

Sol-Jel yöntemiyle alümina seramik üretiminde magnezya, zirkonya katkılarının ve proses parametrelerinin deney tasarım yöntemiyle incelenmesi

Investigation of magnesia, zirconia additives and process parameters in sol-gel derived alumina ceramic by experiment design method

Emre YALAMAÇ^{1*}, Hüseyin ADIGÜZEL², Memnune MURAT², Dila VURAL², Ali Cihan ÇELİK²

¹Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Manisa, Türkiye. emre.yalamac@cbu.edu.tr

²Inter Abrasiv AR-GE Merkezi, Manisa, Türkiye.

huseyin.adiguel@interabrasive.com, memnune.murat@interabrasive.com, dila.vural@interabrasive.com, cihan.celik@interabrasive.com

Geliş Tarihi/Received: 21.04.2024
Kabul Tarihi/Accepted: 20.08.2024

Düzeltilme Tarihi/Revision: 28.06.2024

doi: 10.5505/pajes.2024.17981
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, magnezya ve zirkonya katkı maddeleri ve proses parametresi böhmitten farklı miktarlarda eklenmesiyle sol-jel yöntemiyle korundum seramik kum üretimi deney tasarım yöntemiyle incelenmiştir. Katkı ve proses parametrelerinin nihai alümina seramik kumunun sertlik, tek parçacık basma mukavemeti, yoğunluk ve mikroyapısal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Böhmite ile katkıların birlikte kullanılması 1400°C'de sinterlenen kumlarda tek parçacık basma mukavemetinde en yüksek 105.90 N değerine ulaşılmıştır. Basma mukavemeti testi sonuçları Tukey yöntemi ile gruplandırılmış ve deneylerin ikili karşılaştırmalarında birbirleri ile farklı olan sonuçlar olduğu gibi benzer sonuç verenlerde gözlenmiştir. SEM incelemelerinde kumların mikroyapılarının 100 nm boyutlarda homojen dağılımda kapalı gözenekli bir yapıdan oluştuğu gözlenmiştir. Tüm katkıların ve böhmite miktarının en yüksek olduğu 1500°C'de sinterlenen 9 nolu deneyde yoğunluk değerleri 4.00 g/cm³ olarak ölçülmüştür. En düşük yoğunluk değerleri ise aynı sıcaklıkta sinterlenen kontrol deneylerinde ölçülmüştür.

Anahtar kelimeler: Alümina, Zirkonya, Magnezya, Sol-Jel, Tek Parçacık Basma Mukavemeti

Abstract

In this study, the production of corundum ceramic sand by sol-gel method with the addition of different amounts of magnesia and zirconia additives and the process parameter boehmite was examined by the experimental design method. The effects of additive and process parameters on the hardness, single particle compressive strength, density and microstructural properties of the final alumina ceramic sand were investigated. Using boehmite and additives together, the highest single particle compressive strength value of 105.90 N was achieved in sands sintered at 1400°C. Compressive strength test results were grouped by the Tukey method, and in pairwise comparisons of the experiments, both different results and also similar results were observed. In SEM examinations, it was observed that the microstructure of the sands consisted of a closed porous structure with a homogeneous distribution in 100 nm dimensions. Density values were measured as 4.00 g/cm³ in experiment number 9 sintered at 1500 °C, where all additives and the amount of boehmite were highest levels. The lowest density values were measured in control experiments sintered at the same temperature.

Keywords: Alumina, Zirconia, Magnesia, Sol-Gel, Single Particle Compressive Strength

1 Giriş

Alüminyum hidroksit ismi Al(OH)₃ kimyasal formülüne ifade etmesine karşın, alümina trihidrat veya hidratlanmış alümina, (Al₂O₃ · 3H₂O), olarak da kullanılmıştır. Alüminyum hidroksitler doğada monohidrat (böhmite, diaspor), trihidrat (gibsite, bayerit, nordstandit) ve alümojel şeklinde bulunabilir [1]. Alüminyum hidroksitin büyük bir kısmı alümina üretiminde değerlendirilmektedir. Alüminanın büyük bir kısmı ise alüminyum metalinin eldesinde kullanılmaktadır [2]. Alümina (Al₂O₃) üretiminin %90'ından fazlası yüksek kaliteli boksitlerin Bayer yöntemi ile işlenmesi ile elde edilmektedir. Boksitler ihtiva ettikleri alüminanın durumuna göre gibbsitlik (Al₂O₃·3H₂O), böhmitik (Al₂O₃·H₂O) ve diasporik (Al₂O₃·H₂O) boksitler olarak üç grupta toplanır. Türkiye boksit rezervlerinde önemli yeri olan böhmitik boksitleri çözündürme teknolojisi geliştirilmektedir ve Bayer prosesi ile işlemeye elverişli böhmitik boksitlerin önemi artmıştır [3]. Böhmite hammaddesinden başlayarak sol-jel yöntemiyle korundum seramik aşındırıcı kum üretimi ile yüksek fiziksel ve

mekanik özelliklere erişilmektedir. Dolayısıyla aşındırıcı kum üreticilerin tercih ettiği bir yöntemdir ve yöntem parametrelerini değiştirerek yeni nesil aşındırıcı kumlar üretilmesi üreticiler arasında rekabet oluşturmaktadır. Sol-jel yöntemi sıvı bir "sol" fazdan yoğunlaşmış bir "jel" faza sol karışımının geçişini kapsar. İnorganik sol ve jeller, genellikle sıvı bir ortamda çözünmüş kimyasal reaktanlardan sentez ile doğrudan üretilirler. İnorganik sollarde bir metal katyonu içeren kimyasallar, ön başlatıcı olarak adlandırılır. Solün jele dönüşümü moleküler seviyede çok karmaşık tepkimelerle gerçekleşir [4]. Sol-Jel yöntemiyle korundum seramik aşındırıcı kum üretimi sırasında pek çok önemli faktör nihai ürünün mekanik, fiziksel özelliklerini ciddi anlamda etkilemektedir. Kumagai ve Messing'in çalışmalarında böhmite sol-jel yöntemi ile alfa alümina fazına dönüşümü sırasında yapısal dönüşüm kinetiğini hızlandırmak ve dönüşüm sıcaklığını düşürmek için çekirdeklendirici ajan olarak mikron altı boyutlarda %0.15 ile %10 aralığında alfa-alümina (α-Al₂O₃) katkısı kullanılmıştır. Sonuç olarak mikron altı tanelere oluşan yüksek yoğunluğa

*Yazışılan yazar/Corresponding author

sahip alfa alümina seramiğini 1200°C'de sinterlemeyi başarmışlardır [5]. Araştırmacıların bir başka çalışmasında böhmit hammaddesinden başlanarak sol-jel yöntemi ile alümina üretiminde ağırlıkça %2'nin altında alfa-alümina çekirdeklendirici katkı kullanılmıştır. Yine bu çalışmada %98 göreceli yoğunluğa 1200 °C'de 100 dakika sinterleme sonrasında ulaşılmıştır. Buna karşın çekirdeklendirici kullanılmayan jel'den üretilen alümina 1600°C'de sinterlenmesine rağmen %94 yoğunluğa ulaşmıştır [6].

