

**MİKRO-GÖZENEKLİ SİLİKA SERAMİKLERİN FARKLI POLİMORFİK YAPILARDA ÜRETİMİ VE ISIL ŞOK DİRENÇLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Osman ŞAN<sup>1</sup>, Muhterem KOÇ**

**ÖZ**

Bu çalışmada,  $\alpha$ -kuvars,  $\alpha$ -kristobalit ve  $\beta$ -kristobalit fazlarında mikro-gözenekli silika seramikler üretilmiş ve her birinin ısıl şok testleri yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Seramik malzemelerin üretimlerinde  $\alpha$ -kuvars doğal kuvars tozundan,  $\alpha$ -kristobalit Stöber yöntemiyle hazırlanan saf silika tozundan ve  $\beta$ -kristobalit sol-jel yöntemiyle hazırlanmış jel yapıdan üretilmişlerdir.  $\beta$ -kristobalit stokiometrik kompozisyonu  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ca}_{x/2}\text{O}_2$  ( $x = 0.05$ ) olarak uygulanmış ve jel yapı 850 °C’ de 1 saat süre ile kalsine edilmiştir.  $\alpha$ -kuvars tozu ve kalsine  $\beta$ -kristobalit tozu planetary değirmende öğütülmüş, Stöber yöntemiyle üretilen tozlar ise doğrudan şekillendirilmiştir. Tozlar tek eksenli pres ile 50 bar basınç altında silindirik olarak şekillendirilmiştir.  $\alpha$ -kuvars ve  $\beta$ -kristobalitten üretilen numuneler 1150 °C, Stöber yöntemiyle hazırlanan  $\alpha$ -kristobalit ise 1400 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. İstenen polimorfik yapıda mikro-gözenekli (gözenek boyutları ~0.1-5  $\mu\text{m}$ ) malzemeler üretilmiş ve bu ürünlerin ısıl şok testleri yapılmıştır. Şok testi yalnızca  $\beta$ -kristobalit kompozisyonundaki malzemede tekrarlanabilmiş, diğer malzemeler deney sırasında çatlamıştır. Sonuçta,  $\beta$ -kristobalit kaynaklı malzemenin membran filtre olarak ısıl ortamlarda kullanılacak bir ürün olabileceği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler** :  $\alpha$ -kuvars,  $\alpha$ -kristobalit,  $\beta$ -kristobalit, Sol-jel, Gözenekli malzeme, Isıl kararlılık.

**FABRICATION OF MICROPOROUS SILICA CERAMICS WITH VARIED POLYMORPHIC FORMS AND INVESTIGATION OF THEIR THERMAL SHOCK BEHAVIOUR**

**ABSTRACT**

In this study; the  $\text{SiO}_2$  micro-porous ceramics in the phase  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite and  $\beta$ -cristobalite were produced and thermal shock resistance of products were compared. In the production of ceramic materials;  $\alpha$ -quartz obtained from natural quartz powder,  $\alpha$ -cristobalite from pure silica powder which prepared by Stöber technique and  $\beta$ -cristobalite from sol-gel approach. The  $\beta$ -composition was designed as  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ca}_{x/2}\text{O}_2$  where  $x = 0.05$  and obtained gel was calcined at 850 °C. Before shaping,  $\alpha$ -quartz powder and calcined  $\beta$ -cristobalite powder were grind in the planetary mill and the powder produced by Stöber technique was shaped directly without any milling process. The prepared powders were shaped by uniaxially press at 50 bars. The samples produced from  $\alpha$ -quartz and  $\beta$ -cristobalite powders were sintered at 1150 °C and  $\alpha$ -cristobalite obtained by Stöber technique was sintered at 1400 °C. In the defined polymorphic structure, micro-porous materials with pore size ~0.1-5  $\mu\text{m}$  were produced and thermal shock tests were applied. Irrespective of  $\beta$ -cristobalite material, the samples were cracked and the tests could only repeat on the samples with  $\beta$ -cristobalite material. In the result, the  $\beta$ -cristobalite sample is believed to be great potential to use as a membrane filters for harsh thermal environments.

**Keywords**:  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite,  $\beta$ -cristobalite, Sol-gel, Porous ceramics, Thermal stability.

<sup>1</sup>Osman Şan, Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya, 43100, Türkiye.  
Tel: +90 274 265 20 31/4302, Fax: +90 274 265 20 66, E-mail: osmansan@dumlupinar.edu.tr.

