

REAKSİYON SİNERLEME YOLUYLA DÜŞÜK SICAKLIKTA ZİRKONDAN
ZİRKONYA-MULLİT KOMPOZİT ÜRETİMİ

169253

Hediye AYDIN

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Remzi GÖREN

Haziran - 2005

KABUL ve ONAY SAYFASI

Hediye AYDIN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Reaksiyon Sinterleme Yoluyla Düşük Sıcaklıkta Zirkondan Zirkonya-Mullit Kompozit Üretimi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

16/06/2005

(Sınav tarihi)

Üye : Prof.Dr.İskender IŞIK

Üye : Doç.Dr.Rasim İPEK

Üye : Yrd.Doç.Dr.Remzi GÖREN (Danışman)

Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Yönetim Kurulu'nun 15.07.2005 gün ve ...//..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

REAKSİYON SİNERLEME YOLUYLA DÜŞÜK SICAKLIKTA ZİRKONDAN ZİRKONYA-MULLİT KOMPOZİT ÜRETİMİ

Hediye AYDIN

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2005

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr.Remzi GÖREN

ÖZET

Bu çalışmada, zirkon, gibsit, kaolinit ve kolemanit hammaddelerinin belirli orandaki karışımından reaksiyon sinterlemesi yolu ile mullit-zirkonya kompoziti sentezlenmiştir. Karışım, ağırlıkça 25% zirkon, 25%kaolinit, 40%gibsit ve 10%kolemanitten meydana gelmiştir. XRD analizlerine göre, 1450⁰C'de mullit ve monoklinik zirkonya ana piklerin yanında az miktarda parçalanmayan zirkon ve kalsiyum silikat piklerine ait izlere rastlanmıştır. Zirkon 1500⁰C'de tamamen parçalanmıştır. 1500 ve 1550⁰C'de 12 saat sinterlenen karışımın XRD paternleri karşılaştırıldığında, mullit ve monoklinik zirkonyaya ait ana piklerin şiddetlerindeki az bir farkla benzerlik görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Gibsit, Kaolinit, Kolemanit, Mullit, Reaksiyon Sinterleme, Zirkon, Zirkonya.

PRODUCTION OF ZIRCONIA-MULLITE COMPOSITE FROM ZIRCON AT LOW TEMPERATURE BY REACTION SINTERING

Hediye AYDIN

Ceramic Engineering, M.S.Thesis, 2005

Thesis Supervisor:Asist.Prof.Remzi GÖREN

SUMMARY

In the present study, mullite-zirconia composite was synthesized by reaction sintering a mixture of zircon, kaolinite, gibbsite and colemanite raw materials. The mixture consisted of 25 wt.% zircon, 25 wt.% kaolinite, 40 wt.% gibbsite and 10 wt.% colemanite. The XRD analysis of the mixture sintered at 1450°C showed the mullite and monoclinic zirconia as the major phases along with zircon and calcium silicate as secondary phases with their trace amount, whereas zircon phase disappeared completely at 1500°C. With the difference in the intensity of mullite and monoclinic zirconia, the mixture sintered at 1550°C for 12h exhibit analogous XRD pattern compared with the mixture sintered at 1500°C for 12 h.

Keywords: Gibbsite, Kaolinite, Colemanite, Mullite, Reaction Sintering, Zircon, Zirconia.

TEŞEKKÜR

Yoğun iş temposuna rağmen çalışmalarına vakit ayıran ve ilgisini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr.Remzi GÖREN Bey'e, çalışmalarımın yolunda ilerleyebilmesi için göstermiş olduğu iyi niyet ve hoşgörüden dolayı bölüm başkanım Sayın Prof.Dr.İskender IŞIK Bey'e, çalışmalarım süresince göstermiş oldukları ilgi ve yönlendirmesinden dolayı Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Arş.Grv.Şeniz R. KUŞHAN hanıma, laboratuvar çalışmalarımın sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesinde göstermiş olduğu ilgi için Sayın Bahri YILDIRIM'a ve bu çalışmada emeği geçen bütün D.P.Ü. Seramik Mühendisliği Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Bugüne kadar olduğu gibi yüksek lisans tez çalışmalarım esnasında çalışmalarımın her kademesindeki zorlukları benimle paylaşan eşim Serhat AYDIN'a ve aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Seramik Malzemeler.....	1
1.2. Mühendislik Seramikleri.....	2
1.3. Mullit-Zirkonya Seramikleri.....	2
1.4. Çalışmanın Amacı.....	3
2. ZİRKON.....	4
2.1. Zirkonun Yapısı.....	5
2.2. Zirkonun Polimorfları.....	7
2.3. Doğal Zirkonun Karakteristik Özellikleri.....	8
2.4. Doğal Zirkonun Uygulama Alanları.....	8
2.5. ZrO_2-SiO_2 Faz Diyagramı.....	10
3. MULLİT.....	12
4. ZİRKONYA.....	15
4.1. Zirkonyanın Yapısı.....	16

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	20
5.1. Kullanılan Hammaddeler.....	20
5.2. Karışım Hazırlama.....	21
5.2.Şekillendirme ve Sinterleme	23
5.4.Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi	23
5.5. Mikroyapı	24
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	25
6.1. Pişme Küçülmesi ve Teorik Yoğunluk.....	26
6.2. X-ışınları Analizi.....	26
6.3. Diferansiyel Isıl Analiz (DTA)	29
6.4. Mikroyapı Analizi.....	31
7. ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	41

EKLER

EK-1 : II nolu kompozisyonun kimyasal analiz sonuçları

EK-2 : Gibbsite $[Al(OH)_3]$ 'in kimyasal analiz sonuçları

EK-3 : II nolu kompozisyonun 2.5 saatlik öğütme sonunda elde edilen tane boyut dağılımı eğrisi

EK-4 : Zirkonun 24 saat öğütme sonrası tane boyut dağılımı eğrisi

EK-5 : Zirkonun 72 saat öğütme sonrası tane boyut dağılımı eğrisi.

EK-6 : I nolu karışımın TG/DTA eğrisi

EK-7 : II nolu karışımın TG/DTA eğrisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Mavi zirkon	4
2.2. Yeşil zirkon	4
2.3. Zirkon kristali	5
2.4. Zirkonun kristal yapısı.....	6
2.5. ZrO ₂ -SiO ₂ Faz Diyagramı.....	11
3.1. Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Faz Diyagramı.....	12
4.1. Zirkonya polimorfları.....	16
4.2. Zirkonyanın monoklinik-tetragonal faz dönüşümü.....	17
4.3. ZrO ₂ -MgO faz diyagramı.....	18
4.4. ZrO ₂ -CaO faz diyagramı.....	18
4.5. ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ faz diyagramı.....	19
5.1. Zirkonun 24 saat öğütme sonrası tane boyut dağılımı eğrisi.....	21
5.2. Zirkonun 72 saat öğütme sonrası tane boyut dağılımı eğrisi.....	21
5.3. II nolu kompozisyonun 2.5 saatlik öğütme sonunda elde edilen tane boyut dağılımı eğrisi.....	22
6.1. (a) 1250 ⁰ C, (b) 1450 ⁰ C ve (c) 1500 ⁰ C'de 12 saat sinterlenen kolemanit içermeyen karışımların X-ray difraktomları.....	26
6.2. Kolemanit içeren karışımın X-ray difraktomları (a) sinterlenmemiş ve (b) 12 saat 1250 ⁰ C'de sinterlenmiş.....	28
6.3. I nolu karışımın TG/DTA eğrisi.....	29
6.4. (a) 1450 ⁰ C, (b) 1500 ⁰ C ve (c) 1550 ⁰ C'de 12 saat sinterlenen kolemanit içeren karışımların X-ray difraktomları.....	30
6.5. II nolu karışımın TG/DTA eğrisi.....	30
6.6. 1450 ⁰ C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait mikroyapılar. (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız.....	32
6.7. 1450 ⁰ C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait geri saçınımlı elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız.....	33
6.8. 1500 ⁰ C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait ikincil elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız.....	34
6.9. 1500 ⁰ C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait geri saçınımlı elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız.....	35

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
6.10.	1550 ⁰ C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait ikincil elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız.....	36
6.11.	1550 ⁰ C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait geri saçınımlı elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız.....	37



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Nezosilikat grubu minerallerin uç üyeleri.....	7
5.1.	Başlangıç hammaddelerin kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça %).....	20
5.2.	Çalışmada kullanılan kompozisyonlar.....	22
6.1.	Sinterlenen ürünlerde pişme küçülmeleri ve yoğunluklar.....	25



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angstrom
°C	Santigrat Derece
α	Alfa
β	Beta
Mpa	Mega Paskal
cm	Santimetre
μm	Mikrometre
\approx	Yaklaşık
\equiv	Denklik
kcal	Kilokalori
K	Kelvin
g	Gram
m-ZrO ₂	Monoklinik Zirkonya
t- ZrO ₂	Tetragonal Zirkonya
k- ZrO ₂	Kübik Zirkonya

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
M.Ö.	Milattan Önce
PLZT	Kurşun Lantanyum Zirkonyum Titanat
PZT	Kurşun Zirkonyum Titanat
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
IP	İyonizasyon Potansiyeli
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
XRD	X-Işını Difraksiyonu
A.Z.	Ateş Kaybı

1. GİRİŞ

1.1. Seramik Malzemeler

Seramik, “pişmiş malzeme” anlamına gelen Yunanca “Keramos” kelimesinden türemiştir [1]. Sözlükteki kelime anlamı; (1) seramikçilik, çömlekçilik; çinicilik, çini işleri, seramik sanatı ve tekniği; balçığa şekil verip sertleşinceye kadar pişirerek tuğla, çanak, çömlek, v.b. yapma işi, (2) seramik eşya; kil eşya, çini şeklindedir.

Seramik genellikle; metal ve organik olmayan malzemelerin şekil verilmiş ürünlerinin yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile katı parçaların yapım sanatı ve bilimi olarak tarif edilmektedir [2]. Bu geniş tanıma göre seramik, önceleri “toprak eşya” anlamında kullanılmakta iken üretim yöntemlerinin [3] ve ham maddelerinin geliştirilmesi ile bugün daha geniş bir anlam kazanmıştır. Bu tarife çanak-çömlek, porselen, refrakter, yapı malzemeleri, aşındırıcılar, porselen emaye, çimento ve cam gibi geleneksel seramik malzemeler olarak bilinen malzemelerin yanı sıra manyetik, piezoelektrik, dielektrik seramiklerle son yıllarda geliştirilen özel mühendislik seramikleri de girer.

Çimento, silikat camı ve kilden yapılan ürünler geleneksel seramikler diye adlandırılır. Kilden şekillendirilip pişirilerek çanak-çömlek yapımı en eski uygarlıklardan beri (M.Ö. 15000) bilinmektedir. Şekillendirilmiş ilk camlar M.Ö. 7000-5000 yıllarına aittir. Çimento bu grup seramiklerin en yenisi olup yaklaşık yüz yıldan beri üretilmektedir [2].

Geleneksel seramikler içerisinde en geniş grup çeşitli silikat camlarıdır. İkinci büyük grubu çimento endüstrisi ürünleri oluşturur. Diğer seramik grupları: çanak-çömlek, porselen, sağlık seramikleri, emayeler, tuğla, kiremit ve refrakterlerdir. Geleneksel seramikler kapsamındaki refrakterlerin yaklaşık %40'ını silikat, bir diğer %40'ını ise manyezit, kromit, dolomit gibi kil dışı refrakterler oluşturur.

Seramik endüstrisinin tarihi çok eski olmakla beraber son otuz yılda pek çok yeni seramik malzeme geliştirilmiştir. Bunlar genelde özel amaçlar için üretilmiş malzemelerdir ve yüksek sıcaklık dayanımına, iyi mekanik özelliklere, farklı ısı ve elektrik özelliklere sahiptir. Örneğin, uranyum oksit nükleer yakıt olarak nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır. Çeşitli bileşimlerdeki manyetik seramikler bilgisayar hafızasından yüksek frekans mikrodalga üreteçlerine kadar çeşitli yerlerde kullanılırlar. LiNbO_3 , PLZT gibi elektrooptik seramikler elektriksel bilgiyi optik bilgiye, BaTiO_3 , PZT gibi piezoelektrik seramikler mekanik enerjiyi elektrik enerjisine (veya tersi) çevirerek elektronik endüstrisinde önemli rol oynarlar.

Çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılan ileri seramikler, ABD'de “yüksek teknoloji seramikleri”, Avrupa'da “mühendislik seramikleri”, Japonya'da “yeni veya ince seramikler” diye adlandırılır. Bunlar yüksek sıcaklıkta kullanılabilen, yüksek sertlik ve dayanıma sahip, pek çoğu kullanıldıkları yerlerde metal ve polimerlerden daha iyi iş görebilen malzemelerdir [4].

1.2. Mühendislik Seramikleri

Mühendislik seramikleri; yapay yolla üretilmiş, yüksek saflık ve incelikteki metal olmayan inorganik tozların yüksek sıcaklıklarda (>540°C) sinterlenmesi ile elde edilen (yoğun) ve yüksek katma değerine sahip malzemelerdir.

Mühendislik seramikleri üç grupta toplanabilir: (1) oksit seramikler (alumina, zirkonya, mullit, kordiyerit, spinel, vs.), (2) oksit olmayan seramikler (Si_3N_4 , SiC, B_4C , BN, SiAlON vs.) ve (3) kompozit (karma) seramikler. Seramiklerin kendi aralarında beraberce oluşturdukları kompozit seramikler mühendislik malzemelerinin önemli bir bölümünü; *mullit-zirkonya seramikleri* ise bu bölümün önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Yüksek aşınma dayanımı, sertlik ve korozyon dayanımı ile göreceli olarak düşük yoğunlukları nedeniyle seramik malzemelerin uygulama alanları her geçen gün genişlemektedir. Kesici takımlar, yataklar, biyomalzemeler, içten yanmalı motor parçalarında mühendislik seramiklerinin gittikçe yaygın olarak kullanıldığı alanlardan sadece bazılarıdır [5].

1.3. Mullit-Zirkonya Seramikleri

Mullit geleneksel refrakter malzemeler arasında yer aldığı halde, yüksek sıcaklık kırılma dayanımı, mükemmel sürünme dayanımı, düşük ısıl genleşme, yüksek ısıl şok dayanımı gibi üstün özellikler ile son yıllarda ileri seramik uygulamalarına aday malzeme olarak büyük önem kazanmaya başlamıştır. Bununla beraber, oda sıcaklığında kırılma dayanımı ve tokluğu orta değerdedir [6]. Mullitin oda sıcaklığındaki düşük mekanik özelliklerini artırmak için, tokluk değerleri yüksek zirkonya katkısından yararlanılmaktadır.

1975'de, zirkonyanın dönüşüm toklaşması ile tokluktaki artışın keşfinden sonra [7], zirkonya katkıların malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirdiği görülmüş, zirkonya-seramik karma malzemeler üzerinde yoğun araştırmalar başlatılmıştır. Mullitin oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için zirkonya katılması bu araştırmaların önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.

Mullit-zirkonya seramik malzemeleri çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. Bunlar arasında alumina ve silika karışımından önmullit (pre-mullit) elde edilip zirkonya ile birlikte

sinterlenmesi, mullit-zirkonya karışımlarının sinterlenmesi, sol-jel yöntemiyle mullit-zirkonya üretilmesi, alumina-zirkon karışımlarının tepkime sinterlenmesi sayılabilir [8].

1.4. Çalışmanın Amacı

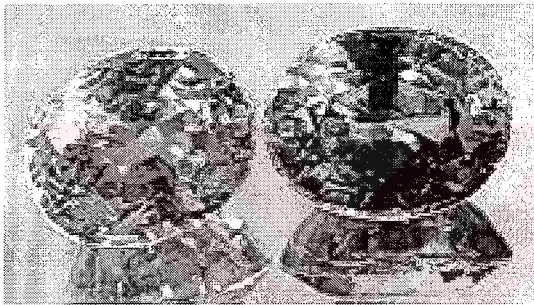
Çalışmanın ana amacı tepkime sinterlemesi yoluyla, zirkon, kaolen ve gibsitten hazırlanan karışıma kolemanit ilave edilerek düşük sıcaklıkta zirkonya/mullit oksit/oksit tip seramik kompozit üretmektir.

Tepkime sinterlemesi süreçlerinin geliştirilmesi; reaksiyonların hızlandırılması ve düşük sıcaklıklara çekilmesi gibi birçok amaçla MgO, CaO, TiO₂, Cr₂O₃ gibi çeşitli katkıların kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır [9,10]. Yapılan literatür incelemelerinden, kolemanit katkısının özgün bir çalışma olacağı düşüncesinden hareketle, tepkime sinterlemesine kolemanit katkısının etkisinin araştırılmasına karar verilmiştir.

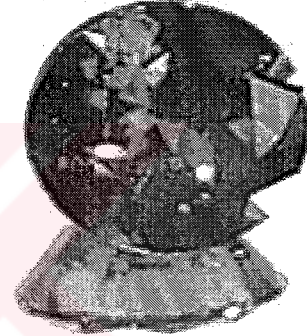


2. ZİRKON [$ZrSiO_4$]

Zirkon Fars veya Arap kökenli bir kelime olup, kelime aslının zergun olduğu yazılmaktadır. Burada zer; altın, gun ise renk anlamına gelmektedir. Mineral zirkonun beyaz, turuncu, sarı, parlak kırmızı, yeşil ve mavi renklerinin yanında renksiz olanları da bulunmaktadır. Sahip olduğu birbirinden farklı renkler içerdiği, metal atomlarından kaynaklanmaktadır. Demir oksit içeren zirkon kristallerinde koyu kahve ile siyah renk gözlemlenmektedir. Bazı zirkon kristalleri değerli taş özelliğine sahiptir [11].



