



## Anortit Fazlı Seramiklere Bor Fosfat Katkısının Etkileri

Meltem ÇUBUK<sup>1\*</sup>, Metin GÜRÜ<sup>2</sup>, Bülent BARAN<sup>3</sup>, Ali Sacid AĞIR<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ulaştırma, Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı, 06500, Çankaya/ANKARA

<sup>2</sup> Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Çankaya/ANKARA

<sup>3</sup> Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, 06500, Çankaya/ANKARA

<sup>4</sup> Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, 06500, Çankaya/ANKARA

### Öz

Bu çalışmada ısıl şoka dayanabilen seramik türü olarak anortit fazı seçilmiştir. İlk olarak bor fosfat sentezi gerçekleştirilmiş, elde edilen bor fosfat 1000°C'da kalsine edilmiş, XRD ve kimyasal analizler ile karakterize edilmiştir. Diğer yandan faz diyagramında anortit fazını (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) en çok kapsayan ve anortitin oluşabildiği en düşük sıcaklıktaki uygun ötektik noktalar seçilmiştir. Wollastonit, kaolinit ve kalsit kullanılarak 6 adet karışım hazırlanmıştır. Elde edilen 6 adet karışım iki kısma ayrılmış ve ikinci kısımlara % 10 sentezlenen BPO<sub>4</sub> ilavesi yapılmıştır. Karışımlar presle aynı basınçta şekillendirilmiş ve aynı koşullarda ve aynı ısıtma hızıyla elektrikli fırında 1050, 1100, 1150 ve 1200°C'da pişirilmiştir. Örneklerle pişmeden önce DTA ve TGA analizleri, pişen örneklerle ise XRD analizleri uygulanmıştır. Test sonuçlarına göre, sentezlenen BPO<sub>4</sub>'ın ilave edilmesi anortit fazlarının teorik oluşum sıcaklıklarından çok daha altındaki sıcaklıklarda şişme olmadan oluştuğunu göstermiştir.

### Makale Bilgisi

Başvuru: 25/12/2017

Düzeltilme: 20/02/2018

Kabul: 06/03/2018

### Anahtar Kelimeler

Anortit

BPO<sub>4</sub>

Isıl şok

Sıvı faz sinterleşmesi

Ötektik

### Effects of Boron Phosphate Additive on Ceramics with Anorthite Phase

### Abstract

In this study, the anorthite phase was chosen as a ceramic type that can withstand thermal shock. First, boron phosphate was synthesised, boron phosphate was calcined at 1000°C and characterized by XRD and chemical analyzes. On the other hand, in the phase diagram, the most suitable eutectic points covering the anorthite phase (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) and at the lowest temperature at which anorthite can form are selected. 6 mixtures were prepared using wollastonite, kaolinite and calcite. The 6 mixtures prepared were separated into two equal parts and the second parts were added of BPO<sub>4</sub> 10%. The mixtures were pressed at the same pressure and cooked under the same conditions and at the same heating rate in the electric oven at 1050, 1100, 1150 and 1200°C. DTA and TGA analyzes were applied to the samples before sintering, and XRD analyzes were applied to the sintered samples. According to the test results, the addition of the synthesized BPO<sub>4</sub> has shown that the anorthite phases are formed at temperatures well below the theoretical formation temperatures without swelling.

### Keywords

Anorthite

BPO<sub>4</sub>

Thermal shock

Liquid phase sintering

Eutectic

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

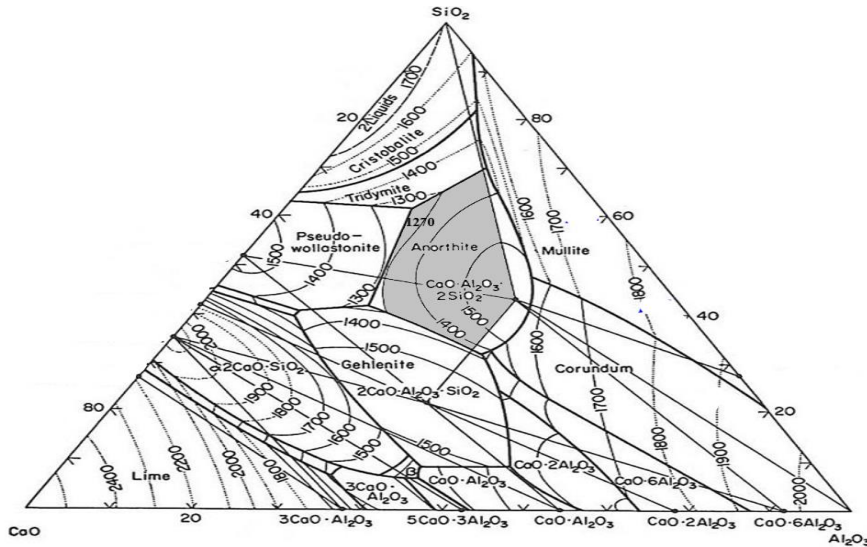
Seramik bir veya birden fazla metalin, metal olmayan element ile birleşmesi sonucu oluşan inorganik bileşikler olup, genellikle kayaların parçalanması ile oluşan kil, kaolen ve benzeri maddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile elde edilir. Klasik seramik üretiminde şekillendirilen yarı mamuller önce 22–24 saat bisküvi pişirimi ve daha sonra da 10–12 saat sırlı pişirimle fırınlanarak elde edilmektedir. Bu kadar uzun süren pişirme işlemleri, seramik endüstrisinde çok fazla enerji tüketimine sebep olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar daha çok enerji sarfiyatını azaltacak yönlerde kaymıştır. Seramikler çeşitli katkıları ile modifiye edilerek kürlenme sıcaklıkları düşürülmeye ve elektriksel özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır [1].

\*Meltem ÇUBUK, e-mail: melcubuk@yahoo.com.tr

Sentetik anortit hızlı pişirime uygunluğu ve daha düşük sıcaklıklarda üretilebildiğinden enerji sarfiyatını azaltacak niteliktedir [2]. Bu fazın oluşturulması ile yapılan seramikler klasik porseleni aratmayacak özelliktedir. Örneğin, klasik porselen üretiminde çok küçük ve ince mullit kristallerinin yerine çok ince ve küçük anortit kristalleri almıştır. Çok ince iğneler şeklindeki mullit kristalleri porselene dayanıklılık vermesi yanında sır ile seramiğin (masse) birbirine yapışmasını da sağlar. Ancak çok ince mullit kristallerinin oluşması, ortoklasın (potasyum feldispat) erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda belirli düzeyde gerçekleşmektedir. Bunun için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Daha homojen olarak daha düşük sıcaklıkta elde edilebilen anortit fazı ile yapılan porselenler ise mullit porselenlerini aratmayacak özelliklerde ve daha düşük sıcaklıkta oluşmaktadır [3]. Diğer bir deyişle daha ekonomiktir. Anortit kristalleri içeren porselenlerin bir diğer büyük avantajı da karışımında serbest kuvars olmadığından kuvarın dönüşümleri sırasında ani hacim değişimlerinden dolayı çatlama riskinin olmamasıdır [4].