Bir başka çalışmada çekirdeklendirici olarak nano boyutlarda alüminyum kullanılmıştır. Plaka benzeri şekle sahip alümina parçacıkları, nano boyutlu alüminyum katkı maddesi ile kimyasal işlemlerle başarıyla hazırlanmış. Bu nano boyutlu alüminyumun çekirdek etkisi ve nihai α -Al₂O₃ parçacık boyutu ve şekli üzerindeki etkisi araştırılmıştır [7].

Nofz ve arkadaşları, katkılı veya çekirdeklendirilmiş psödo-böhmitin korondum fazına dönüşümünü incelemişlerdir. Solüsyonlara Fe³⁺ iyonları veya alfa-alümina çekirdekleri eklendiğinde korondum faz dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 130°C düşürülmüş. Bu iyonlar, alümina fazlarının artan demir konsantrasyonuyla bir araya gelme eğilimi gösterdikleri ve çekirdeklenme merkezleri olarak çalışabildikleri açıklanmaktadır. Küçük korondum (~20 nm) parçacıkları aktif çekirdeklenme bölgeleri olarak işlev görürken, numunelerde bulunan daha büyük taneler (200–400 nm) daha az etkili olduğu gözlenmiştir [8].

Han ve Zhu çalışmalarında, uzatılmış anizotropik taneler ve ince eş eksenli tanelerden oluşan çift yönlü bir mikro yapıya sahip mikrokristalin korondum aşındırıcılar, hammadde olarak psödo-böhmit kullanılarak sol-jel yöntemiyle üretmişlerdir. İkinci faz takviyesi olarak uzatılmış anizotropik tane, numunelerin kırılma tokluğunu ve mukavemetini önemli ölçüde iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir. Ağırlıkça %2 MgO-TiO₂-SiO₂ içeren numune 3.92 g/cm³'ün üzerinde bir maksimum yoğunluk, 56.4 N tek parçacık basma mukavemeti ve 5.93 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu elde etmişlerdir [9].

Yüksek mukavemet ve tokluğa sahip korondum aşındırıcıları sentezlemek her zaman önemli bir rekabet konusudur. Li ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, saf α -Al₂O₃/LaAl₁₁O₁₈ çift fazlı korondum aşındırıcılar, hammadde olarak psödo-böhmit ve sinterleme yardımcısı olarak CoO-NiO ikili katkı maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemi hazırlanmıştır. CoO-NiO katkı maddelerinin eklenmesinin, α -Al₂O₃ tanelerinin anormal büyümesini etkili bir şekilde önleyebileceğini ve α -Al₂O₃ tane sınırları arasında LaAl₁₁O₁₈ partiküllerinin oluşumunu kolaylaştırarak, eş eksenli α -Al₂O₃ ve iğne şeklindeki LaAl₁₁O₁₈ tanelerinden oluşan nihai korondum aşındırıcılarla sonuçlanabileceğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, iğne şeklindeki LaAl₁₁O₁₈ fazının varlığı korondum aşındırıcıların kırılma tokluğunu desteklediği ve yüksek yoğunluktaki korondum aşındırıcıların aynı zamanda nispeten daha yüksek bir sertlik ve mukavemeti muhafaza etmelerini sağlandığını tespit etmişlerdir [10].

Li ve arkadaşları farklı katkı maddelerinin korondum aşındırıcıların mekanik özelliklerine, mikro yapılarına ve aşınma davranışlarına etkilerini incelenmiştir. Katkı fazlarının sayısı arttıkça sinterleme sıcaklığı ve aşınma hızı düşerken, yoğunlaşma ve mekanik özelliklerin arttığı gözlenmiştir. Katkı maddesi olarak SiO₂-MgO-CaO (molar oran, 2:1:1) ve çekirdeklendirici olarak nano α -Al₂O₃ tozları ile sol-jel prosesi kullanılarak 1300°C'de 30 dakika sinterlenerek altıgen mikrokristal korondum aşındırıcılar elde edilmiş. Altıgen yapının ortalama çapı ve kalınlığı sırasıyla 1.38 μ m ve 360 nm,

tek parçacık basma dayanımı 26.44 N ve aşınma oranı (3.06±0.21)×10⁻⁷ mm³/(Nm) olarak ölçülmüş [11].

Prouzet ve arkadaşları, böhmit solüsyonlarının ince korondum çekirdeklendirici parçacıkları (0-10 %ağ.) ile hazırlamışlar ve daha sonrasında solüsyonların atomizasyonla kurutulması ve kalsinasyon yoluyla çekirdeklendirilmiş böhmit tozunu hazırlamışlardır. Bu hazırlanan tozların geçiş alüminalarının yoğunluğunu geliştirdiği tespit edilmiştir. Ağırlıkça en az %2 alfa-alümina çekirdek içeren böhmit tozlarının dönüşüm sıcaklıklarını önemli derecede düşürdüğü tespit edilmiştir [12]. Leitheiser ve Sowman tarafından 3M firması adına yapılmış buluş, sentetik, eritilmemiş, alüminyum oksit esaslı aşındırıcı üzerinedir. Dominant sürekli α -alümina fazı ve %0-45 zirkonya (ZrO₂) ve %0-25 magnezya (MgO) ikincil fazları içeren rastgele yönlendirilmiş kristalitlerin mikro kristalli yapısına sahip aşındırıcı ürünlerin sol-jel yöntemiyle üretilmesini kapsamaktadır [13].

Schwabel'in patent çalışmasında ise, sol-jel yöntemiyle alümina seramik aşındırıcı üretiminde böhmit ön başlatıcısından başlanmıştır, nitrik asit ile taneciklerin dağılması sağlanmıştır. Ayrıca farklı miktarlarda magnezya ve ferrik oksit (Fe₂O₃) kaynağı olarak oksitlerin nitratlı bileşiklerini ve alfa alümina kullanmıştır. 3.5-4.0 g/cm³ yoğunluklara sahip aşındırıcı kumlar üretmiştir [14].

