,18]

2.1.4.4 Amorf silika kullanım alanları

Amorf silika optik, termal, kimyasal ve elektriksel özellikleri sayesinde kendisine bir sürü kullanım alanı bulur.

Optik kullanım alanlarında, fiziksel ve kimyasal stabilitesi yanında mükemmel ultraviyole geçirgenliği ve ultraviyole radyasyonuna dayanımı sayesinde, amorf silika ideal bir refraktif optik malzemedir. Lenslerde, camlarda ve güneş hücresi korumalarında kullanılır. Ayrıca uzun mesafeli telekomünikasyon uygulamalarında kompozit fiber olarak da kullanılır.

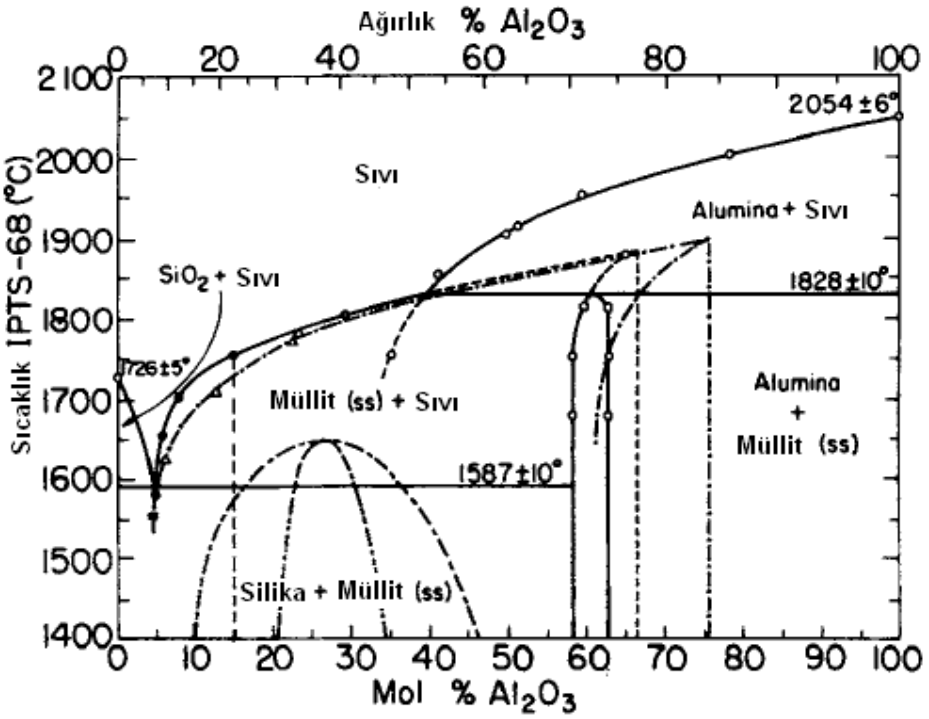
Termal kullanım alanları, amorf silikanın termal genleşme katsayısı ve termal şok direnci sayesinde, termokupl kılıfları, potalar, daldırma ısıtıcısı koruyucuları olarak sıralanabilir. Kimyasal kulanım alanları da amorf silikanın inertliği sayesinde potalar, tüpler, borular gibi deney araçları olarak sıralanır. Ayrıca tek kristal SiO_2 üretmek için kullanılan potalar da amorf silikayla üretilmektedirler. [2]

2.2 Disten Mineralleri

Disten mineralleri, doğada bulunan susuz alüminyum silikat yapılardır. Al_2SiO_5 ($Al_2O_3.SiO_2$) yapısında bulunurlar ancak birbirlerinden çok farklı özellikler gösteren üç farklı polimorfları mevcuttur. Bunlar kyanit (disten), silimanit ve andaluzit olarak karşımıza çıkarlar. İdeal olarak bu mineraller içlerinde yaklaşık %63 alümina ve % 37 silika ihtiva ederler. [19,20,21,22,24,25]

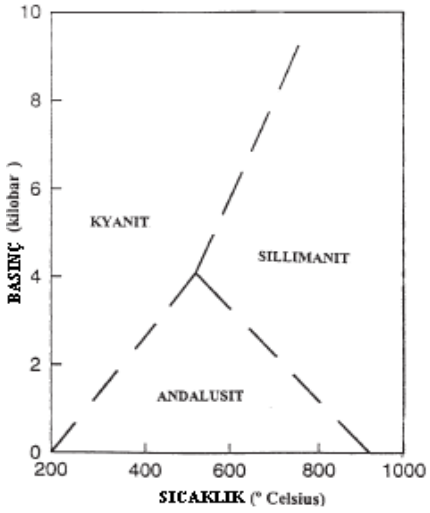
Genellikle metamorfik süreçlere maruz kalmış killi kaynak kayaçlardan veya birincil çökellerin ayrışmasından türemiş alüviyal birikimlerde oluşabilmekte olan bu mineraller en çok müllit yapımı için refrakter endüstrisinde kendilerine kullanım alanı bulmuşlardır. [6]

Bu mineral kendisine Al_2O_3-SiO_2 faz diyagramında yer bulamaz bunun nedeni hiçbir polimorfunun 1 atm basınçta stabil olmamasıdır. Faz diyagramında ona en yakın yapıdaki faz olan müllit yer alır. Ancak metastabil bölge olarak faz diyagramında gösterilirler. [4,7]Parçalandıklarında türlerine göre 1300°C ila 1500°C arasında da müllit ve amorf silika meydana getirirler. (Şekil 2.8) [19,20,21,23,24,25]



Şekil 2.8 : SiO_2-Al_2O_3 faz diyagramı [22]

Bu üç mineral arasında kyanit yüksek basınç yapısı, silimanit yüksek sıcaklık yapısıyken andaluzit daha düşük sıcaklık ve basınçlarda oluşabilmektedir. Bu özellikleri P-T diyagramında daha iyi gösterilebilir (Şekil 2.9). [25]



Şekil 2.9 : Disten mineralleri P-T diyagramı [25]

Diyagramda da gözüken üçlü nokta yaklaşık 3-6 kbar basınç ve 400-650°C sıcaklıklar arasındadır. Disten minerallerinin enteresan bir özelliği ise, genelde

malzemelerin yüksek sıcaklık polimorflarının düşük yoğunluğa sahip olmalarının aksine silimanitin andaluzitten daha düşük bir yoğunluğa sahip olmasıdır. Bunun nedeni Al katyonlarının oranındaki koordinasyon numaralarındaki değişikliktir. [25]

2.2.1 Disten mineralleri özellikleri

Disten minerallerinin sertlikleri orta seviyededir. Genellikle de kullanım alanlarından dolayı parçalanma özellikleri önemlidir. Bu özellikler parçalanma sıcaklığı, parçalanırken gösterdiği hacimsel değişiklik ve parçalandıktan sonra ihtiva eden SiO_2'nin kristal yapı özelliğidir. Disten grubu minerallerin özellikleri çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.4 : Disten mineralleri özellikleri [24,25]

Özellik	**Kyanit (disten)**	**Andaluzit**	**Silimanit**
Kimyasal Formül	$Al_2O_3.SiO_2$	$Al_2O_3.SiO_2$	$Al_2O_3.SiO_2$
Kristallografi	Trikilinik	Ortorombik	Ortorombik
Yoğunluk	3,5 – 3,7	3,1 – 3,2	3,2 – 3,3
Sertlik (Mohs)	5,5 – 7	6,5 – 7,5	6,2 – 7,5
İhtiva eden SiO_2	Kristobalit	Amorf	Amorf
T Ayrışma	~1,150–1,350°C	~1,250–1,500°C	~1,400–1,700°C
T Ayrışma İntervali	~200°C	~250°C	~300°C
ΔV Ayrışma	~+15%	~+4%	~+8%

Disten mineralleri yüksek basınçta oluşan mineraller olduğundan dolayı oksijenli ortamda 1 atm basınçta ısıtıldıklarında parçalanarak 1 atm basınçta kararlı olan fazlara dönüşürler. Bu dönüşümün formülü eşitlik 2.3'teki gibidir.

$$3Al_2O_3.SiO_2 = 3\ Al_2SiO_5 \rightarrow 3\ Al_2O_3.2SiO_2 + SiO_2 \qquad \textbf{(2.3)}$$

Reaksiyon ürünleri 3:2 müllit ve disten minerali polimorfolojisine göre değişen silikadır. Parçalanma sıcaklıklarında termodinamik olarak kristobalit oluşması beklenirken andaluzit ve silimanit mineralinde oluşan silika amorf silikadır, buna karşılık kyanitin parçalanması 3:2 müllitin yanında kristobalit oluşumu gözlemlenir.[19,20,21,23,24,25]

Andaluzit ve silimanitin nano seviyesinde öğütülmesi reaksiyon ürünü silikanın türünün kristobalit olmasına neden olabilir. Ayrıca müllit oluşturulmak istenen durumlarda ilave alümina yapılmasıyla çıkan reaktif silikanın müllitizasyonu sağlanır. [25]

Üç disten mineralinin de parçalandıkları sıcaklıklar ve geçirdikleri hacimsel değişiklikler farklıdır. Yüksek basınçta oluştukları için 1 atm'de dekompoze olurken hacimsel değişimlere uğramaları doğaldır. En yüksek basınçta oluşmuş olan kyanit parçalanırken % 15 ile en büyük hacimsel genleşmeyi verir Bunu Silimanit %8 ve andaluzit %4 ile takip ederler. Yavaş yavaş ısıtıldıklarında öncelikle kyanit parçalanmaya başlar; 1150 °C'de başlar 1350 °C'de tamamen parçalanmış olur. Andaluzitin parçalanmaya başladığı sıcaklık 1250 °C olup tamamen dönüşüm 1500 °C'de tamamlanır. Bu durum silimanitte 1400 °C ile 1700 °C arasında olmaktadır. Buna karşılık farklı jeolojik özellikler gösterebildiği için farklı yerlerden alınan aynı tür minerallerin bu değerlerinde oynamalar gözükebilir. [19,20,21,23,24,25]

2.2.2 Disten mineralleri üretimleri

Dünyanın en büyük andaluzit üreticisi dünya rezervinin %52'sine sahip olan Güney Afrika'dır. Alüviyonal rezerv olmalarından dolayı kolay zenginleştirmeye tabi tutulabilirler, bu yüzden değerli yataklardır. Ağır ortam ayrımı sonucunda yüksek kaliteli konsantrasyonlar elde edilir. Daha yüksek kaliteli andaluzit elde edilmesi de mümkün olsa da verimlilik, maliyet nedenlerinden dolayı uygulanmamaktadır.

Andaluzit'in başlıca zenginleştirme işlemleri sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

- Madenden çıkarma
- Kaba Kırma
- Öğütme
- Eleme-yıkama
- Ağır ortam ayrışması
- Manyetik ayırma

Bu işlemlerden sonra endüstride kullanıma uygun andaluzit elde edilebilir. Diğer ditsen mineralleri de benzer klasik maden çıkarma yöntemleriyle elde edilirler. [24]

2.2.3 Disten mineralleri kullanım alanları

Disten mineralleri susuz alüminyum silikat yapılar olduklarından ve yüksek sıcaklıklarda, yüksek sıcaklık performansı yüksek müllit oluşturdukları için genelde refrakter endüstrisinde kullanılırlar. Bunun nedeni müllit fazının yüksek sıcaklık dayanımının yanı sıra kimyasal ve fiziksel aşınma direncinin çok yüksek olmasıdır.

Disten minerallerinden üretilen refrakter tuğlalar özellikle çelik, cam, petrokimya ve seramik endüstrilerinde kendilerine geniş kullanım alanı bulurlar. Kyanit ve silimanitin yüksek sıcaklıklarda önemli genleşme özellikleri vardır; bu hem avantaj hem dezavantaj olabilir. Bu özellik bağlama kili kullanılan refrakterlerde küçülmeyi tolere etmek için kullanılır. Andaluzit ise üstün mekanik dayanımı ve sürtünmeye karşı direncinin yanı sıra refrakter üretiminde az enerji maliyeti, boyutsal kararlılık, cürufa ve ısıl şoka dayanımı gibi özellikleriyle önemli bir mineraldir.