Anortit fazına dayalı porselenleşmiş camı seramik üretimi son yıllarda yer karosu yapımında da önemi rol oynamaktadır [5]. Sertliğinin ve yoğunluğunun yüksek, su absorpsiyonunun %0,5 den az, 1200–1230°C da sızılmadan vitrifiye ve presle şekillenmeye uygun olması en büyük avantajlarıdır. Ayrıca, anortit seramikleri kendi kendini sızılama özelliğine sahiptir. Bu seramik endüstrisinde önemli olan iki pişirme işlemini bire indirme yanında sinterleme sıcaklık ve süresini olabildiğince düşürerek enerji tüketimini en aza indirmektir. Bu nedenle, hammadde karışımlarına ötektik veya peritektik bileşim veren borlu sırlar karıştırılmakta ve sıvı faz sinterleşmesi düşük sıcaklıkta denetimli olarak sağlanmaktadır. Klasik mullit porseleni yerine daha düşük sıcaklıkta çatlama riski olmaksızın anortit porseleni hızlı pişirime elde edilebilmektedir.

Anortit fazının bileşimi ( $\text{CaO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ) ve ( $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ) olup, üçlü faz diyagramında bulunduğu bölge, ötektikler ve izotermier 2 boyutlu faz diyagramında gösterilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Anortit fazı ve izotermier [Kaynak 6 dan uyarlanmıştır].

Pişirilecek karışımlarda pişme sıcaklığını düşürmeye yönelik çalışmalar katkı maddelerinin ilaveleri ile yapılan modifikasyon çalışmalarıdır. Özellikle klasik seramik ürünlerinden olan mullite porseleni, alimuna esaslı yapılar ve kordierit üzerinde birçok çalışma yapılmıştır [3, 7, 8]. Bu seramikler sıvı faz sinterleşmesi ile sinterleşmektedir. Mullit porseleni yerini daha düşük sıcaklıkta gelişebilen ve daha homojen yayılan anortit porselenin alması ve kordierite yapılan bazı katkılarla faz diyagramlarından elde edilen sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda elde edilmesi en dikkate değer çalışmalardır. Sinterleme sıcaklığını düşürmede bazı bor türevlerinin kullanılması üzerinde çalışmalar yapılmıştır [7].

Bu çalışmada öncelikle bileşimlerde kullanılmak üzere laboratuvar koşullarında  $\text{BPO}_4$  üretilmiştir.  $\text{BPO}_4$  üretiminde borik asit ve fosforik asit başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. Anortit fazın oluşması için gerekli hammadde seçimi ve hammaddelerin miktarlarının hesaplanması yapılmış ve karışımlar belirlenen oranlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar kütlece ikiye ayrılmış ve ikinci kısımlarına % 10  $\text{BPO}_4$

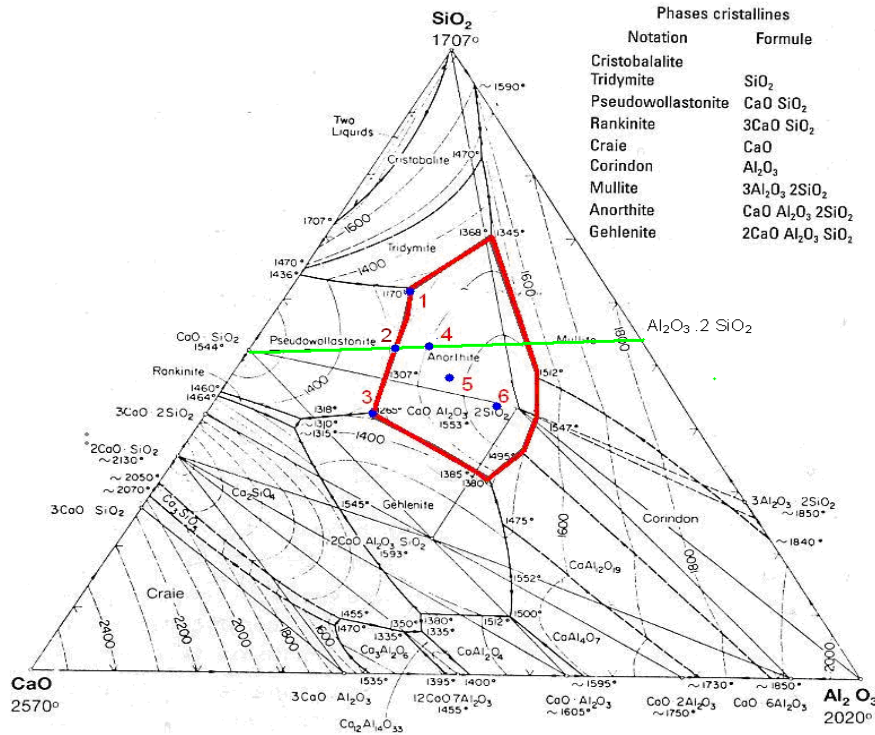
ilavesi yapılmıştır. Karışımlar presle aynı basınçta şekillendirilmiştir.  $BPO_4$  ilavesiz ve  $BPO_4$  ilaveli tüm örnekler aynı koşullarda 1050, 1100, 1150, 1200°C sıcaklıklara toplam 3 saatlik bir ısıtma rejimiyle pişirilmiştir. Elde edilen örnekler DTA, TGA, XRD analizi uygulanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

### 2.1 Faz Diyagramından Anortit Karışımlarının Belirlenmesi (Determination of Anorthite Mixtures from Phase Diagram)

Bileşimler faz diyagramından okunarak anortit fazının oluşması için wollastonite, kaolinit kalsit, alumina, kuartz kullanılmıştır. Hesaplanan karışımlar biyeli değirmende kuru kuruya karıştırılmıştır. Homojen hale gelen karışımlar ikiye ayrılmış ve ikincisi kısımlarına %10 bor fosfat ( $BPO_4$ ) ilavesi yapılmıştır. Bor fosfat katkılı anortit karışımları (AP1, AP2, AP3, AP4, AP5, AP6) preste 50x20 mm boyutunda dikkörtgenler prizması şeklinde 5 kg/cm<sup>2</sup> basınçla şekillendirilmiştir.

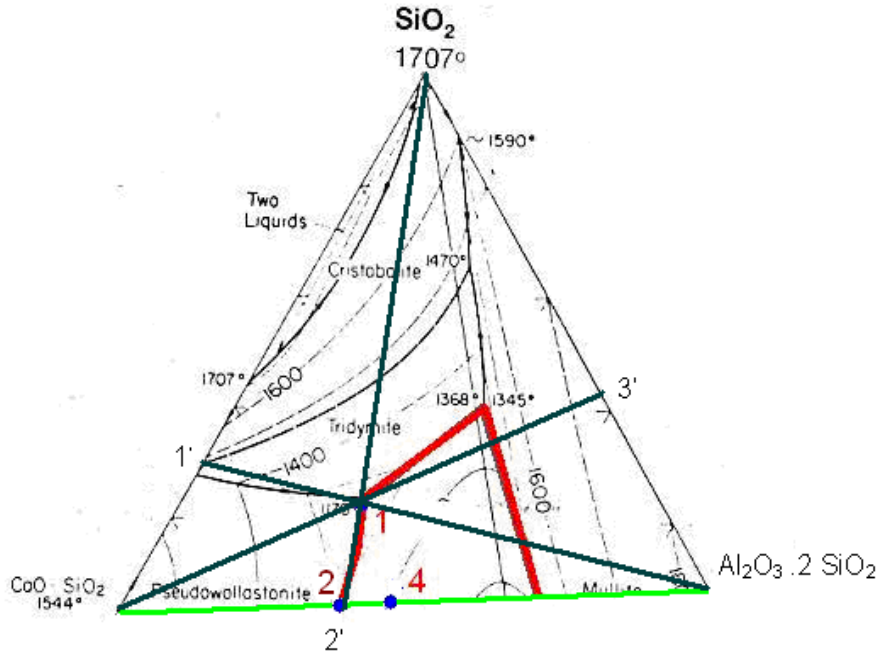
Anortit bölgesinde en düşük ötektik veren 6 nokta seçilmiştir. Anortit fazının oluşması için wollastonit, kaolinit mineralleri, kalsit, alumina ve kuartz hammaddeleri kullanılarak miktarları hesaplanmış ve karışımlar oluşturulmuştur. Aynı karışımlar bir defa daha % 10  $BPO_4$  katkısı ile hazırlanmıştır. Karışımlara DTA, TGA analizleri yapılmıştır. Presle şekillendirilen örnekler XRD analizi yapılmıştır. Anortit karışımları için seçilen noktalar Şekil 2’de verilmiştir.