Wagner ve arkadaşları seramik korondum aşındırıcının geliştirilmesinde ağırlıkça %1'den az olacak şekilde kalay katkısı üzerine buluş yapmışlardır. Sol-jel yöntemi ile korondum aşındırıcı hazırlanmasında yapıyı daha fazla değiştiren bileşen örneğin magnezyum, lityum, kobalt gibi oksitler de eklemişlerdir [15].

Khaund ve arkadaşları Saint-Gobain/Norton endüstri adına çekirdeklendirilmiş bir sol-jel alümina aşındırıcının üretiminde saflaştırılmış proses malzemelerinin kullanılmasının aşındırıcı kuma üstün özellikler sağlaması yönünde patent çalışması yapmışlardır [16].

Monroe 3M firması adına yapmış olduğu buluşta koloidal silika içeren hidrotermal olarak işlenmiş bir böhmit dispersiyonundan alfa alümina bazlı seramik malzeme aşındırıcı tanecik vb. yapmak için yöntem geliştirmiştir [17].

Üretim sırasında prosesin kalitesini ve teknik performansını etkileyen hammadde seçimi, proses ekipmanları vb. birçok faktör bulunmaktadır. Araştırma amaçlarını belirleme, değişken tanımlama, optimizasyon süreçleri ve verimliliğin artırılması, iyileştirme süreç kontrolü gibi aşamalarda deney tasarımı yöntemlerinden faydalanılır [18], [19]. Deneysel tasarım yöntemlerinden biri, incelenen faktörlerin tüm kombinasyonlarının ve her tekrarının araştırılabildiği faktöriyel tasarımıdır. Faktöriyel tasarım ile ilgili birkaç cümle de alınmalıdır. Bu tasarımın en önemli avantajı, incelenen özelliği etkileyebileceği düşünülen faktörlerin hem ana etkilerini (faktörlerin kendilerini) hem de faktörler arasında etkileşim inceler [20].

Bu çalışmanın amacı, magnezya ve zirkonya katkı maddeleri ve proses parametresi böhmitin farklı miktarlarda eklenmesiyle sol-jel yöntemiyle korondum seramik kum üretiminin deney tasarımı yöntemiyle incelenmesidir. Çalışmada katkı ve proses parametrelerinin nihai alümina seramik kumunun mekanik, fiziksel ve mikroyapısal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Farklı miktarlarda ön başlatıcı olarak böhmit hammaddesi ve farklı katkı oranlarında magnezya ve zirkonya kullanılmıştır. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşen peptizasyon için ise nitrik asit eklenmiştir. Tane büyümesini engellemek için farklı miktarlarda magnezya ve kumun ayrıca mekanik özelliklerini geliştirmesi için yine farklı miktarlarda

zirkonya katkısı kullanılmıştır. Bu parametrelerin etkileri ve etkileşimleri anlaşılabilmesi için faktöriyel deney tasarımı metodu uygulanmıştır. Literatür incelendiğinde yukarıdaki parametrelerin eş zamanlı olarak tümünün bir arada etkilerinin araştırıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çalışma katkıları ve proses parametreleri arasındaki etkileşimleri ve önemli ana etkileri ortaya koymuştur.

2 Deneysel çalışma

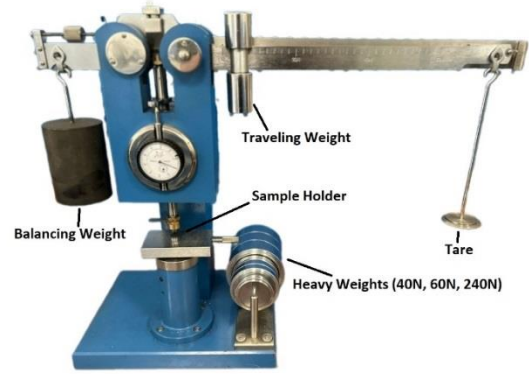
Sol-jel yöntemiyle alümina seramik üretiminde böhmite hammaddeyi ön başlatıcı olarak seçilmiştir. Böhmite 16.00, 20.50 veya 25.00 gram olarak farklı miktarlarda 75 ml distile suya oda sıcaklığında 25°C'de karıştırılmıştır. Yine hazırlanan söllere farklı miktarlarda 0-0.24 g magnezya (MgO) ve 0-1.12 g zirkonya (ZrO₂) eklenmiştir. Son olarak 0.30 ml nitrik asit (HNO₃) eklenmiştir. Bu parametreler ile 2³ tam faktöriyel deney tasarımı planlanmıştır. Ayrıca deney tasarımı sonrası kurulacak modelin kontrolü için 2 adet merkezi nokta deneyi (Deney no 1 ve 8) planlanmıştır. Tablo 1'de proses parametreleri ve katkıları ile kurulan deney tasarımı gösterilmektedir.

Tablo 1. Proses Parametreleri için Deney Tasarımı.

Table 1. Experiment Design for Process Parameters.

Deney No	Böhmite (g)	MgO (g)	ZrO ₂ (g)
1	20.50	0.12	0.56
2	16.00	0.24	1.12
3	25.00	0.00	0.00
4	25.00	0.00	1.12
5	25.00	0.24	0.00
6	16.00	0.00	1.12
7	16.00	0.00	0.00
8	20.50	0.12	0.56
9	25.00	0.24	1.12
10	16.00	0.24	0.00

Hazırlanan söllüsyonların jelleşmesi sonrası jeller etüvde 90°C'de 2 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş numuneler ufalanarak 710 mikron elek altı kum boyutuna getirilmiştir. Kalsinasyon işlemi kutu fırında 5°C/dak ısıtma hızında 650°C'ye çıkılıp bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek yapılmıştır. Sinterleme işlemi kamara tipi fırında hava ortamında 1400°C ve 1500°C'de 2 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş kumlara sırasıyla mikro sertlik (HV), piknometre ile yoğunluk testleri yapılmış ve tek parçacık basma mukavemetleri ölçülmüştür. Her deneyden sinterleme sonrası elde edilen kumlardan 600-710 µm elek aralığındaki en az 40 kum (parçacık) tanesinin ölçümü yapılmıştır. Şekil 1'de Tek Parçacık (TP) Basma Mukavemeti test cihazı görseli verilmiştir. Yine kumlara XRD (PANalytical, Empyrean) ve SEM (Zeiss, Gemini 500) analizleri yapılmıştır.