Disten mineralleri bu özellikleriyle demir çelik endüstrisinde yüksek fırın refrakteri olarak, büyük kapasiteli potalarda, brülör gövdelerinde, çimento fırınlarında, bakır tavlama fırınlarında, cam fırınlarında ve seramik üreten fırınlarda kullanılmaktadırlar. [20,24]

2.3 Sinterleme

Sinterleme, güçlü ve yoğun polikristalin yapılar elde etmek için, kimi zaman basınç yardımı ile uygulanan bir yüksek sıcaklık prosesidir. Bu proses ile toz parçacıklarının yüzey enerjileri aşılarak bu parçacıklar arasında bağlanmalar gerçekleşir ve bu suretle yapı içerisindeki boşluklar azalır. [27]

Sinterlemenin amacı basınç ve ısının etkisiyle, difüzyon mekanizması ile ön şekillendirilmiş malzemedeki boşlukların ortadan kaldırılmasıdır. Bu sayede sinterlenen parçada başta mukavemet olmak üzere bir sürü özelliğinde önemli ölçüde iyileşmeler görülebilmektedir. Isı ve kütle taşınımı sinterleme mekanizmasının temelidir, ne kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılabilirse o kadar fazla kütle taşınımı olacaktır. [26]

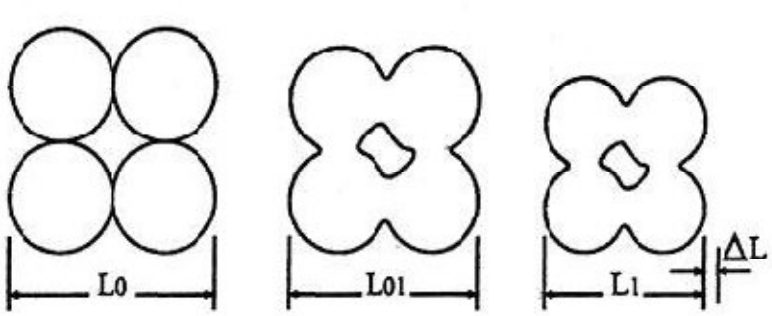
Sinterleme prosesi sıcaklıkla birlikte kendiliğinden gerçekleşen dört temel adımda tamamlanmaktadır.

1) Pekişme: Boyun oluşumları ile partiküllerin kaynaşması

2) Yoğunlaşma: Porozitelerin azalması ve çekilmenin başlaması

3) Tane büyümesi: Tanelerin büyümesi

4) Fizikokimyasal reaksiyonlar: Toz ve pekişmiş malzeme içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar. [28]



Şekil 2.10 : Sinterleme adımları [26]

Sinterlemeyi sağlayan itici güç, sıcaklığın yükselmesiyle beraber partiküllerin yüzey enerjilerinde meydana gelen azalmadır. Bu azalma neticesinde difüzyon hızı giderek artar ve özellikle karşılıklı atomların difüzyonu şeklinde olmak üzere temas eden atomlar arasında boyun oluşumu gözlenir ve partiküller birbirlerine nüfuz etmeye başlarlar. [26]

Kingery, Berg ve Ashfay taneler arası bu kütle taşınımlarının altı şekilde oluştuğunu söylemişlerdir. Bunlar:

1) Yüzey Difüzyonu

2) Yüzeyden kafese difüzyon

3) Buhar taşınımı

4) Temas Noktası difüzyonu

5) Temas noktasından kafese doğru difüzyon

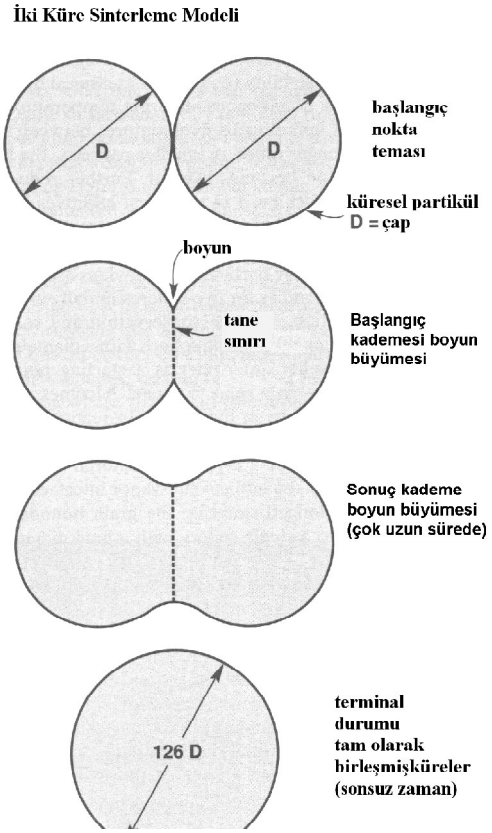
6) Dislokasyon veya diğer iç etkilerin boyun kısmında oluşturacağı değişim

Sinterlemenin üç temel farklı çeşidi vardır. Bunlar katı hal sinterlemesi, sıvı faz sinterlemesi ve reaksiyon sinterlemesi olarak sıralanabilir. [29]

2.3.1 Katı hal sinterlemesi

Katı hal sinterlemesinde boyun bölgesi ve tozun yüzeyi arasındaki serbest enerji ve kimyasal potansiyel farkı sonucu ortaya çıkan enerji, malzemenin yayılmasına neden olur; bu katı faz sinterlemesinin temel prensibidir. Taneciklerin boyun bölgesinde oluşan düşük buhar basıncı malzemelerin buralara yayılmasına neden olmaktadırlar. İki küre sinterleme modeli neticesinde bu işlem daha net anlaşılabilir.

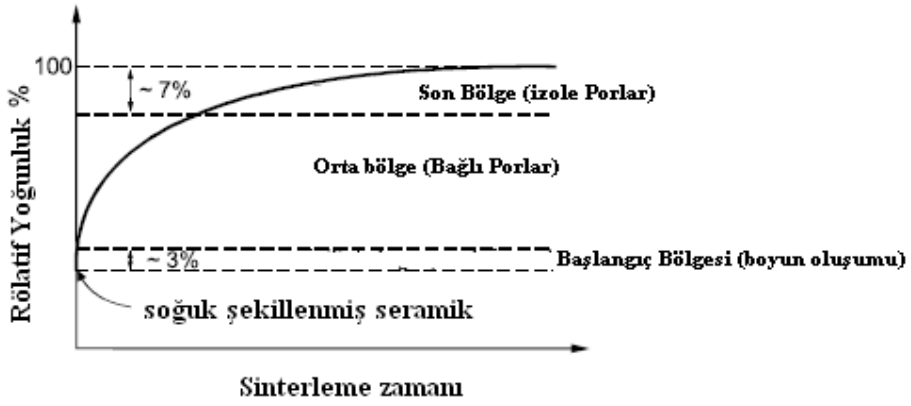
Bu modelde D çapına sahip iki partikülün temasından itibaren boyun vermesi, oluşan bu boyunun uzun bir süre neticesinde büyümesi ve sonsuz bir zaman neticesinde tek bir küre haline geleceği modellenmiştir (Şekil 2.11). [26]



Şekil 2.11: Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması [26]

Gerçekte her partikülün üzerinde bir sürü temas noktası oluşur Bu temas noktaları arasında kalan porlar önce bağlı porları sonra da izole porları oluştururlar. Sinterleme

sıcaklığı ve süresi ne kadar artarsa bu son por boyutları da o kadar azalırlar. Bu durum şekil 2.12'de daha iyi gözlemlenebilir.



Şekil 2.12 : Sinterleme zamanı rölatif yoğunluk grafiği [26]

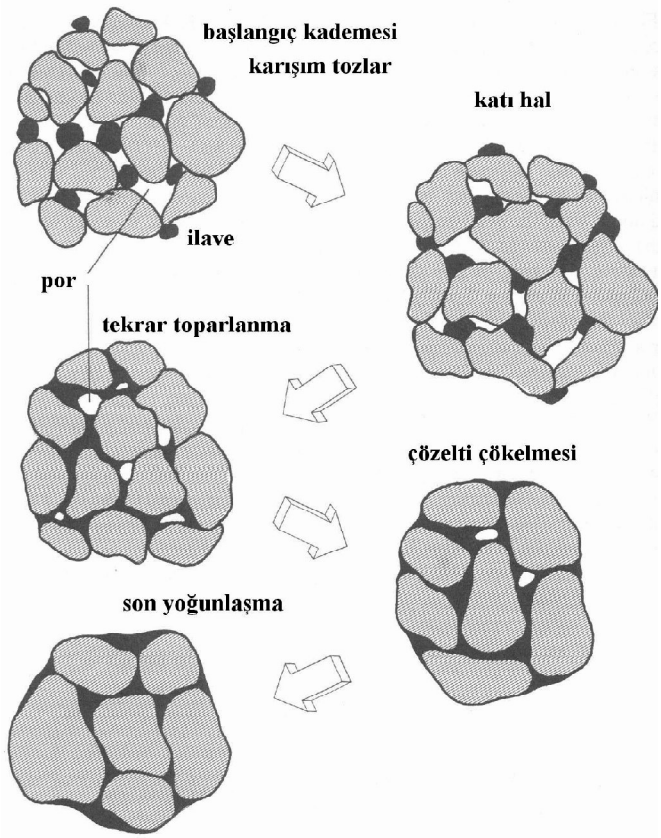
Grafikten de görüldüğü gibi ilk kademe de ısıtmayla birlikte boyun oluşumları başlar ancak daha yeterli seviyede kütle akışı yoktur. Bir sonraki kademede por yapısı daha düzelir birbirine bağlı silindirik por yapısı ortaya çıkar. Sinterlemenin son kademesinde ise tane büyümeleriyle birlikte daha az taneli ve daha az boşluklu bir yapıya ulaşılır. [26]

2.3.2 Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinde, seramik hammaddesi bünyesinde bulunan fazlardan en az birisi sinterleme sıcaklığında sıvılaştığı için elde edilen malzemenin kullanım sıcaklığı sinterleme sıcaklığının altında olmalıdır. Bu proseste sinterleme sıcaklığına ulaşılınca oluşan sıvı faz diğer partikülleri ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda kapiler etki meydana getirerek tozların kolayca sinterlenmesini sağlar. Bu prosesin en önemli artısı sinterlemenin son derece hızlı olması ve basınç gibi herhangi bir artı yük gereksiniminin olmamasıdır.

Bu yöntemin kullanım amacı bileşenler arası reaksiyonların zayıf olduğu sistemlerin sinterlenebilme yeteneğinin geliştirilmesidir. Sıvı fazdan gelen yüzey gerilme kuvveti sinterleme hızını belirlemede önemli rol oynar. Bu gibi durumlar için üç temel kavram; sıvı içerisindeki katı çözünürlüğü, sıvının katı tanelerini ıslatması ve sıvı içerisindeki katı faz difüzyonudur.

Klasik sıvı faz sinterlemesi şekil 2.13'de gösterilmiştir. [26,30]



Şekil 2.13 : Klasik sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram [30]

Sıvı faz sinterlemesinin başında sıvı fazın oluşacağı sıcaklığa çıkarılırken mikro yapıdaki mevcut kimyasal gradyanın etkisiyle katı hal sinterlemesi meydana gelir. Bu sayede daha sıvı faz sinterlemesi başlamadan önemli miktarda yoğunlaşma meydana gelmeye başlar. Sonraki adımda yoğunlaşmanın miktarı meydana gelen sıvı miktarına bağlıdır. Bu aşamada yoğunlaşma üç temel kademede meydana gelir. Bunlar; sıvı akışının başladığı ve partiküllerin tekrar düzenlendiği başlangıç kademesi (tekrar toparlanma), daha sık bir paketlenmeyi sağlayan çözelti çökelmesinin geliştiği ara kademe ve yoğunlaşma hızının katı hal sinterlemesi ile eşitlenerek nihai birleşmenin meydana geldiği son kademedir. Soğuk şekillendirilmiş hammaddeler ısıtma sırasında ham yoğunluklarından katı hal difüzyonu ile yoğunlaşır, sıvı oluşumu ile yeniden düzenlenir ve son olarak tane büyümesine maruz kalır. Sıvı miktarının yüksek olması durumunda yeniden toparlanma sırasında tam yoğunluğa ulaşılabilir. Sıvı miktarının az olduğu durumlarda ise yoğunlaşma katı iskelet tarafından, sıvı içerisinden katı taşınımı ile gerçekleştirilir ve kalıntı porozite de katı hal difüzyonu ile ortadan kaldırılır. [26,30]

2.3.3 Reaksiyon sinterlemesi

Reaksiyon sinterlemesi birden fazla bileşene sahip bir hammaddenin bileşenlerinin sinterleme prosesi esnasında reaksiyona girerek yoğunlaşmayı ve son bileşime ulaşmayı sağlayan bir tekniktir. Ürün son şekline katı-katı, katı sıvı veya katı-gaz reaksiyonları sonucunda ulaşabilir. [26]

2.3.4 Sinterleme değişkenleri

Toz malzemelerin sinterlenebilirliği ve proses sonucu oluşan mikro yapı değişikliklerini etkileyen değişkenler temel olarak iki ana kategoriye ayrılmışlardır. Bu kategoriler malzemeye bağlı değişkenler ve prosese bağlı değişkenlerdir.