## 1. GİRİŞ

Kuvars doğada bol miktarda bulunması ve yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle seramik malzeme üretimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu hammaddeden üretilen seramik yapıların ani soğutma sırasında çatlaması bu tür şartlarda kullanılmalarını kısıtlamaktadır. Çatlak oluşumunun sebebi kuvarsın 573 °C'de  $\alpha$ - $\beta$  faz dönüşümüne uğraması ve hacminde % 3-5 oranda bir değişme meydana gelmesidir. Silikanın diğer polimorflarında da (tridimit ve kristobalit) benzer faz dönüşümleri nedeniyle bu tür ortamlarda kullanılması kısıtlıdır. Buna karşın oda sıcaklığında stabilize edilmiş  $\beta$ -kristobalitin ısınma ve soğuma sırasındaki faz dönüşümleri önlenmektedir, dolayısıyla bu yapıda üretilen malzemeler termal ortamlarda çatlamadan kalabilmektedir “(Bors vd., Patent No: 91117856.4; Anthony vd., 1989; Maria vd., 1996; Özgür ve Şan, 2009)”.

Diğer yandan, sol-jel yöntemi son zamanlarda seramik malzeme üretimlerinde tercih edilen bir yöntemdir. Bunun önemli iki sebebi vardır: (i) Düşük sıcaklıklarda malzeme üretilebilmektedir, (ii) Üretilen malzemelerin kimyasal homojenliğinin yüksek olması nedeniyle çok bileşenli faz sistemlerinde de homojen faz dağılımı sağlanmaktadır “(Tong vd., 2007; Zolotar, 1999)”. Sol-jel yöntemi oda sıcaklığında kararlı  $\beta$ -kristobalit tozu hazırlanmasında da başarı ile uygulanan bir yöntemdir. Yapıdaki faz kararlılığı farklı iyonlar (Al, Ca, Na, Sr ve Cu) ile sağlanmaktadır. Perrotta vd., (1989) koloidal silika ve nitratların oluşturduğu kompozisyonlar: (i)  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:13.9\text{SiO}_2$  ve (ii)  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$  ile  $\beta$ -kristobalit tozları üretmiştir. Burada ilk kompozisyon 800 °C ve diğer kompozisyon 1000 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile sinterlenmiştir. Ayrıca Thomas vd., de (1994) benzer olarak koloidal silika ve nitratların oluşturduğu kompozisyonlarından: (i)  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2$ , (ii)  $\text{CuO}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2$ , (iii)  $\text{NaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:13.9\text{SiO}_2$  ile  $\beta$ -kristobalit tozları üretmişlerdir. Burada ilk iki kompozisyon 1000 °C ve diğer kompozisyon 1200 °C sıcaklıkta 18 saat süre ile sinterlenmiştir. Chao vd., (2002) koloidal silika, alüminyum sülfat ve sodyum karbonat kompozisyonundan ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:13.9\text{SiO}_2$ ) hazırladığı jel yapıları şekillendirmiş ve 1100 °C sıcaklıkta 48 saat süre ile sinterleyerek oda sıcaklığında kararlı  $\beta$ -kristobalit malzeme üretmiştir. Buradan görüldüğü gibi  $\beta$ -kristobalit malzeme üretmek büyük oranda stabilize edilen iyon çeşidi ve sinterleme sıcaklığı tarafından kontrol edilmektedir. Son zamanlarda  $\beta$ -kristobalit seramik tozun

sentezlenmesinde yaygın olarak  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ca}_{x/2}\text{O}_2$  ( $x = 0.05$ ) stokiometrik kompozisyonu kullanılmaktadır “(Şan ve Özgür 2009)”. Burada silika kaynağı tetraetilortasilikat (TEOS), Al ve Ca ihtiyacı ise nitratlardan;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  karşılanmaktadır.

Endüstriyel silika malzemelerin üretiminde daha çok  $\alpha$ -kristobalit oluşumunun olumsuz etkileri üzerinde durulmaktadır. Bu fazın oluşumunu önlemeye yönelik katkıların, örneğin mika içerikli hammaddelerin kullanımı yaygındır. Kuvars dönüşümlerinde de düşük sinterleme hızı seçilmesi bir ölçüde çatlamaları önlemektedir. Ancak silika malzemeler yüksek sıcaklıklara ısıtılıp soğutulduklarında tekrar kullanılamazlar; her ısınma ve soğuma süreci malzemede çatlak gelişimine yol açar ve malzeme mekanik dayanımını kaybeder “(Olasupo 2009; Rams, 2008)”. Bu çalışmada, ısı ortamlarda özellikle silikanın kritik dönüşüm sıcaklığı olan 573 °C sıcaklığın üzerinde, silika malzemelerin 600–700 °C sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar ani sıcaklık değişimlerinin olabileceği süreçlerde kullanılmak üzere  $\beta$ -kristobalit faz yapısında mikro gözenekli malzeme üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilen malzemenin termal kararlılığı, benzer gözenek yapısında ancak farklı fazlarda ( $\alpha$ -kuvars ve  $\alpha$ -kristobalit) olan silika malzemeler ile karşılaştırılmaktadır.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1 $\beta$ -Kristobalit Tozlarının Hazırlanması