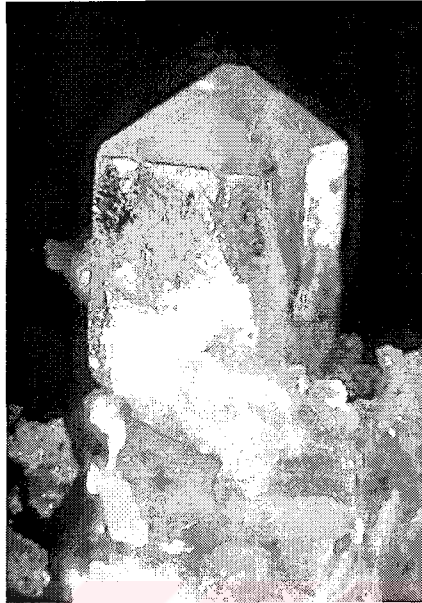
Şekil 2.1. Mavi zirkon



Şekil 2.2. Yeşil zirkon

Genetik olarak üç tip zirkondan bahsedilmektedir. Bu zirkonlar; (1) Lavlardan kristallenmiş, volkanik esaslı zirkonlar (igneous), (2) akışkanlarca sürüklenip bırakılan tortulardan (çökeltilerden) şekillenmiş, sediment esaslı zirkonlar ve (3) metamorfik zirkonlardır. Zirkonun kalitesi, içeriği, şekli gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri oluşum geçmişine bağlıdır. Bu yüzden “granitten granite fark var” deyimi gibi “zirkondan zirkona fark var” deyimi kullanılabilir[12,13].

Zirkon mineralinin zirkonyum elementi içermesi yönünden olduğu kadar, jeokronolojik çalışmalar için önem taşırken, baddeleyitin endüstriyel hammaddeler yönünden önemi bulunmaktadır [14].



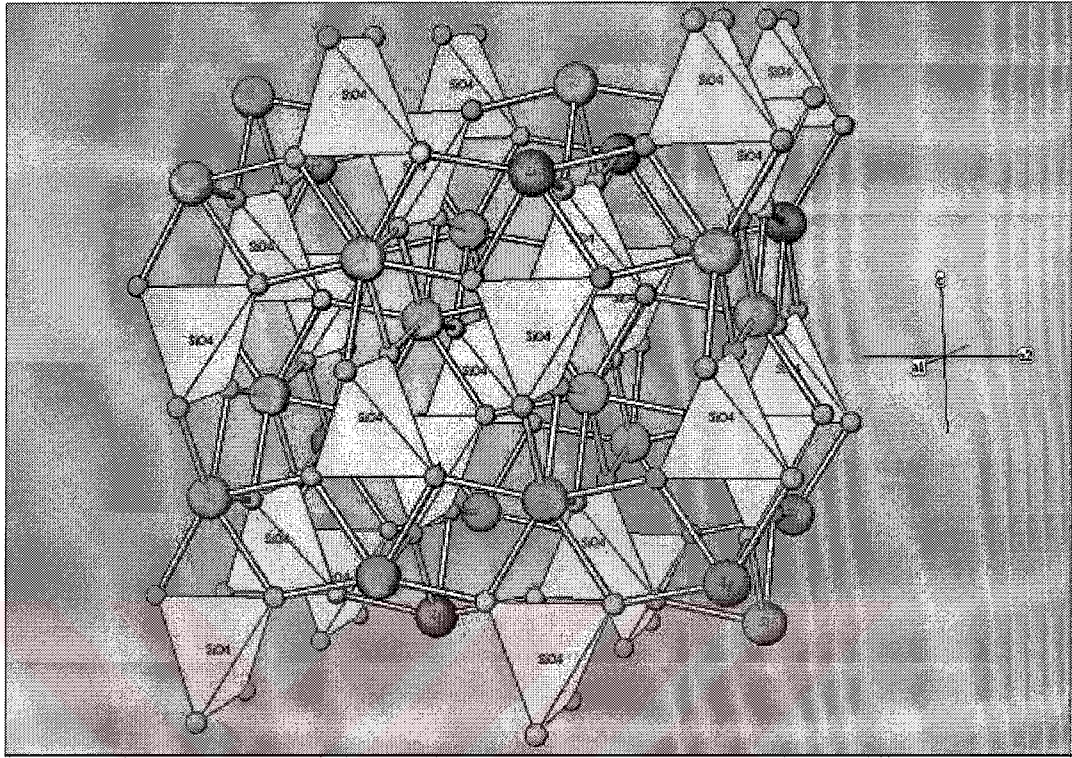
Şekil 2.3. Zirkon kristali

Teorik saf zirkon ($ZrSiO_4$), oksijenin 1.5, silisyumun 3 katı kadar zirkonyum metali içermektedir. Saf/ticari zirkon kompozisyon olarak ağırlıkça %67.22 ZrO_2 ve %32.78 SiO_2 bileşenlerinden oluşur. Bununla beraber, mineral zirkon teorik zirkon kadar saf değildir; Hf, Th, U, Y gibi bazı metal ve/veya radyoaktif elementler içerir. Örneğin, $(Zr_{0.99}Hf_{0.01})SiO_4$ kimyasal formülü ile verilen zirkon ağırlıkça % 32.86 SiO_2 , 66.72 ZrO_2 , 1.15 HfO_2 , 0.01 ThO_2 , 0.03 U_3O_8 içermektedir.

Zirkon, nezosilikat/ortosilikat grubu minerallerin içinde $[(Zr,Th,Hf,U)_{\Sigma 1.00}Si_{\Sigma 1.00}O_{\Sigma 4.00}]$ genel kimyasal formülü ile verilen zirkon alt grubunun bir uç üyesidir. Çizelge 2.1'de Nezosilikat grubu minerallerin uç ürünleri özet olarak verilmiştir.

2.1. Zirkonun Yapısı

Zirkon tetragonal ($a=6.607 \text{ \AA}$ ve $c=5.982 \text{ \AA}$) bir mineraldir. Zirkonyum atomları birim hücrenin köşelerinde, hacim merkezinde ve her düşey [001] yüzeylerin orta çizgileri boyunca $3/4c$ ve $1/4c$ yükseltilerde yer almaktadır. Silika tetrahedrası üst ve alt merkezde, c 'ye paralel her kenarın orta noktaları ve her düşey yüzeyin orta çizgileri boyunca $3/4c$ ve $1/4c$ mesafede ortalanmıştır.



Şekil 2.4. Zirkonun kristal yapısı.

Birim hücreyi toplam 24 atom oluşturmaktadır. Latiste oksijen iyonları $y=0.0661$ ve $z=0.1952$ olmak üzere $(0, x, y)$ 'de yerleşmiştir. Önemli yapısal birimler c eksenini boyunca uzanan değişen kenar-paylaşımlı ZrO_8 üçgensel on iki yüzlü ve SiO_4 tetrahedra zincirleridir (Şekil 2.4). Oktahedral boşluklar katyon içermemektedir. Zr-O bağlarının bağ mesafesi 0.215nm , Si-O bağlarının bağ mesafesi ise $0.162\text{ nm}'dir$ [15].

Zirkon yapısı içinde silisyum ile oksijen atomları arasında oluşan bağ mukavemeti, zirkonyum ile oksijen atomları arasında oluşan bağ mukavemetinin iki katı kadardır. Silisyum ile oksijen atomları arasındaki elektrostatik bağ mukavemeti $(BM)= 4/4=1$, zirkonyum ile oksijen arasındaki bağ mukavemeti ise $(BM)= 4/8=1/2'$ dir. Bağ mukavemeti ilişkisinden anlaşılıyor ki zirkon yapısı içinde her bir oksijen atomu bir adet Si ve iki adet Zr atomu komşuluğuna sahiptir.

Çizelge 2.1. Nezosilikat grubu minerallerin uç üyeleri

Uç Üye	Formül	a(Å)	c(Å)	Birim Hücre Hacmi(Å ³)	Yoğunluk (gr/cm ³)
Zirkon Grubu					
Zirkon	ZrSiO ₄	6.6042	5.9796	260.80	4.668
Hafnon	HfSiO ₄	6.5725	5.9632	257.60	6.976
Thorite	ThSiO ₄	7.1328	6.3188	321.48	6.696
Coffinite	USiO ₄	6.995	6.236	305.13	7.185
Willemite Grubu					
Phenacite	Be ₂ SiO ₄	12.472	8.252	1111.6	2.960
Willemite	Zn ₂ SiO ₄	13.971	9.334	1577.8	4.221
Eucryptite	LiAlSiO ₄	13.473	9.001	1415.0	2.661
Willemite Grubu					
Willemite	Zn ₂ SiO ₄	13.971	9.334	1577.8	4.221
Eucryptite	LiAlSiO ₄	13.473	9.001	1415.0	2.661
Aluminasilikat Grubu					
Andalusite	Al ₂ SiO ₅	7.7980	5.5566	342.44	3.1426
Sillimanite	Al ₂ SiO ₅	7.4883	5.7774	332.29	3.2386
Kyanite	Al ₂ SiO ₅	7.1262	5.5747	293.72	3.6640
Topaz	Al ₂ SiO ₄ (OH,F) ₂	4.6651	8.3984	346.27	3.492
Garnet Grubu					
Pyrope	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	11.452	-	1501.9	3.565
Almandine	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	11.531	-	1533.2	4.312
Olivin Grubu					
Forsterite	Mg ₂ SiO ₄	4.7534	5.9783	289.58	3.227
Fayalit	Fe ₂ SiO ₄	4.8195	6.0873	307.42	4.402

2.2. Zirkonun Polimorfları

Zirkon'un biri alt diğeri üst olmak üzere iki kristal formu bulunmaktadır. Alt zirkon formu, "kararsız zirkon" olarak tanımlanmaktadır ve "Crytolite" olarak bilinen bu alt zirkon, yüksek sıcaklıklarda kararlı tetragonal zirkon'a (üst zirkon) dönüşmektedir.

2.3. Doğal Zirkonun Karakteristik Özellikleri

Zirkon minerali içerdiği safsızlıklardan dolayı renksiz olanından, beyaz, gri, siyah, kahverengi, kahverengimsi-kırmızı, mavi, yeşil, mor v.b. gibi farklı renklere, değişen görünümlere sahiptir. Özgül ağırlıkları genelde 4.6-4.7 arasında değişir. Moleküler ağırlığı 183.1 g/mol'dür. Sertliği 7.5'tur (Mohs'a göre). Kırılgan bir mineraldir. Opak saydamlığa sahiptir. Fiziksel olarak zirkon yüksek reaktiviteye sahiptir ve hava şartlarına karşı oldukça dayanıklıdır. Tanımlı bir ergime sıcaklığı olmamakla beraber, 2200-2500°C gibi hayli yüksektir. Refraktif (kırılma) indisi ≈ 2 'dir [16].

Zirkonun eğme dayanımı 200-300Mpa, tokluğu 2-3Mpa.m^{1/2}'dir. Sahip olduğu bu değerler Y-TZP ve Al₂O₃ gibi diğer oksit seramiklerden daha düşüktür. SiC lif veya viskerleri ile takviye edilerek zirkonun mekanik özellikleri arttırabilmektedir [17].

Zirkon mükemmel kimyasal kararlılık ve ısıl şok direncine, çok düşük ısıl genişleme katsayısına (oda sıcaklığından 1400°C'ye kadar $4.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) ve düşük ısı iletkenlik katsayısına (oda sıcaklığında 5.1W/m.°C, 1000°C'de 3.5W/ m.°C) sahiptir.

Zirkon özellikle düşük sıcaklıklarda oldukça kararlıdır. Konsantre hidroflorik asit dışında genellikle asitlerle etkileşime girmemekte, fakat artan sıcaklıklarda bazik malzemelerle reaksiyona girmektedir [18,19].

2.4. Doğal Zirkonun Uygulama Alanları

Zirkon bileşiklerinin teknolojideki uygulama alanları elektronik ve elektroteknik endüstriye kadar uzanmaktadır. Zirkon, yüksek vakum teknolojisinde, katalizör tekniğinde, ilaç sanayinde, sentetik süs taşları ve özel camların yapımında da kullanılmaktadır [8].

Zirkon, refrakterlerde kullanılan ve nükleer silah atıklarının kirliliği için üzerinde düşünülen bir hammaddedir. Bunun yanı sıra U, Th gibi yüksek düzeyli nükleer atıklardan gelen aktinitlerin tespiti için önerilen minerallerden biridir. Zirkon, refrakter ve seramik endüstrisinde ve özellikle cam endüstrisinde, camın alkali reaksiyonlarına karşı dayanıklı olduğundan tankların iç yüzeyini kaplamada kullanılmaktadır. Zirkon, alumina ve magnezya ile karıştırıldığında korozyon ve ısıl şok dayanımı artırılmış refrakterler elde edilmektedir. Cam tankların ömrü ve camın kalitesi ile kullanım sırasında zirkon refrakterlerin davranışı ve özellikleri birbiriyle bağlantılı olabilmektedir. Corning Inc. iç cam malzemesi uygulamaları için saf ve yalıtıcı zirkon tuğla üretmektedir. Bu refrakterler fırın taçlarını monte etmede kullanılmaktadır; bu esnada zirkon direk olarak camla temas etmez. Zirkon mükemmel yüksek

sıcaklık kararlılığı yüzünden çeşitli seramik kompozitler için matriks olarak önem arz etmektedir. Bunun yanı sıra, yüksek ısı iletkenlik ve kimyasal kararlılık ve yapısında dopant iyonları barındırma yeteneği katı hal lazer malzemesi olarak üretilmesine imkan tanımaktadır [15].

Dökümhanelerde refrakter kullanımı dışında, kalıp hazırlanmasında zirkon kumu kullanılmakta ve silika kalıplara göre daha iyi olduğu bildirilmektedir. Zirkonun ısı iletiminin silikadan daha iyi olması nedeni ile zirkon kumundan kalıba dökülen metal daha çabuk soğumaktadır. Sürekli döküm yapan dökümhanelerde ergimiş çeliğin aktığı nozullar zirkondan yapılmaktadır. Kabuk kalıplama ve hassas döküm yöntemlerinde de kalıplar zirkon kumundan hazırlanmaktadır. Burada da zirkonun yüksek ısı iletimi, refrakterlik ve düşük ısı genleşme gibi özelliklerinden yararlanılmaktadır [8].

Zirkonun sertliği onu faydalı aşındırıcı yapmaktadır. 2500°C olan ergime sıcaklığından dolayı zirkon patlatma fırınları için çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Çünkü Zirkon ürünleri korozyon ve ısıya karşı mukavemetlidir ve motorlarda, elektroniklerde, uzay gemisi ve seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Zirkon ürünleri aynı zamanda bilgisayar disk sürücülerinde ve aşınma dirençli bıçak gibi ev ürünlerinde kullanılmaktadır [20].

Zirkon kimyasal etkilere karşı dayanıklı olması ve oldukça iyi optik özelliklerinden dolayı mücevher olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra zihni kuvvetlendirici bir taş olan zirkon, ince ve kalın bağırsak hareketlerine faydalı ve uyumayı kolaylaştırıcı özelliğe de sahiptir. Duygusal denge unsuru olarak da bilinmektedir [20].

40 yıl önce ilk zirkon pigmentinin bulunuşu, seramik pigmentler için en önemli kristal yapılardan birine sahip yeni çeşit pigmentlerin gelişmesine imkan tanımıştır. Fiziksel ve mekaniksel özelliklerin iyi kombinasyonuna ilaveten, zirkon pigmentleri yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir ve sonuç olarak bu pigmentler geleneksel sırlar içinde diğerlerine göre inerttir. Zirkon esaslı pigmentler geniş çeşitli renk tonlarına sahip olmalarından dolayı günümüzde kullanılan seramik sırlar için en önemli renklerden bazısını oluşturmaktadır. Reaksiyon oranını arttıran ve karışımı daha uniform yapan mineralleştiriciler ve renk iyonları ile beraber eşit mollerde ZrO_2 ve SiO_2 karışımı ısı ışıleme hazırlanmaktadır. Zirkon pigmentleri için bu mineralleştiriciler bir ya da daha çok Na, Li ve potasyum oksit, hidroksit, karbonat veya florid içermektedir. Bunlar genellikle ağırlıkça %1.5 konsantrasyonlarında boya reçetesine ilave edilmektedir. Zirkon oluşumunda bu malzemelerin rolü ne yazık ki anlaşılammıştır [21].

Zirkon yüksek kırınma indeksine, seramik renkleriyle ışık rengi uyumluluğuna ve cam içinde düşük çözünürlüğe sahiptir. Bu özellikler zirkonu sırlar için baskın opaklaştırıcı yapmaktadır. Seramik sırlar içinde zirkonun karakteristik özelliği olan pişirme sırasında çözünmeye karşı daha üstün mukavemet gösterdiğinden sağlık gereçleri endüstrisinde kabul görmektedir [22].

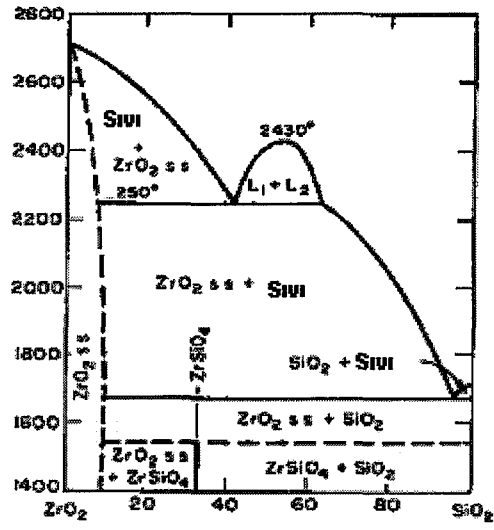
2.5. ZrO₂-SiO₂ Faz Diyagramı

ZrO₂ ve SiO₂ ikili sistemi birçok bilinmeyene sahiptir. Sistem üzerindeki araştırmaların çoğu ZrO₂-SiO₂ sisteminin bozunma sıcaklığı, faz ayrışmaları ve sistemin kararlılığı etrafında odaklanmıştır.