**Şekil 2.** Faz diyagramında anortit elde etmek için anortit bölgesinde seçilen noktalar [Kaynak 6 dan uyarlanmıştır].

Faz Diyagramından Anortit Karışımlarının Belirlenmesi İçin Örnek hesaplama:

CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> faz diyagramında 1 nolu noktanın bileşimini bulabilmek için CaO.SiO<sub>2</sub>'in bulunduğu nokta wollastonit ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>'ün bulunduğu nokta da kaolinit olarak işaretlenir (Şekil 3). Kaolin, wollastonit ve SiO<sub>2</sub>'den oluşan üçgen çizilir. Bu üçgenin içerisinde bulunan 1 nolu noktadan köşelere doğrular çizilir. 1 ile kaolinit doğrusunun uzantısı wollastonit ve SiO<sub>2</sub> kenarını kestiği nokta 1' ; 1 ile wollastonitin doğrusunun uzatıldığı doğrunun kaolin ve SiO<sub>2</sub> kenarını kestiği nokta 3' ve 1 ile SiO<sub>2</sub> doğrusunun wollastonit kaolinit doğrusunu kestiği noktada 2' olarak işaretlenir.



**Şekil 3.** Faz diyagramında 1 numaralı numunenin hesaplanması

$$1-1' / 1\text{-Kaolin} = 21 \text{ mm} / 70 \text{ mm} = 0,31 \rightarrow \% 30$$

$$1-2' / 2\text{-SiO}_2 = 14 \text{ mm} / 69 \text{ mm} = 0,203 \rightarrow \% 20$$

$$1-3' / 3'\text{-Wollastonit} = 35 \text{ mm} / 70 \text{ mm} = 0,50 \rightarrow \% 50$$

olarak ölçülür. Böylece 1 nolu noktanın bileşimi % 30 kaolin, % 20 kuartz ve % 50 wollastonit olarak hesaplanır. Benzer hesaplamalar diğer noktalar için yapılmış ve Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Anortit karışımları için kullanılan hammadde miktarları.

Numune No	Wolastonit %	Kaolin %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Kalsit %	SiO <sub>2</sub> %	BPO <sub>4</sub> %
A 1	50	30	-	-	20	-
A 2	62	38	-	-	-	-
A 3	34,1	44	-	21,7	-	-
A 4	54,6	45,6	-	-	-	-
A 5	55,8	34,2	10	-	-	-
A 6	49,6	30,4	20	-	-	-
A 1 P	50	30	-	-	20	10
A 2 P	62	38	-	-	-	10
A 3 P	34,1	44	-	21,7	-	10
A 4 P	54,6	45,6	-	-	-	10
A 5 P	55,8	34,2	10	-	-	10
A 6 P	49,6	30,4	20	-	-	10

## 2.2. BPO<sub>4</sub>'ın elde edilmesi (To Obtain BPO<sub>4</sub>)

Bu çalışmada kullanılan BPO<sub>4</sub> aşağıdaki tepkimeye göre stokiyometrik oranlar kullanılarak elde edilmiştir.



Bu tepkimeyi gerçekleştirmek için %99'luk  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kullanılmıştır. Bir beher içerisine konulan fosforik asit üzerine 61,81 gr borik asit pervaneli karıştırıcıda yavaş yavaş ilave edilmiştir. Elde edilen beyaz renkli karışım 2 saat süreyle sürekli karıştırılmıştır. Karışım daha sonra ısıtıcıda yavaş yavaş ısıtılmış ve giderek viskozitesi artan bir sıvı haline getirilmiştir. Oluşan bu viskoz sıvı bir çeker ocakta kuruyana kadar ısıtılmış ve oluşan suyun büyük bir bölümünün uçurulması sağlanmıştır. Elde edilen beyaz renkli katı daha sonra bir porselen havanda öğütülmüştür. Öğütülen katı sırsız şamot kaplara mümkün olduğu kadar geniş yüzeyler oluşturacak şekilde konularak elektrikli fırında  $1000^\circ\text{C}$  da iyi havalandırılan bir çeker ocakta 1 saat süre bekletilerek kalsine edilmiştir. Elde edilen sert beyaz katı seramik, hazneli bilyalı değirmende (Planetary ball mill) tekrar öğütülmüştür ve deneylerde kullanılmaya kadar ağız sıkıca kapatılarak saklanmıştır.

### 2.3. Karışımların Pişirilmesi (Cooking of Mixtures)

Karışımlar Protherm marka SiC ısıtma elemanlı elektrikli fırında pişirilmiştir. Pişirme işlemi sırasında kullanılan SiC fırın raflarına erime ve yapışma olmaması için kuartz serpilmiştir. Pişirme işlemi ısıtma ve soğutma dâhil 3 saat sürmüştür. Fırın maksimum sıcaklığa çıkarıldıktan sonra 30 dakika maksimum sıcaklıkta bekletilmiştir ve sonra kendi doğal soğumasına terk edilmiştir. Karışımlar; 1050, 1100, 1150,  $1200^\circ\text{C}$ 'lara pişirilmiştir.

### 2.4. DTA ve TG Analizi (DTA and TG Analysis)

Karışımlar ısı analizlere tabi tutulmuştur. Diferansiyel termik analiz (DTA) ve ısıl gravimetrik (TGA) analiz DuPond marka, Seteram 1750 model cihazla yapılmıştır. Karışımlar pişirilmenden önce belirli tane iriliğine 100 mesh (0,147 mm) öğütülmüştür. DTA ve TGA analizlerinde fırının ısıtma hızı  $13,6^\circ\text{C}/\text{saat}$  olarak ayarlanmıştır. Isıl analizlerde maksimum  $1100^\circ\text{C}$  sıcaklığa çıkılabilmektedir.

### 2.5. XRD Analizi (XRD Analysis)

Karışımlar pişirildikten sonra agat havanda tekrar 100 mesh (0,147 mm) öğütülmüştür. Philips marka,  $\text{CuK}\alpha 1 \lambda 1.541874$ , XRD cihazı ile X ışını kırınımı desenleri elde edilmiş ve XRD desenleri ASTM standart kartlarından elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

### 2.6 Materyaller (Materials)

Anortit bileşimlerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Anortit fazlarını elde etmede kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.