Malzemeye bağlı değişkenler, tozun kimyasal bileşimi, tane boyutu, tane boyutu dağılımı, tane şekli ve tanelerin aglomerasyon derecelerinin yanı sıra tozun faz değişiklikleri de sinterlenebilmesi açısından etkilidir. Bunun yanında prosese bağlı olan ama malzeme özelliği olarak sayılabilecek, hammadde karışımının homojen olarak hazırlanması son derece önemlidir. Proses değişkenleri ise daha çok termodinamik ile ilgili değişkenlerdir. Bunlar sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç ve ısıtma-soğutma hızları olarak sıralanabilirler. [27]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Yapılan deneysel çalışmalarda Amerikan CE Minerals firmasından alınan TECO-SİL 270F amorf silika ve Damrec firmasından alınan Kerphalite KA andaluzit tozları kullanılmıştır. Hammaddedelerin ürün özellikleri çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : TECO-SIL 325F özellikleri

% SiO_2	>99,7
%Al_2O_3	3000 ppm
%Fe_2O_3	350 ppm
%CaO	50 ppm
%MgO	50 ppm
%Na_2O	50 ppm
Tane Boyutu Aralığı	12-22µm
Ham yoğunluk	2,2 g/cm3
Ergime Sıcaklığı	>1650°C
% 10'luk çözeltide PH	4,5-7,0

Çizelge 3.2 : Kerphalite KA 55µ özellikleri

% SiO_2	38,5
%Al_2O_3	59,1
%Fe_2O_3	0,80
%CaO	0,25
%K_2O	0,30
%TiO2	0,25
Yoğunluk	3,1 g/cm3
Sertlik	7,5 (Mohs)
Yığın Yoğunluğu	1,2-1,5 g/cm3
Tane Boyutu Aralığı	< 63 µm

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Çalışmada tozların ve ürünün karakterizasyonu kapsamında XRD çalışması için Rigaku marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Rigaku XRD cihazı

Hammaddelerin tane boyutu analizi için tane boyutu analizleri 0,02 ile 2000 mikron arası ölçüm yapabilme özelliğine sahip Mastersizer tane boyut analizi cihazı kullanılmıştır. (Şekil3.2). Ayrıca tane boyutu ölçülen hammaddelerin aglomere olmamaları için Bandelin Sonarex ultrasonik banyo kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Mastersizer tane boyut analizi cihazı.

Hammaddelerin istenen bileşimde hazırlanmasında Union Process marka attritör, içi özel bir polimer kaplı kap ve alümina bilyalar kullanılmıştır.(Şekil 3.3)



Şekil 3.3: Union Process atritör

Atritörde su yardımıyla karıştırılan bileşimler, Elektromag marka etüv içerisinde kurutulmuştur (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : Elektromag marka etüv

Soğuk şekillendirme için 50mm x 10mm çelik kalıp kullanılmıştır. Şekillendirme Apex marka tek eksenli presle yapılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : Apex marka hidrolik pres

Şekillendirilen ürünler Protherm marka oksit fırınında sinterlenme işlemine tabi tutulmuşlardır (Şekil3.6) .



Şekil 3.6: Protherm Oksit Fırınları

Hazırlanan numunelerin kırılma mukavemeti ölçümleri için Shimadzu marka Autograph mekanik test cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 : Shimadzu marka Autograph mekanik test cihazı

Mikroyapı analizleri için bakalite alınması gereken numuneler Struers marka bakalite alma cihazı ile bakalite alınmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 : Struers marka bakalite alma cihazı

Numunelerin yoğunluk ölçümleri Archimed metoduna uygun olarak Precisa marka hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları yardımıyla yapılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : Precisa hassas terazi ve yoğunluk ölçüm aparatları

Numunelerin termal genleşme katsayısı ölçümleri Unitherm marka dilatometre ile yapılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 : Unitherm marka dilatometre

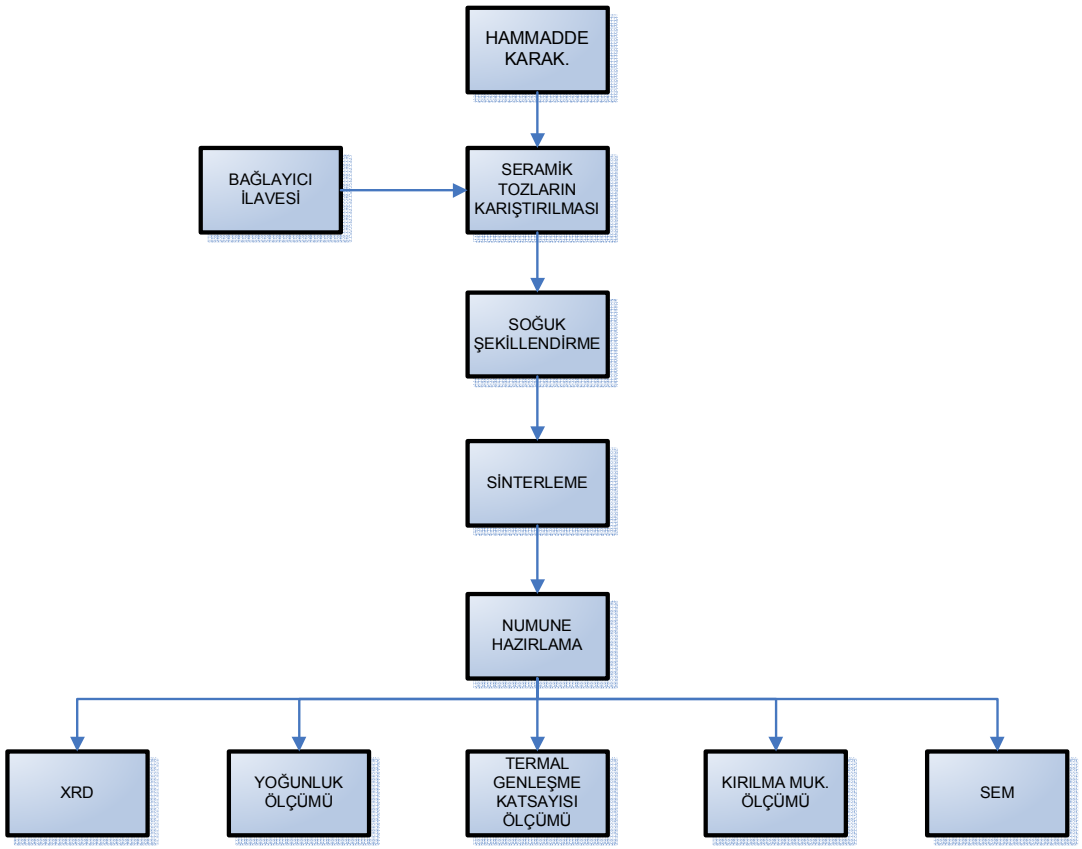
Numunelerin mikroyapı analizleri SEM Jeol 6335F Taramalı Elektron Mikroskobunda yapılmıştır.(Şekil 3.11)



Şekil 3.11 : SEM Jeol 6335F Taramalı elektron mikroskobu

3.3 Deneylerin Yapılışı

Çalışmada deneyler şekil 3.12'te gösterilen diyagramın izinde yapılacaktır.



Şekil 3.12: Deney Akış Şeması

3.3.1 Toz karışımlarının hazırlanması

Toz hazırlama işlemleri çizelge 3.3'te gösterilen bileşimlere göre molce andulozit oranları düşünülerek yapılmıştır. Karıştırma alümina bilyeler yardımı ile plastik kaplı kap içerinde attritörde bir saatlik karıştırma süresi olacak şekilde yapılmıştır. Hassas terazide tartılan tozlar attritör içerisine suyla birlikte şarj edilmişlerdir. Karıştırma sonrası bileşimler etüv içerisinde 120°C'de kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra bağlayıcı ilavesi yapılıp bileşimler soğuk şekillendirmeye hazır hale gelmiştir.

Çizelge 3.3 : Numune bileşimlerin % mol oranları

Andulozit (% Mol)	Amorf Silika (% Mol)
10	90
15	85
20	80

3.3.2 Soğuk şekillendirme çalışmaları

Sinterlenecek numuneler 50 mm x 10 mm şekle sahip çelik kalıp içerisinde 160 MPa yük uygulanarak kompaktlanmışlardır. Soğuk şekillendirme tek yönlü pres ile yapılmıştır. Bu sayede sinterleme fırınına gidecek ham mukavemete sahip numuneler elde edilmiştir.

3.3.2 Sinterleme çalışmaları

Sinterleme çalışmaları için hazırlanan numuneler, alüminyum-silikat yapıda tuğlaların üzerine yapışmayı engellemek için kuvars serpildikten sonra dizilmişlerdir. Sinterleme çalışmaları 1150°C - 1200°C - 1250°C'de yapılmıştır. 10 °/dak hızıyla ısıtılan fırın istenen sıcaklığa gelince durdurulmuş ve kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

Sonraki numunelerde 10°/dak hızıyla 1150°C ve 1200°C'ye ısıtılıp bir saat ve iki saat bu sıcaklıkta beklenilip daha sonra fırın kendi kendine soğumaya bırakılmıştır. Son olarak 1150°C'de aynı şartlarda ısıtılarak 3 saat beklemeli bir deney daha yapılmıştır.

3.3.4 Karakterizasyon çalışmaları

3.3.4.1 Hammadde karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan hammaddelere XRD ve tane boyutu analizleri yapılmıştır.

3.3.4.2 XRD analizi

Sinterlenen numunelerde kristobalit oluşumunun görülüp görülmediğini anlamak için sinterlenen ürünler XRD analizine tabi tutulmuşlardır.

3.3.4.3 Kırılma mukavemeti ölçümü

Sinterlenen numunelerden her bir seride dört numune olmak üzere 15 farklı seriden altmış adet numunenin kırılma mukavemetleri ASTM C1161-02c(2008)e1 standardına göre 3 nokta eğme testi uygulanarak elde edilen bulgular eşitlik 3.1'de yerine konarak hesaplanmıştır.

$$\sigma_{mak} = \frac{3}{2} \times \frac{(P_{mak} \times l)}{(b \times d^2)} \quad \textbf{(3.1)}$$

b: numune genişliği (mm)

d: numune kalınlığı (mm)

l: mesnetler arası mesafe (mm)

P: yük (Kg)

Her bileşim için, bu bileşime ait olan dört adet numunenin kırılma mukavemet ölçülmüş, Standard sapma ve ortalama değerleri bulunmuştur.