Ağırlıkça %32.78 SiO₂ içeren ZrO₂- SiO₂ karışımı zirkon olarak adlandırılmaktadır. ZrO₂-SiO₂ faz diyagramından zirkonun yaklaşık 1700°C'larda parçalandığı, tetragonal zirkonya ve sıvı fazın oluştuğu görülmektedir (Şekil 2.5).

ZrO₂-SiO₂ faz diyagramının ZrO₂ köşesinde dar bir katı eriyik bölgesi görülmektedir. Bir miktar SiO₂'nin (≈ağırlıkça en fazla %10) ZrO₂ içinde çözünebildiği anlaşılmaktadır. Bu, Zr ile Si atomları arasında zirkon yapısı içinde sınırlı oranda Zr⁴⁺≡Si⁴⁺ iyonsal yer değişimlerinin ve/veya bir miktar Si⁴⁺ iyonlarının ZrO₂ kristaline yayınlığının mümkün olabileceğini göstermektedir.

ZrO₂-SiO₂ ikili faz diyagramında iki adet sıvı bölgesi (monotektik) oluşmaktadır. Yaklaşık ağırlıkça %40-65 arası SiO₂ içeren kompozisyonun 2250°C-2430°C aralığındaki bir sıcaklıkta reaksiyonunda birbiri içinde karışmayan iki adet sıvı meydana gelmektedir. Bu iki sıvı kontrollü olarak soğutulabilirse bir kompozit yapının oluşması mümkün olabilir. Bu olay, alkali metal oksitleri silika ikili faz diyagramlarında görülen ve “pyroceram” olarak adlandırılan kompozit camlara benzer duruma benzemektedir [23].



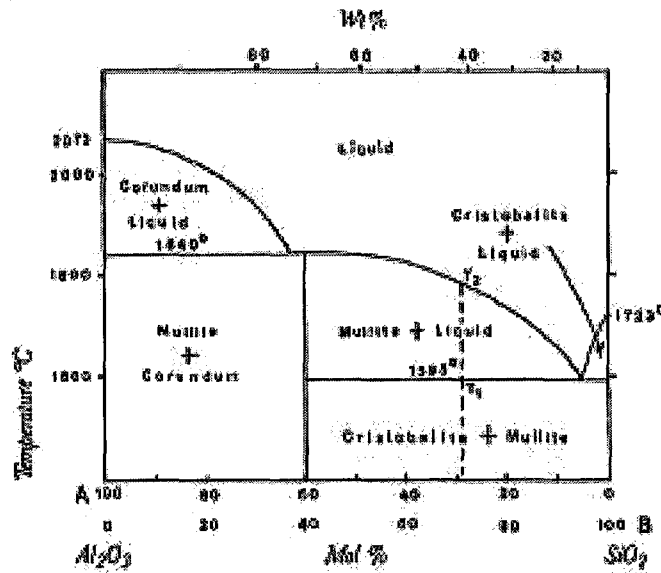
Şekil 2.5. ZrO₂-SiO₂ Faz Diyagramı [23]

3. MULLİT [$Al_6Si_2O_{13}$]

Mullit, aluminosilikat seramiklerinde bulunan yaygın fazlardan biri olduğu halde, doğada çok az rastlanır. İskoçya'nın Mull adasında bulunduğu için, yöresel isim olarak mullit adı verilmiştir. Düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek ergime noktası, yüksek sürünme dayanımı ve kimyasal inertlik gibi özellikler mulliti yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılabilen potansiyel malzeme adayı yapmaktadır. Yapılan araştırmalar bu özelliklerin ancak bir kısmının normal süreç koşullarında elde edilebildiğini göstermiştir. Mullit kafesine iyonik difüzyonun aktivasyon enerjisi yüksek olduğundan (170 kcal/mol) teorik yoğunlukta malzeme elde etmek için $1700^{\circ}C$ 'nin üzerinde uzun süreli sinterleme yapmak gerekmektedir. Bu yüzden mullitin teorik yoğunluğa yakın ve tek fazlı bir malzeme olarak elde edilebilmesi çok güçtür [24]. Bu nedenle çeşitli araştırmacılar sıcak presleme, sıcak izostatik presleme, sol-jel prosesi gibi yöntemler kullanarak bu özellikleri optimize etmişlerdir [8].

Son yıllarda gaz sensörleri, su arındırıcıları, ısı yalıtkanları, iyon değiştiriciler ve sıcak-gaz ya da erimiş-metal filtreler gibi gözenekli seramiklerin uygulamalarına olan ilgi sürekli artmıştır. Bu ilginin nedeni mullitin düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek ısıl şok direnci ve artan sıcaklıklarda göstermiş olduğu mükemmel mekanik ve kimyasal kararlılığından dolayıdır.

Al_2O_3 - SiO_2 sistemi, seramikte önemli ikili sistemlerden birisidir ve sistemde oluşan tek ara bileşik mullittir (Şekil 3.1). Sistem basit görünmekle beraber, en çok incelenen ikili sistemlerden biridir.



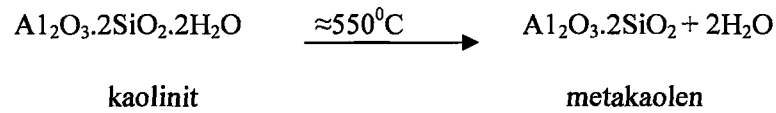
Şekil 3.1. Al_2O_3 - SiO_2 Faz Diyagramı [25]

Mullit, ortorombik yapıya ve $3.16-3.22 \text{ g/cm}^3$ teorik yoğunluğa sahiptir. Sertliği (Mohs ölçeğinde) 7.5, ergime sıcaklığı 1850°C 'dir. Düşük ısıl genleşme katsayısına ($20^\circ-1000^\circ\text{C}$ arasında $5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) ve yüksek sürünme dayanımına sahip olduğundan, yüksek sıcaklık özellikleri iyi olan malzemeler arasındadır. Kırılma tokluğu ve dayanımı oda sıcaklığında aluminadan düşük olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda aluminadan daha iyidir [26].

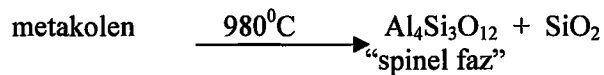
Yapay hammadde karışımlarından mullit oluşumu üzerinde de pek çok çalışma yapılmıştır. Bununla beraber, normal üretim koşullarında mullitin tek fazlı olarak elde edilmesi çok güçtür. Bir araştırmada 3:2 oranında saf alumina ve saf kuvars karışımının $1500-1540^\circ\text{C}$ 'de 12 gün sinterlenmesi sonucunda mullitle birlikte %7.6 oranında reaksiyona girmemiş alumina ve silikaya rastlandığı [27], bir diğer araştırmada da [28] 3:2 bileşiminin 1710°C 'de sinterlenmesi sonucunda tepkimeye girmemiş korundum bulunduğu belirtilmektedir.

Mullit oranını arttırmak için mineralleştirici katkısı da pek çok araştırmaya konu olmuştur [29]. Bazı sonuçlar birbirleri ile tam ters düşmektedir. Kullanılan hammaddelerin özellikleri, sinterleme koşulları mullitleşme oranını etkilemektedir. Örneğin, bir araştırmada 3:2 $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ karışımında Fe_2O_3 'ün %5 altında, olumlu etkisi olduğu belirtilirken, bir başkasında demir oksitin mullitleşmeyi azalttığı bildirilmektedir [8].

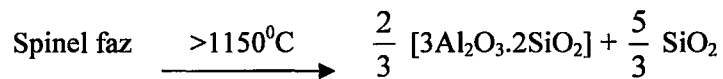
Mullit, alumina ve kuvars gibi hammaddelerin tepkimesi sonucu oluştuğu gibi, kaolinitin ısıtılması ile de oluşabilmektedir. Kaolinitin ısıtılması sonucu görülen katı hal tepkimeleri ve mullit oluşumu pek çok araştırmacı tarafından etraflıca incelenmiştir [30]. İlk tepkime kaolinitin dehidratasyonu olup $500^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$ 'de endotermik olarak gerçekleşir [31]:



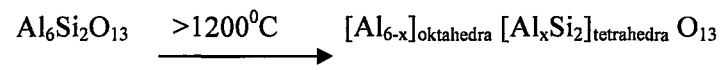
Metakaolenden sonra ard arda reaksiyonlar sonunda mullit oluşmaktadır.



1150°C 'nin üzerinde spinel fazdan mullit oluşur.



1200°C 'nin üzerinde ısıtma devam edildiğinde, mullit yapıdaki Si iyonları ile tetrahedral bölgedeki bazı Al iyonları arasında düzensizlik başlar.



Al ve Si iyonları arasında meydana gelen katı çözelti serileri ile 3:2 ve 2:1 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ oranları $[3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ve $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2]$ şeklinde mullit fazları tanımlanmıştır.



4. ZİRKONYA [ZrO₂]

Zirkonya, doğada monklirik kristal yapılu Baddeleyit minerali olarak bulunur. Bununla beraber, teknolojik zirkonya daha çok zirkon mineralinden elde edilmektedir. Baddeleyit %1-1.5 silika ve demir oksit içerir ve doğada zirkondan daha az rastlanır. Brezilya ve Güney Afrika en büyük üreticileridir.

Dönüşüm toklaşması sayesinde zirkonya, seramikler içinde en yüksek tokluğa sahip malzemelerden biridir. Bu özelliği ile zirkonya diğer seramik malzemelerin tokluğunu artırıcı kompozit elemanı olarak kullanılmaktadır. Bu zirkonya seramiklerin yüksek teknoloji seramikleri içinde çok önemli bir yere sahip olmasını sağlamıştır. Kırılma tokluğu ve yüksek mekanik özelliklerinin yanı sıra, kimyasal inertlik ve sertlik gibi özellikleri ile kesici takımlar olarak kullanılmaya başlamıştır. Kesilmesi güç olan endüstri ürünlerinin kesilmesinde, evde kullanılan bıçak, makas gibi kesici aletlerde kullanılmaktadır. Tel çekme ve sıcak ekstrüzyon kalıplarında ve conta olarak valflerde kullanıldığı gibi ticari pompalarda üretilmektedir.

Özellikle otomotiv endüstrisinde, piston başı ve yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması, yüksek aşınma dirençleri nedeniyle piston ömrünü uzatmaktadır. Gaz türbinlerinde, türbin kanatları zirkonya ile kaplanarak metal yüzeyinin fazla ısınmasına engel olunmakta ve motorun veriminde %6-12 gibi bir artış sağlanmaktadır.

Zirkonya elektronik sanayinin önemli bir elemanıdır ve yaygın uygulamalarından biri oksijen sensörleridir. Egzoz gazlarındaki çok az miktarda mevcut olan oksijenin kısmi basıncını ölçerek iyi bir yanma sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, ısıtım fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının saptanmasında zirkonyadan üretilmiş oksijen sensörleri kullanılmaktadır.

Su buharının yüksek sıcaklıkta elektrolizi yöntemi ile hidrojen üretiminde zirkonya membran kullanılmaktadır. Zirkonya yüksek sıcaklık ısıtıcı elemanlar olarak 2000°C'ye kadar kullanılabilir. Zirkonyanın geniş kullanım alanlarından birisi de PZT (kurşun zirkonyum titanat) seramikleridir.

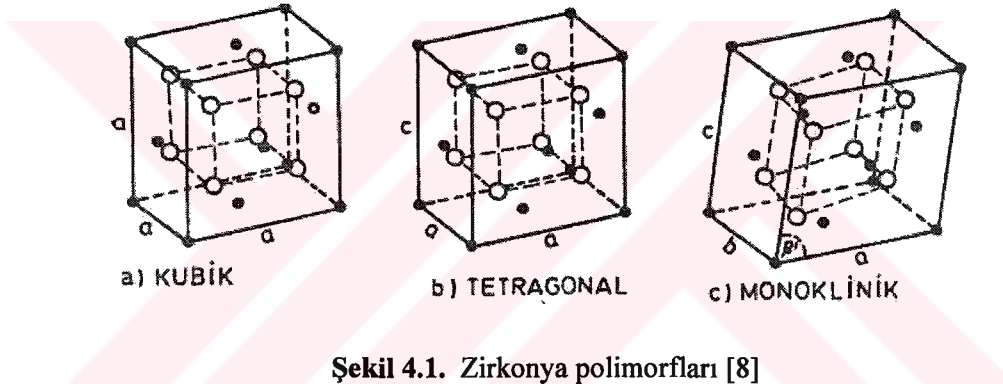
Zirkon mineralinden elde edilen zirkonya genellikle hafniya (HfO₂) ile birlikte bulunmaktadır. Zirkonyum ve hafniyum atomlarının yarıçaplarının birbirine yakın oluşu ve kimyasal özelliklerinin benzerliği nedeniyle zirkonyanın hafniyum oksitten tamamen arıtılması oldukça güçtür.

Zirkonya, badeleyit ve zirkon minerallerinden aşağıdaki yöntemlerden biri ile elde edilmektedir.

1. Zirkonun ısııl bozunması
2. Kuvvetli bir alkali ile bozunma
3. Kireçtaşı ile ergitme
4. Klorlama ve ısııl bozunma

4.1. Zirkonyanın Yapısı

Zirkonya çeşitli sıcaklık aralıklarında üç farklı yapıda bulunur, bunlar: monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (k) zirkonya yapılarıdır (Şekil 4.1). Son yıllarda yüksek basınçta ortorombik yapıda bulunduğu da belirlenmiştir [32].



Monoklinik (5.83 g/m³)

$$a = 5.156\text{Å}$$

$$b = 5.119\text{Å}$$

$$c = 5.304\text{Å}$$

Tetragonal (6.1 g/m³)

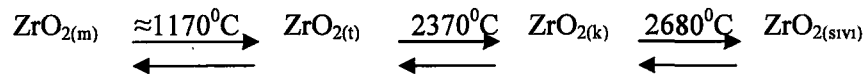
$$a = 5.094\text{Å}$$

$$b = 5.177\text{Å}$$

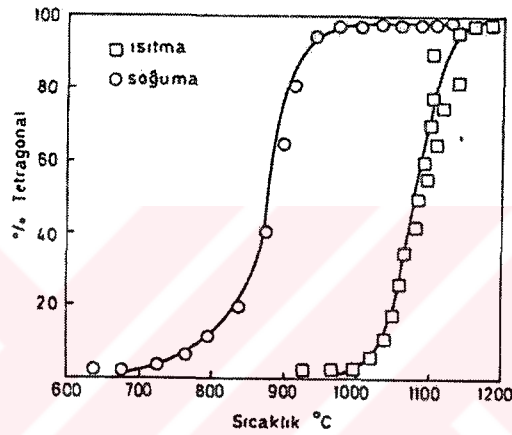
Kübik (6.09 g/m³)

$$a = 5.124\text{Å}$$

Zirkonyanın oda sıcaklığında kararlı olan monoklinik yapısı $\approx 1170^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlı olup, bu sıcaklıkta tetragonal yapıya dönüşmektedir. 2370°C 'ye kadar tetragonal faz kararlıdır, bu sıcaklıkta kübik yapıya dönüşmekte ve ergime sıcaklığına (2680°C) kadar kübik yapı kararlıdır.



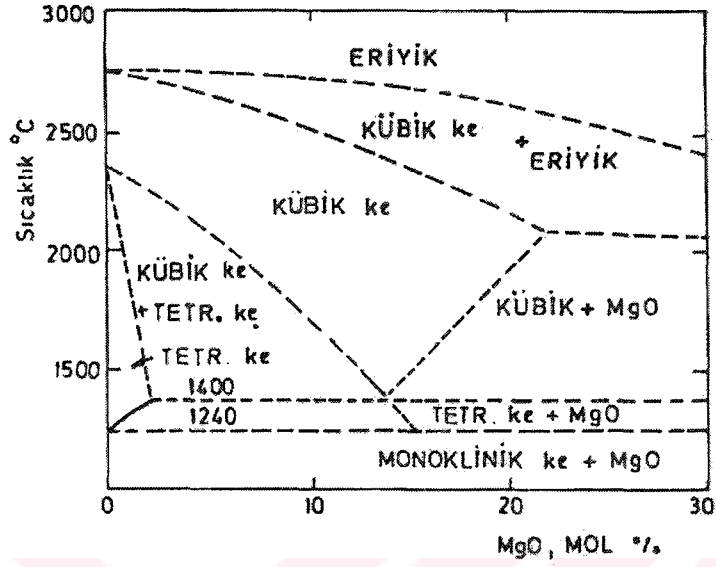
Zirkonyanın monoklinik fazdan tetragonal faza dönüşümü difüzyonsuz gerçekleşen bir olaydır. Isıtma ve soğutma arasında Şekil 4.2 de görülen ısıl bir histeresis mevcuttur. Garvie bu dönüşümün tersinir olup $1174^\circ \pm 6^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştiğini ve tane boyutuna bağlı olarak, ince taneli zirkonyanın iri taneliye göre daha düşük sıcaklıkta dönüşüme uğradığını bildirmektedir. Soğutma sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm %3-5'luk hacim artışına yol açmaktadır. Bu olayın seramik malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılabileceğini ilk kez Garvie ve arkadaşları önermişler, bu da mühendislik seramikleri alanında bir devrim olarak nitelenmiştir.



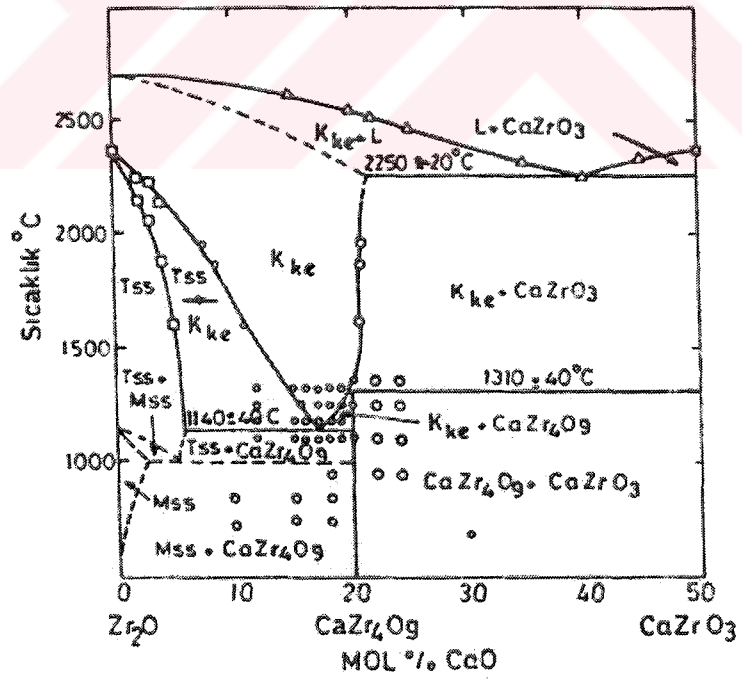
Şekil 4.2. Zirkonyanın monoklinik-tetragonal faz dönüşümü [8].