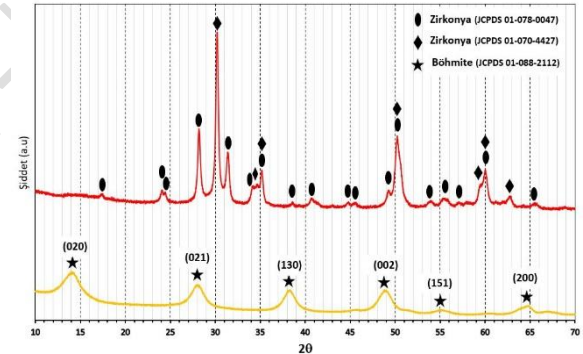


Şekil 1. Tek Parçacık (TP) Basma Mukavemeti Test Cihazı.

Figure 1. Single Particle Compressive Strength Device.

3 Bulgular ve tartışma

Sol-jel yöntemi ile korundum seramik kum üretiminde hammadde olarak seçilen böhmite ve zirkonya tozlarının faz analizi yapılmıştır. Şekil 2'de hammaddelerin XRD paternleri ve analiz sonuçları gösterilmektedir. Zirkonya tozunda iki farklı zirkonya fazı tespit edilmiştir. Bunlar monoklinik kristal yapıda zirkonya (•) ve tetragonal kristal yapıda yitria stabilize edilmiş zirkonya (◆) fazlarıdır. Böhmite hammaddeyi tek fazlı alüminyum hidroksit yapısındadır.

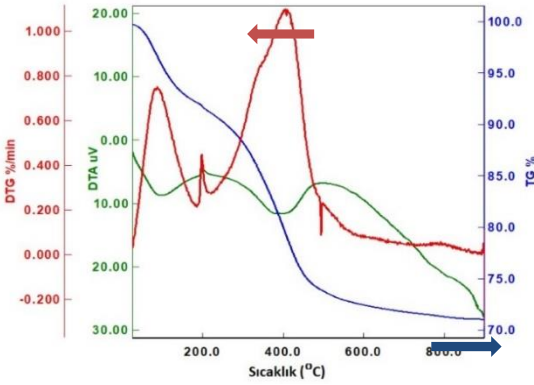


Şekil 2. Hammaddelerin XRD sonuçları.

Figure 2. XRD results of Raw materials.

Böhmite hammaddesinin termal davranışlarının incelenmesi için 900°C'ye kadar DTA/TGA analizi yapılmıştır ve şekil 3'te analiz sonuçları verilmektedir. Böhmite ısıtılması sırasında farklı basamaklarda olmak üzere toplam yaklaşık % 38 ağırlık kaybı tespit edilmiştir. 100 ile 350°C arasında yaklaşık %6'lık kütle kaybı gözlenmektedir ve bu arada gözlenen ufak endotermik pikin böhmite tozunun kademeli ağırlık kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek ağırlık kaybı (%8-9) 350 ile 600°C arasında grafikte dik bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Yaklaşık 500°C'de asimetrik endotermik pik gamma-alümina fazı oluşumunu ifade etmektedir [21]. 600°C'den sonra yapıda ciddi bir ağırlık kaybı gözlenmemektedir.

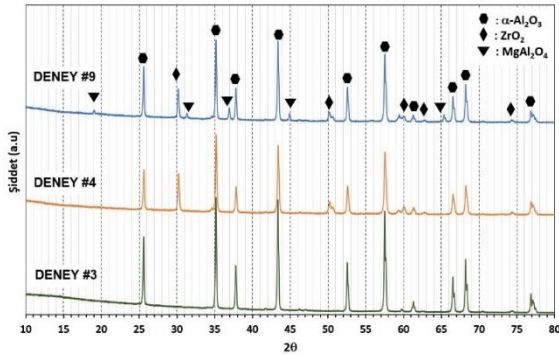
Tsukada ve arkadaşları hazırladıkları farklı kristal boyutundaki böhmite tozlarının termal davranışlarını TG ve DTA analizleri ile incelemişlerdir. Termal analiz sonuçlarına göre, iri kristalli böhmite 100-300°C arasında küçük bir ağırlık kaybı fakat 500°C civarında yüksek bir ağırlık kaybı gösterirken, ince kristal boyutlu böhmite 100-500°C arasında kademeli bir ağırlık kaybı gösterdiğini çalışmalarında belirtmişlerdir [22]. Termal analiz sonuçları literatür sonuçları ile tutarlılık göstermektedir.



Şekil 3. Böhmit hammaddesinin TGA/DTA sonuçları.

Figure 3. TGA/DTA results of boehmite.

Seçilen deneylerin kumlarına 1400°C sinterlemeleri sonrasında XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4'te Deney #9, #4 ve #3'ün XRD sonuçları verilmektedir. 3 nolu deneyde karışımda sadece böhmit bulunmaktadır ve sinterleme sonrası sadece alfa alümina fazından oluştuğu tespit edilmiştir. 4 nolu deneyde ise böhmit solüsyonuna zirkonya katkısı yapılmıştır. Dolayısıyla faz analizinde alfa alümina fazı yanında zirkonya fazı gözlenmektedir. 9 nolu deneyde ise zirkonyanın yanında solüsyona magnezya eklenmiştir. Bu kumun XRD analizinde ise alfa alümina ve zirkonya fazları yanında magnezyum alüminat spinel ($MgAl_2O_4$) fazı gözlenmiştir.



Şekil 4. Deney #9, #4 ve #3'ün XRD sonuçları.

Figure 4. XRD results of Experiments #9, #4 and #3.

Deney numunelerine sinterleme sonrası yapılan testler ve sonuçları tablo 2'de verilmektedir. Deney no 7 dışında tüm deneyler 1400°C'de sinterleme sonrası yüksek yoğunluk değerlerine ulaşmıştır. Deney no 7 reçetesi katkısız olduğu için bu sıcaklık yoğunluk artışında yeterli olmamıştır. 1500°C'de sinterlenen deneylerde ise yoğunluk artışı yine gözlenmiştir. Tüm katkıların ve böhmit miktarının en yüksek olduğu 1500°C'de sinterlenen 9 nolu deney yoğunluk değerleri 4.00 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Deney no 1 ve 8 kontrol deneyi olarak planlanmıştır ve yoğunluk sonuçları 1400°C ve 1500°C için hemen hemen aynı ölçülmüştür. Bu deneylerde 1500°C'de sinterleme sonrası yoğunluk düşüşü deneysel ya da ölçümsel hatadan olmadığı görülmektedir.