3.3.4.4 Yoğunluk ölçümü

Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümleri Archimed Metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu metoda göre numunelerin kuru, havada ve su içindeki ağırlıkları tartılmış, eşitlik 3.2'de bu bulgular yerlerine konarak yoğunluk hesaplanmıştır.

$$p = p_0 \left(\frac{A_k}{A_k - A_s} \right) \quad \textbf{(3.2)}$$

Eşitlik 3.2'de p_o suyun yoğunluğudur ve eşitlik 3.3'e göre sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmaktadır. A_k numunenin kuru ağırlığını, Ak_1 numunenin su emmiş havada ağırlığını A_s ise sudaki ağırlığını ifade etmektedir.

$$P_o=1{,}0017 - 0{,}0002315T \quad \textbf{(3.3)}$$

Ölçülen yoğunluk değerinden yola çıkılarak eşitlik 3.4 kullanılarak rölatif yoğunluklar hesaplanmıştır.

$$\boldsymbol{P_{rölatif}} = \frac{\mathbf{P_{ölçülen}}}{\boldsymbol{P_{Teorik}}} \times \mathbf{100} \quad \textbf{(3.4)}$$

3.3.4.5 Termal genleşme katsayısı ölçümü

Sinterlenen numunelerin termal genleşme davranışları dilatometrede incelenmiştir. Bulunan değerler eşitlik 3.5'de yerine yazılarak numunelerin termal genleşme katsayıları bulunmuştur.

$$\alpha = 0{,}01\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{T_2}-\mathrm{T_1}} \quad \textbf{(3.5)}$$

α: Termal Genleşme Katsayısı

P : Numunenin % uzama miktarı

T_2 : Son Sıcaklık

T_1: İlk Sıcaklık

Bu eşitlik lineer termal genleşme katayısının formülünden türetilerek elde edilmiştir. (eşitlik 3.6)

$$\alpha = \frac{1}{\mathrm{L}} \times \frac{\mathrm{dL}}{\mathrm{dT}} \quad \textbf{(3.6)}$$

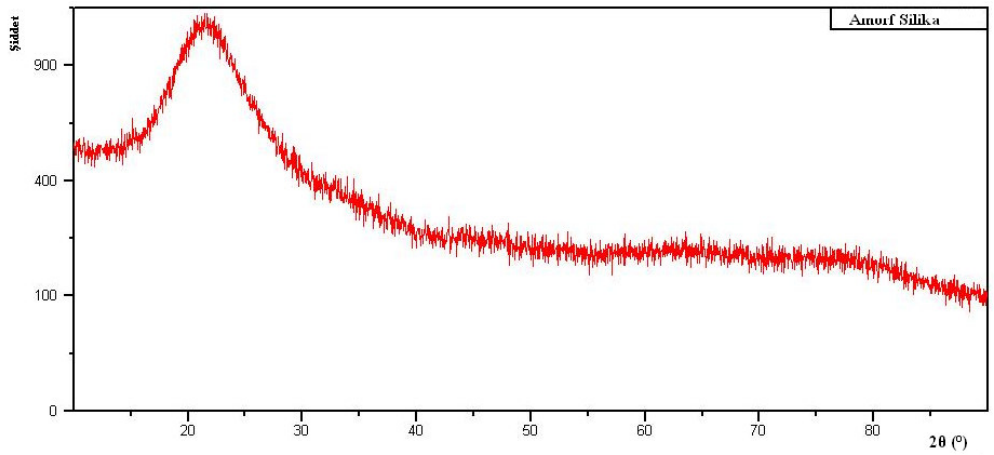
3.3.4.6 Mikroyapı analizleri

Sinterlenmiş numunelerin mikro yapı analizleri Jeol 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu ile alınan görüntüler ve EDS analizleri ile yapılmıştır. .

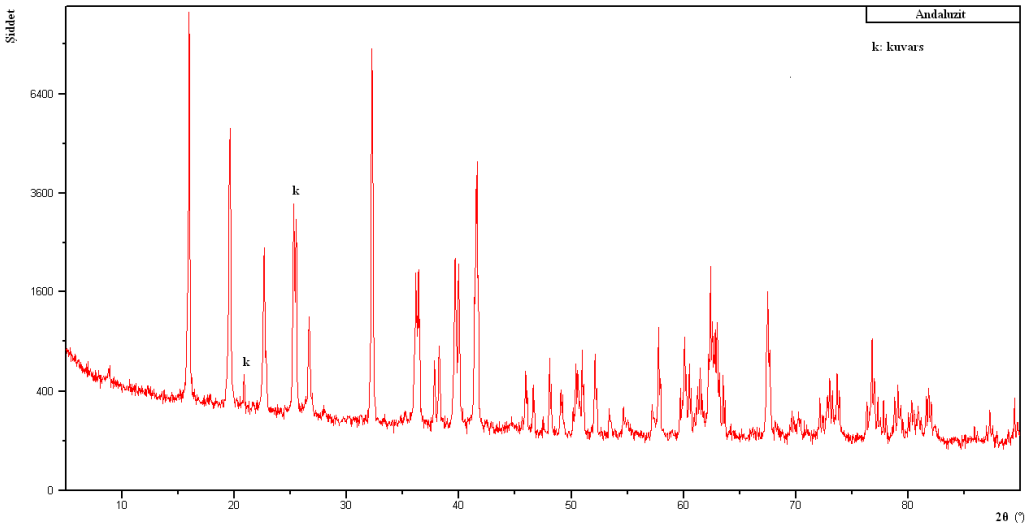
4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLAR

4.1 Hammadde Karakterizasyon Sonuçları

Deneylerde kullanılacak hammaddelere ait XRD analizleri ve tane boyutu analizleri şekil 4.1, 4.2, 4.3'de verilmiştir.

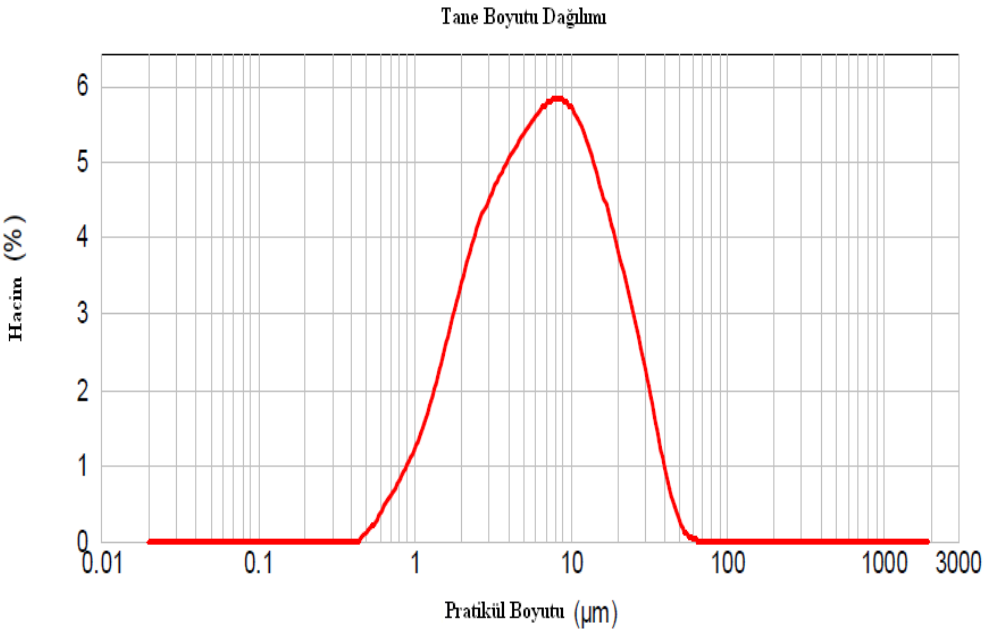


Şekil 4.1 : Deneylerde kullanılan amorf silikaya ait x-ışınları analizi



Şekil 4.2 : Deneylerde Kullanılan Andaluzitin X-ışınları analizi

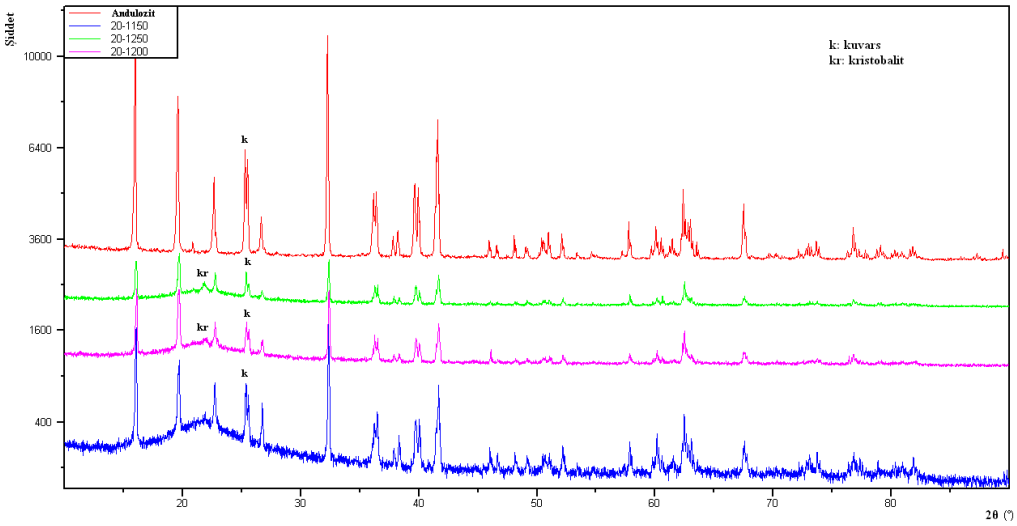
Deneylerde kullanılan andaluzitin içerisinde XRD sonucu kuvars da tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 : Deneylerde kullanılan amorf silikanın partikül boyut dağılımı

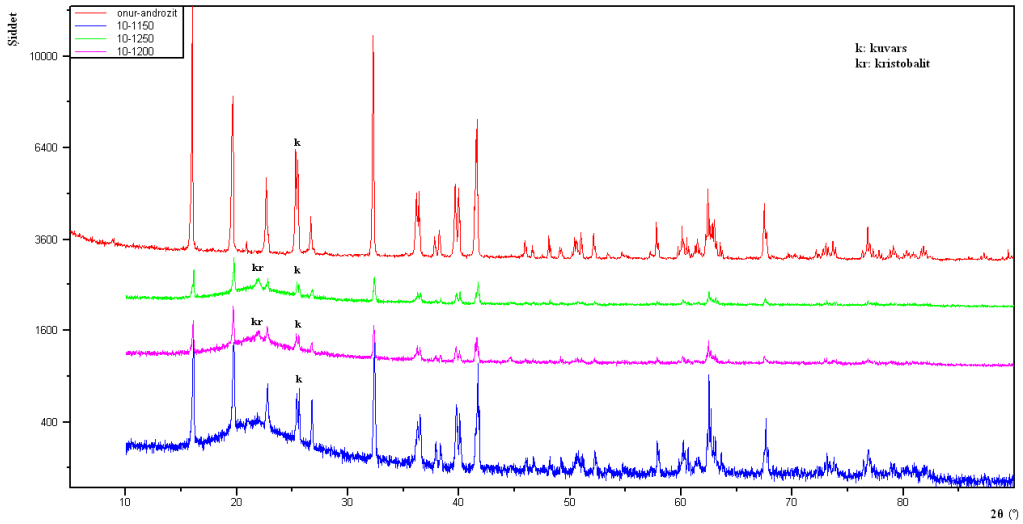
4.2 XRD Analiz Sonuçları

Çalışmada sinterlenen numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. Sonuçlar şekil 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'de gösterilmiştir.



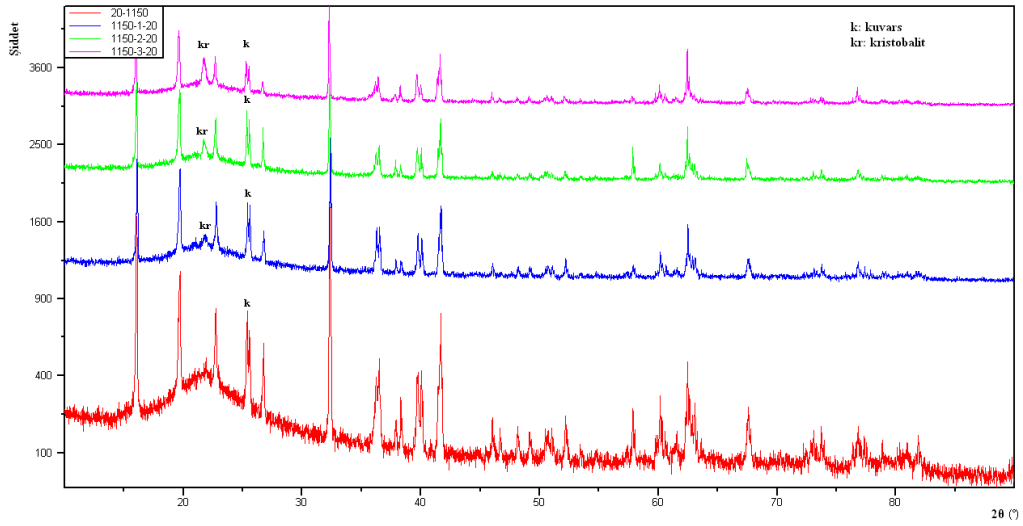
Şekil 4.4 : % 20 andaluzit katkılı 1150 °C-1200°C ve 1250°C'da sinterlenip hemen soğutulan numunelerin XRD sonuçlarının andaluzitin XRD sonucyla karşılaştırılması

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi %20 andaluzit içeren sinterleme sıcaklığına çıkıp hemen soğutulan numunelerde 1200 °C ve 1250 °C'de kristobalit oluşumu başlamıştır. 1250°C'de bu oluşum çok daha belirgindir.