Zirkonyanın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen hacim artışı, saf zirkonyadan büyük seramik parçalar üretiminin mümkün olmadığını göstermiştir. Bunun üzerine kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerin (Y_2O_3 , MgO , CaO gibi) katkısı ile oda sıcaklığında da kübik fazın kararlı olması sağlanabilmektedir. Böylece dönüşüm esnasında görülen hacim artışından doğabilecek çatlamların da önüne geçilmiş olmaktadır. Eğer kübik fazı kararlı hale getiren oksitler yeterli miktarda ilave edilmezse kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonya elde edilmektedir.

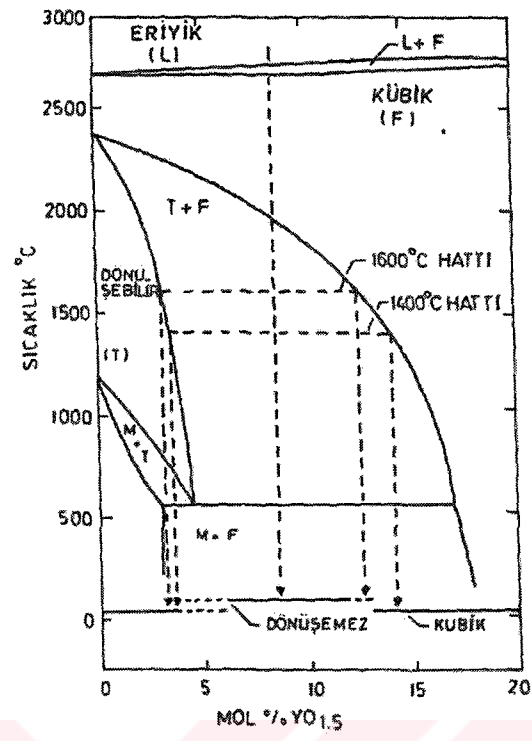
Kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerde ön koşul, zirkonya ile sınırlı oranda katı eriyik oluşturabilmeleri ve atom yarıçapı zirkonyuma uygun metal oksitleri olmalarıdır. Bu nedenle kullanılabilecek oksitlerin sayısı oldukça sınırlıdır. En çok kullanılan oksitler magnezyum oksit, kalsiyum oksit ve son yıllarda yitrium oksitlerdir. Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'te bu ikili sistemlere ait faz diyagramları verilmiştir. Son yıllarda seryum oksit ile ilgili çalışmalar da artmıştır. CeO_2 'in Y_2O_3 'ten daha ucuz olması CeO_2 'i ticari olarak daha avantajlı hale getirmektedir [8].



Şekil 4.3. ZrO₂-MgO faz diyagramı [8].



Şekil 4.4. ZrO₂-CaO faz diyagramı [8].



Şekil 4.5. ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramı [8].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

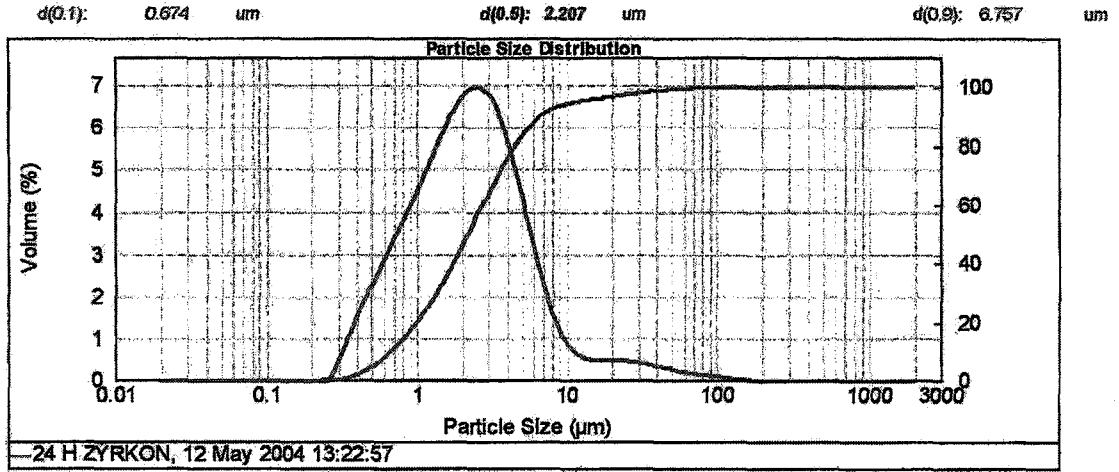
5.1. Kullanılan Hammaddeler

Çalışmada kullanılan hammaddeler gibbsite [$\text{Al}(\text{OH})_3$] (Onur Kimya, İstanbul, Merck, Almanya), Zirkon (Johnsen Matthey, Sereltaş, İstanbul), Kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), (Kütahya Porselen), ve katkı maddesi olan kolemanittir ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Eti Maden, Türkiye). Hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

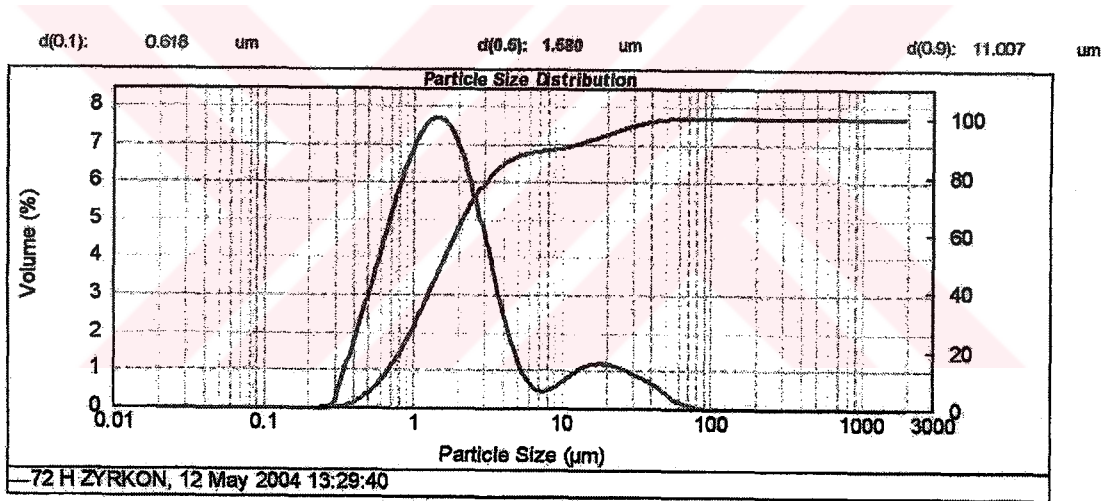
Çizelge 5.1. Başlangıç hammaddelerin kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça %).

Bileşenler	Zirkon	Kaolen	Gibbsite	Kolemanit
SiO_2	32.75	48.80	1.23	5.54
ZrO_2	64.70	-	-	-
Al_2O_3	0.92	35.50	64.87	0.10
CaO	0.13	0.12	0.04	27.08
MgO	0.04	0.35	0.02	2.12
B_2O_3	-	-	-	41.95
Fe_2O_3	0.13	0.77	0.01	0.02
K_2O	0.20	1.84	0.02	-
Na_2O	0.21	-	0.04	0.01
TiO_2	0.17	0.05	0.01	-
A.Z	0.71	12.45	33.76	23.90

Karışım kompozisyonları hazırlamadan önce zirkon, 10 mm çaplı alumina bilyalar kullanılarak sulu yaş ortamda 24 ve 72 saat öğütülmüştür. 24 ve 72 saat öğütme sonucu elde edilen zirkon tozların Mastersizer 2000 Ver.3.1 cihazında yapılan analizlere göre ortalama tane boyutları sırasıyla 2.207 ve 1.58 μm olarak (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2) ölçülmüştür. Karışımlarda, zirkonun ortalama tane boyutu 1.58 μm olan tozları kullanılmıştır.



Şekil 5.1. Zirkonun 24 saat öğütme sonrası tane boyut dağılımı ve % hacim eğrisi.



Şekil 5.2. Zirkonun 72 saat öğütme sonrası tane boyut dağılımı ve % hacim eğrisi.

5.2. Karışım Hazırlama

Çalışmada biri kolemanit içermeyen (I nolu) diğeri kolemanit içeren (II nolu) iki ayrı karışım hazırlanmıştır. Karışımların hazırlanması sırasında tüm ürünlerin saf olduğu, alumina kaynağı olarak gibsit ve kaolen, silika kaynağı olarak kaolen ve zirkon, zirkonya kaynağı olarak zirkon tartımları yapılmıştır. B_2O_3 ve CaO kaynağı olan kolemanit ergitici amaçla düşünülmüştür. Hazırlanan karışımların oranı Çizelge 5.2’de verilmiştir.

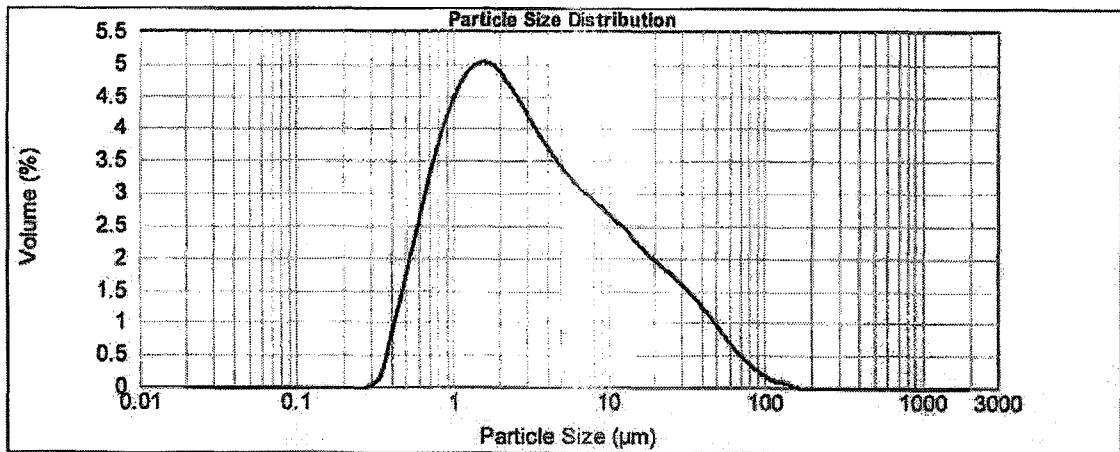
Çizelge 5.2. Çalışmada kullanılan kompozisyonlar.

Malzeme	I	II
Zirkon	%30	%20
Kaolen	%25	%25
Gibbsite	%45	%45
Kolemanit	-	%10

Her iki kompozisyon jet değirmende 2.5 saat sulu öğütüldükten sonra 110°C'lik etüvde kurutulmuştur. Öğütmede alumina bilyalar (10 mm Ø) kullanılmıştır. Jet değirmendeki öğütmelerde hammadde:su:alumina bilya oranları 1:1.5:2.5 olarak belirlenmiş ve bu oranlar çalışma boyunca sabit kalmıştır.

II nolu kompozisyonun öğütme işlemi sonunda Malvern Instrument, Mastersizer 2000 ver.3.01 cihazıyla yapılan tane boyut dağılımı (ortalama tane boyutu 2.87 µm) eğrisi Şekil 5.3'de verilmektedir.

d(0.1): 0.770 µm d(0.5): 2.872 µm d(0.9): 22.995 µm



Şekil 5.3. II nolu kompozisyonun 2.5 saatlik öğütme sonunda elde edilen tane boyut dağılımı eğrisi

5.3. Şekillendirme ve Sinterleme

I ve II nolu kompozisyonlardan hazırlanan tozlar saf su ile nemlendirildikten sonra, tek yönlü çalışan hidrolik pres cihazında 30 bar basınç altında silindirik peletler (1.5 cm Ø, 0.5 cm kalınlıkta) şeklinde preslenmiştir. Hazırlanan yaş peletler 5°C/dak. ısıtma hızları ile 1250, 1400, 1450, 1500 ve 1550 °C'de 12 saat boyunca sinterlenmiştir.

5.4. Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi

Sinterlenen pelet şekilli ürünler 63 µm altına öğütüldükten sonra, (Ni filtre, Cu K_α radyasyon) X-ray difraktometre (Rigaku, MiniFlex) mineralojik analizlere tabii tutulmuştur. Boyutsal küçülmeler dijital kumpaslar kullanılarak, yoğunluklar ise sıvı (su) piknometresi ile (Arşimet Yöntemi) bulunmuştur. Karışımların ısıl davranışı, 10 °C/dk. ısıtma hızında 1300 °C'ye kadar diferansiyel ısıl analiz (DTA; Linseis, Thermowaage L81) ile karakterize edilmiştir.

Sinterleme sonrası pişme küçülmesini (%D_s) bulmak için örneğin sinterlemeden önceki çapı (D₀) ve sinterlemeden sonraki çapı (D₁) dijital kumpaslarla ölçülerek aşağıdaki formüle göre hesaplamalar yapılmıştır.

$$\%D_s = \frac{D_0 - D_1}{D_0} \times 100$$

Teorik yoğunluk ölçümü, piknometre, hassas tartı ve desikatör yardımı ile yapılmıştır. Hassas tartıda, piknometre ağırlığı W₀ olarak kaydedilmiştir. Sonra yoğunluğu ölçülecek toz piknometreye boşaltılıp piknometre ile tozun birlikte ağırlığı ölçülmüş ve W₁ ağırlığı olarak kaydedilmiştir. Piknometredeki tozun içine saf su ilave edilip çalkalanmıştır. Piknometre su ile doldurulunca hava kabarcıklarının çıkarılması için desikatöre konulmuştur. Desikatörden alınan piknometrenin tamamen su ile dolduğu kontrol edildikten sonra ağırlığı alınmış ve bu son ağırlık ta W₁₁ olarak kaydedilmiştir.

Kaydedilen tartımlar aşağıdaki bağıntıda yerlerine konularak her bir örnek için yoğunluk değerleri hesaplanmıştır [33].

$$d = \frac{W_I - W_0}{W_{II} - W_I}$$

d=Teorik Yoğunluk

W_0 =Piknometrenin ağırlığı

W_I =Piknometre + toz

W_{II} = Piknometre + toz + su

5.5. Mikroyapı

1450, 1500 ve 1550°C'de sinterlenmiş I ve II nolu kompozisyonların mikroyapıları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Jeol JSM 50-CF) kullanılarak analiz edilmiştir. Her bir numuneden aynı büyütmede hem ikincil elektron, hem geri saçınımlı elektron görüntüleri alınmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Pişme Küçülmesi ve Teorik Yoğunluk

I ve II nolu kompozisyonların 1450, 1500 ve 1550⁰C'de 12 saat sinterleme sonrası pişme küçülme yüzdeleri ve yoğunluk değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir. Kolemanit katkısız (I) ve katkılı (II) kompozisyonlarda, artan sıcaklıkla beraber pişme küçülmeler artmaktadır.

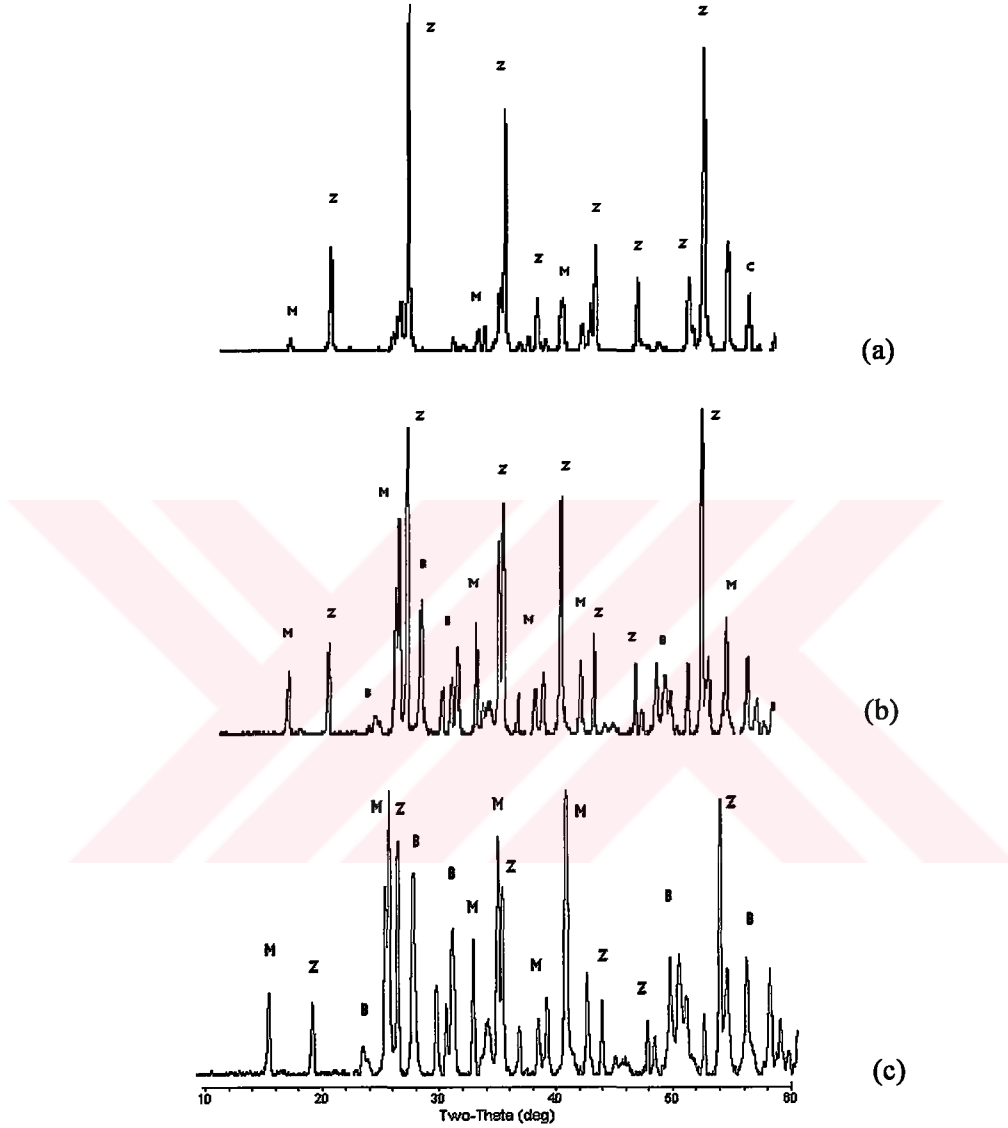
Çizelge 6.1. Sinterlenen ürünlerde pişme küçülmeleri ve yoğunluklar.