Tablo 2. Numunelerin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Sonuçları.

Table 2. Results of Some Physical Properties of the Samples.

#	1400°C Sinterleme Sonrası	1500°C Sinterleme Sonrası
---	---------------------------	---------------------------

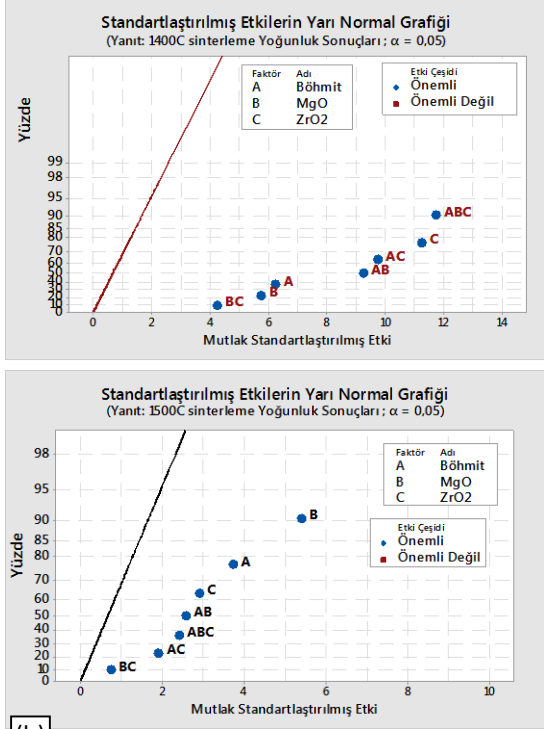
	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (HV1)	TP Basma Mukavemeti (N)	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (HV1)	TP Basma Mukavemeti (N)
1	3.84	835.68	105.85	3.41	1153.87	26.50
2	3.91	884.22	61.60	3.68	1233.65	45.03
3	3.92	761.96	48.83	3.94	1217.73	78.33
4	3.86	724.95	46.56	3.99	1000.10	67.80
5	3.81	812.51	58.00	3.76	1067.80	81.50
6	3.92	580.01	83.95	3.97	903.98	73.26
7	3.55	885.75	27.00	3.89	959.90	19.33
8	3.86	932.93	105.90	3.47	1088.24	38.47
9	3.90	824.30	98.44	4.00	1076.30	74.86
10	3.86	615.64	53.00	3.70	1077.02	70.55

Yoğunluk sonuçlarının deney içeriği ve sinterlenme sıcaklığına bağlı etkileri için varyans analizi ile değerlendirilmiştir. Şekil 5'te Yoğunluk Sonuçlarına varyans analiz ile oluşturulan etkilerin yarı normal grafikleri gösterilmektedir. Bu grafiklere göre 1400°C'de sinterleme sonrası böhmit ile katkıların birlikte kullanımının (ABC) yoğunluğu önemli derecede etkilediği görülmektedir. Ayrıca 1500°C'de sinterleme sonrası ise başta magnezya (B) olmak üzere böhmit (A) ve zirkonya (C) katkı ve miktarlarının yoğunlaşmada önemli faktörler olduğu görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda deneylerin sinterlenmeleri sonrası elde edilen kumların Vickers sertlik sonuçları şekil 6'da grafik ile gösterilmektedir. 1400°C'de sinterlenen tüm deneylerin sertlik sonuçları 1500°C sinterlenen deneylerin göre düşük değerler vermiştir. Bu sonuç sinterleme sıcaklığının böhmit miktarından, katkı çeşidi ve miktarından bağımsız olarak sertliği önemli derecede etkilediği göstermektedir. Deney 7, 9 ve 10'un 1400°C sinterlemeleri dışında diğer reçeteler 1400°C ve 1500°C sinterlemelerinde sertlik sonuçları birbiriyle bir desen oluşturmaktadır. Deney 7 en sade içerikli olurken, deney 9 en karmaşık (en yüksek katkı ve Böhmit miktarlı) içerikten oluşmaktadır. Sinterleme sıcaklıklarında bağımsız deneylerin benzer sertlik değerleri göstermesi, benzer sinterleme mekanizmalarına sahip olmaları ile açıklanabilir.

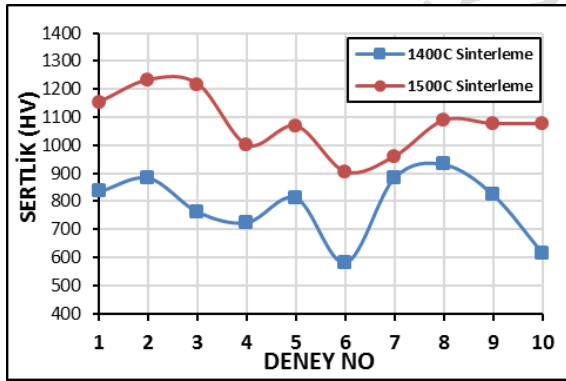
Tablo 2'de deneylerin tek parçacık basma mukavemeti ortalama sonuçları verilmiştir. Her bir sonuç için ortalama 40 kum tanesi test edilmiştir. Tüm kumların değerleri şekil 7 (a) ve (b)'de farklı sıcaklıklar için kutu çizimleri verilmektedir. 1400°C'de sinterlenen deney no 7 kumlarının tek parçacık basma mukavemeti diğer kumlara göre düşük (27 N) ve oldukça dar aralıkta değişkenlik göstermektedir. Buna karşın deney 8 kumları en yüksek mukavemet değeri (105.90 N) ve en geniş aralıkta değişkenlik göstermektedir. Yine bazı deneylerde de aykırı değerler gözlenmiştir. Şekil 7 (b)'de 1500°C'de sinterlenmiş deneylerden yine deney 7 en düşük ve en dar aralıkta değişkenlik göstermiştir. Buna karşılık deney 3, 5, 6, 9 ve 10 yüksek değişkenlik değerleri gösteren deneylerdir. En yüksek basma mukavemeti değerini (81.50 N) deney no 5 göstermiştir. Tek parçacık basma mukavemeti sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların standartlara uygun aralıkta ve sayıda kum parçacığı test edilmesine karşılık yüksek çıkmıştır [9]-[11], [23], [24]. Bunun nedeninin kumların sayısı ve boyutu dışında kumların geometrik şeklinin; angular (çok köşe ve kenarlı) ya da plaka şeklinde yapraksı olmasının önemli derece etkilediği ve

hesaplamalarda dikkate alınması gerektiği ifade edilmektedir [25].