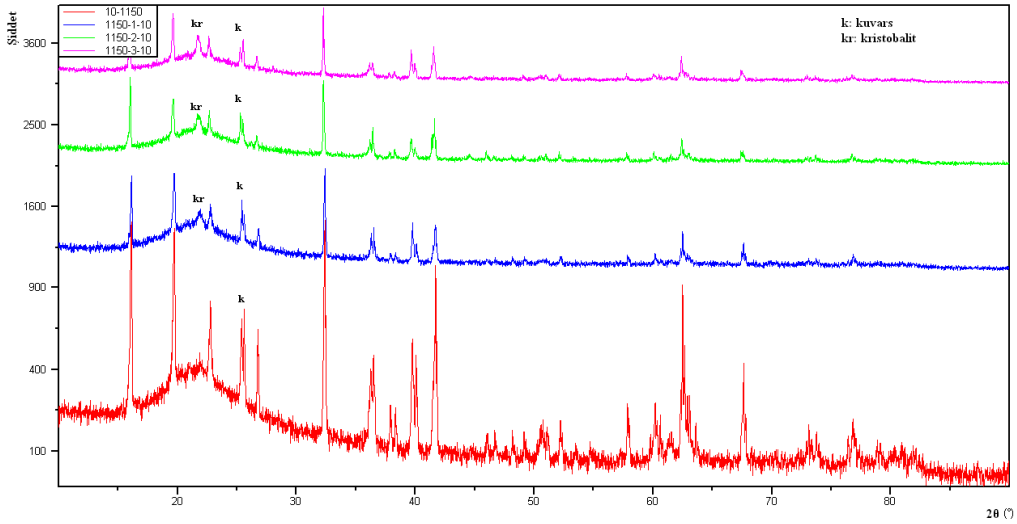
Şekil 4.5 : % 10 andaluzit katkılı 1150 °C-1200°C ve 1250°C'da sinterlenip hemen soğutulan numunelerin XRD sonuçlarının andaluzitin XRD sonucuyla karşılaştırılması

Şekil 4.5 ile şekil 4.4 arasında büyük benzerlikler vardır. Daha az yüzdeli andaluzit ilavesi kristobalitin oluştuğu sıcaklıkta kristobalitin oluşmaması açısından bir değişikliğe neden olmamıştır.



Şekil 4.6 : % 20 andaluzit katkılı 1150 °C'de hemen soğutulan, 1 saat bekletilen, 2 saat bekletilen ve 3 saat bekletilen numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.6'da % 20 andaluzit içeren numunelerin sinerleme sıcaklığında farklı bekleme süreleriyle hazırlanan numunelerin XRD analizleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucu bekleme süresinin kristobalit oluşumuna başlamaya neden olabileceği sonucu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7 : % 10 andaluzit katkılı 1150 °C'de hemen soğutulan, 1 saat bekletilen, 2 saat bekletilen ve 3 saat bekletilen numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması

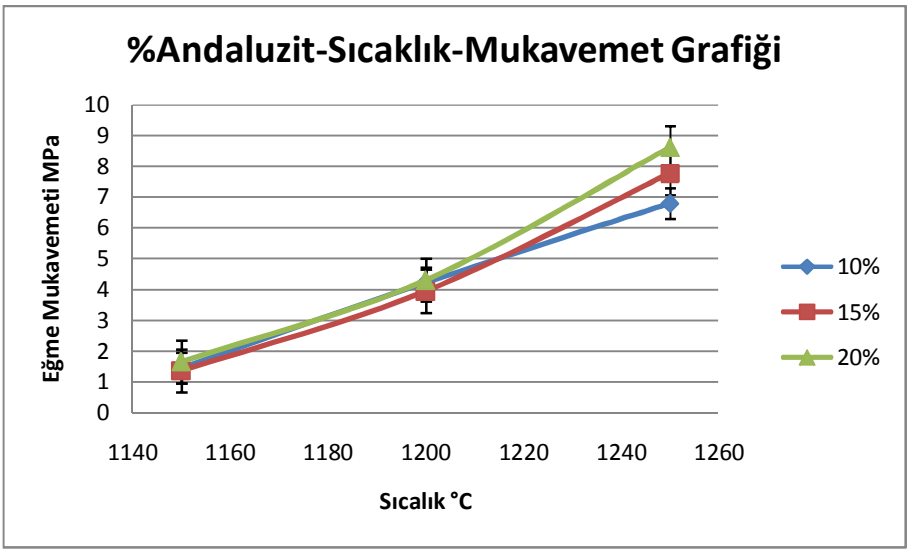
Şekil 4.7 ile şekil 4.6 birbirlerine benzemektedirler. % 10 andaluzit katkılı numunelerde de sinterleme sıcaklığında bekleme süresi kristobalit oluşumuna neden olmuştur.

XRD analizleri sonucunda % andaluzit miktarının artmasının kristobalit oluşumuna neden olup olmadığı sonucuna varılamamıştır. Ancak sinterleme sıcaklığında bekleme sürelerinin kristobalit oluşumuna neden olduğu gözlemlenmiştir. Kristal yüzdesi hesabı yapılmadığından bekleme süreleri arasında % kristobalit miktarının ne kadar değiştiğine göre bir yorum yapılamamıştır. Kristobalit oluşturmadan sinterleme yapabilmek için 1150 °C ve 1200 °C arasında bir saatten daha az bekleme süreleriyle sinterleme yapılması sonucuna varılmıştır.

4.3 Kırılma Mukavemeti Sonuçları

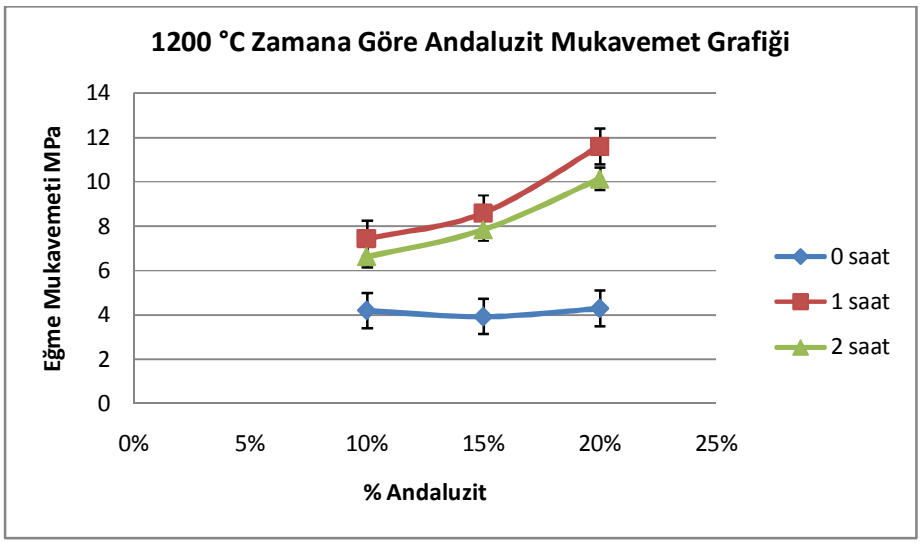
1150°C, 1200°C ve 1250°C'de çeşitli andaluzit katkılarıyla farklı saatler beklenerek hazırlanmış numunelerin kırılma mukavemeti sonuçları şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11'da grafik haline getirilmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen grafiklerin

yardımlarıyla, amorf silikaya andaluzit ilavelerinin, sinterleme sıcaklıklarının ve sinterleme sürelerinin kırılma mukavemetine etkileri karşılaştırılmıştır.



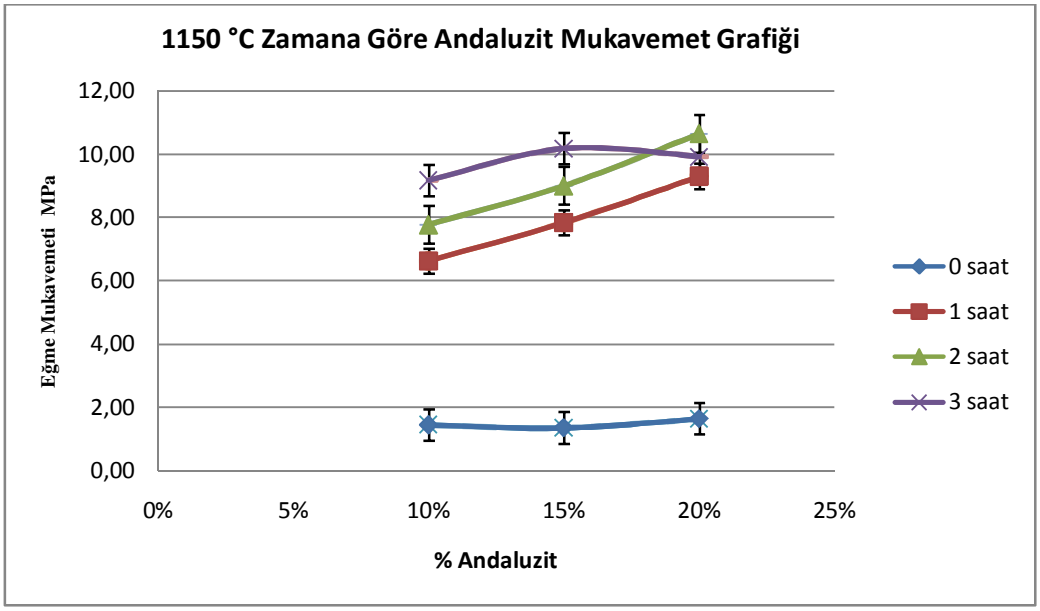
Şekil 4.8 : 1150°C, 1200°C ve 1250°C'de %10-15-20 andaluzit katkılı sinterleme sıcaklığına çıkarılıp hemen soğutulan numunelerin mukavemet grafiği

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığına çıkılıp hemen soğutulan numunelerde 1150°C, 1200°C ve 1250 °'de andaluzit miktarının mukavemete etkisi aynı olmuştur. Buna karşılık 1250 °'de sinterlenen numuneler en yüksek mukavemet değerini sağlamışlardır. Genel olarak sıcaklığın artışı mukavemeti arttırmıştır.



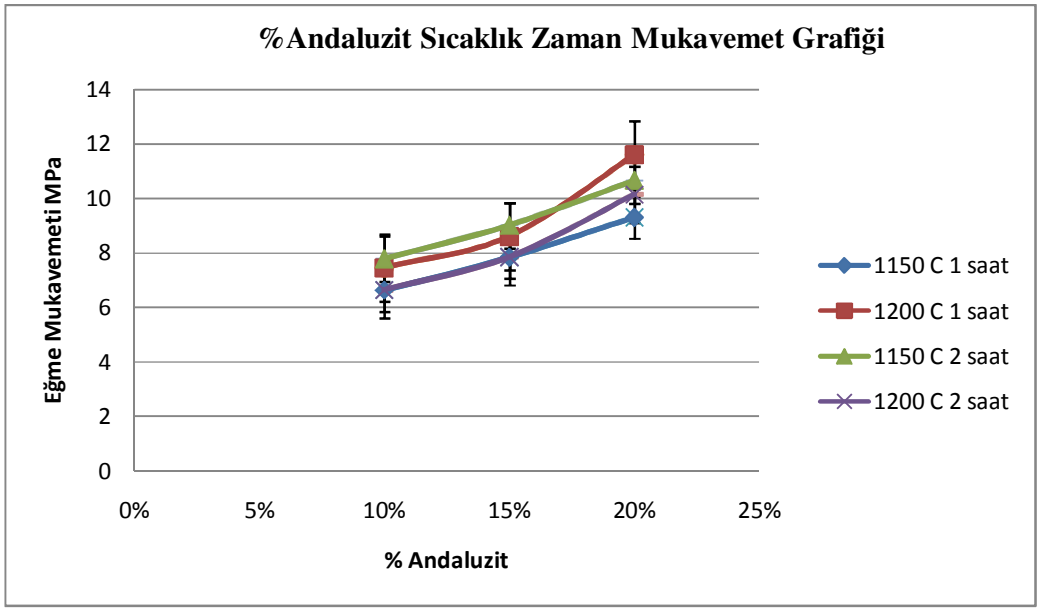
Şekil 4.9 : 1200°C'de zaman ve % andaluzite göre mukavemet grafiği

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi 1200 °C sinterleme sıcaklığında bir saat beklenince her bileşim için en yüksek mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. İki saat bekleme süresinde mukavemet değerleri, bir saat beklmeye nazaran daha düşük çıkmıştır. % andaluzit katkısının artması bir saat ve iki saatlik bekleme sürelerinde mukavemeti arttırıcı bir etki göstermiştir, buna karşılık bekleme olmadan soğutulan numunelerin mukavemetlerinde bir değişiklik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.10 : 1150°C'de zaman ve % andaluzite göre mukavemet grafiği

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere 1150 °C'de sinterlenen numunelerde sinterleme sıcaklığında bekleme süresindeki artış mukavemet değerlerine pozitif yönde yansımıştır. Sadece %20 andaluzit katkılı numunede 3 saat beklenince mukavemet değeri iki saat beklenen %15 andaluzit içeren numuneden daha düşük çıkmıştır. Bir saat ve iki saat beklenen numunelerde artan % andaluzit miktarıyla mukavemet artmıştır. Buna karşılık hiç beklenilmeden soğutulan numunede % andaluzit artışıyla bir mukavemet artışı gözlemlenmemiş, üç saat beklenen numunede ise mukavemet değeri artan andaluzit miktarı ile once artmış sonra azalma göstermiştir.