Kompozisyon		I	II
1450 ⁰ C	P.K.(%)	%1.33	%1.66
	ρ (g/cm ³)	2.71	3.12
1500 ⁰ C	P.K. (%)	%1.93	%2.17
	ρ (g/cm ³)	2.99	3.16
1550 ⁰ C	P.K. (%)	%2.06	%2.23
	ρ (g/cm ³)	3.00	3.20

Kolemanit içermeyen (I nolu karışım) kompozisyonun sinterlenmiş örneklerine ait teorik yoğunluk değerlerinde 1450⁰C'den 1500⁰C'ye kadar yaklaşık %10'luk bir artış görülmüş, 1500⁰C'den 1550⁰C'ye çıkıldığında yoğunlukta değişim olmamıştır. Kaolinit içeren (II nolu karışım) kompozisyonun teorik yoğunluğu artan sıcaklıkla lineer olarak artmış ve 1550⁰C'de 3.2g/cm³ yoğunluğa ulaşmıştır.

Kolemanit içermeyen kompozisyonun 1550⁰C'de sinterlenen ürününde elde edilen yoğunluk değeri (3 g/ cm³), kolemanit içeren kompozisyonun 1450⁰C'deki yoğunluğundan (3.12 g/cm³) bir hayli düşüktür. Bununla beraber, kolemanit içeren kompozisyonun 1450⁰C'den 1550⁰C'ye kadar yoğunluk artışı fazla değildir. Sonuçlar kolemanit katkısının, yoğun malzeme üretimine büyük katkısı olduğunu göstermektedir.

6.2. X-ışınları Analizi



Şekil 6.1. (a) 1250⁰C, (b) 1450⁰C ve (c) 1500⁰C'de 12 saat sinterlenen kolemanit içermeyen karışımların X-ray difraktomları.

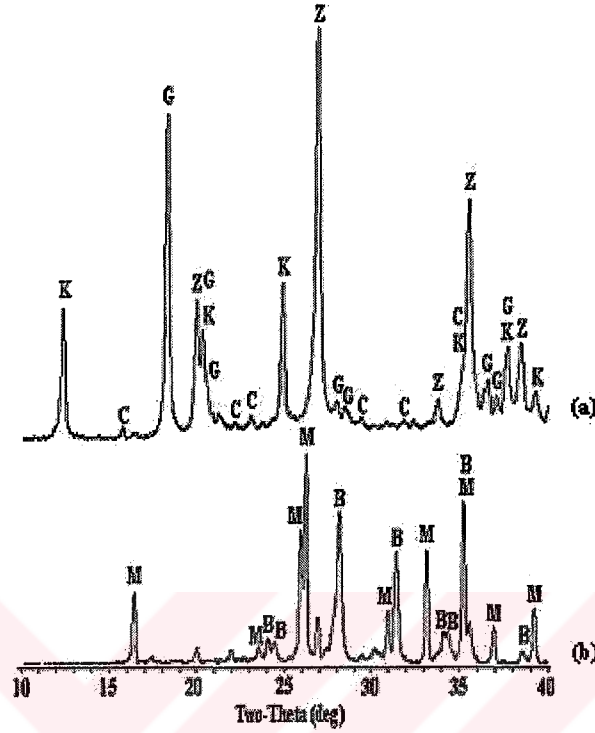
Şekil 6.1a'da görüleceği gibi, 1250⁰C'de 12 saat boyunca sinterlenen I nolu karışımın X-ray difraksiyon paternleri zirkon (PDF #06-0266), korundum (PDF #46-1212) ve mullitten (PDF #15-0776) oluşmaktadır. 1450⁰C'de zirkon bir miktar çözülmüş ve korundum tamamen kaybolmuş, yerine mullit (PDF #15-0776), monoklinik zirkonya (PDF #37-1484) oluşmuştur. (Şekil 6.1b). 1500⁰C'ye kadar artan sıcaklıkla (Şekil 6.1c), sinter ürünün fazları zirkon, mullit, monoklinik zirkonya kristalin fazlarıdır. 1450⁰C'de 12 saat boyunca sinterlenen karışım ile

1500°C'de sinterlenen karışımın XRD paternleri karşılaştırıldığında (Şekil 6.1b-6.1c) çözünmeden kalan zirkon pikleri görülmektedir.

Şekil 6.2a'da görüleceği gibi, sinterlenmemiş ham II nolu karışımın X-ray difraksiyon paternleri zirkon (PDF #06-0266), kaolinit (PDF #14-0164), gibsit (PDF #33-0018) ve kolemanitten (PDF #33-0267) oluşmaktadır. 1250°C'de kaolinit ve kolemanit tamamen kaybolmuş, yerine mullit (PDF #15-0776), monoklinik zirkonya (PDF #37-1484) ve eser miktarda anortit (PDF #41-1486) fazları oluşmuştur (Şekil 6.2b). 1450°C'de 12 saat sinterlemeden sonra eser miktarda zirkon pikleri (Şekil 6.4a) zirkonun ayrışma reaksiyonunun tamamlanmadığını göstermektedir, fakat iz miktardaki anortit kaybolmamıştır. 1550°C'ye kadar artan sıcaklıkla (Şekil 6.4b), sinter ürünün fazları mullit, monoklinik ve tetragonal zirkonya (PDF #17-0923) kristalin fazlarıdır. 1550°C'de 12 saat boyunca sinterlenen karışım ile 1500°C'de sinterlenen karışımın XRD paternleri karşılaştırıldığında (Şekil 6.4c) mullit ve monoklinik zirkonyanın şiddetlerinde çok az bir farklılık olduğu görülmektedir.

Shi-ke Zhao ve arkadaşlarına göre (2003), zirkonun bozunması 1350°C'de başlamakta ve amorf SiO₂ oluşmaktadır. Amorf SiO₂ artan sıcaklıkla yumuşamakta, sonra α-Al₂O₃ aglomeratları içine girmektedir ve amorf aluminasilikat fazı oluşturmak üzere çözünmektedir. Mullit çekirdeklenmesi amorf faz içindeki alumina konsantrasyonunun kritik çekirdeklenme konsantrasyonunu aştığında veya sıvı yapının mullitle doymuş halde olduğu zaman gerçekleşmektedir.

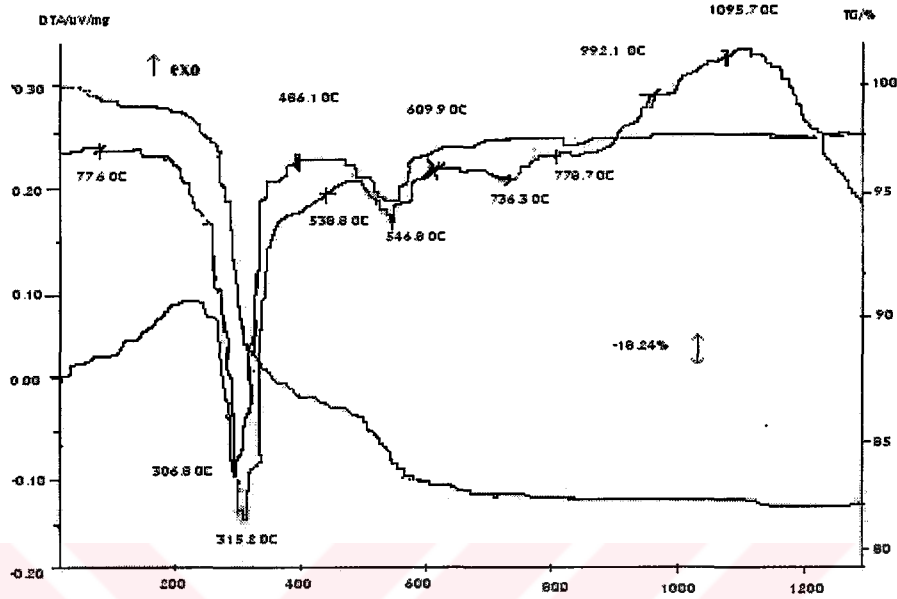
Şekil 6.2b'ye göre monoklinik formda ZrO₂ pikleri 1250°C'de gözükmemektedir; dolayısıyla zirkonun 1250°C'den daha düşük sıcaklıkta ayrışmaya başladığı söylenebilir. Amorf SiO₂ fazın oluşumunu belirleyici kristalin SiO₂ pikleri burada oluşmamıştır. Çeşitli çalışmaların karşılaştırılmasıyla açıkça görülmektedir ki; kolemanit muhtemelen zirkon ayrışmasını ilerletmektedir [4,9,11,13,14].



Şekil 6.2. Kolemanit içeren karışımın X-ray difraktomları (a) sinterlenmemiş ve (b) 12 saat 1250°C 'de sinterlenmiş. (K: Kaolinit, Z: Zirkon, C: Kolemanit, B: Monoklinik zirkonya. T: Tetragonal zirkonya ve M: Mullit),.

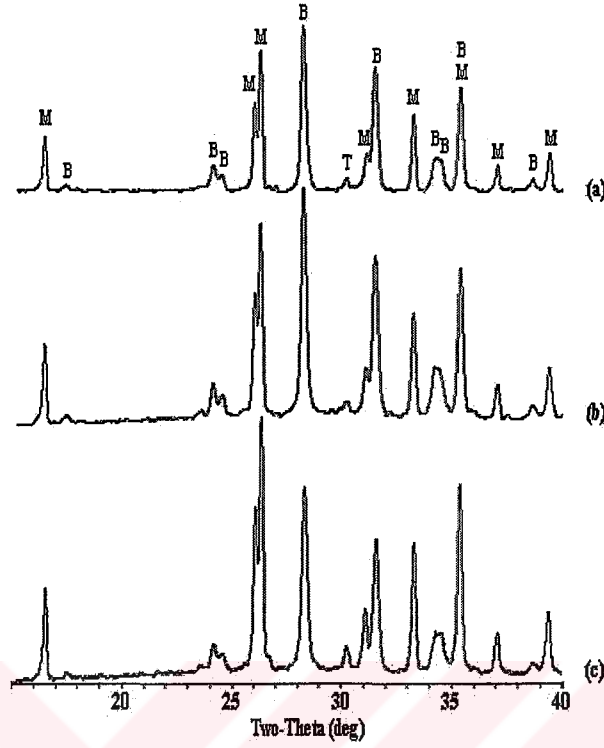
II nolu kompozisyonda zirkon 1250°C 'den daha düşük sıcaklıkta ayrışırken; I nolu kompozisyonda zirkonun bozunması 1450°C 'de başlamaktadır. Bu sonuçtan yola çıkıldığında kolemanit ilavesinin zirkonun düşük sıcaklıklarda ayrışmasını sağladığı görülmektedir. I nolu karışımın 1500°C 'deki sinterlenmiş örneklerinde zirkona ait piklere rastlanırken, II nolu karışımın aynı sıcaklıktaki sinterlenmiş örneğinde zirkon pikleri kaybolmuştur. Bu da kolemanitin etkisini göstermektedir.

6.3. Diferansiyel Isıl Analiz (DTA)

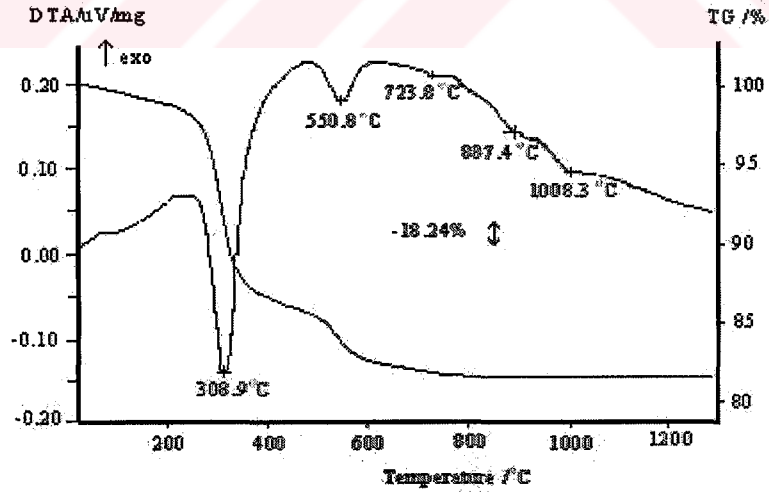


Şekil 6.3. I nolu karışımın TG/DTA eğrisi

Şekil 6.5, 72 saat bilyalı öğütme ile öğütülmüş II nolu karışımın TG/DTA eğrisini göstermektedir. Şekilde de görüldüğü üzere 25 ile 1300°C sıcaklık aralığında iki adet güçlü endotermik pik gözlemlenmektedir. Aynı sıcaklık aralığında belirgin bir egzotermik pike açıkça rastlanmamaktadır. Şekil 6.5'deki karışımın ısıl davranışı ≈ 250 ve 400°C sıcaklık aralığındaki endotermik reaksiyonlar karışımın ağırlıkça $\approx 15\%$ oranında kristal suyunu kaybettiğini göstermektedir. $\approx 310^\circ\text{C}$ 'deki pik kolemanit ve gibsitin dehidrasyonu şeklinde yorumlanabilir. $\approx 550^\circ\text{C}$ 'deki pik kaolinitin metakaolene dönüşümüne bağlı olarak su kaybıyla ve aynı zamanda $\alpha \rightarrow \beta$ -quartz'a dönüşümü ile ilişkilidir.



Şekil 6.4. (a) 1450°C, (b) 1500°C ve (c) 1550°C'de 12 saat kolemanit içeren sinterlenen karışımların X-ray difraktomları.



Şekil 6.5. II nolu karışımın TG/DTA eğrisi

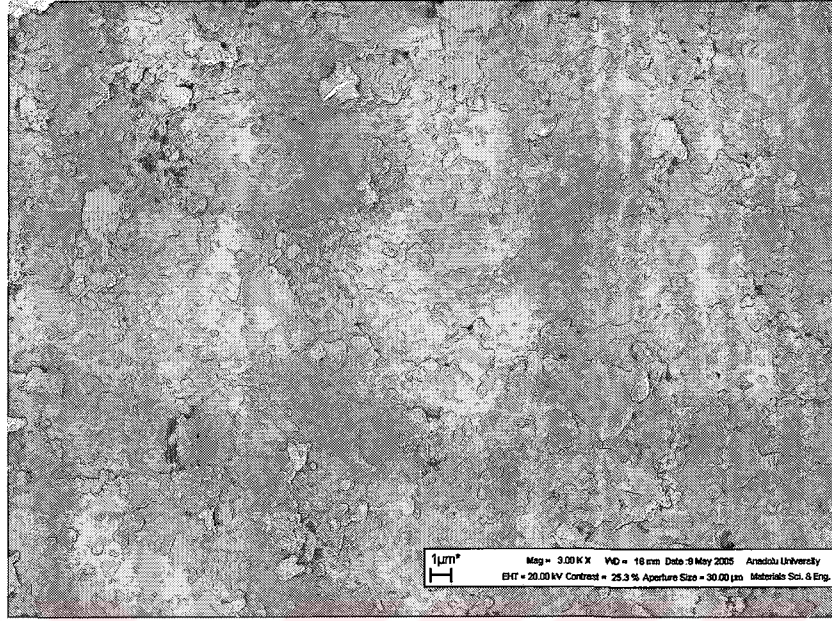
I nolu karışımın TG/DTA eğrisine bakıldığında kaolenin parçalanma reaksiyonlarının devam ettiği görülmektedir. II nolu karışımında kolemanitin parçalanması daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte, parçalanma sonucu yeni fazlar daha düşük sıcaklıklarda meydana

gelmekte, ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar muhtemelen aynı sıcaklık veya sıcaklık aralıklarında meydana geldiğinden belirgin ekzotermik reaksiyonlar görülmemektedir.