$\beta$ -kristobalit tozun sol-jel yöntemi ile sentezlenmesinde tetraetilortasilikat (TEOS), nitratlar;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve etil alkol karışımı kullanılmıştır. Burada  $\beta$ -kristobalit stokiometrik kompozisyonu  $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ca}_{x/2}\text{O}_2$   $x = 0.05$  olarak uygulanmıştır. Toz hazırlama işlemine iki farklı çözelti ile başlanmaktadır. Oda sıcaklığında (20 °C) olmak üzere TEOS–etil alkol–su karışımı bir yerde ve Ca-Al nitratlar su içersine ilave edilerek ayrı bir yerde hazırlanmakta ve bu karışımlar 30 dakika süre ile 400 devir/dakika hız ile karıştırılmışlardır. Burada TEOS ile hazırlanan karışımın üzerine nitrat katkılarıyla hazırlanan karışım ilave edilmekte ve meydana gelen yeni karışım 15 dakika süre ile 400 devir/dakika hızda karıştırılmaktadır. Daha sonra karışımın sıcaklığı 70 °C'ye çıkarılmakta ve bu sıcaklıkta jel yapı oluşana kadar karıştırma işlemine devam edilmektedir. Buradan elde edilen jel yapılar 120 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile etüvde kurutulmuş-

tur. Kurutma işlemi sonrası jel yapılar agat havan (Fritsch Pulverisatte 0) yardımıyla 45 µm boyutu altına öğütülmüştür. Daha sonra jel yapıların kalsinasyonu yapılmış olup kalsinasyon sıcaklığı 850 °C ve süresi 1 saat olarak uygulanmıştır. İnce boyutlarda toz elde etmek amacıyla kalsine jel planetary değirmende (Retsch-PM 200) 2 saat süre ile öğütülmüştür.

## 2.2 α-Kristobalit Tozlarının Hazırlanması

Saf silika tozların yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi ile malzeme α-kristobalit fazına dönüşmektedir, dolayısıyla öncelikli olarak saf silika parçalarının üretilmesi gerekmektedir. Bu amaçla Stöber yöntemi kullanılmış olup tozun hazırlanması Xiao-Dong, (2010)'e göre şu şekilde yapılmıştır: Beher içersine yeteri kadar su konulmuş ve üzerine amonyak ilave edilmiştir. Solüsyonun karıştırma işlemi devam ederken ortama etil alkol ilavesi yapılmış ve solüsyon 15 dakika daha karıştırılmıştır. Sonrasında sisteme TEOS ilavesi yapılmış ve burada silika partikülleri oluşana kadar (~1 saat) karıştırma işlemine devam edilmiştir. Buradan elde edilen partiküller santrifüj ile 10000 devir/dk da ayrılmış ve daha sonra partiküller 3 kez etil alkol ile yıkanmış ve etüvde 60 °C'de 24 saat süre ile kurutularak saf silika tozlar elde edilmiştir (Şekil 1).

## 2.3 Kuvars Tozlarının Hazırlanması

Kuvars tozu yüksek saflıkta olup (SiO<sub>2</sub> oranı % 99.09) tane boyutu 63 µm altındadır. Bu malzeme planetary değirmende (Retsch-PM 200) 2 saat süre ile sulu ortamda öğütülmüş ve mikron altı partiküller elde edilmiştir.

## 2.4 Tozların Şekillendirilmesi ve Sinterlenmesi

Hazırlanan tozlar tek eksenli hidrolik pres kullanılarak 50 bar basınç ile şekillendirilmişlerdir. Malzemeler 3 cm çapında ve 0.5 cm kalınlığında olacak şekilde silindirik şekilli olarak üretilmişlerdir. Şekillendirme sürecinde malzemenin nem oranı % 8 olarak alınmıştır. Tozların şekillendirilmesinde PVA (polyvinil alkol) kullanılmış olup, bağlayıcı miktarı ağırlıkça % 2,5 olarak uygulanmıştır.

Bu çalışmada kuvars kullanılarak üretilen malzeme ile kalsine jel yapıdan üretilen malzeme 1150°C, Stöber yöntemiyle hazırlana saf silika malzeme ise 1400 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Fırın ısıtma ve soğutma sıcaklığı 5 °C/dakika olarak uygulanmıştır.