Şekil 5. Yoğunluk Sonuçlarına Göre Etkilerin Yarı Normal Grafikleri.

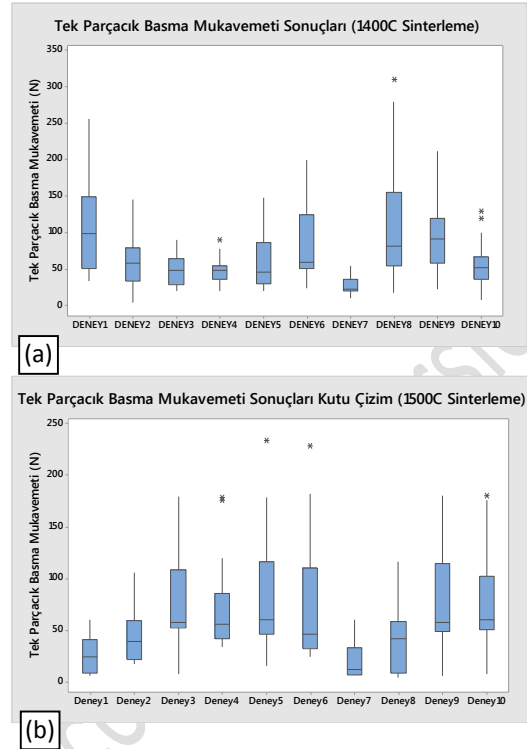
Figure 5. Half Normal Plots of Effects According to Density Results.



Şekil 6. DeneYlerin Sertlik Sonuçları Karşılaştırma Grafikleri.

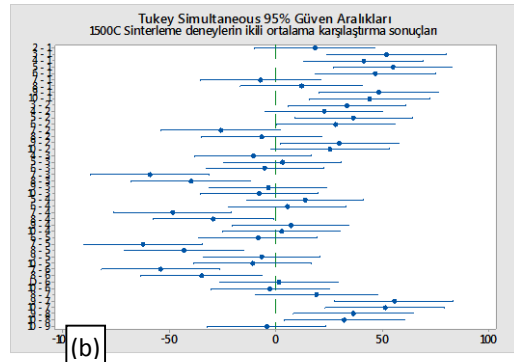
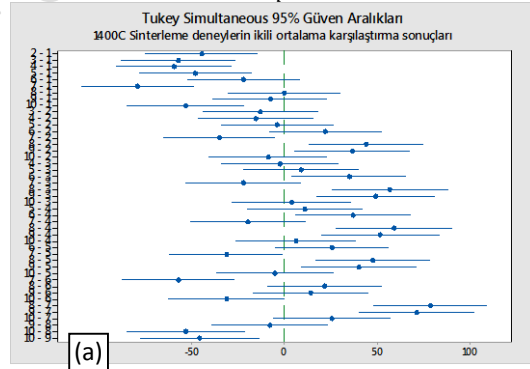
Figure 6. Comparison Charts of Hardness Results of Experiments.

DeneYlerin basma mukavemetleri birbirleri ile karşılaştırmak için Tukey istatistiksel test uygulanmıştır. Şekil 8 (a) ve (b)'de deneYlerin ikili karşılaştırmaları görülmektedir. Bir aralık sıfır içermiyorsa karşılık gelen ortalamalar önemli ölçüde farklıdır denilmektedir. Bu sonuçlara göre ikili karşılaştırmalarda birbirleri ile farklı olan sonuçlar olduğu gibi benzer sonuç verenlerde gözlenmektedir.



Şekil 7. DeneYlerin TP Basma Mukavemeti Kutu grafikleri.

Figure 7. Boxplots of Single Particle Compressive Strengths of Experiments.



Şekil 8. DeneYlerin Tek Parçacık Basma Mukavemet ortalama farklarının ikili %95 Güven Aralıkları karşılaştırmaları.

Figure 8. Pairwise 95% Confidence Interval comparisons of Single Particle Compressive Strength mean differences of experiments.

Tablo 3. Tukey Yöntemi ile %95 Güvenle Gruplandırılma Bilgi Tablosu

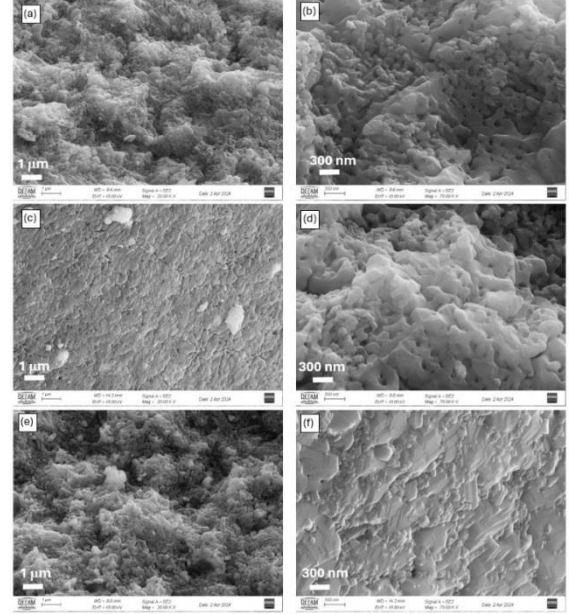
Table 3. Grouping Information Table Using the Tukey Method with 95% Confidence

1400°C Sinterleme		1500°C Sinterleme	
Faktör	Grup	Faktör	Grup
Deney 8	A	Deney 5	2
Deney 1	A	Deney 3	2
Deney 9	A	Deney 9	2
Deney 6	A B	Deney 6	2
Deney 2	B C	Deney 10	2 2
Deney 5	B C	Deney 4	2 2
Deney 10	B C D	Deney 2	2 2
Deney 3	C D	Deney 8	2
Deney 4	C D	Deney 1	2
Deney 7	D	Deney 7	2

Tablo 3 İki farklı sinterleme sıcaklığı sonrası üretilen kumlara tek parçacık basma mukavemeti testi sonuçlarını Tukey yöntemi ile % 95 güvenle gruplandırılma bilgi tablosunu göstermektedir. Gruplandırma bilgi tablosu, anlamlı ve anlamlı olmayan karşılaştırmaları vurgular. Gruplandırma tablosunun oluşturulduğu güven aralıkları ailesini oluşturmak için kullanılan çoklu karşılaştırma yöntemidir. Her gruplandırma bilgi tablosu, bir faktörün düzeylerini veya birden fazla faktörün birleşik düzeylerini karşılaştırır. Faktör düzeylerini gruplandıran harf sütunlarını içerir. Bir harfi (ya da sembolü) paylaşan seviyeler önemli ölçüde farklı değildir. Tersine, eğer bir harf paylaşmazlarsa, seviye ortalamaları önemli ölçüde farklı olacaktır [26]. Bu sonuçlara göre 1400°C'de sinterlenen deneylerden örneğin deney 1 (A grubu) deney no 2, 3, 4, 5, 7 ve 10'dan, 1500°C'de sinterlenen deneylerde ise örneğin deney 5 (α grubu) deney no 1, 2, 7 ve 8'den sonuçlarından farklıdır.