Şekil 4.11 : 1150-1200°C'de zaman ve % andaluzite göre mukavemet grafiği

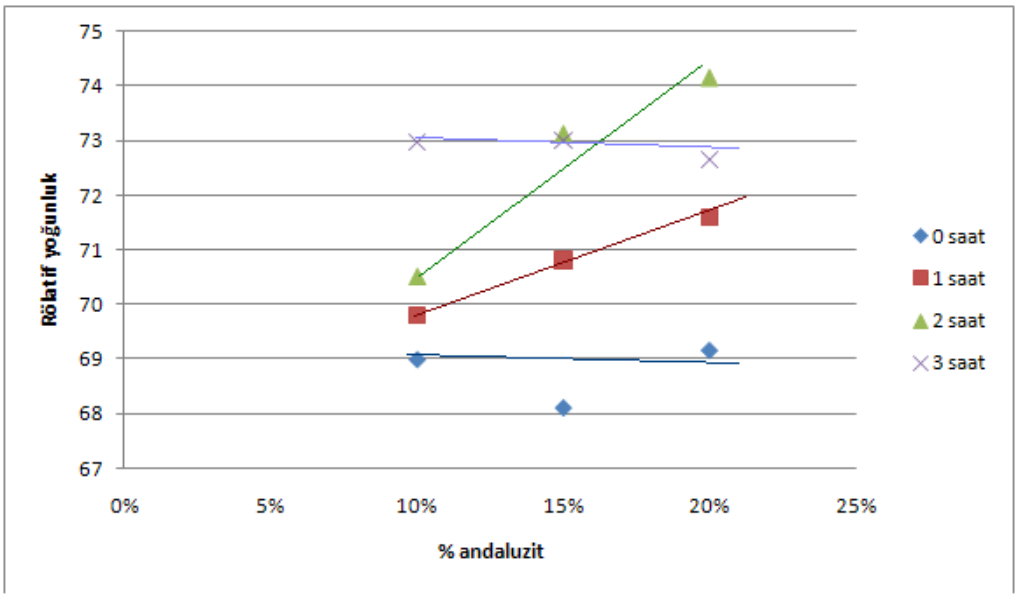
Şekil 4.11'de 1150 °C ve 1200°C sıcalıklarda bir ve iki saat sinterlenme sıcaklığında beklenmiş numunelerin farklı % andaluzit katkılarıyla mukavemet değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.11'e gore %10 ve %15 andaluzit içeren numunelerde en yüksek mukavemet değerini 1150°C'de iki saat beklemiş numune vermiştir. Ayrıca 1150 °C'de bir saat ve 1200 °C'de iki saat bekletilen numuneler için ölçülen mukavemet değerleri çok yakındır. Buna karşılık %20 andaluzit içeren numunelerde en yüksek mukavemet değeri 1200 °C'de bir saat bekletilmiş numunede gözlemlenmiştir.

Bu çalışmaların sonucunda, artan sıcaklık sayesinde elde edilebilecek olan mukavemet değerlerinin, numunelerin sinterlenme sıcaklığında belli süreler dahilinde tutarak da elde edilebileceği sonucuna varılabilir.

Çalışma esnasında en yüksek mukavemet değeri 1200 °C'de bir saat sinterlenmiş %20 andaluzit içeren numuneler olduğu görülmüştür. % 15 ve % 10 andaluzit içeren numunelerde ise en yüksek mukavemet değerleri 1150 °C'de üç saat beklemiş numunelerde gözlemlenmiştir. 1200 °C'de iki saat beklenmiş numuneler bir saat beklemiş numunelere gore daha az mukavim olmuşlardır.

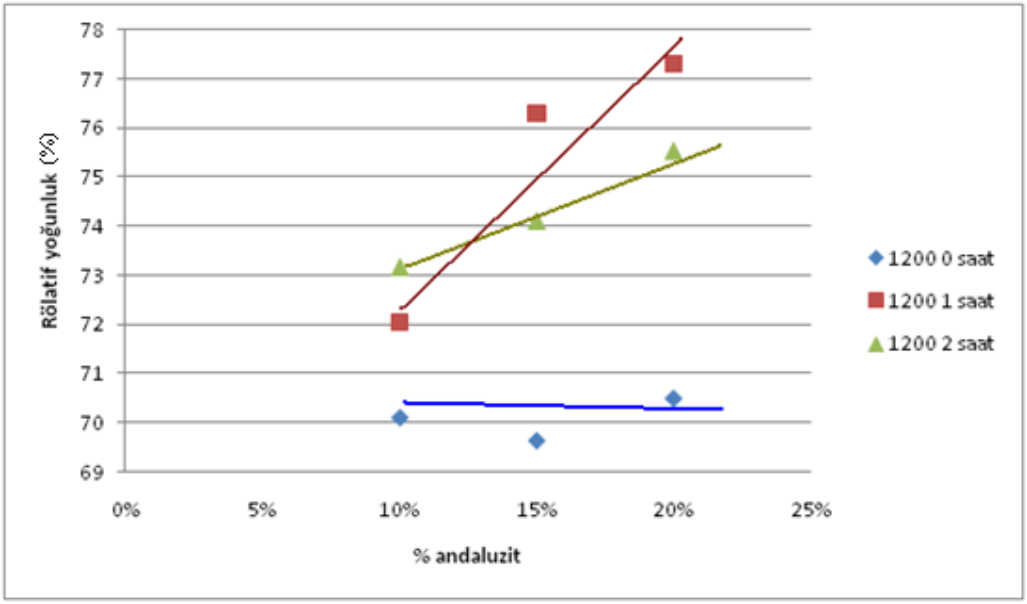
4.4 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

1150°C, 1200°C ve 1250°C'de çeşitli andaluzit katkılarıyla farklı saat beklenerek hazırlanmış numunelerin yoğunluk ölçümü sonuçları sonucu bulunan rölatif yoğunlukları şekil 4.12 ve 4.13'da grafik haline getirlmiş ve yorumlanmıştır. Bu grafiklerde amorf silikaya andaluzit ilavesinin rölatif yoğunluğu nasıl değiştirdiği incelenmiştir.



Şekil 4.12 : 1150 °C sinterleme zamanına göre rölatif yoğunluk- %andaluzit grafiği

Şekil 4.12'de 1150 °C'de sinterlenen numuneler %andulozit ilavesinin ve sinterleme sıcaklığında geçen sürenin rölatif yoğunluğa etkisi gösterilmiştir. % andaluzit ilavesi bir ve iki saatlik bekleme sürelerinde rölatif yoğunluğu arttırmışlardır. Buna karşılık aynı etki hemen soğutulmuş ve üç saat sinterlenme sıcaklığında bekletilmiş numunelerde gözlemlenmemiştir.



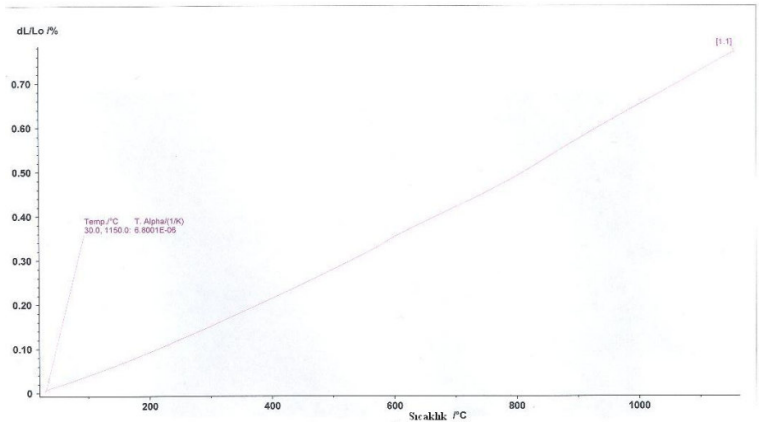
Şekil 4.13 : 1200°C sinterleme zamanına göre rölatif yoğunluk-%andaluzit grafiği

Şekil 4.13'de rölatif yoğunluğun 1150 °C'da hemen soğutularak sinterlenen numune hariç her bir sinterleme sıcaklığında bekleme saati ve sıcaklığı için artan andaluzit yüzdesiyle arttığı gözükmektedir. Buna karşılık 1150 °C'de hiç beklemeden soğutulmuş numunede rölatif yoğunluk stabil kalmıştır.

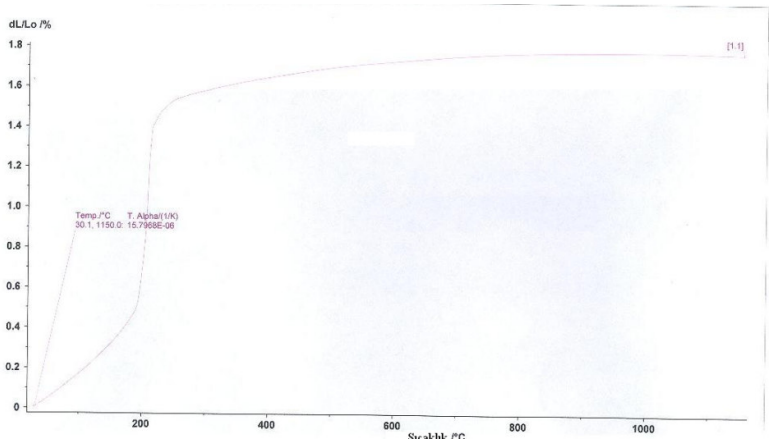
Tüm deneyler göz önüne alındığında en yüksek rölatif yoğunluk değerlerine % 20 andaluzit ilavesiyle 1200 °C'de bir saat bekletilmiş numunede ulaşılmıştır, buna ek olarak % 20 andaluzit ilavesiyle 1250 °C'de bekletilmeden sinterlenmiş numunenin de rölatif yoğunluğu ona yakın bir değer vermiştir. 1150 °C ve 1200 °C'de sinterleme sıcaklığında beklemeden sinterlenen numunelerde artan andaluzit miktarı rölatif yoğunluğu değiştirmemiştir. Buna karşılık genel olarak artan % andaluzit ilavesiyle rölatif yoğunlukta bir artış gözlemlenmiştir.

4.5 Termal Genleşme Katsayısı Ölçümü Sonuçları

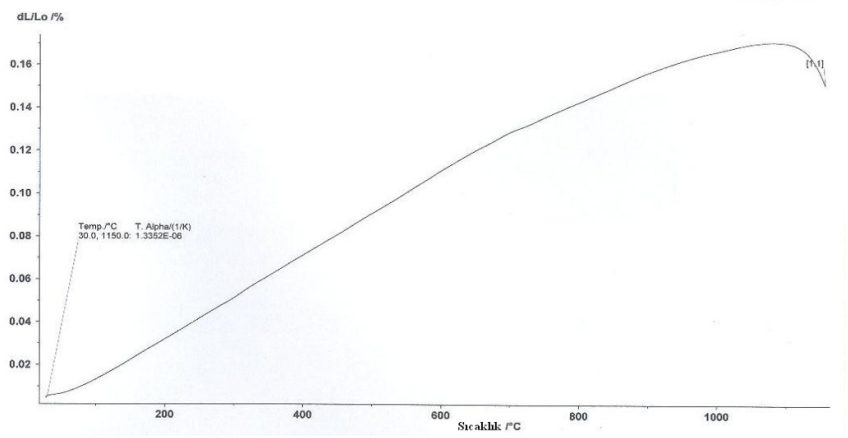
1150 °C'de iki saat bekletilerek sinterlenen %100 andaluzit, %100 amorf silika ve %10 andaluzit içeren numunelerin dilatometre ile termal davranışları incelenmiştir. Bu uygulama için hazırlanan numuneler 10 °C/dak hızla 1150 °C'ye kadar ısıtılmış iki saat o sıcaklıkta bekletilip daha sonra aynı hızla soğumaya bırakılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen uzama eğrileri şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.14 : 1150°C'de iki saat sinterlenmiş %100 andaluzit içeren numunenin % genleşme-sıcaklık grafiği



Şekil 4.15 : 1150°C'de iki saat sinterlenmiş %100 amorf silika içeren numunenin % genleşme-sıcaklık grafiği



Şekil 4.16 : 1150°C'de iki saat sinterlenmiş %10 andaluzit içeren numunenin % genleşme-sıcaklık grafiği

Numunelerin şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da gösterilmiş numumelerin ortalama lineer termal genleşme katsayısı değerleri eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır. % 100 andaluzit içeren numunenin 30 °C ile 1150 °C arasındaki ortalama lineer termal genleşme katsayısı 6,8001 x $10^{-6}K^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

% 100 amorf silika içeren numunenin 30 °C ile 1150 °C arasındaki ortalama lineer termal genleşme katsayısı 15,7968 x 10^{-6} K^{-1} olarak hesaplanmıştır.