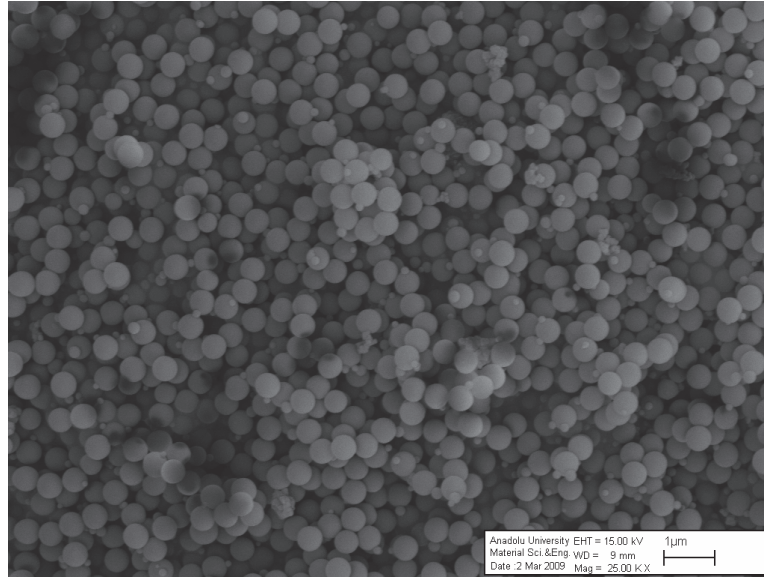
## 2.5 Karakterizasyon

Çalışma kapsamında yapılan karakterizasyon çalışmaları aşağıda maddeler halinde verilmiştir. (i) Tozların tane boyutu ve dağılımının belirlenmesi (Malvern Zeta-Sizer Nano ZS), (ii) Kristal fazın belirlenmesi; XRD analizi (Rigaku Miniflex powder diffractometer uygulama CuKα radyasyonu 2θ=10–60° goniometre hızı 2θ=2°/min), (iii) Arşimet metodu ile malzemelerin açık gözenekliliğinin bulunması, (iv) Malzemelerin gözenek boyutunun belirlenmesi (Qunatachrome pore master), (v) Malzemelerin ısıl genleşme davranışları (Netzsch Dilatometre 402 PC) cihazları kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla 2.5 cm uzunluğunda hazırlanmış çubuk numuneler 10 °C/dakika hız ile ısıtılmıştır.

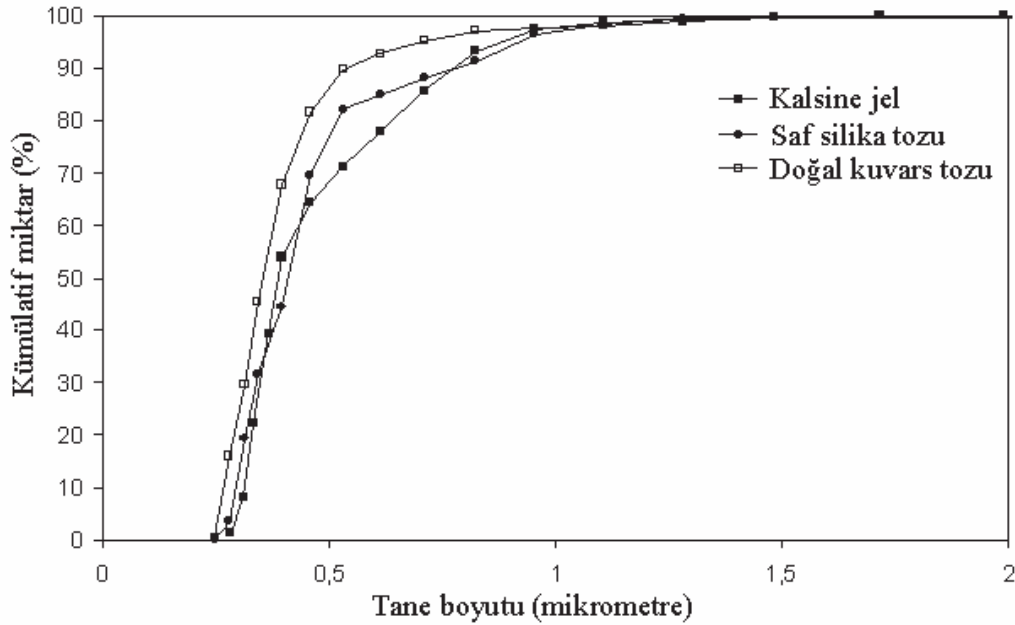
## 3. BULGULAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Mikro gözenekli malzeme üretiminde Stöber tekniği ile hazırlanan saf silika partikülleri doğrudan kullanılmıştır, kalsine jel ve kuvars tozları ise planetary değirmende öğütülmüştür. Bu çalışma kapsamında hazırlanan tozların birbirine yakın boyutlarda olmaları ve böylece üretilen malzemelerin de benzer gözenek çaplarında oluşturulmaları hedeflenmiştir. Bu şekilde bir planlama ile malzemelerin termal şok testleri sonuçları daha sağlıklı olarak değerlendirilecektir. Üretilcek malzemelerin tek bir silika polimorfu şeklinde oluşturulması yapılan çalışmanın temel hedefidir. Burada özellikle β-kristobalit kompozisyonunda ki yapının α-kristobalit fazını bulundurması büyük önem taşımaktadır. Özgür ve Şan (2009) yaptıkları çalışmada β-kristobalit yapının XRD çalışması ile belirlenemeyen ve ancak IR analizi ile ortaya çıkan α-kristobalit kristallenmesi gösterebileceğini ortaya koymuşlardır. Şimdiki çalışmada IR analizi yapılmamış, malzemeye doğrudan termal şok testleri yapılarak bu tür bir kristallenme olup olmadığı sorgulanmıştır. Burada malzemede β-kristobalit yapı dışında bir kristallenme olduğunda termal şok testinde malzemede çatlak oluşumu beklenmektedir.