Kimyasal Analiz %	Kaolen	Vollastonit	Kuvars	Alumina	Talk
$\text{SiO}_2$	47	49	99,1	0.03	63
$\text{Al}_2\text{O}_3$	37		0,2	98.5	0,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,45	0,35	0,1	0.035	0,25
$\text{TiO}_2$	0,50				
CaO	0,30	43	0,2		0,4
MgO	0,20		0,1		30
$\text{K}_2\text{O}$	0,80		0,2		0,04
$\text{Na}_2\text{O}$	0,20		0,1	0.5	0,08
$\text{P}_2\text{O}_5$					0,06
$\text{H}_2\text{O}$					0,05
A.Z.	12	1,5	1,5	1 max	4,78

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

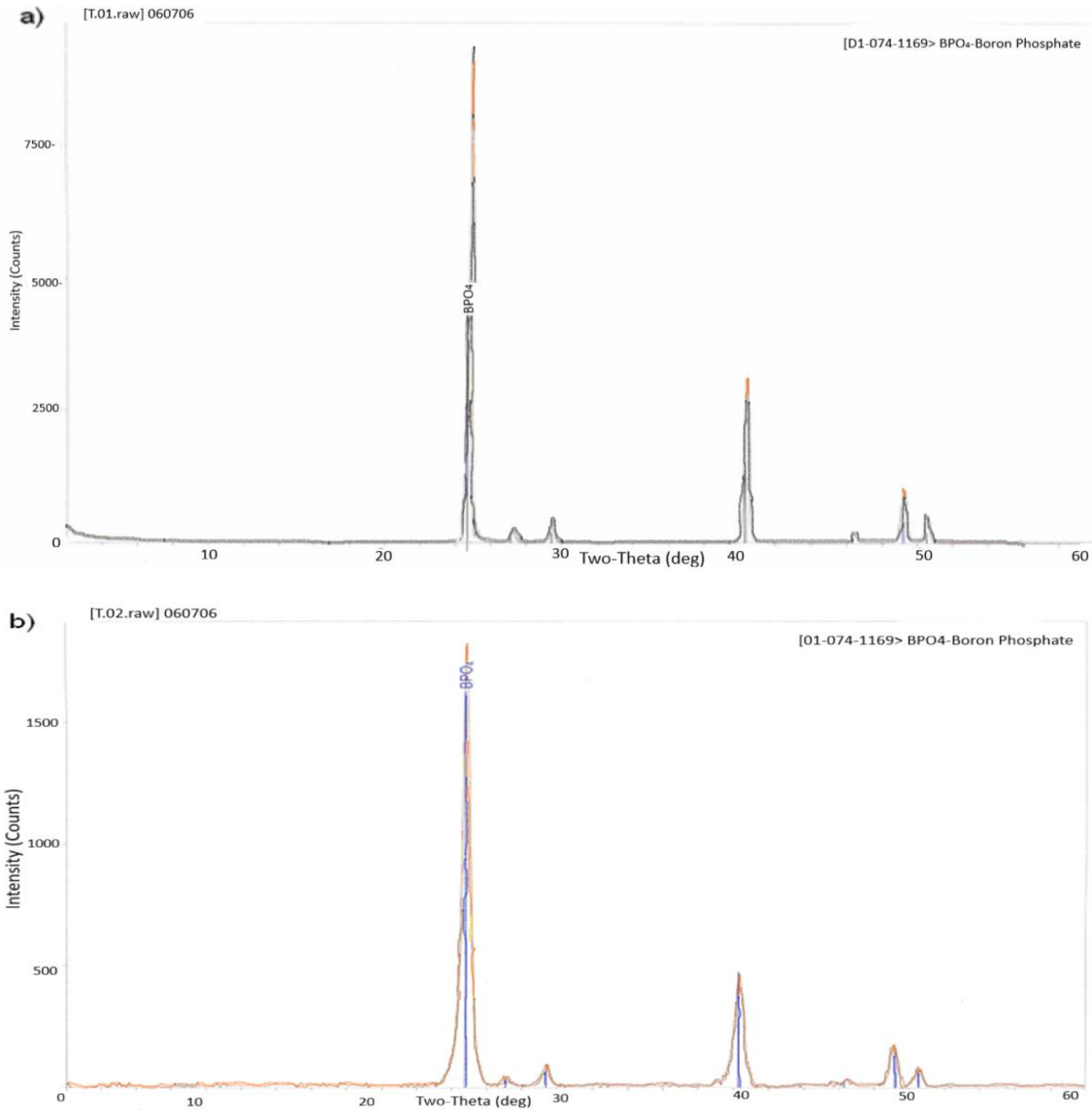
Kalsinasyondan evvel ve kalsinasyondan sonra elde edilen  $BPO_4$ 'ın kimyasal analiz sonuçları ile teorik  $BPO_4$ 'ın, %  $B_2O_3$  ve %  $P_2O_5$  miktarları Tablo 3'de gösterilmiştir.

**Tablo 3.**  $BPO_4$  teorik ve deneysel kimyasal analiz sonuçları.

	% $B_2O_3$	% $P_2O_5$	% Kızdırma kaybı	Toplam
$BPO_4$ (Teorik)	32,9	68,1	0,0	100,0
$BPO_4$ (Kalsine)	40,76	58,90	0,28	99,94
$BPO_4$ (Kalsine Edilmemiş)	30,58	39,34	30,05	99,97



Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş  $BPO_4$ 'ın XRD desenleri Şekil 4 (a) ve (b)'de verilmektedir.



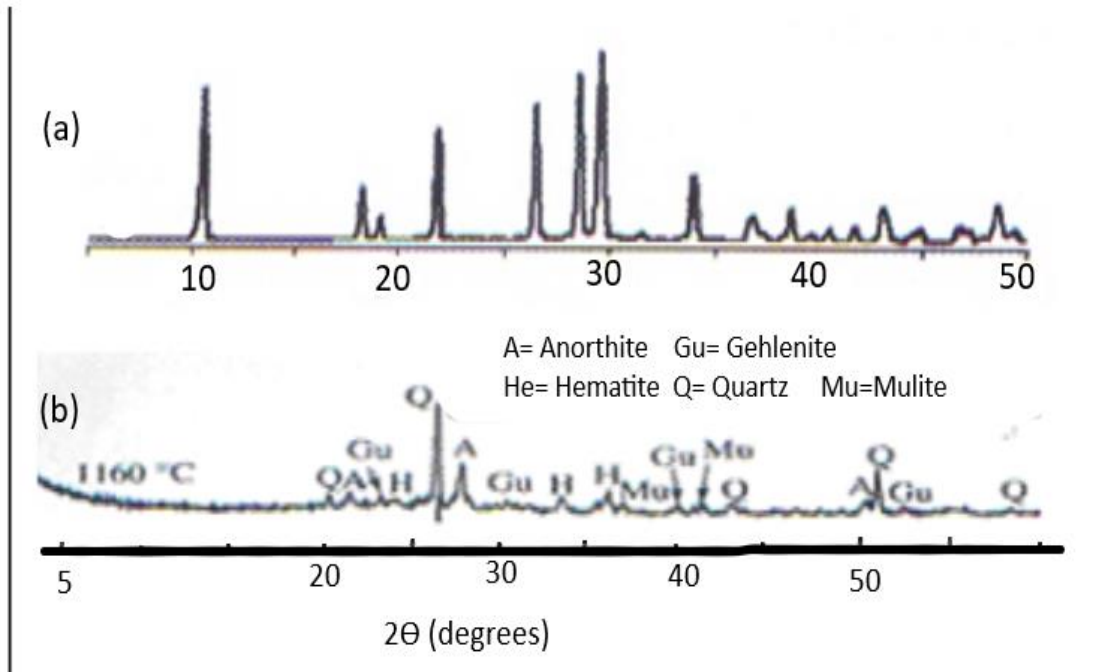
**Şekil 4.**  $BPO_4$ 'ın XRD desenleri (a) Kalsine edilmiş (b) Kalsine edilmemiş.