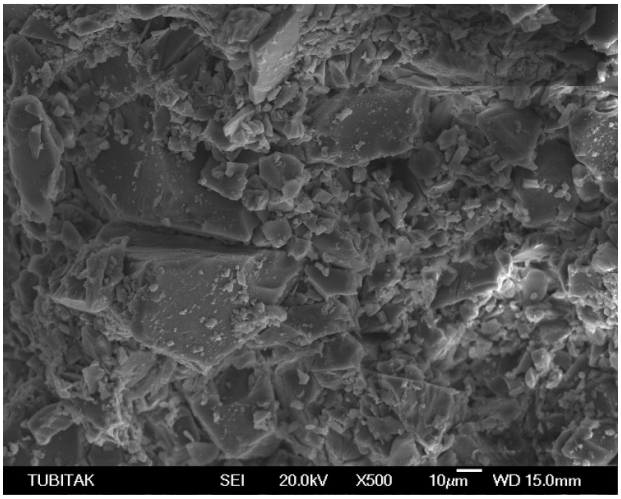
% 10 andaluzit içeren numunenin 30 °C ile 1150 °C arasındaki ortalama lineer termal genleşme katsayısı 1,3352 x 10^{-6} K^{-1} olarak hesaplanmıştır.

İki saat sinterlenme sıcaklığında beklemiş numunelerde % 100 andaluzit içeren numunede literatürde görülen lineer termal genleşme katsayısına ulaşılmıştır. %100 amorf silika içeren numune ise literatürde kristobalitin termal davranışını göstermiştir. Bu da iki saat sinterlenmiş %100 amorf silikanın tamamen kristobalite dönüştüğünü göstermiştir. % 10 andaluzit katkılı numunde ise bulunan ortalama lineer termal genleşme katsayısı değeri amorf silikanın literatürdeki termal genleşme katsayısı değeriyle, Andaluzitin termal genleşme değerinin ortasındadır. Buradan andaluzit ilavesinin kristallenmeyi yavaşlattığı sonucuna varılabilir.

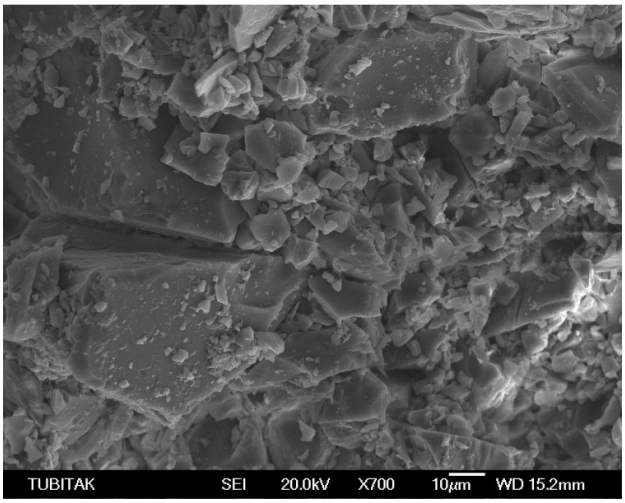
4.6 Mikroyapı Analizi Sonuçları

Hazırlanan numunelerden XRD sonucuna gore kristobalit oluşmuş ve oluşmamış iki numuneye SEM ile çeşitli boyutlarda görüntüler alınmış ve EDS analizleri

yapılmıştır. Ayrıca BSE tekniğiyle kristobalit aranmıştır. Sonuçlar şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20, 4.21, 4.22, 4,23, 4.24, 4.25 ve 4.26'da gösterilmiştir.

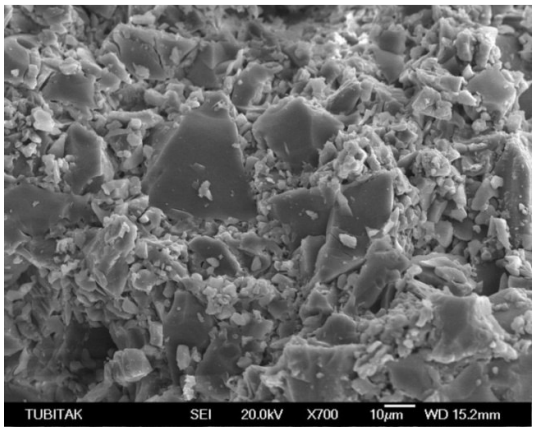


Şekil 4.17 : 1150°C'de sinterlenip hemen soğtulmuş numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (500X)

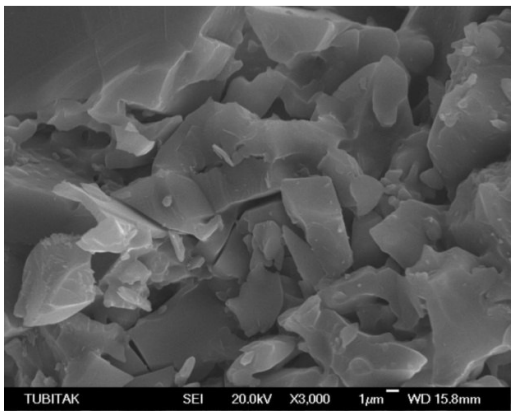


Şekil 4.18 : 1150°C'de sinterlenip hemen soğtulmuş numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (700X)

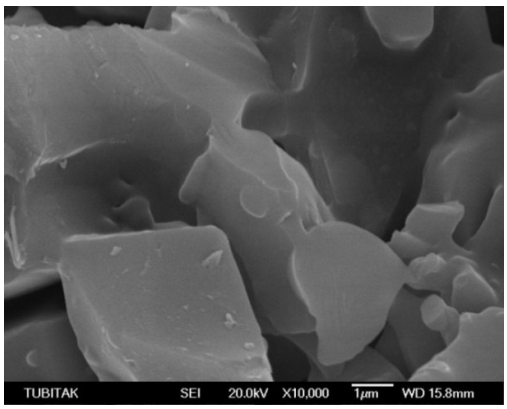
Şekil 4.17 ve 4.18'deki SEM fotoğraflarından yapıda büyük boşluklar olduğu gözlemlenmektedir ki bu rölatif yoğunluk sonuçlarıyla birbirini tutmaktadır. Taneler arası bağlar çok kuvvetli değilidir.



Şekil 4.19 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğtulmuş numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (700X)

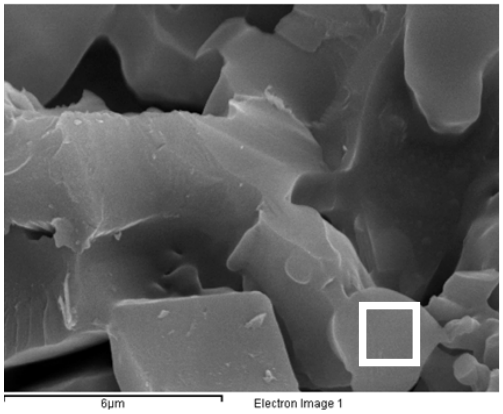


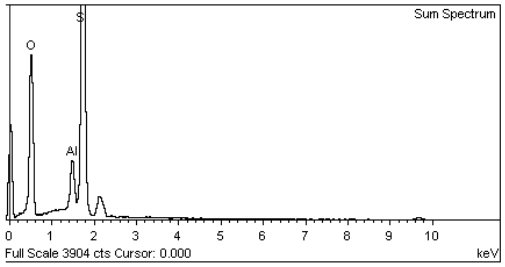
Şekil 4.20 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğtulmuş numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (3000X)



Şekil 4.21 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğtulmuş numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü (10000X)

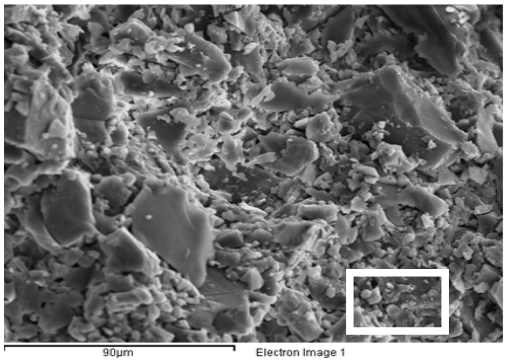
Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21'deki 1250 °C'de sinterlenmiş numunenin SEM fotoğraflarında da yapıda büyük boşluklar olduğu gözlemlenmektedir. Taneler arası bağlar çok kuvvetli değilidir. Buna karşılık sinterlenmenin başladığı gözlemlenmiştir.

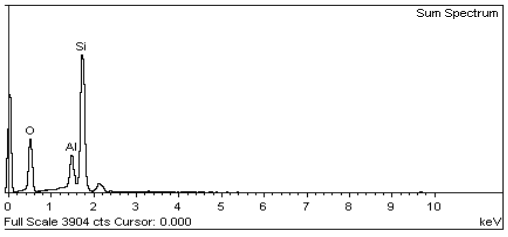




Element	%Ağılık	%Mol
O K	58.96	71.50
Al K	5.25	3.77
Si K	35.80	24.73
Toplam	100.00	

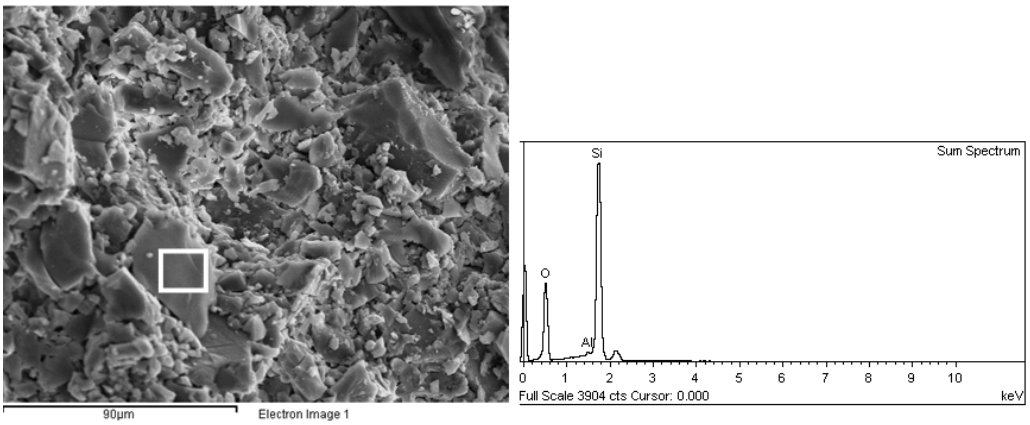
Şekil 4.22 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğtulmuş numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi





Element	%Ağırlık	%Mol
O K	51.38	64.82
Al K	8.17	6.11
Si K	40.45	29.07
Toplam	100.00	

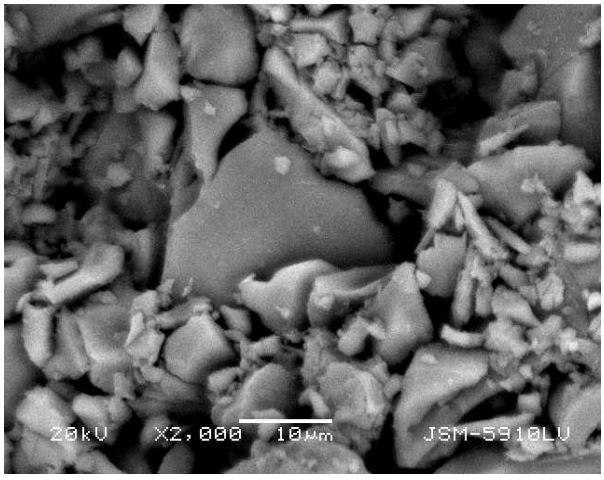
Şekil 4.23 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğtulmuş numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi



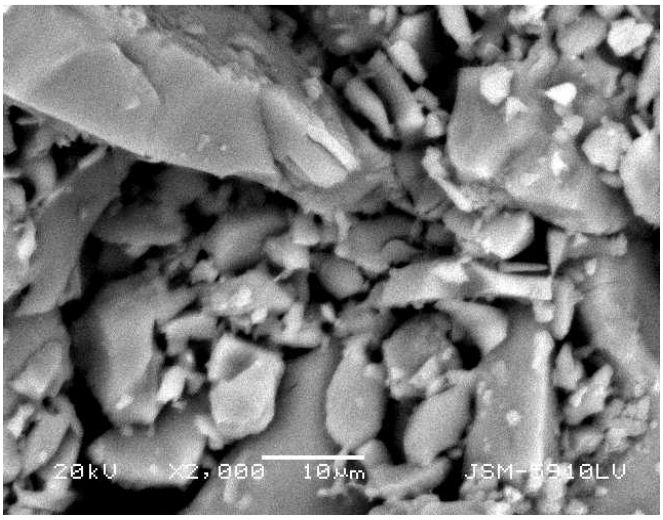
Element	%Ağırlık	%Mol
O K	56.24	69.27
Al K	0.59	0.43
Si K	43.17	30.30
Toplam	100.00	

Şekil 4.24 : 1250°C'de sinterlenip hemen soğtulmuş numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi

Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'deki EDS analizleriyle numune içindeki iri tanelerin silika olduğu sonucuna varılmıştır. İri taneler dışında kalan bölmelerdeki EDS sonuçlarından bileşime uygun sonuçlar alınmıştır.