Şekil 2'de hazırlanan tozların tane boyut dağılımları görülmektedir. Burada partiküllerin tamamı 1.5 µm altında boyuta sahiptirler. Üç farklı malzemenin hemen hemen aynı boyut aralığında olduğu (en küçük tane boyutu 0.2 µm) ve tane boyut dağılımlarının da β-kristobalit malzeme hariç birbirine çok benzer olduğu görülmektedir. Bundan dolayı hazırlanan tozların benzer gözenek yapısına sahip seramik malzemelerin üretimlerine imkan sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 1. Stöber yöntemi ile hazırlanmış silika tozların SEM görüntüsü.

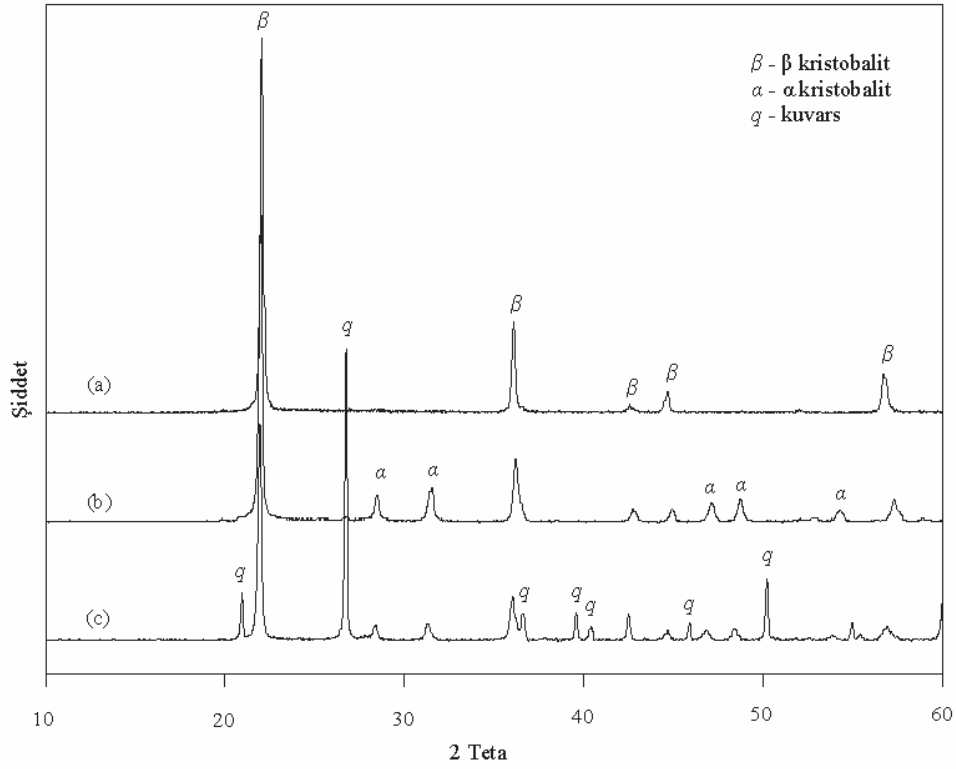


Şekil 2. Planetary değirmende öğütülen tozların tane boyut dağılımları.