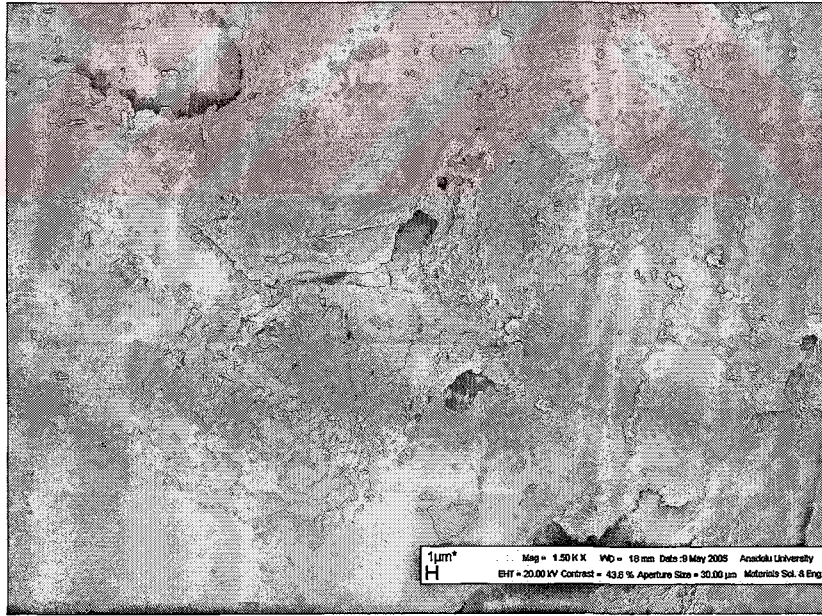
6.4. Mikroyapı Analizi

1450⁰C'de 12 saat sinterlenmiş I ve II nolu kompozisyonlara ait mikroyapılar (SEM fotoğrafları) Şekil 6.6 ve 6.7'de verilmiştir.





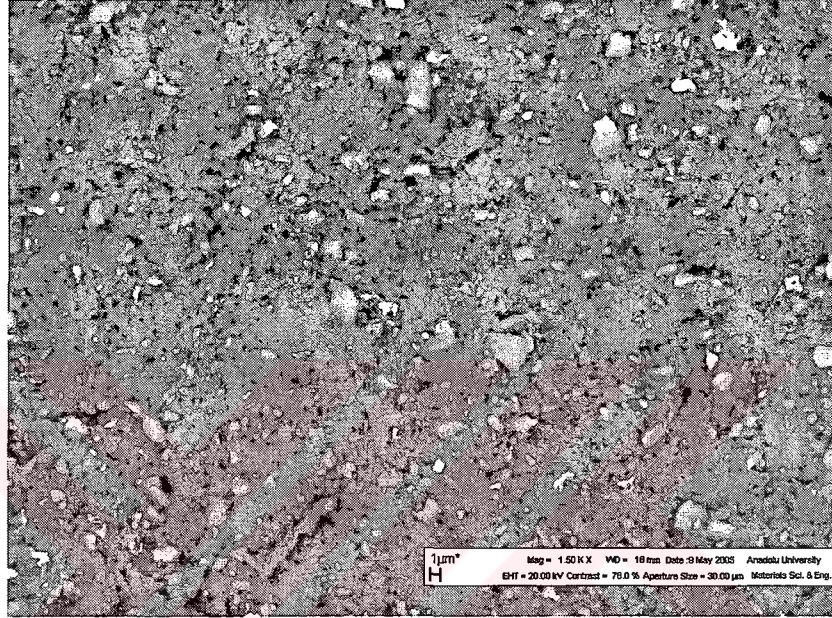
(a)



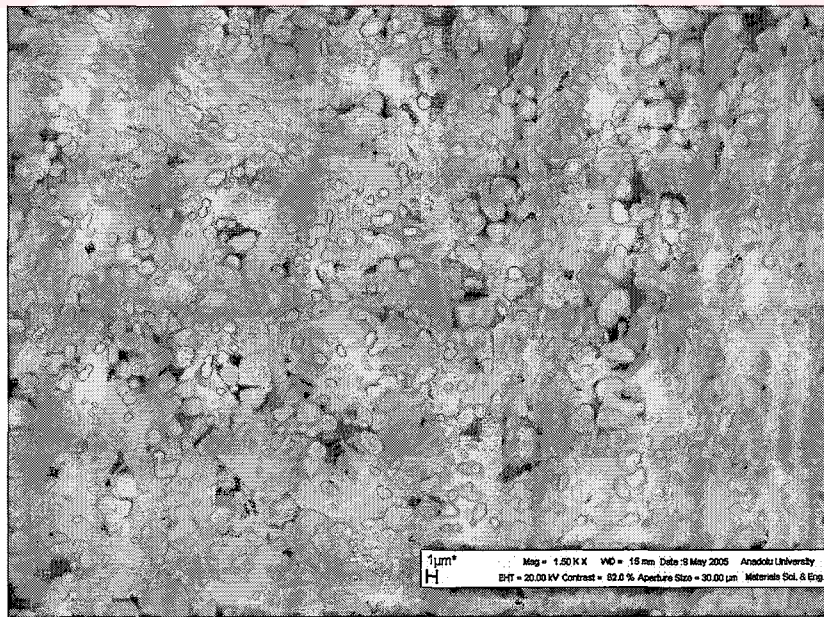
(b)

Şekil 6.6 1450°C’de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait mikroyapılar. (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız

Şekil 6.6'de 1450°C'de sinterlenen I ve II nolu kompozisyona ait ikincil elektron görüntüleri verilmiştir. 1450°C'de sinterlenen katkısız kompozisyon değerine göre homojen olmayan mikroyapıya sahip olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra kolemanit ilavesi olmayan örneğin mikroyapısında oldukça yoğun bir porozite gözlemlenmektedir.



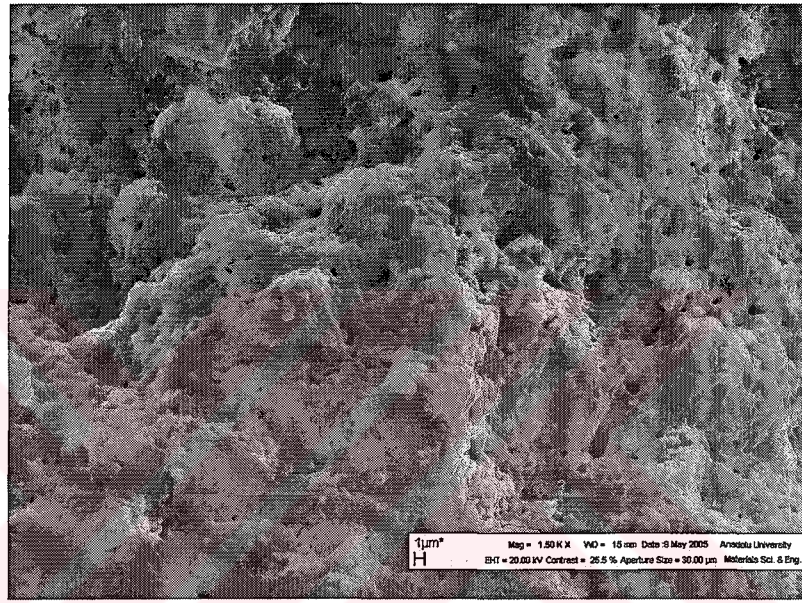
(a)



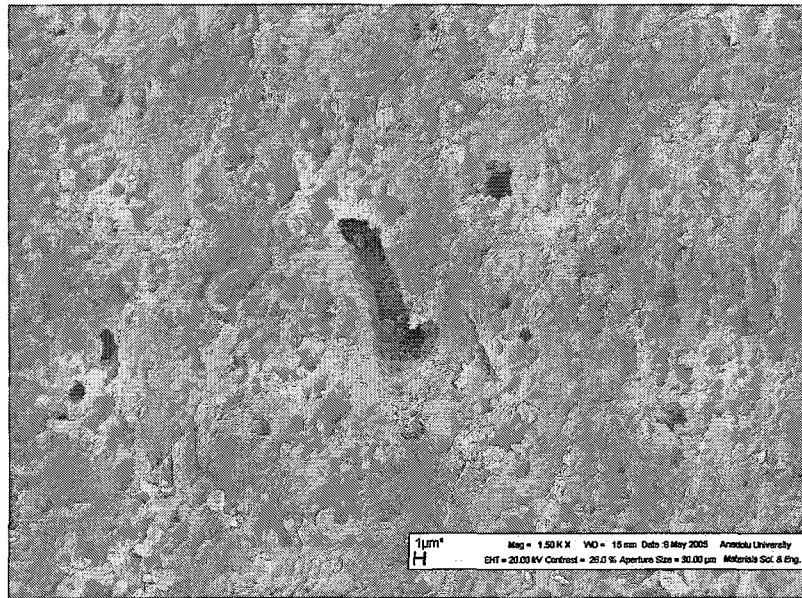
(b)

Şekil 6.7. 1450°C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait geri saçınımlı elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız

Şekil 6.7'de 1450⁰C'de sinterlenen I ve II nolu kompozisyona ait geri saçınımlı elektron görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.7'de görüldüğü gibi 1450⁰C'de sinterlenen ilave içermeyen numunede mullit kristalleri henüz kristallenmeye başlamamıştır, bunun yanı sıra kolemanitsiz kompozisyonda partiküller diğerine göre birbirinden bağımsız halde durmaktadır. Burada açık renk faz zirkonya, koyu renk ise mullittir.



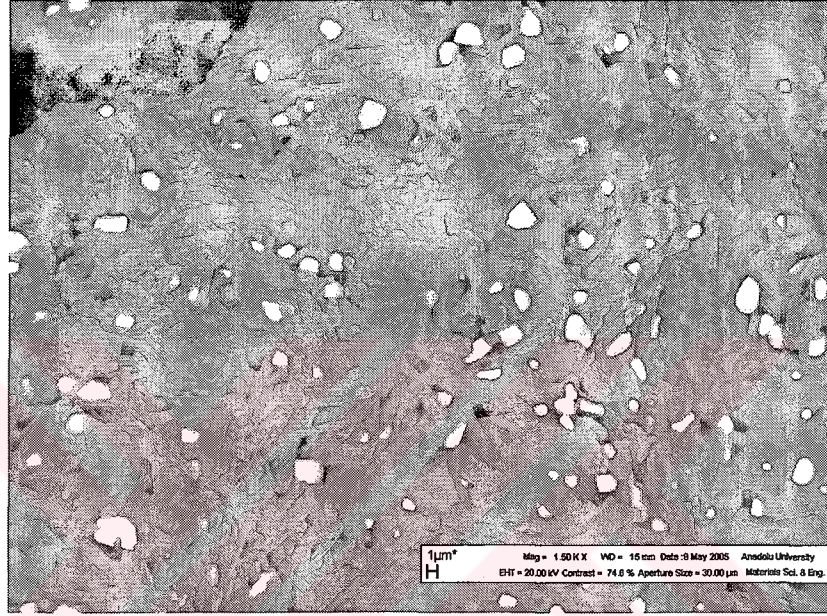
(a)



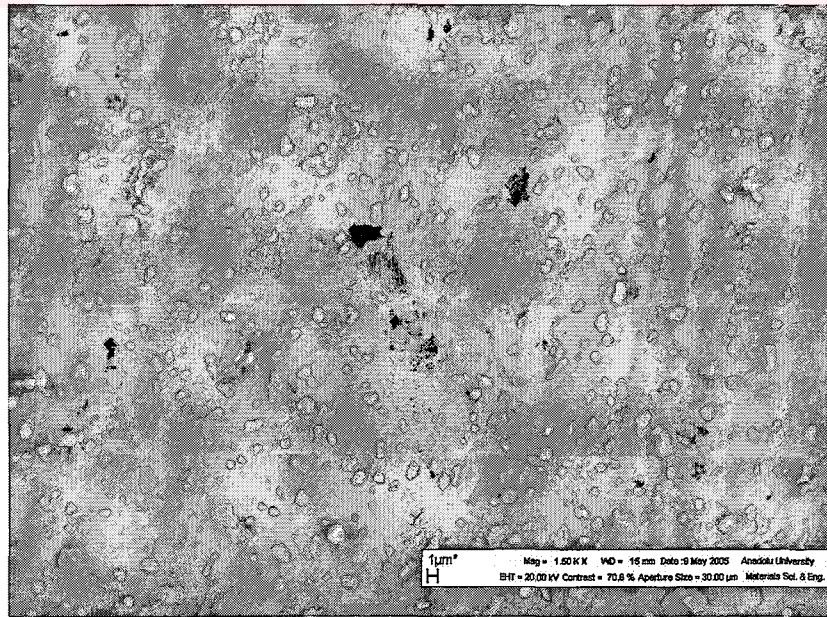
(b)

Şekil 6.8. 1500⁰C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait ikincil elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız

1500°C'de sinterlenmiş kolemanit katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait kırılma yüzeylerinden alınan ikincil elektron görüntüleri Şekil 6.8'de gösterilmektedir. 1500°C'deki örneklerde görülen zirkonya taneleri sıcaklık arttıkça irileşmektedir. Her iki sıcaklıkta da gözeneklilik kolemanit ilavesiyle birlikte azalmaktadır.

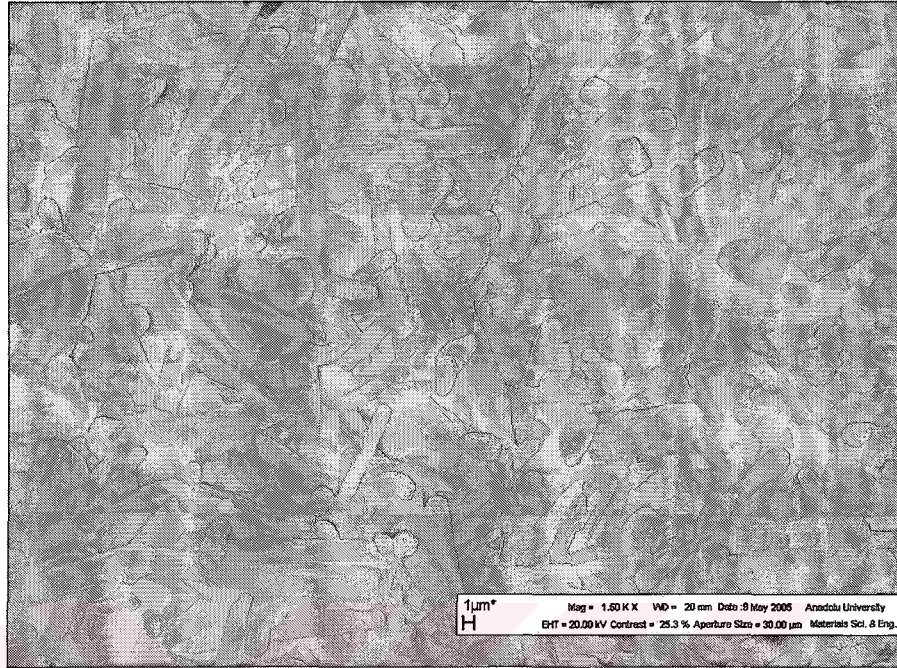


(a)

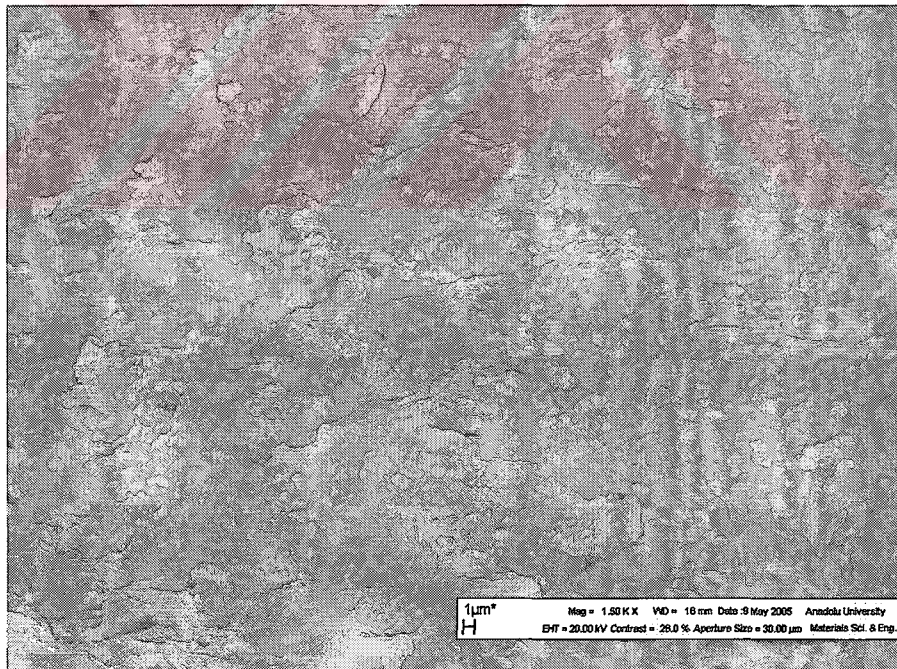


(b)

Şekil 6.9. 1500°C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait geri saçınımlı elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız

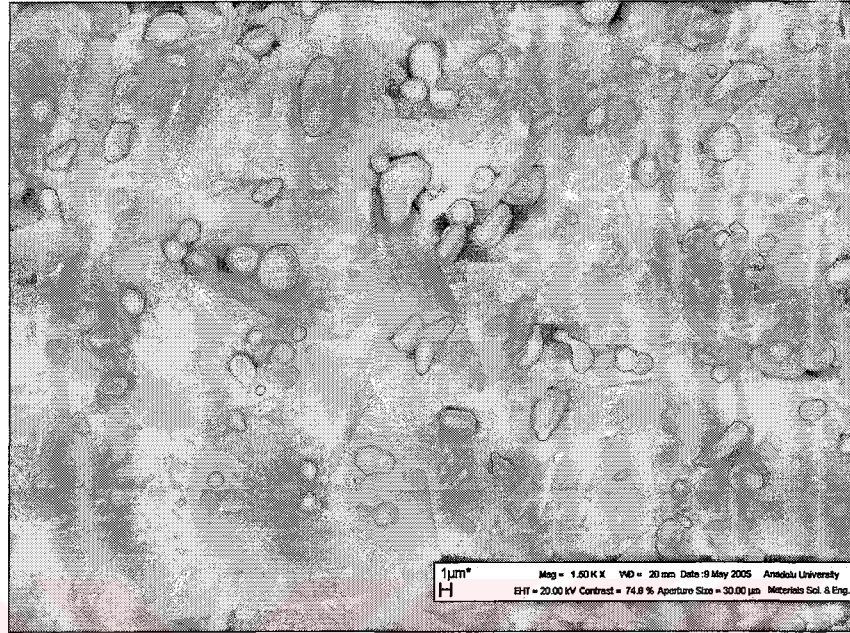


(a)

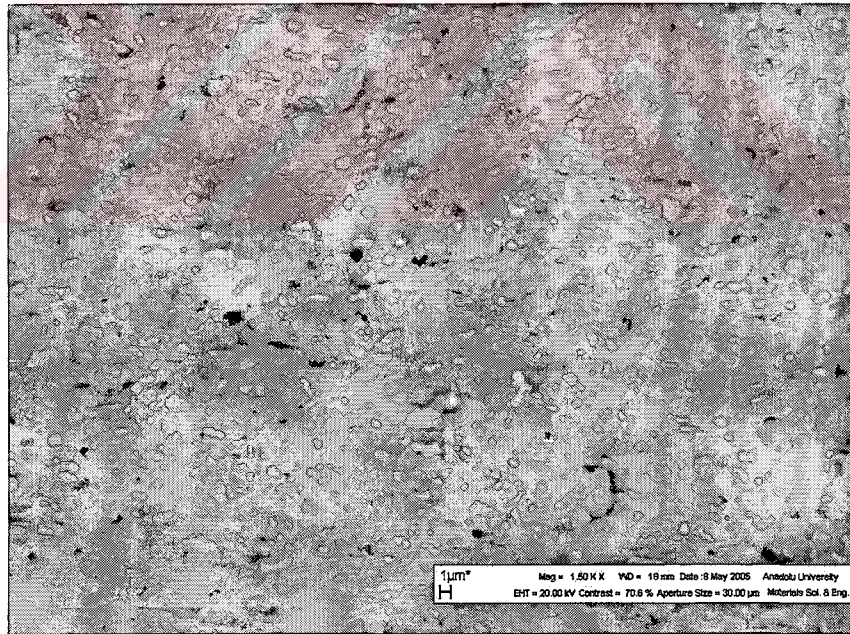


(b)

Şekil 6.10. 1550⁰C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait ikincil elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız



(a)



(b)

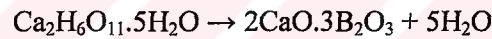
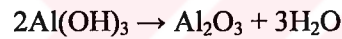
Şekil 6.11. 1550⁰C'de 12 saat sinterlenmiş %10 katkılı ve katkısız kompozisyonlara ait geri saçınımlı elektron görüntüleri (a) %10 kolemanit katkılı, (b) katkısız

1500°C'de 12 saat sinterlenmiş katkısız kompozisyonun geri saçınımlı elektron görüntüsüne bakıldığında zirkonya ve mullit taneleri arasındaki etkileşim katkılı olana göre çok daha azdır. Kolemanit ilavesinin zirkonya tane büyüklüğü üzerindeki etkisi 1550°C'de daha belirgin olmaktadır.