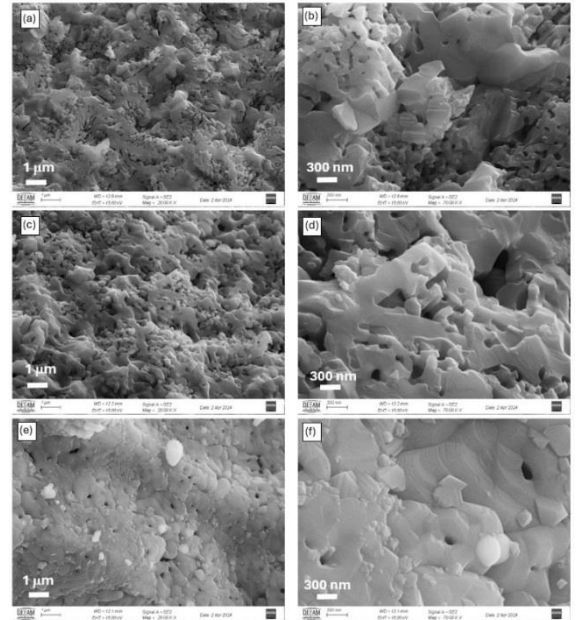
Şekil 9'da katkısız ve farklı katkı oranları sahip deney no 3, no 6 ve no 8'in 1400°C'de sinterleme sonrası kumlarının farklı büyütmelelerde kırık yüzey SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 9 (a), (c) ve (e)'de 20kX büyütmedeki görüntülerinde hepsinin gözenekli bir yapıdan oluştuğu ve Şekil 9 (b), (d) ve (f)'de daha yüksek büyütmede (70kX) bu gözeneklerin 50-100 nm arasında değişen boyutlarda olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 10'da katkısız ve farklı katkı oranlarına sahip seçilen deney no 3, no 6 ve no 8'in 1500°C'de sinterleme sonrası kumlarının farklı büyütmelelerde kırık yüzey SEM görüntüleri verilmektedir. Nano boyuttaki gözenekli yapının 1500°C'de sinterleme sonrasında da numunelerde gözlenmektedir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla tanelerin irileştiği gözlenmektedir. Alfa alümina (α -Al₂O₃) ya da demir oksit (Fe₂O₃) gibi çekirdeklendirici etkisinin incelendiği çalışmalarda çekirdeklendirici kullanılmadan sinterlenen numunelerde vermiküler mikroyapıda tane büyümesi literatürde gözlenmiştir [5], [6], [27]. Yüksek sıcaklık sinterlemelerinin vermiküler yapıyı birkaç mikrometreye kadar uzattığı ve yine kesit boyutunda artışa neden olduğu ve bu anizotropik mikroyapı da geliştirilen bitişik bağlantı yolları boyunca büyüyen tanelerin arasında bir biri ile bağlantılı gözeneklerin makul bir sonucu olarak açıklanmaktadır[6]. Çalışmamızda

numuneler yüksek sıcaklıkta sinterlenmektedir ve alfa-alümina ya da demir oksit gibi çekirdeklendiriciler kullanılmamıştır. SEM incelemelerinde tüm numunelerde vermiküler mikroyapı büyümüş ve tane içlerinde sinterleme sırasında yok edilemeyen büyük oranda gözenek gözlenmektedir.



Şekil 9. (a), (b) 3 Nolu; (c), (d) 6 Nolu ve (e), (f) 8 Nolu deneylerin 1400°C'de sinterleme sonrası kumlarının farklı büyütmelelerde kırık yüzey SEM görüntüleri.

Figure 9. Fractured surface SEM images at different magnifications of the sands of experiments (a), (b) No. 3, (c), (d) No. 6 and (e), (f) No. 8 after sintering at 1400°C.



Şekil 10. (a), (b) 3 Nolu; (c), (d) 6 Nolu ve (e), (f) 8 Nolu deneylerin 1500°C'de sinterleme sonrası kumlarının farklı büyütmelelerde kırık yüzey SEM görüntüleri.

Figure 10. Fractured surface SEM images at different magnifications of the sands of experiments (a), (b) No. 3, (c), (d) No. 6 and (e), (f) No. 8 after sintering at 1500°C.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada zirkonya ve magnezya katkı maddelerinin, özellikle böhmite miktarı ve sinterleme sıcaklığının, yoğunluk, sertlik ve tek parça basma mukavemeti üzerindeki etkisi 1400°C ve 1500°C'de incelendi. 1400°C sinterleme sonrası başta böhmite miktarı olmak üzere katkıların kullanılmasının yoğunluk, sertlik ve TP basma mukavemetine olumlu etki ettiği gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta sinterlene deneyler arasında deney no 8 932.93 HV sertlik ve 105.9 N mukavemet değerleri ile en yüksek sonuçları vermiştir. Yüksek sıcaklık sinterleme sonrası ise her bir faktörün ayrı ayrı özelliklere önemli derecede etki ettiği ama böhmite miktarının yüksek (25 g) olduğu deneylerin basma mukavemet (>65 N) değerlerinin daha yüksek sonuçlar verdiği, böhmite az olduğu deneylerde ise katkıların mukavemet için önemli katkı sağladıkları gözlenmiştir. Tüm deneylerde nano boyutta gözenekli bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Bu gözenekli yapının kumların tüm özelliklerini önemli derecede etkilediği düşünülmektedir.