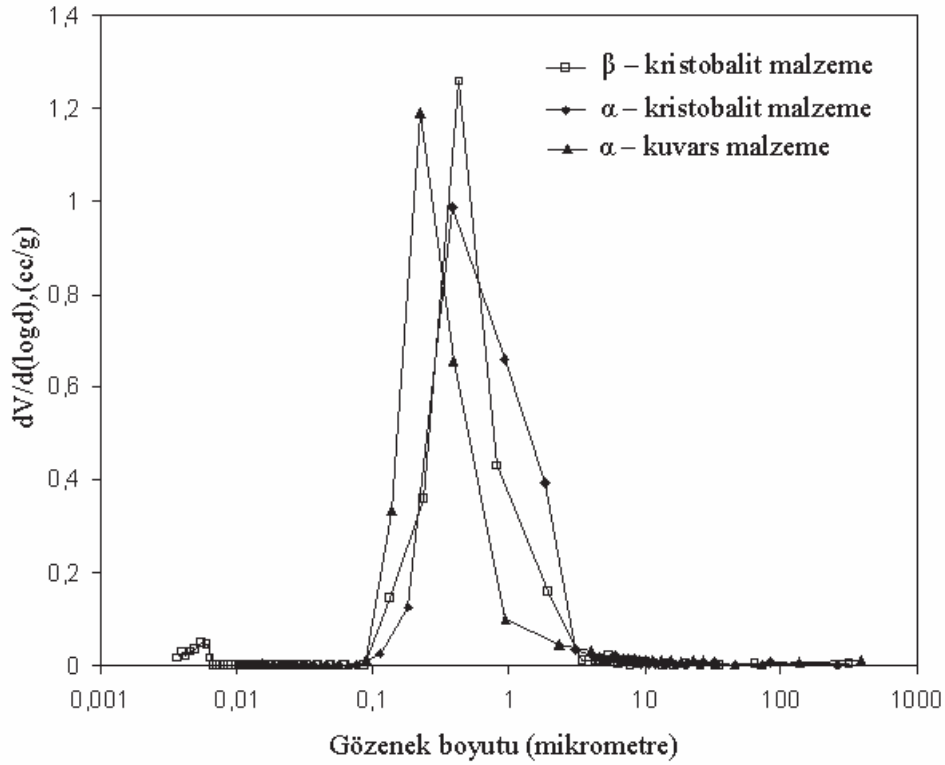
Şekil 2’de boyut ve dağılımı görülen tozlar 50 bar basınç altında tek eksenli pres ile şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda fakat aynı fırın rejimlerinde sinterlenmişlerdir. Kuvars kullanılarak üretilen malzeme ile kalsine jel yapıdan üretilen malzeme 1150 °C, Stöber yöntemiyle hazırlana saf silika malzeme ise 1400 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Malzemelerin istenilen faz yapılarında üretilmeleri için gerekli sinterleme sıcaklıkları daha önceki çalışmada belirlenmiştir “(Koç, 2009)”. Buradan elde edilen malzemelerin XRD sonuçları

Şekil 3’de görülmektedir. Daha önce planlandığı gibi bu çalışma ile  $\alpha$ -kuvars,  $\alpha$ -kristobalit ve  $\beta$ -kristobalit fazlarında gözenekli silika malzemeler üretilmiştir.

Üretilen seramik malzemelerin gözenek boyutu ve dağılımı Hg-porozimetresi ile araştırılmış olup sonuçlar Şekil 4’de görülmektedir. Her üç malzeme için gözenek boyut aralığının yaklaşık olarak 0.1 ile 5  $\mu$ m aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Üretilen gözenekli malzemelerin faz kompozisyonları: Sol-jel tekniği ile hazırlanan tozdan üretilen β-kristobalit malzeme (a), Stöber tekniği ile üretilen saf silika ile hazırlanan malzeme (b) ve doğal kuvars ile hazırlanan malzeme (c).



Şekil 4. Üretilen gözenekli malzemelerin gözenek boyut dağılımları.

Burada  $\beta$ -kristobalit malzemenin ortalama gözenek boyutu bir miktar yüksek olmuştur. Bunun sebebi kalsine jel tozun öğütme işlemi sonrası tane boyutunun bir miktar iri kalmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 2). Burada görülen gözenek boyutu farkının termal şok deneylerinde etken bir parametre olmayacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu malzemelerin gözeneklilik değerleri de % 30-38 arasında olup aralarında önemli bir fark görülmemektedir.