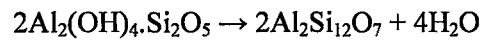
Seramik ana fazlarda ikincil faza ait tanecikler birleşme ile büyüebilmektedirler. Artan sinterleme sıcaklığı ve kolemanit miktarıyla orantılı olarak mikroyapılarda görülen tane büyümesi ve küçük zirkonya tanelerinin yok olmasında her iki tane büyümesi süreci de etkin olabilir. Kolemanit artık SiO₂ ile cam fazı oluşturarak tane sınırlarından malzeme yüzeyine çıkmakta, böylece tane sınırları cam fazından arıtıldığı için güçlenmektedir [8]. Bu olay 1500°C'de sinterlenmiş numunelerde daha belirgin olmaktadır.

Karışımların oda sıcaklığında sinterleme sıcaklığına kadar, suların uzaklaşması, parçalanma, yeni fazların oluşması gibi olayları içine alan muhtemel reaksiyon sırası şu şekilde özetlenebilir.

1. <310°C'de gipsit ve kolemanitin su kaybı,

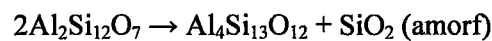


2. ≈550°C'de kaolinitin metakaolene dönüşmesi

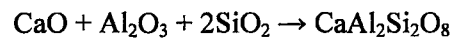


3. <650°C'de kolemanitin parçalanması,

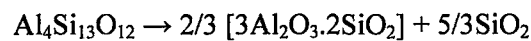
4. ≈900°C'de Al-Si spinelin oluşumu,



5. ≈1000°C'de anortit oluşumu,



6. >1000°C'de mullit oluşumu,



7. ≤1250°C'de zirkon çözünmeye başlamakta ve bir miktar monoklinik zirkonya oluşmaktadır.



8. Zirkonun parçalanması 1550°C'de son bulmakta ve zirkonun parçalanması ile oluşan SiO₂, mevcut Al₂O₃ ile reaksiyonu sonucu ilave yeni mullitler oluşmaktadır.

Sonuç olarak, mullit-zirkonya kompoziti, zirkonya ve mullite göre daha ucuz olan hammaddeler olan zirkon ve Al(OH)₃ kullanarak reaksiyon sinterlemesi yöntemiyle üretilmiştir. 1450°C'de ilk başta yoğunlaşma gerçekleşmiş, reaksiyon 1500°C'den itibaren başlamıştır.

Kolemanitten gelen B₂O₃ ve CaO zirkonun ayrışma sıcaklığını azaltmıştır ve düşük viskoziteli geçici sıvı fazın gelişimini azaltmıştır. Bu sayede kolemanit ilavesi reaksiyonu hızlandırarak daha yüksek sıcaklıkta elde edilen sonuca, daha düşük sıcaklıkta ulaşılmasına olanak sağlamıştır.

Kolemanit ilavesinin görünür gözenekliliğin azalması ve teorik yoğunluğun artmasında da önemli ölçüde etkisi olmuştur.

7. ÖNERİLER

Çalışma sırasında elde edilen bulgular, laboratuvar ve analiz olanaklarını dikkate alarak gelecek için şu çalışmaları önerebilirim.

1. Farklı bor kaynakları kullanılarak, bu çalışma ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir.
2. Karışım mekanokimyasal yöntemlerle hazırlanabilir; daha homojen, ince ve yüksek enerjiye sahip karışım sayesinde, daha düşük sıcaklıklarda fakat daha yoğun kompozit üretilebilir.
3. Zirkon, alumina kaynağı ve bor kaynakları ile hazırlanacak karışımın TTT (Time Temperature Transformation) çalışmaları yapılabilir.



KAYNAKÇA

- [1] Longman-Metro, 1993, Büyük İngilizce-Türkçe Sözlük.
- [2] Kingery, W.D., 1976, Introduction to Ceramics, John-Wiley and Sons Inc., New York.
- [3] Briscoe, E., 1986, Ceramics-The Fabrication Challenge, Materials Science Technology, 2 [9], 910-912.
- [4] Bitence, J.C., 1986, Guide to Engineered Materials, ASM Publication.
- [5] Brook, R.J., 1985, Ceramics in Europe, American Ceramic Society Bull. 64 [9], 1197-1200.
- [6] Holström, M., Chartier, T., Boch, P., 1989, Reaction-Sintered ZrO₂-Mullite Composites, Mat. Sci. Eng., A 109, 105-109.
- [7] Garvie, R.C., Hannink, R.T., Pascoe, 1975, "Ceramic Steel", Nature, 258, 703-704.
- [8] Kınıkoğlu, S., 1992, Mullit-Zirkonya Seramik Kompozitlerinin Reaksiyon Sinterlemesi Yöntemi İle Elde Edilmesi ve Stronsiyum Oksit Katkısının Etkisi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 3-4.
- [9] Maitra, S., Pal, S., Nath, S., Pandey, A., Lodha, R., 2002, Role of MgO and Cr₂O₃ additives on their properties of zirconia-mullite composites, Ceramics International, 28, 819-826.
- [10] Das, K., Mukherjee, B., Banerjee, G., 1998, Effect of Yttria on Mechanical and Microstructural Properties of Reaction Sintered Mullite-Zirconia Composites, Journal of the European Ceramic Society, 18, 1771-1777.
- [11] Edmond, A., New York, May 2004, Natural History, vol. 113, Iss. 4, pg. 40, 6 pgs.
- [12] Hancher, J.M., Finch, R.J., Hoskin, P., 2001, Rare earth elements in synthetic Zircon: Part 1. Synthesis and rare earth element and phosphorus doping, American Mineralogists, vol.8, 667-680.
- [13] Vlasov, K.A., New York, 1966, Mineralogy of Rare Elements. Vol.II, Israel Program for Scientific Translations: Dist.Daniel Davey Co.
- [14] Ayrancı, B., 1989, Zirkonya (Zirkon Toprağı) Analizlerinde Hızlı Bir Ayrıştırma (Dekompozisyon) Metodu, MTA Dergisi, sayı 109, 141-145.
- [15] Nipko, J.C., Loong, C.K., 1998, Inelastic neutron scattering from zircon, Physica B, 243, pg. 415-417.

KAYNAKÇA (Devamı)

- [16] <http://www.minerals.net/zircon.htm>
- [17] Shi, Y., Huang, X., Yan, D., 1998, Toughening of hot-pressed ZrSiO₄ ceramics by addition of Y-TZP, *Materials Letters*, 35, 161-165.
- [18] Cao, X.Q., Vassen, R., Stoeber, D., 2004, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1-10.
- [19] <http://www.minerals.net/zircon.htm>
- [20] Mathez, E.A., May.2004, *Natural History*, vol. 113, Iss. 4, pg. 40, 6 pgs.
- [21] Akhtar, M.J., Waseem, S., 2001, Atomistic simulation studies of Zircon, *Chemical Physics*, 274, 109-120.
- [22] Shi, Y., Huang, X.,&Yan, D., 1997, Fabrication of Hot-Pressed Zircon Ceramics: Mechanical Properties and Microstructure, *Ceramic International*, 23, pg. 457-482.
- [23] Hummel, Floyd A., New York, 1984, *Phase Equilibria in Ceramic Systems*, pg. 287-289.
- [24] Zhao, S., Huang, Y., Wang, C., Huang, X. and Guo, J. 2003. Mullite formation from reaction sintering of ZrSiO₄/α-Al₂O₃ mixtures. Vol. 57. 1716-1722.
- [25] <http://www.dhpot.demon.co.uk/eutectics.htm>
- [26] She, J.H., Ohji, T., 2003, Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics, *Materials Chemistry and Physics* 80 pp. 610-614.
- [27] Pankratz, L.B., Weller, W.W., 1963, Kelley, K.K., "Low-Temperature Heat Content of Mullite," U.S. Bur. Mines, Rept. Invest., 6287.
- [28] Fenstermacher, J.E., Hummel, F.A., 1961, "High Temperature Mechanical Properties of Ceramic Materials: IV, Sintered Mullite Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, 44,284.
- [29] Gonchanov, Y.I., Ostapenko, G.T., Timashkova, L.P., Gonogotskaya, L.I., 2001, "The Effects of AlF₃, B₂O₃ and kaolinite additives on the rate of mullite formation from oxides", *Glass and Ceramics*, Vol. 58, Nos. 11-12.
- [30] Holm, L.J., 2001, "Kaolinites-mullite transformation in different Al₂O₃-SiO₂ systems: Thermo-analytical studies.", *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 3, 1362-1365.
- [31] Chen, C.Y., Lan, G.S. and Tuan, W.H. 2000. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 20. 2529-2525

- [32] Heuer, A.H., Lenz, L.K., 1982, Stres-Induced Transformation During Subcritical Crack Growth in Partially Stabilized Zirconia, J. Am. Ceram. Soc., 65, 192-194.
- [33] Caran, G., 2003, Bazı Kil Minerallerinin ve Kil Bazlı Seramiklerin Kuruma Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 44/115.





HAF TALIK
LABORATUVAR RAPORU
SIR

TARİH ARALIĞI 12-15.03.2005

SELDİĞİ YER

TARİH	NUMUNE	LOI %	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	SO ₃ %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	ZnO %	ZrO ₂ %	3 Alfa x10 ⁻⁷
	NUMUNE	18.06	0.14	0.01	38.25	23.96	0.3837	0.2284	2.838	0.3203	0.1929		14.77	262.686
														0.000
														0.000
														0.000
														0.000
														0.000
														0.000
														0.000
														0.000
														0.000
														0.000
														0.000

Açıklama

Sonuç

Onaylayan



PAAL - LBTL - RP - 02

LABORATUVAR RAPORU

Yürürlük Tarihi : 01.12.1997
Revizyon Tarihi : 03.12.20001
Revizyon No : 04

ELİŞ TARİHİ : 27.04.2005

ELDİĞİ YER : UNIVERSITE

NSİ : GIPSITE Al(OH)₃

BİTİŞ TARİHİ

28.04.2005

KİMYASAL ANALİZ

	<u>%</u>		<u>%</u>
O ₂ :	1.23	TiO ₂ :	0.01
2O ₃ :	64.87	ZnO :	
2O ₃ :	0.01	ZrO ₂ :	
ıO :	0.04	BaO :	
3O :	0.02	SO ₃ :	0.00
2O :	0.04	A.Z. :	33.76
O :	0.02		

ÇIKLAMA :

SONUÇ :

ONAYLAYAN

umune Adı : ZIRKON - Average

SOP Name: ZYRKON

eldiği Yer :

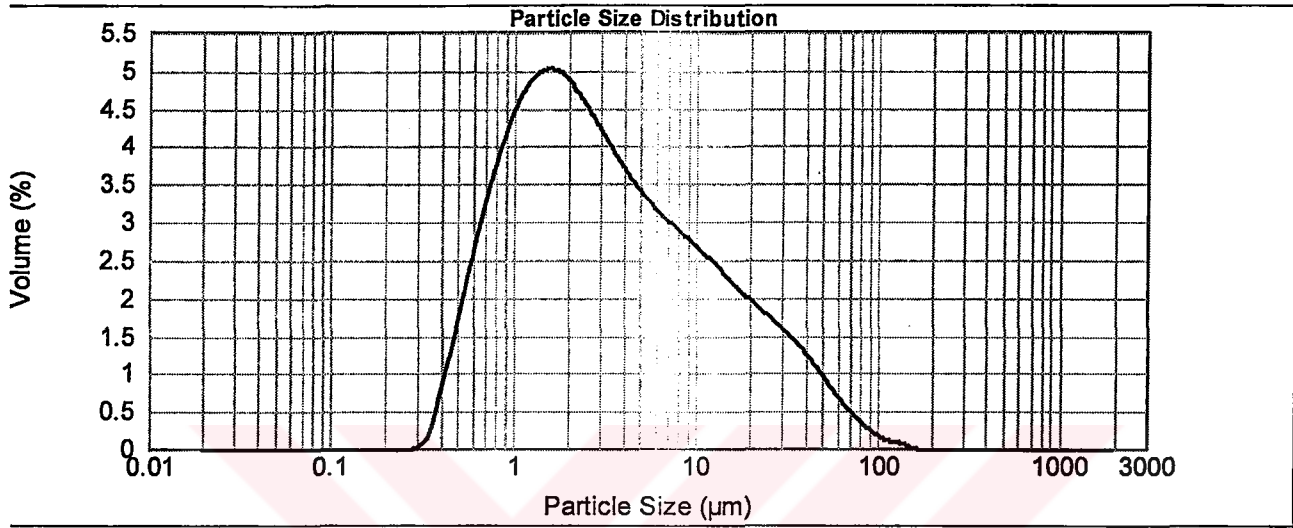
Measured: 04/14/05 09:22:02

No

0.1): 0.770 um

d(0.5): 2.872 um

d(0.9): 22.995 um



-ZYRKON - Average, 04/14/05 09:22:02

Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.200	0.00	0.920	14.59	4.235	60.10	15.897	85.11	43.979	96.47	100.000	99.73
0.221	0.00	1.000	16.95	5.000	63.93	17.600	86.55	45.000	96.64	109.895	99.83
0.245	0.00	1.128	20.57	5.746	66.96	19.485	87.91	48.689	97.18	121.668	99.90
0.271	0.00	1.249	23.77	6.362	69.07	21.572	89.22	53.905	97.80	134.698	99.96
0.300	0.00	1.383	27.06	7.798	73.09	22.000	89.46	59.679	98.32	149.126	100.00
0.368	0.17	1.531	30.39	8.633	75.00	23.863	90.45	63.000	98.56	165.100	100.00
0.408	0.62	1.676	37.04	9.558	76.85	26.441	91.63	66.071	98.75	182.785	100.00
0.451	1.35	2.077	40.29	10.000	77.66	28.000	92.27	73.149	99.10	202.364	100.00
0.500	2.35	2.546	46.51	10.581	78.64	29.273	92.74	75.000	99.17	224.040	100.00
0.613	5.29	2.819	49.47	11.715	80.36	32.409	93.79	80.984	99.37		
0.751	9.41	3.121	52.30	12.970	82.02	35.880	94.77	89.658	99.57		

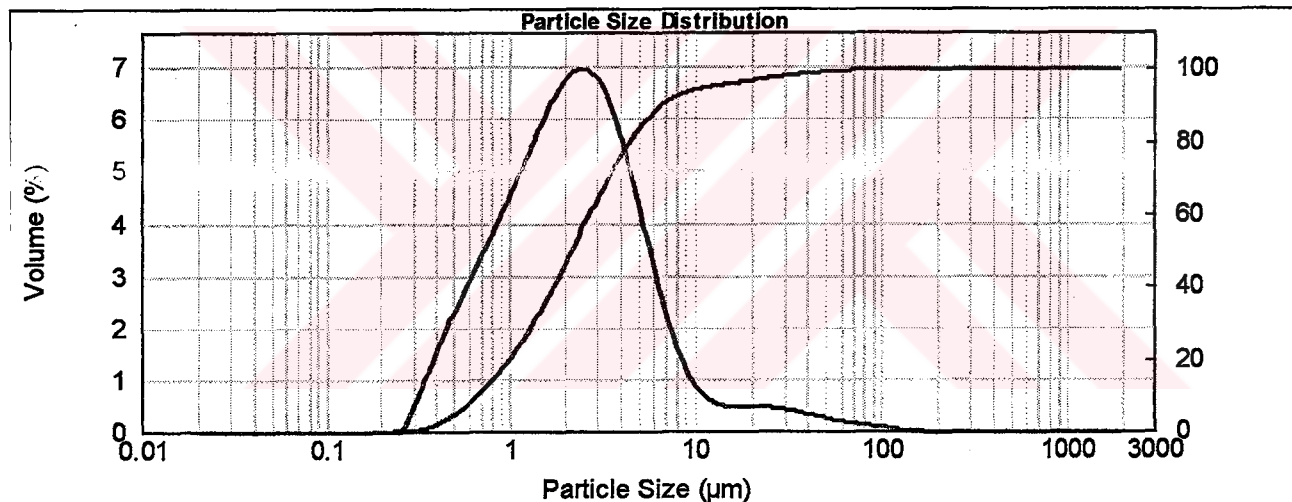


Result Analysis Report

Sample Name: 24 H ZYRKON **SOP Name:** **Measured:** 12 May 2004 13:22:57
Sample Source & type: Factory **Measured by:** Mustafa ÇOBANCI **Analysed:** 12 May 2004 13:22:58
Sample bulk lot ref: **Result Source:** Averaged