**Tablo 4.**  $BPO_4$ 'ın ASTM standart değerleri

d	3,63	2,25	1,86	3,63	$BPO_4$						
$I/I_0$	100	30	8	100	BORON FOSFAT						
Rad CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ 1,5405					d °A	$I/I_0$	hkl				
Cut off 50 A Ref.De											
Wolff, Techn.Phys.Dienst,Delft,Holland.											
Sys.Tetragonal					3,632	100	101				
					3,322	4	002				
					3,067	4	110				
					2,254	30	112				
					1,973	2	103				
					1,852	8	211				
					1,816	4	202				
					1,661	1	004				
					1,534	2	220				
					1,460	8	114,213				
					1,413	1	301				
					1,393	1	222				
					1,372	2	310				
					1,319	4	204				
					1,271	1	105				
					1,268	2	312				
					1,211	2	303				
					1,184	2	321				

Bu sonuçlara göre  $BPO_4$ 'ın ASTM standart d ve  $I/I_0$  değerleri ile kıyaslandığında büyük bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Kimyasal analizde beklenen %  $B_2O_3$  (%40,76) stokiometrik olarak hesaplanandan (%32,9) daha yüksek bulunmuştur. XRD cihazı ile elde edilen X ışını kırınımı desenleri ASTM standart kartlarından (Tablo 4) elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır (Şekil 5).  $2\theta$ , d ve  $I/I_0$  değerleri ise Tablo 5'de verilmiştir.

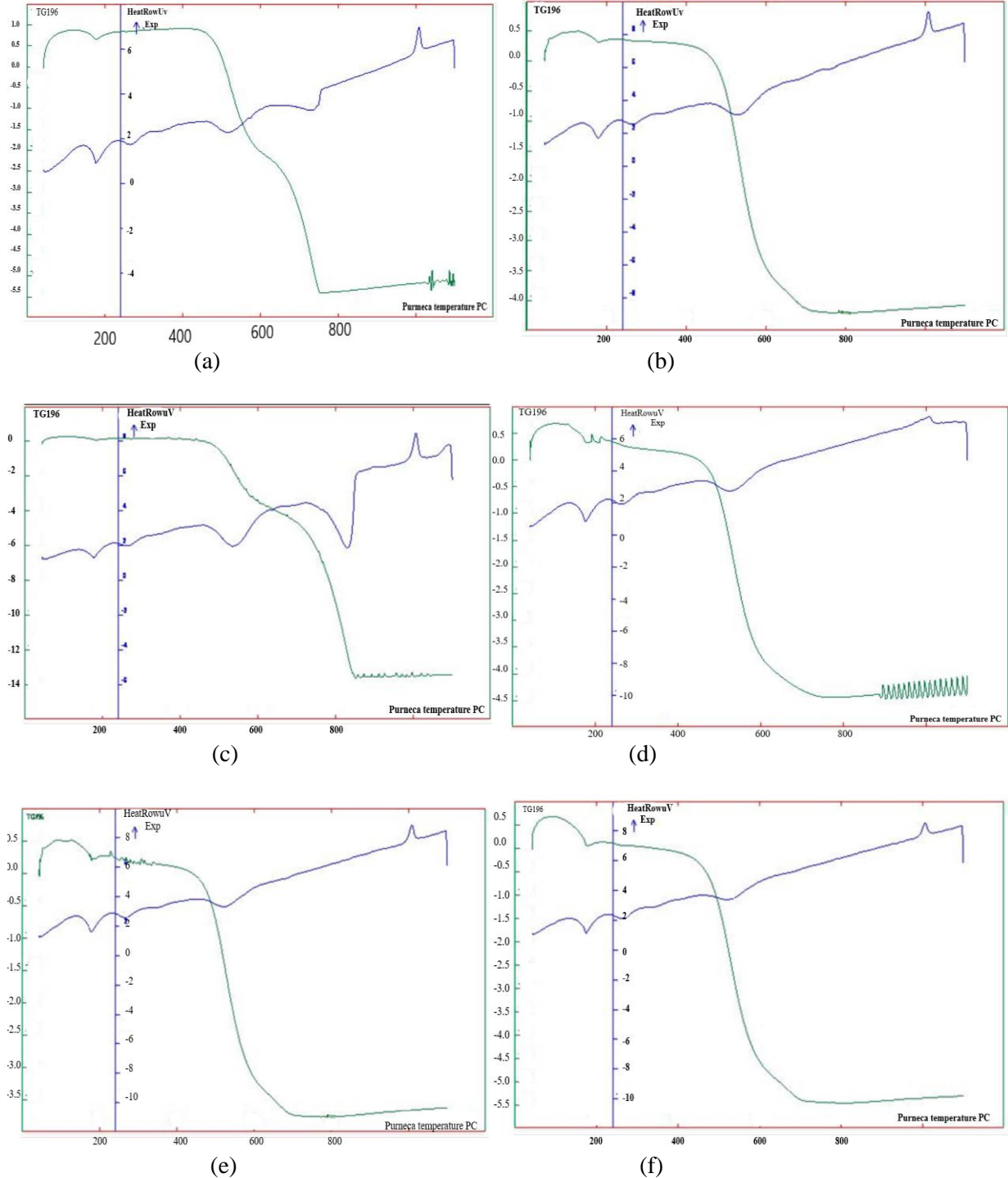


**Şekil 5.** Anortit piklerinin faz diyagramlarındaki yeri, (a) 1 saat  $1350^\circ C$ 'da pişirilen anortit X-Işını kırınımı deseni, (b) Anortitin X-Işını Kırınımı Deseni [Kaynak 6 dan uyarlanmıştır].