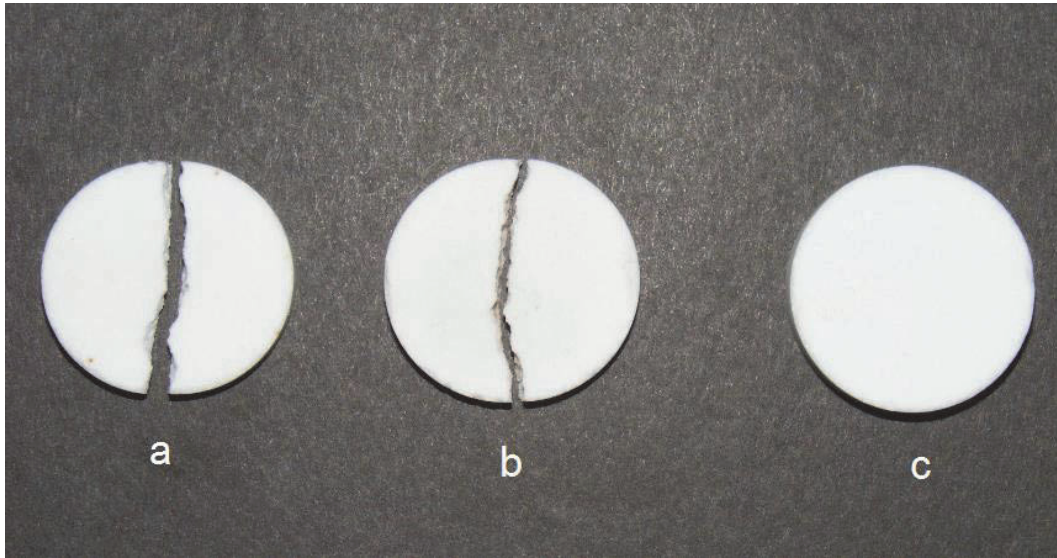
Şekil 5’de üretilen malzemelerin termal şok deneyi sonrasındaki yapısal bütünlükleri görülmektedir. Burada  $\beta$ -kristobalit yapı hariç diğer malzemelerin çatladığı görülmektedir. Malzemelerin 700 °C sıcaklıktaki fırına konulması, burada 1 saat bekletilmesi ve daha sonra buradan alınarak 1 dakika içersinde oda sıcaklığına soğutulması şeklindeki deney  $\beta$ -kristobalit malzemeye 5 defa uygulanmıştır. Bu işlem sonrasında da malzemede yapısal bütünlüğün korunduğu görülmektedir.  $\alpha$ -kuvars malzemeye 2 defa ve  $\alpha$ -kristobalit malzemeye de 3 defa uygulandığında yapısal bütünlüğünü korumadığı görülmüştür.

Bu çalışmada  $\beta$ -kristobalit malzemenin termal şok testinde gösterdiği başarı, malzemenin doğrusal termal genişleme gösterdiğini ve aynı zamanda termal genişleme katsayısının da düşük olduğunu ortaya koymaktadır. Üretilen  $\beta$ -kristobalit malzemede  $\alpha$ -kristobalit kristallenmesi gibi ikinci fazların bulunmadığı

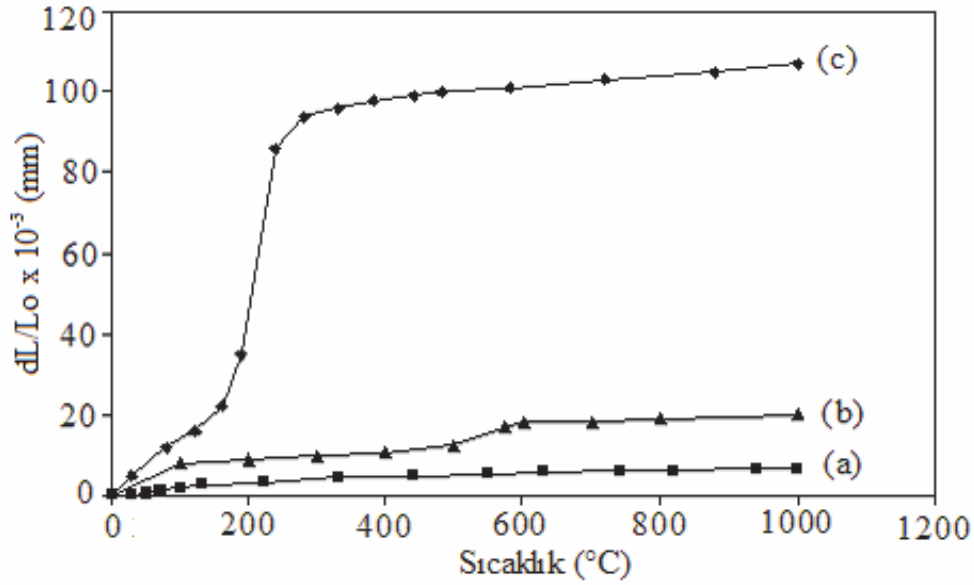
ve malzemenin yalnızca  $\beta$ -kristobalit yapıda olduğu düşünülmektedir. Şekil 6’da üretilen  $\beta$ -kristobalit malzemesinin termal genişleme davranışı görülmektedir. Şekil 6 aynı zamanda daha önce çalışılmış ve termal genişmeleri bulunmuş iki farklı malzemenin de sonuçlarını göstermektedir. Şekil 6(b)  $\alpha$ -kuvars “(Agenor, 2008)”, Şekil 6(c)  $\alpha$ -kristobalit “(Perrota, 1989)” için bulunan termal davranışlardır. Buradan görüldüğü gibi üretilen  $\beta$ -kristobalit malzeme Şekil 6(a) diğer silika polimorflarından düşük ve aynı zamanda doğrusal termal genişleme göstermektedir.