Sample Name: Zirconia av **Accessory Name:** Hydro 2000G (A) **Obscuration:** 0.00 %
Sample RI: 2.165 **Absorption:** 0.1 **Analysis model:** General purpose
Dispersant Name: Water **Size range:** 0.020 to 2000.000 um **Weighted Residual:** 0.622 %
Sample RI: 1.330 **Result Emulation:** Off

Concentration: 0.0028 %Vol **Vol. Weighted Mean D[4,3]:** 4.194 um **Specific Surface Area:** 3.93686 m²/g
Span : 2.756 **Uniformity:** 1.35308 **Surface Weighted Mean D[3,2]:** 1.524 um
Result units: Volume
d(0.1): 0.674 um **d(0.5):** 2.207 um **d(0.9):** 6.757 um



—24 H ZYRKON, 12 May 2004 13:22:57

Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	22.73	11.482	94.87	120.226	99.99	1258.925	100.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	27.28	13.183	95.41	138.038	99.99	1445.440	100.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	32.28	15.136	95.87	158.489	100.00	1659.587	100.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	37.70	17.378	96.30	181.970	100.00	1905.461	100.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	43.50	19.953	96.73	208.930	100.00	2187.762	100.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	49.60	22.909	97.17	239.883	100.00	2511.886	100.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	55.86	26.303	97.59	275.423	100.00	2884.032	100.00
0.026	0.00	0.275	0.02	2.884	62.11	30.200	97.98	316.228	100.00	3311.311	100.00
0.030	0.00	0.316	0.35	3.311	68.17	34.674	98.35	363.078	100.00	3801.894	100.00
0.035	0.00	0.363	1.12	3.802	73.83	39.811	98.67	416.869	100.00	4365.158	100.00
0.040	0.00	0.417	2.34	4.365	78.91	45.709	98.95	478.630	100.00	5011.872	100.00
0.046	0.00	0.479	4.03	5.012	83.27	52.481	99.20	549.541	100.00	5754.399	100.00
0.052	0.00	0.550	6.14	5.754	88.84	60.256	99.40	630.957	100.00	6606.934	100.00
0.060	0.00	0.631	8.67	6.607	89.62	69.183	99.57	724.438	100.00	7585.776	100.00
0.069	0.00	0.724	11.59	7.588	91.68	79.433	99.71	831.784	100.00	8709.636	100.00
0.079	0.00	0.832	14.90	8.710	93.14	91.201	99.82	954.993	100.00	10000.000	100.00
0.091	0.00	0.955	18.60	10.000	94.15	104.713	99.91	1093.478	100.00		

Operator notes: Average of 4 measurements



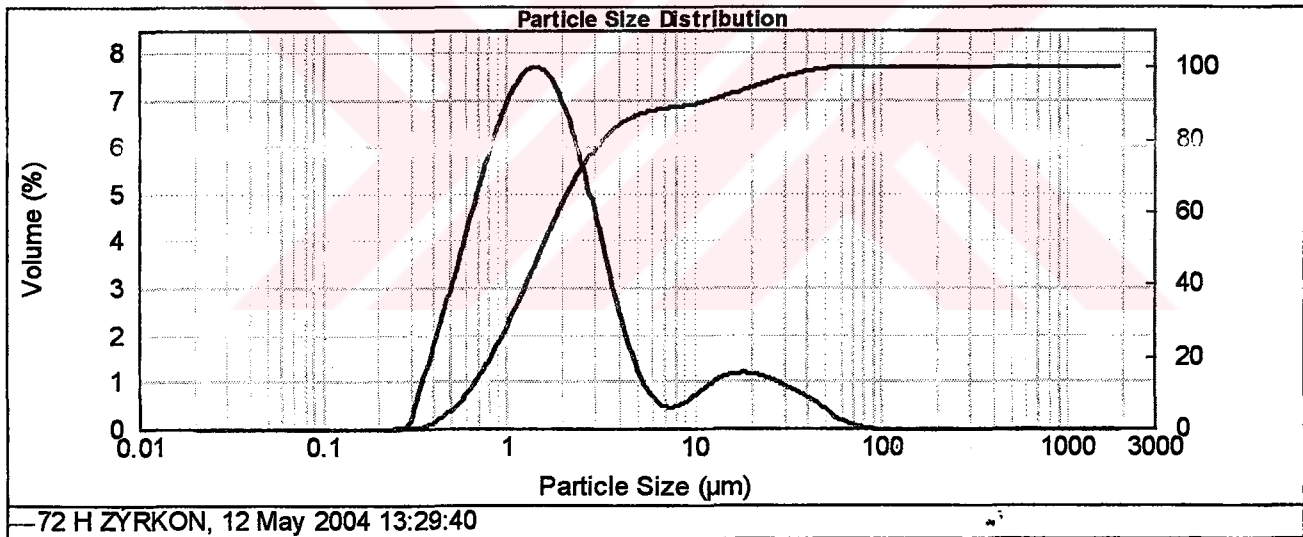
Tübitak Seramik Arastirma Merkezi

Result Analysis Report

Sample Name: 72 H ZYRKON **SOP Name:** **Measured:** 12 May 2004 13:29:40
Sample Source & type: Factory **Measured by:** Mustafa ÇOBANCI **Analysed:** 12 May 2004 13:29:41
Sample bulk lot ref: **Result Source:** Averaged

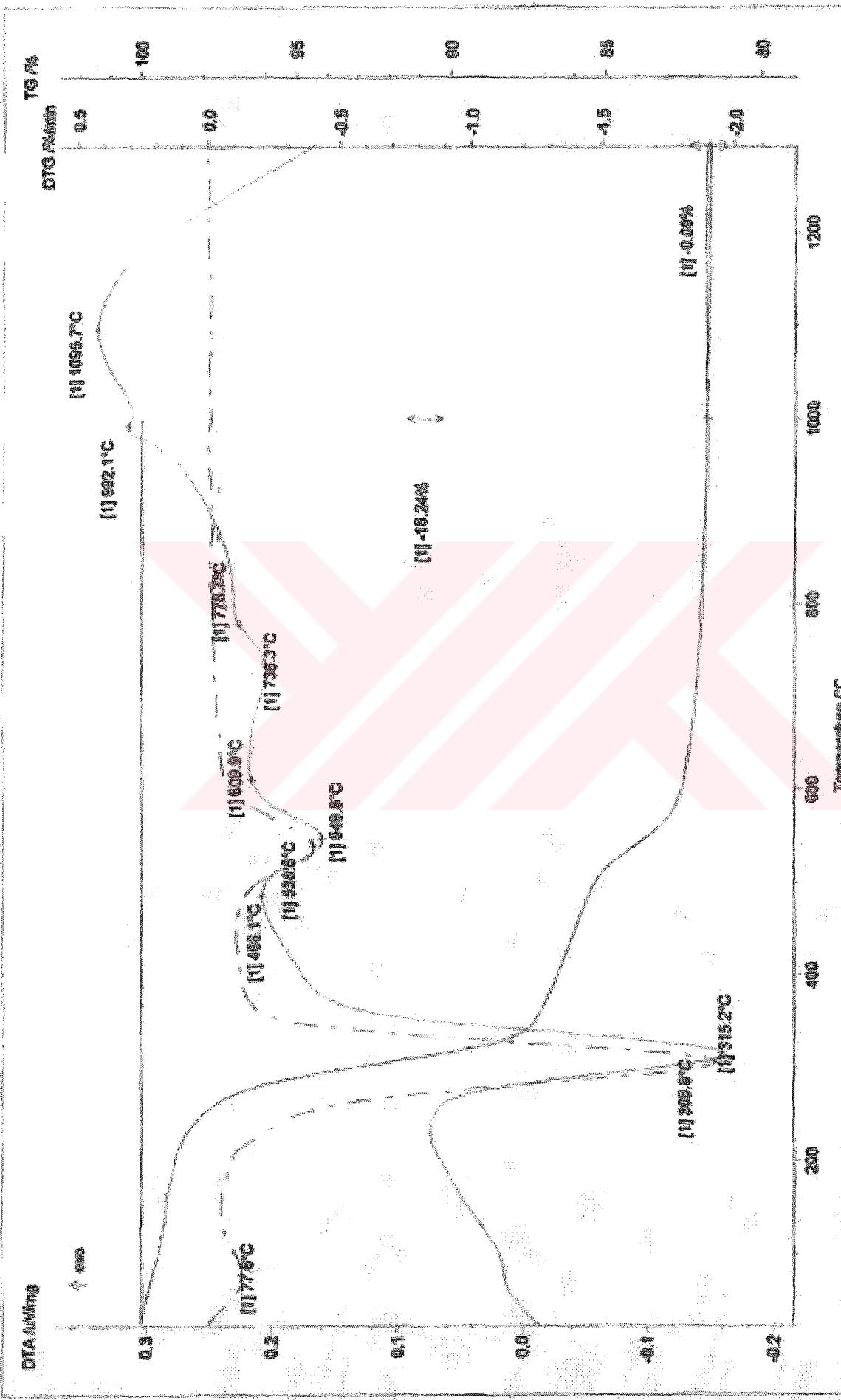
Particle Name: Zirconia av **Accessory Name:** Hydro 2000G (A) **Obscuration:** 0.00 %
Particle RI: 2.165 **Absorption:** 0.1 **Analysis model:** General purpose
Dispersant Name: Water **Size range:** 0.020 to 2000.000 um **Weighted Residual:** 1.036 %
Dispersant RI: 1.330 **Result Emulation:** Off

Concentration: 0.0025 %Vol **Vol. Weighted Mean D[4,3]:** 4.255 um **Specific Surface Area:** 4.66533 m²/g
Span : 6.574 **Uniformity:** 2.09043 **Surface Weighted Mean D[3,2]:** 1.286 um
Result units: Volume
d(0.1): 0.618 um **d(0.5):** 1.580 um **d(0.9):** 11.007 um

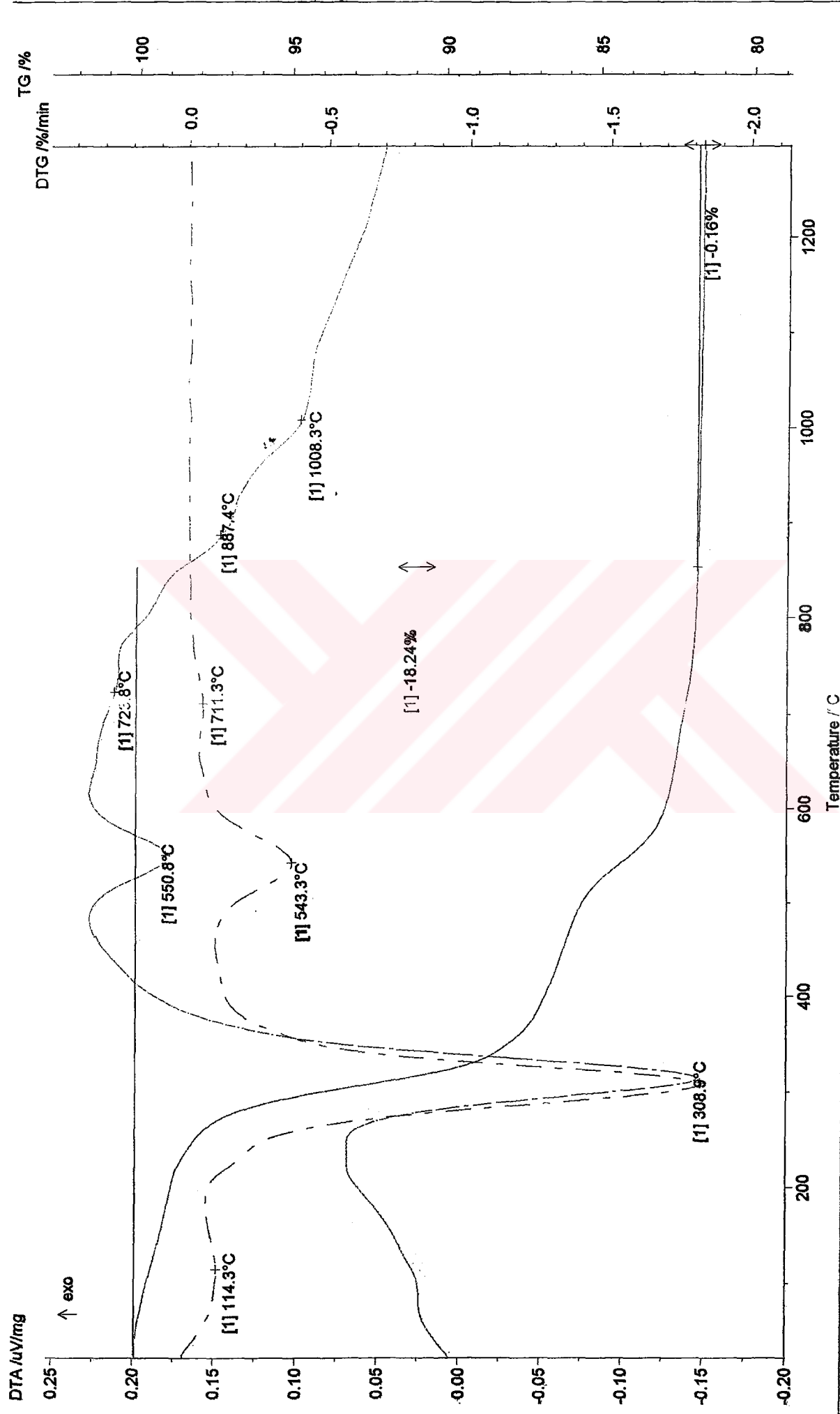


Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	31.94	11.482	90.23	120.228	100.00	1258.925	100.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	38.61	13.183	91.08	138.098	100.00	1445.440	100.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	45.51	15.136	92.06	158.489	100.00	1659.587	100.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	52.44	17.378	93.11	181.970	100.00	1905.461	100.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	59.16	19.953	94.19	208.990	100.00	2167.762	100.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	65.46	22.909	95.23	239.883	100.00	2511.886	100.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	71.12	26.303	96.21	275.423	100.00	2884.032	100.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	75.97	30.200	97.10	316.228	100.00	3311.311	100.00
0.030	0.00	0.316	0.08	3.311	79.63	34.674	97.89	363.078	100.00	3801.894	100.00
0.035	0.00	0.363	0.83	3.802	82.98	39.811	98.58	416.869	100.00	4365.158	100.00
0.040	0.00	0.417	2.16	4.365	85.17	45.709	99.12	478.630	100.00	5011.872	100.00
0.046	0.00	0.479	4.20	5.012	86.63	52.481	99.54	549.541	100.00	5754.399	100.00
0.052	0.00	0.550	6.89	5.754	87.56	60.256	99.77	630.957	100.00	6606.934	100.00
0.060	0.00	0.631	10.57	6.607	88.14	69.183	99.92	724.436	100.00	7585.776	100.00
0.069	0.00	0.724	14.90	7.586	88.57	79.433	99.99	831.784	100.00	8709.636	100.00
0.079	0.00	0.832	19.98	8.710	89.00	91.201	100.00	954.993	100.00	10000.000	100.00
0.091	0.00	0.955	25.87	10.000	89.53	104.713	100.00	1088.478	100.00		

Operator notes: Average of 4 measurements



INSTRUMENT: STA 40REP FILE: X PROJECT: GICLUM IDENTITY: 1 DATE/TIME: 28.04.05 08:18 LABORATORY: KP LAB, OPERATOR: DILEK	SAMPLE: HOLEMANNITSIZ RECETE REFERENCE: ACC9 MATERIAL: NUMUNE CORR / TEMP, CAL, SENS, FILE: D-0.8580TICAL NULL TCXRENSHULL EXX RANGE: 20 °C/10.0µV/min/1300 °C SAMPLE CAR, TC: DTA(TG) HIGH RG 2/8 REMARK:	MODE/TYPE OF MEAS: STA/Temp, -corr- SEGN: 1/1 CRUC: DTA/TG enable AL2O3 ATMOS: air/NO2 0010 00 CORRUM RANGE: 520--	135.820 mg 135.210 mg
--	---	---	--



INSTRUMENT: STA 409EP FILE: ZIRKO PROJECT: DOGRULAMA IDENTITY: 1 DATE/TIME: 19.03.05 10:12 LABORATORY: KP LAB. OPERATOR: DILEK	SAMPLE: ZIRKON REFERENCE: A2O3 MATERIAL: ZIRKON CORR / TEMP .CAL. /SENS-FILE: D-0.BS9/TCALNULL.TC/SENSNULL.EXX RANGE: 20 °C/10.0(K/min)/1300 °C SAMPLE CAR./TC: DTA(TG) HIGH RG 2/S REMARK:	MODE/TYPE OF MEAS.: STA/samp.+corr. SEGM: 1/1 CRUC: DTA/TG crucible Al2O3 ATMOS.: off/off/0.00/0.00 CORR/M.RANGE: 520/—
136.080 mg 135.210 mg	Temperature / °C 200 400 600 800 1000 1200	