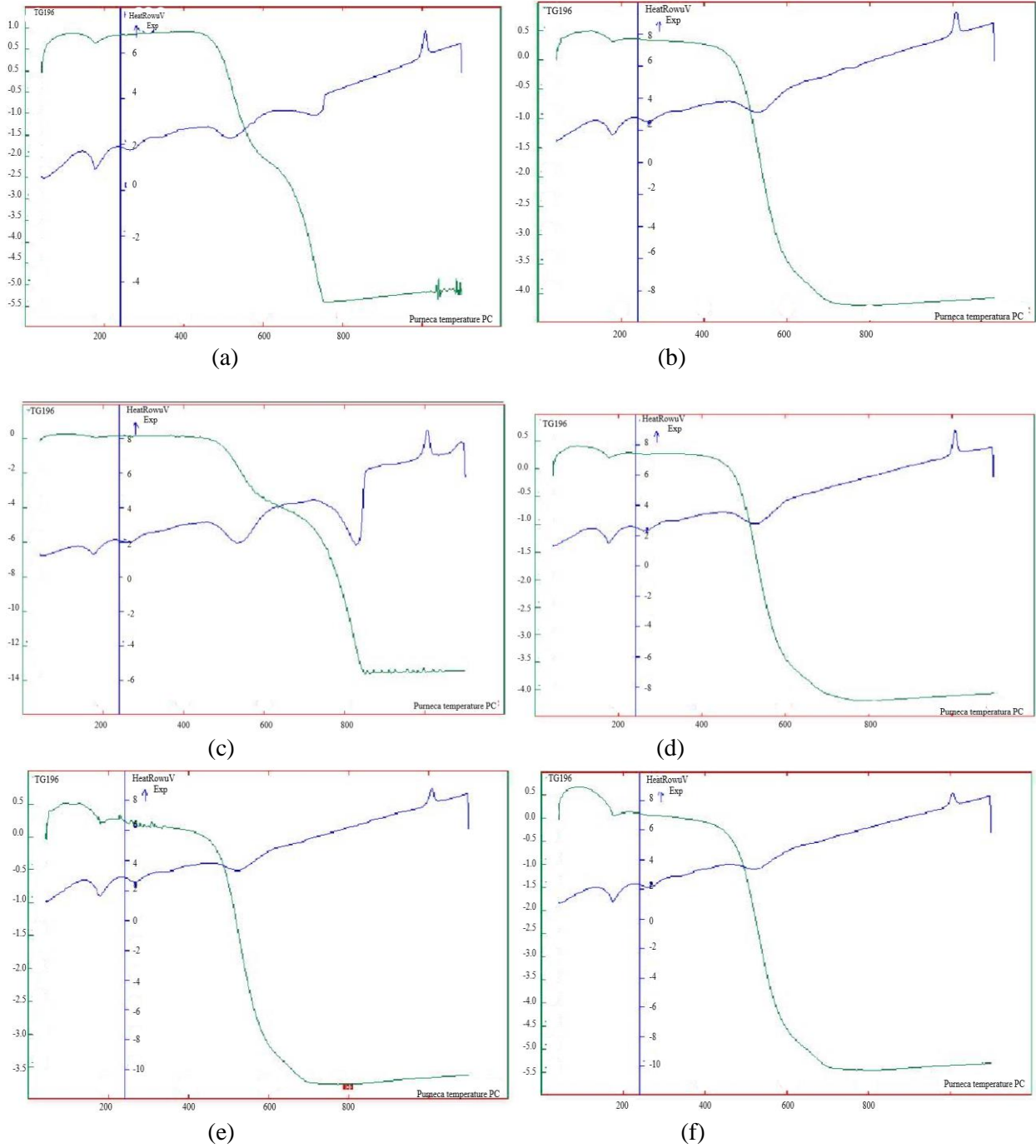
**Tablo 5.** Anortitin  $2\theta$  ve  $I/I_0$  değerleri

$2\theta$	28,03	27,88	28,58	21,98	27,76	2733
$I/I_0$	75	100	45	60	35	58

$BPO_4$  ilave edilmemiş anortit karışımlarının DTA ve TG eğrileri Şekil 6 (a), (b), (c), (d), (e), (f)'de  $BPO_4$  ilave edilmiş anortit karışımlarının DTA ve TG eğrileri Şekil 7 (a), (b), (c), (d), (e), (f)'de gösterilmiştir.

**Şekil 6.**  $BPO_4$ 'sız anortit karışımlarının (a-A1, b-A2, c-A3, d-A4, e-A5, f-A6) DTA ve TG analiz eğrileri.





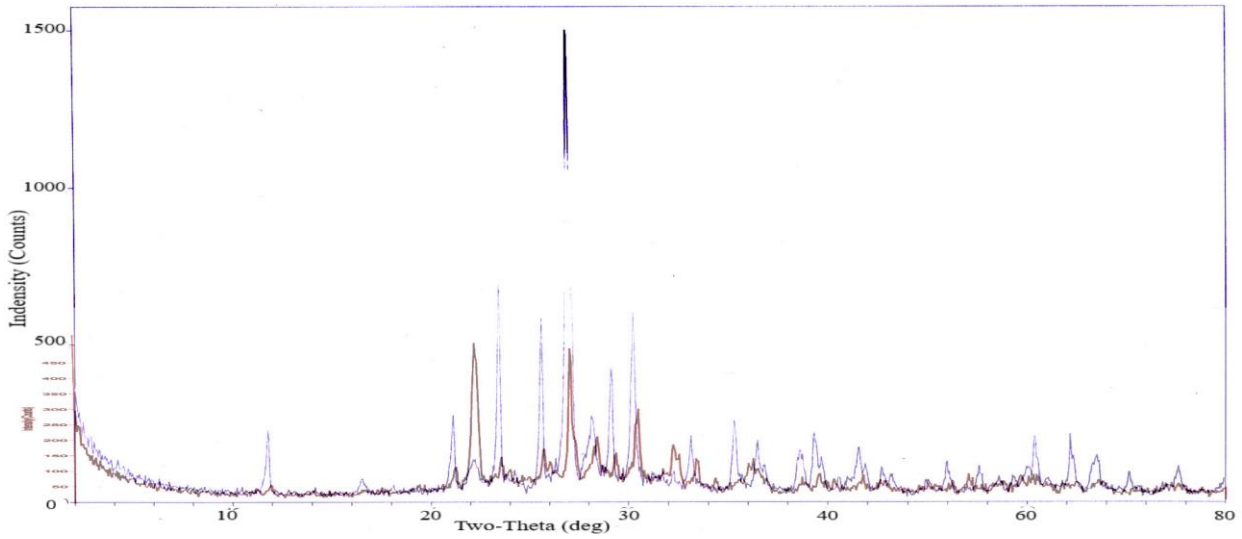
**Şekil 7.** BPO<sub>4</sub>'lu anorthit karışımının (a-A1, b-A2, c-A3, d-A4, e-A5, f-A6) DTA ve TGA analiz eğrileri.

İlk endotermik pik 175°C da başlayıp 220°C'da bitmiş ve en şiddetli değerine 200°C'de ulaşmıştır. Bu hammaddelerdeki hidroksitlerin uzaklaşma tepkimesidir. İkinci endotermik pik 500°C'da başlamış 650°C'da bitmiş en şiddetli değerine 600°C'da ulaşmıştır. Bu tepkime sırasında çok büyük kütle kaybının olduğu TGA eğrisinden görülmektedir. Bu pik kaolinin meta kaoline dönüşüm tepkimesidir. Üçüncü endotermik pik 700°C'da başlamış 800°C'da bitmiş ve en şiddetli değerine 775°C ulaşmıştır. Bu wollastonit içerisindeki CaCO<sub>3</sub> safsızlığından meydana gelen bir piktir. Kalsit kalsinasyona uğramakta ve CaO haline dönüşmektedir. 1020°C'da meydana gelen ekzotermik pik mullitin fazının oluşum tepkimesinden kaynaklanmaktadır. Burada 1025–1050 C'larda çıkması beklenen ekzotermik anortit piki gözlenememiştir. Benzer DTA pikleri BPO<sub>4</sub>'sız bütün anortit karışımlarında (A1, A2, A3, A4, A6) görülmüştür. Sadece