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışma ani ısı değişikliğinin olabileceği ortamlarda kullanılacak silika malzemelerin, oda sıcaklığında kararlı hale getirilmiş  $\beta$ -kristobalit yapılar ile sağlanabileceğini göstermektedir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış tozlardan mikro gözenekli (0.1-5  $\mu\text{m}$ ) olarak üretilmiş  $\beta$ -kristobalit malzeme düşük ve lineer ısı genişleme katsayısı ( $\sim 8.33 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) göstermektedir. Bu yüzden ısı ortamlarında malzemenin kararlılığını bozacak genişleme farkı oluşmamaktadır ve  $\alpha$ -kristobalit ve  $\alpha$ -kuvars oranla çok daha iyi performans göstermektedir. Bu çalışma ile  $\beta$ -kristobalit malzemenin ısı şok uygulamalarında göstermiş olduğu mekanik kararlılık, bu malzemenin ısı ortamlarında ayırma sağlayacak membran filtrelerin üretilmesinde potansiyel ürün olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 5. Üretilen malzemelerin termal şok testi sonundaki görüntüleri: (a) kuvars malzeme, (b)  $\alpha$ -kristobalit malzeme, (c)  $\beta$ -kristobalit.



Şekil 6a-c. Dilatometre ile ölçülen termal genleşmeler: (a)  $\beta$ -kristobalit malzemesinin termal genleşmesi, (b)  $\alpha$ -kuvars malzeme için ve (c)  $\alpha$ -kristobalit malzeme için.

## KAYNAKLAR

- Agenor, D.N.J., Dachamir, H., Vicente, C.S. and Enrique, S.V. (2008). Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 2629–2637.
- Anthony, J.P., Donald, K.G., Edward, S.M. and Neal, R.D. (1989). Chemically stabilization of  $\beta$ -cristobalite, *J.Am.Ceram.Soc.* 72(3), 441-447.
- Bors, S.L., Winchester, S.C., Saltzberg, M.A. and Bergna, H.E. Process for making chemically stabilized  $\beta$ -cristobalite, European patent, Application number: 91117856.4.
- Chao, C.H. and Lu, H.Y. (2002).  $\beta$ -cristobalite stabilization in  $(Na_2O + Al_2O_3)$ -added silica, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 33 A, 2703–2711.
- Koç, M. (2009). Kristobalit Membran Filtre Üretimi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Maria, D.A., Concha, R. and Jose, M.C. (1996). A new “Incipient-Wetness” method for the synthesis of chemically stabilized  $\beta$ -cristobalite, *J.Am.Ceram.Soc.* 79(6), 1681-1684.
- Olasupo, O.A. and Omotoyinbo, J.A. (2009). Moulding properties of a Nigerian silica-clay mixture for foundry use, *Applied Clay Science* 45, 244–247.
- Özgür, C. and Şan, O. (2009). Investigation of a high stable  $\beta$ -cristobalite ceramic powder from  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  system, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2945-2949.
- Perrotta, A.J., Grubbs, D.K., Martin, E.S., Dando, H.R., McKinstry, H.A. and Huang, C. (1989). Chemical Stabilization  $\beta$ -cristobalite, *Journal of American Ceramic Society* 72, 441-447.
- Rams, J., Urena, A. and Lopez, A.J. (2008). Hardness recovery of ceramic coated aluminium matrix composites using thermal-shock resistant sol-gel silica coatings, *Materials Letters* 62, 4315–4318.
- Şan, O. and Özgür, C. (2009). Preparation of a stabilized  $\beta$ -cristobalite ceramic from diatomite, *Journal of Alloys and Compounds* 484, 920–923.
- Thomas, E.S., Thompson, J.G., Withers, R.L., Stern, M., Xiano, Y. and Kirkpatrick, R.J. (1994). Further investigation of the stabilization of  $\beta$ -cristobalite, *J. Am. Ceram. Soc.* 77(1) 49–56.

- Tong, Q., Wang, J., Li, Z. and Zhou, Y. (2008). Preparation and Properties of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\beta$ -cristobalite Composites, *Journal of the European Ceramic Society* 28(6), 1227-1234.
- Xiao-Dong, W., Zheng-Xiang, S., Tian, S., Xin-Bin, C., Ming-Fang, L., Ling-Yan, C. and Zhan-Shan, W. (2010). Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate, *Journal of Colloid and Interface Science* 341, 23–29.
- Zolotar, M.S. and Zavaglia, C.A.C. (1999). Study of the Sol-gel Processing of Glass-Ceramic Powders in the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$  System. I. Effect of Powder Composition on Gel Time and Temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids* 247, 50-57.