Şekil 4.25 : 1150°C'de sinterlenip hemen soğtulmuş numunenin kırılma yüzeyinin BSE tekniğiyle SEM görüntüsü (2000X)



Şekil 4.26 : 1200°C'de bir saat sinterlenen numunenin kırılma yüzeyinin BSE tekniğiyle SEM görüntüsü (700X)

Şekil 2.45 ve 4.26'da BSE tekniğiyle kristobalit oluşmuş ve oluşmamış numunelerde kristobalit ve müllit fazları aranmıştır. Deney sonucu herhangi bir farklı faz gözlemlenmemiştir.

5. GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada CE Minerals şirketinden temin edilen amorf silica ve Damrec firmasından temin edilen andaluzit tozlarının molce %10, %15 ve %20 oranlara sahip numuneler hazırlanıp, 1150 °C, 1200 °C ve 1250 °C'da çeşitli bekleme süreleri ile sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu deneyler sonucunda 24 farklı şartta hazırlanmış toplam 96 numune elde edilmiş; bu numunelere XRD, eğme mukavemeti, dilatometre, yoğunluk ve mikro yapı analizleri yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.

2. XRD çalışmaları sonucunda andaluzit ilaveli amorf silikanın Kristal dönüşüme başlamaması için sinterleme sıcaklığının 1150 °C ile 1200 °C arasında, sinterleme süresinin ise bir saatten az olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

3. Eğme mukavemet çalışmaları sonucunda, artan sıcaklığın ve andaluzit miktarının genel olarak mukavemeti arttırdığı görülmüştür. Buna karşılık kristobalit oluşmaya başlamadığı sıcaklık ve sinterleme zamanı koşullarında (1150 °C – hiç beklemeden soğutulmuş) andaluzit ilavesinin mukavemete bir etkisi gözlemlenmemiştir. Artan mukavemet değerleri kristobalit oluşmaya başladığı sıcaklık ve bekleme koşullarında gerçekleşmiştir. Bu Andaluzitin o sıcaklıklarda sinterlenmeye başlamasıyla açıklanabilir; veya oluşmaya başlayan kristobalitin mukavemeti arttırıcı yönde etki yaptığı düşünülebilir. Ancak bu fikirin kanıtlanması için numunelerdeki % kristobalit miktarının hesaplanması gerekmektedir.

4. Yoğunluk analizi ile numunelerin rölatif yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen değerler ölçülen mukavemet değerleriyle uyumluluk göstermişlerdir. Artan rölatif yoğunlukla artan bir mukavemet gözlemlenmiştir.

5. Dilatometre analizi ile numunlerin termal genleşme katsayıları ölçülmüştür. Andaluzit ilavesinin 1150 °C'de iki saat beklenen numunelerde termal genleşme katsayısını amorf silikanın ortalama lineer termal genleşme katsayısı değeriyle Andaluzitin ortalama lineer termal genleşme katsayısı değeri arasında bir değerde olduğu hesaplanmıştır. % 100 amorf silikanın ortalama termal genleşme katsayısı değeri kristobalitle aynı çıkmıştır. Buradan andaluzit ilavesinin kristallenmeyi yavaşlattığı sonucu çıkarılabilir.

6. Mikro yapı çalışmalarıyla kristobalit oluşmaya başlamış ve başlamamış numuneler incelenmiştir. Her iki yapıda da büyük boşluklar göze çarpmıştır. Bunun yanında sinterleme olduğuna dair kanıtlar bulunmuştur. BSE tekniğiyle incelenen numunelerde yeni bir faz bulunamamıştır.

7. Yeni bir çalışma olarak camlaştırılmış feldspat gibi vitrifiye katkılar yapılarak sinterlenme özellikleri incelenebilir, Ayrıca soğuk şekillendirme çalışmaları için soğuk izostatik presle ve yaş dökümle üretilen numunelerin sinterlenme özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] **Shackelford, J. F. Et al.,** 2008: Quartz and Silicas, Ceramic and Glass Materials Structure,Properties and Processing, pp71-87, Springer, Newyork.

[2] **Beall, H. G.,** 1994: **"** Industrial Aplication Of Silica", *Silica Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications, vol* **29**, pp469-504.

[3] **Heaney, P.J. ,** 1994: " Structure and Chemistry of the Low-Pressure Silica Polymorphs", *Silica Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications, vol* **29**, pp 1-32.

[4] **Alley, T. G. ,** 1998: "The Formation of Second Order Nonlinearity in Thermally Bonded Fused Silica" , *Doktora Tezi* University Of New Mexico.

[5] **Lyons, J. S.** , 1990: " Micromechanical Studies of Crack Growth in a Ceramic Matrix Composite" , *Doktora Tezi* School of Mechanical Engineering Georgia Institute of Technology.

[6] **Chin-Hsiao, C. and Hong-Yang, L.** , 2002: "Optimal Composition of Zircon–Fused Silica Ceramic Cores for Casting Superalloys*", J. Am. Ceram. Soc. ,* **85** [4] pp 773–79.

[7] **Klein, C.S. and Hurlbut, Jr.,** 1993: Manual of Mineralogy, 21st edit., John Wiley, NY, p. 527.

[8] **Davila, L.P.**, 1998: Computer modeling studies of the interstitial structure of selected silica polymorphs*, M.S. Thesis*, University of California, Davis.

[9] **Demuth, T. et al**, 1999: Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** pp 3833–3874.

[10] **Zachariasen, W.H.,** 1932: The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, pp 3841–3851.

[11] **Warren, B.E. et al**., 1936: Fourier analysis of X-ray patterns of vitreous SiO_2 and B_2O_3, *J. Am. Chem Soc.* **19**, pp 202–206.

[12] **Mohanta, K. and Bhargava, P.** , 2008; "Effect of Milling Time on the Rheology of Highly Loaded Aqueous-Fused Silica Slurry", *J. Am. Ceram. Soc.,* **91** [2] pp 640–643.

[13] **Horacio, E.B. and Simko, F.E. ,** 2006; " Molding Amorphous Silica Bodies and Molding Powders for Manufucture of Some", Colloidal Silica Fundementals and Aplications, pp 815-831, Taylor & Francis Group LLC Washington.

[14] **Bonnet, J. and Gaillard, J.,** 2007; Silicate Ceramics, Ceramic Materials Processes, Properties and Aplications, Boch Philippe, Niepce J, p 102.

[15] **Danielson, P.,** 1982: Vitreous Silica, Encyclopedia of Chem Tech 20:782-817, John Wiley & Sons, New York.

[16] **Keck, D.B. et al,** 1973: On the lower limit of attenuation in glass optical waveguides, *Appl. Phys. Lett*. **22**, pp 307–309.

[17] **Kapron, F.P.,et al,** 1970: Radiation loss in glass optical waveguide, *Appl. Phys. Lett*. **17**, 423–425.

[18] **Zarzycki, J.,** 1991, Glasses and the vitreous state, in *Cambridge Solid State Science Series*, R.W. Cahn, E.A. Davies, and I.M. Ward (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 195-196.

[19]**Aguilar-Santilla´n, J. et al ,** 2002: "Mechanical Activation of the Decomposition and Sintering of Kyanite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [10] 2425–31.

[20] **Dubreuil, P. and Sobolev, V. M.,** 1999: "Andalusite: A Promising Material For Manufacturing High-Quality Refractories", *Refractories and Industrial Ceramics Vol. 40*.

[21] **Rebouillat, L. and Rigaud, M.** , 2002: "Andalusite-Based High-Alumina Castables", *J. Am. Ceram. Soc.,* **85** [2] 373–78.

[22] **Aksay, I. A. and Pask, J. A.,** 2006: "Stable and Metastable Equilibria in the System $Si0_2$-$A1_20_3$*", Journal of The American Ceramic Society*- Vol. **58**, No. 11-12.

[23] **Kleebe, H.-J. et al**, 2001: "Conversion of Al_2O_3–SiO_2 Powder Mixtures to 3:2 Mullite Following the Stable or Metastable Phase Diagram" *Journal of the European Ceramic Society* **21** pp 2521–2533.

[24] **Aksoy, O. and Yücel, T**. 2001: " Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri" ss 95-107, Ankara.

[25] **Bradt, R.C.** 2008: "The Sillimanit Minerals: Andalusite, Kyanite and Sillimanite" Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, pp 41-48, Springer, New York.

[26] **Bakar, B**. 2009: Alünina Katkılı β Silisyum Karbürün Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[27] **Akarsu, C.** 2009: Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Borkarbür-Silisyum Karbür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[28] **Boch, P. and Niepe, J.,** 2007: "Ceramic Materials Processes, Properties and Applications", ISTE Ltd., London.

[29] **Kingery, W. D. et al** 1976: Introduction to Ceramics, A Williem Inter Science Publication. New York.

[30] **German, R. M.,** 1996: Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons, Inc., New York.

EKLER

EK A.1 : Numunelerin, kırılma mukavemeti, rölatif yoğunluk değerleri ve kristobalit oluşma durumu çizelgesi

EK A.1

Çizelge A.1: Numunelerin, kırılma mukavemeti, rölatif yoğunluk değerleri ve kristobalit oluşma durumu çizelgesi

Numune	Eğme Mukavemeti Mpa	Rölatif Yoğunluk (%)	Kristobalit Oluşumu
10-1150	1,44 ± 0,12	69,0	Yok
15-1150	1,35 ± 0,45	68,1	Yok
20-1150	1,64 ± 0,80	69,1	Yok
10-1-1150	6,63 ± 0,61	69,80	Var
15-1-1150	7,84 ± 0,28	70,8	Var
20-1-1150	9,31 ± 0,65	71,59	Var
10-2-1150	7,78 ± 0,79	70,05	Var
15-2-1150	9,01 ± 0,49	73,12	Var
20-2-1150	10,66 ± 1,15	74,15	Var
10-3-1150	9,18 ± 0,91	72,98	Var
15-3-1150	10,19 ± 1,04	73,01	Var
20-3-1150	9,93 ± 1,28	72,67	Var
10-1200	4,214 ± 0,75	70,10	Var
15-1200	3,94 ± 0,40	69,32	Var
20-1200	4,30 ± 0,29	71,00	Var
10-1-1200	7,45 ± 1,01	72,04	Var
15-1-1200	8,6 ± 0,84	76,30	Var
20-1-1200	11,61 ± 0,84	77,30	Var
10-2-1200	6,64 ± 0,35	73,18	Var
15-2-1200	7,85 ± 1,05	74,12	Var
20-2-1200	10,15 ± 0,21	75,55	Var
10-1250	6,79 ± 0,54	70,36	Var
15-1250	7,775 ± 0,53	73,18	Var
20-1250	8,62 ± 0,62	77,49	Var

* Standart sapma değerleri için dört adet numune incelenmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hamit Onur ATEŞER

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul 1984

Akademik: 2003 yılında Galatasaray Lisesinden mezun olup, aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Üretim Metalürjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programında Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı. Burada öğrenimi sürecinde TUBİTAK'ın 108M125 no'lu projesinde araştırmacı olarak çalıştı.