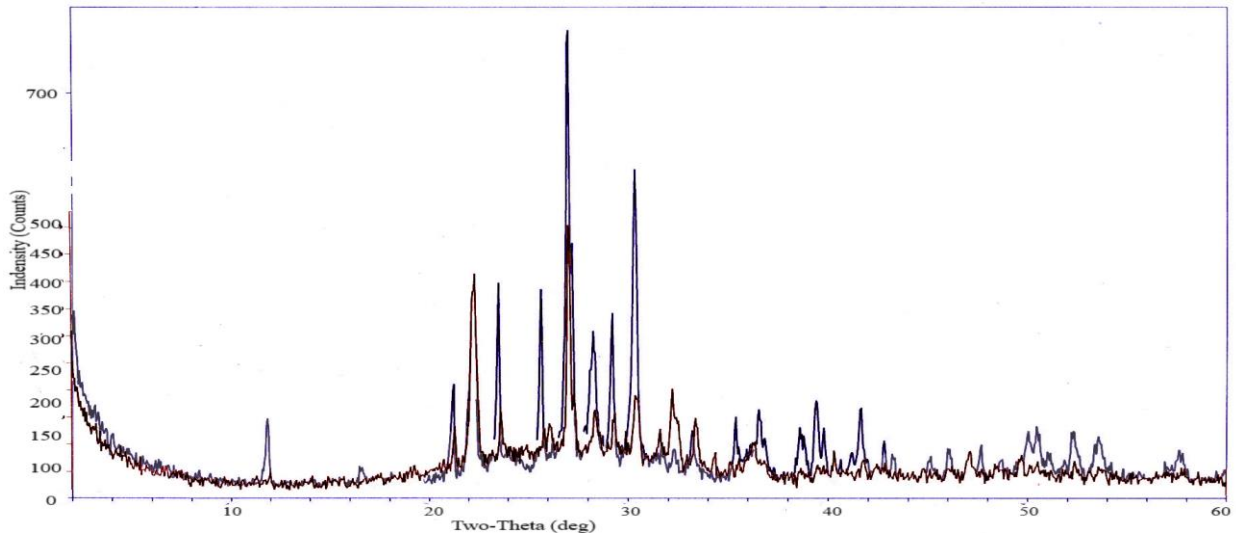
A3 nolu örnekte  $1025^{\circ}\text{C}$ 'da yukarı doğru bir pik başlangıcı gözlenmiştir. Bu anortit oluşumunun ilk işaretleridir. Ancak pik tam oluşmadığından tepkime tam görülemediği görülmüştür.

DTA pikleri  $\text{BPO}_4$ 'lu bütün anortit karışımlarında (AP1, AP2, AP3, AP4, AP5, AP6 ) da görülmüştür. Ancak maksimum sıcaklıkta meydana gelen çok geniş ve belli belirsiz pikler  $1025^{\circ}\text{C}$ 'da düzleşmeyle kendini göstermiştir. Bu anortit fazının oluştuğunu göstermektedir. DTA'nın hassasiyeti ve ısıtma hızı bu ekzotermik pikin görünürlüğünü etkilemektedir.

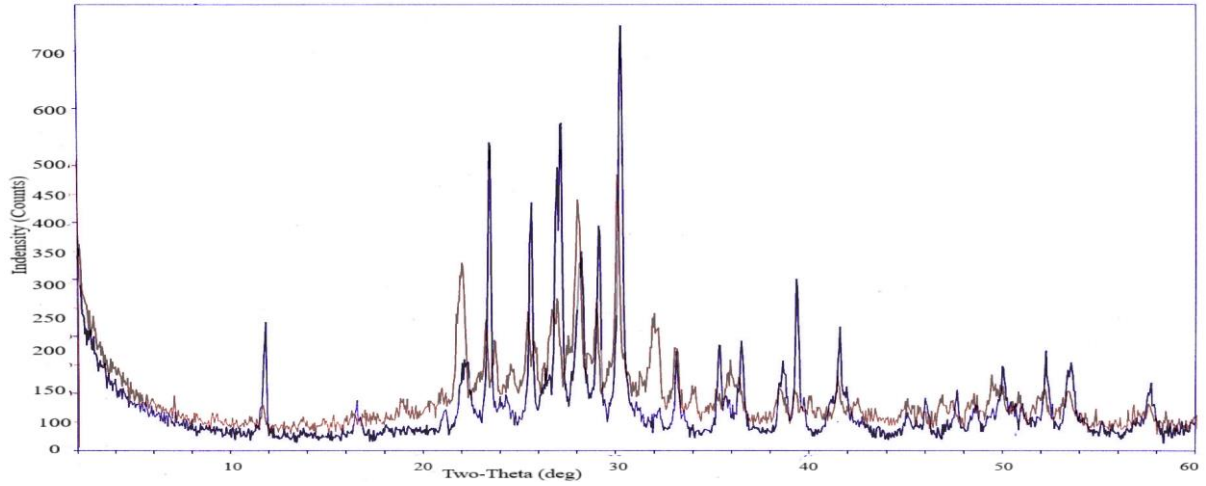
$\text{BPO}_4$ 'suz ve  $\text{BPO}_4$ 'lu anortit karışımlarının X-Işını Kırınımı Analizi Eğrileri Şekil 8-19 arasında verilmiştir. Şekillerde kırmızı pikler bor-fosfatsız, mavi pikler bor-fosfatlı anortit piklerini göstermektedir.



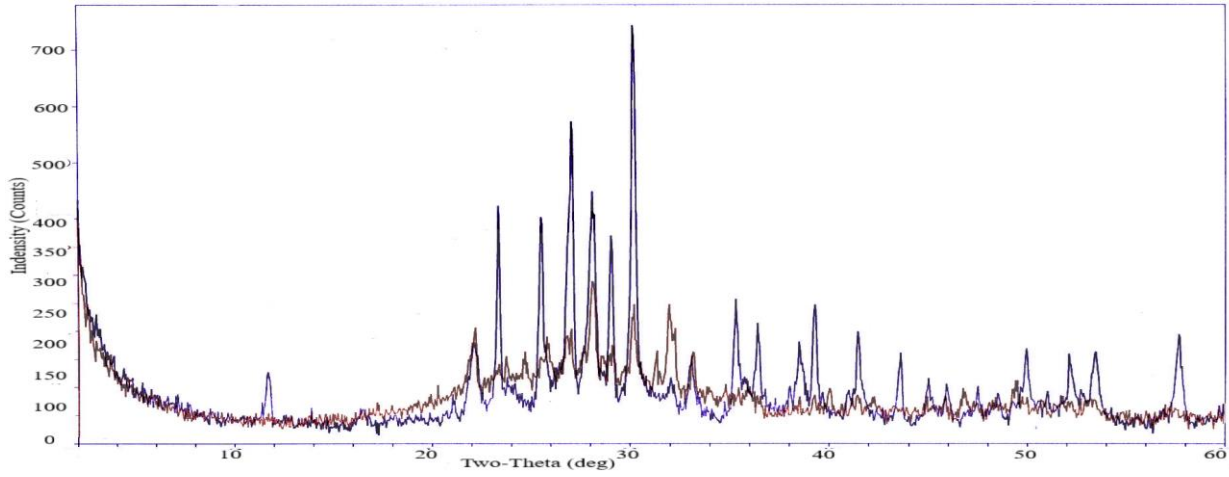
**Şekil 8.**  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenmiş Al karışımının  $\text{BPO}_4$  katkılı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.