5 Conclusions

This study investigates the effect of zirconia and magnesia additives, particularly boehmite content and sintering temperature, on density, hardness, and single-particle compressive strength at 1400°C and 1500°C. The addition of additives, especially boehmite content, was found to have a positive effect on density, hardness, and single particle compressive strength after sintering at 1400°C. Among the recipes sintered at this temperature, experiment no 8 exhibited the highest results with a hardness value of 932.93 HV and a strength value of 105.9 N. After sintering at high temperature, each factor was found to have a significant individual effect on the properties, but the recipes with high boehmite content (25 g) had higher compressive strength values (>65 N), while the additives provided a significant contribution to the strength in the recipes with low boehmite content. A nano-sized porous structure was observed in all recipes. This porous structure is thought to significantly affect all properties of the sands.

6 Teşekkür

7 Yazar katkı beyanı

Bu çalışmada "Yazar 1" fikrin oluşması, tasarımın yapılması; "Yazar 2" literatür taraması, deneylerin yapılması, yazım ve denetimi; "Yazar 3" sonuçların incelenmesi ve değerlendirilmesi; "Yazar 4" analizlerin yapılması ve değerlendirilmesi; "Yazar 5" malzemelerin temin edilmesi ve sonuçların incelenmesi kısmında katkı sunmuşlardır.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır

9 Kaynaklar

- [1] Birol B, Sarıdede MN. "Özel Alüminalar-2 Alüminyum Hidroksit ve Aktif Alüminalar". *Metalurji Dergisi*, 144(11), 9-12, 2009.
- [2] Şahin S. "Boksitlerden Alümina Üretiminde Hidroliz Prosesinin Teknolojisi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 71-77, 2000.

- [3] Şahin S. "Böhmite Boksitin Yapısında Bulunan Alüminyum Hidroksitin Alkali Çözeltilerindeki Çözünürlüğü". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5(1), 987-992, 1999.
- [4] Toygun Ş, Köneçoğlu G, Kalpaklı Y. "General Principles of Sol-Gel". *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 31(1), 456-76, 2013.
- [5] Kumagai M, Messing GL. "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding". *Journal of the American Ceramic Society*, 68(9), 500-505, 1985.
- [6] Kumagai M, Messing GL. "Enhanced Densification of Boehmite Sol-Gels by α -Alumina Seeding". *Journal of the American Ceramic Society*, 67(11), 230-231, 1984.
- [7] Lu H, Sun H, Mao A, Yang H, Wang H, Hu X. "Preparation of plate-like nano α -Al₂O₃ using nano-aluminum seeds by wet-chemical methods". *Materials Science and Engineering A*, 406(1-2), 19-23, 2005.
- [8] Nofz M, Stösser R, Scholz G, Dörfel I, Schultze D. "The thermally induced transformation of pseudoboehmite gels - A comparison of the effects of corundum seeding and iron doping". *Journal of the European Ceramic Society*, 25(7), 1095-1107, 2005.
- [9] Han Y, Li Z, Zhu Y. "Effect of MgO-TiO₂-SiO₂ additions on in-situ anisotropic grains growth and mechanical properties of corundum abrasive using pseudo-boehmite as raw material". *Ceramics International*, 46(2), 1934-1939, 2020.
- [10] Li X, Li Z, Zhu Y. "Effect of CoO-NiO additives on the microstructure and mechanical properties of microcrystalline corundum abrasives with in-situ formed needle-shaped LaAl₁₁O₁₈". *Ceramics International*, 48(22), 33794-33800, 2022.
- [11] Li N, Zhu YM, Gao K, Li ZH. "Preparation of sol-gel derived microcrystalline corundum abrasives with hexagonal platelets". *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 20(1), 71-75, 2013.
- [12] Prouzet E, Fargeot D, Baumard JF. "Sintering of boehmite-derived transition alumina seeded with corundum". *Journal of Materials Science Letters*, 9(7), 779-781, 1990.
- [13] Leitheiser MA, Sowman HG. "Non-fused aluminum oxide-based abrasive mineral". US Patent 4314827, 1982.
- [14] Schwabel MG. "Process for durable sol-gel produced alumina-based ceramic abrasive grain and abrasive products". EP Patent 0200487 B1, 1992.
- [15] Wagner E, Becker G, Bartels G. "Ceramic Corundum Abrasive". US Patent 5531799, 1996.
- [16] Khaund AK, Garg AK, Bauer R. "Sol-Gel Alumina Abrasives". US Patent 5593468, 1997.
- [17] Monroe LD. "Method For Making Ceramic Materials From Boehmite". US Patent 5728184, 1998.
- [18] Ozturk ZB, Ay N. "An investigation of the effect of alkaline oxides on porcelain tiles using factorial design," *Journal of Ceramic Processes Research*, 13(5), 635-640, 2012.
- [19] Ozturk ZB, Dal S. "Characterization of industrial ceramic glazes containing chromite processing waste: Experimental factorial design effects on color parameters," *Materials Chemical Physics*, 282(August 2021), 1-10, 2022.
- [20] Montgomery DC, *Design and Analysis of Experiments*, Fifth Edit. John Wiley & Sons, Inc, 2001.

- [21] Alex TC. "An insight into the changes in the thermal analysis curves of boehmite with mechanical activation". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(1), 163-171, 2014.
- [22] Tsukada T, Segawa H, Yasumori A, Okada K, "Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina," *Journal of Materials Chemistry*, 9(2), 549-553, 1999.
- [23] Huang L, Wang J, Zhu Y, Li Z, Sun K. "Effect of TiO₂-SiO₂ on microstructure and mechanical characteristics of zirconium corundum abrasives by sol-gel method". *Journal of Alloys and Compounds*, 802, 229-234, 2019.
- [24] Li Z, Li Z, Zhang A, Zhu Y. "Synthesis and two-step sintering behavior of sol-gel derived nanocrystalline corundum abrasives". *Journal of the European Ceramic Society*, 29(8), 1337-1345, 2009.
- [25] List E, Frenzel J, Vollstaedt H. "A new System for Single Particle Strength Testing of Grinding Powders". *Industrial Diamond Review*, 66, 2006.
- [26] Minitab Inc. "Multiple Comparisons". <https://support.minitab.com/en-us/minitab/help-and-how-to/statistical-modeling/anova/supporting-topics/multiple-comparisons/using-multiple-comparisons-to-assess-differences-in-means/> (15.06.2024)
- [27] McArdle JL, Messing GL. "Transformation, Microstructure Development, and Densification in α -Fe₂O₃-Seeded-Boehmite-derived Alumina". *Journal of the American Ceramic Society*, 76(1), 214-222, 1993.