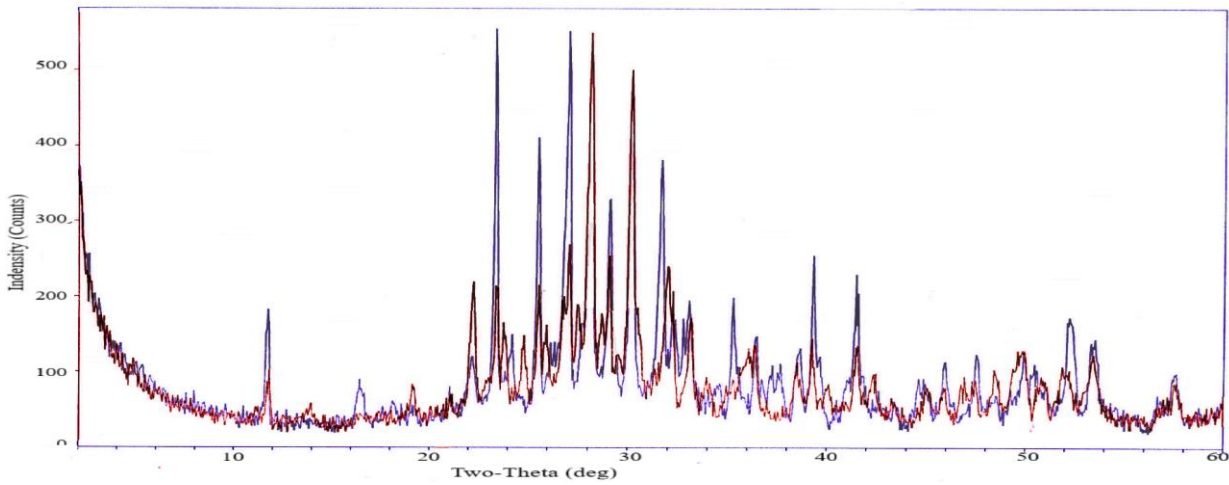
**Şekil 9.**  $1150^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenmiş Al karışımının  $\text{BPO}_4$  katkılı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.



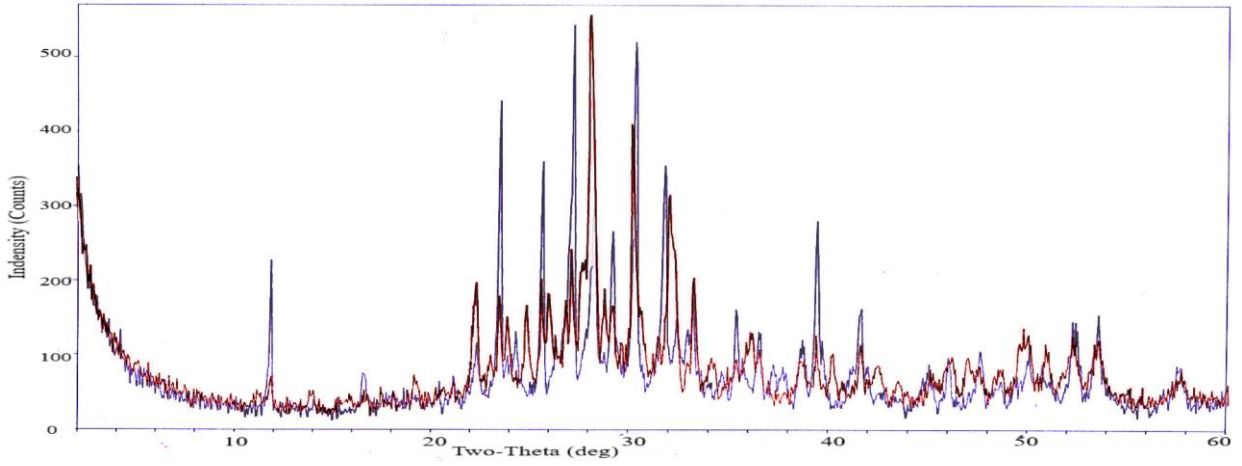
**Şekil 10.** 1100°C'de sinterlenmiş A2 karışımının BPO<sub>4</sub> katkı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.



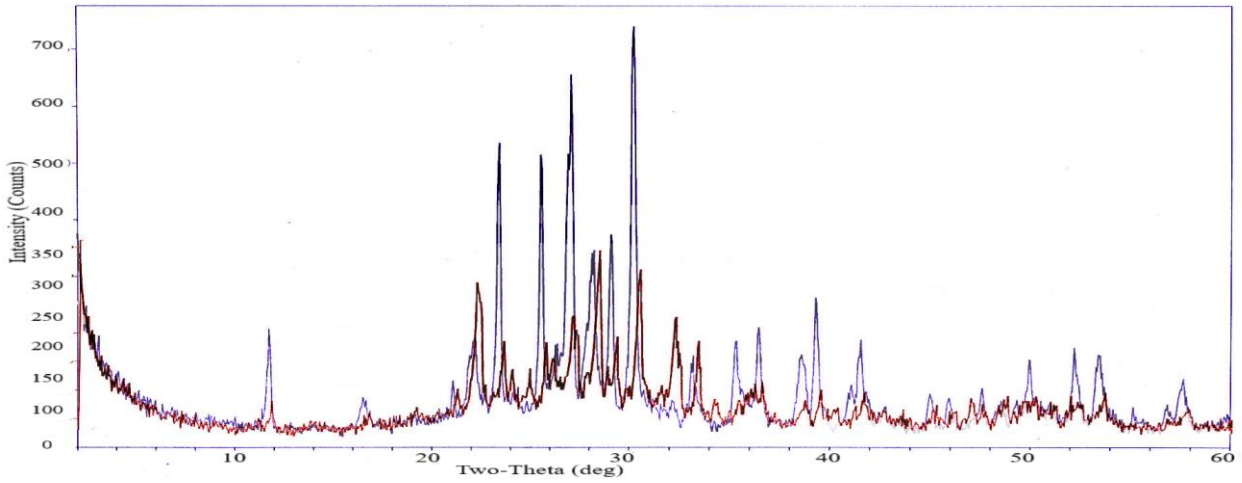
**Şekil 11.** 1150°C'de sinterlenmiş A2 karışımının BPO<sub>4</sub> katkı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.



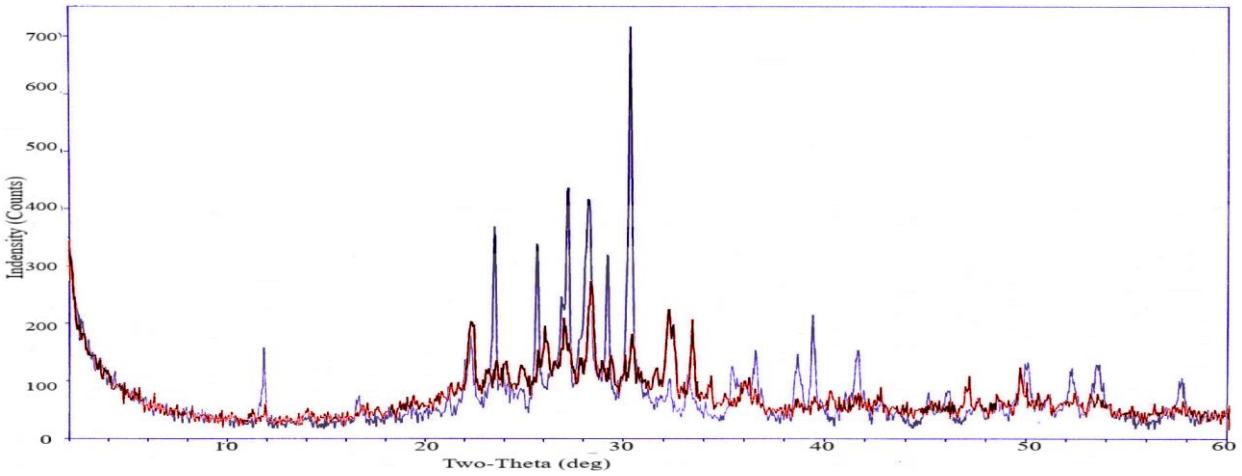
**Şekil 12.** 1100°C'de sinterlenmiş A3 karışımının BPO<sub>4</sub> katkı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.



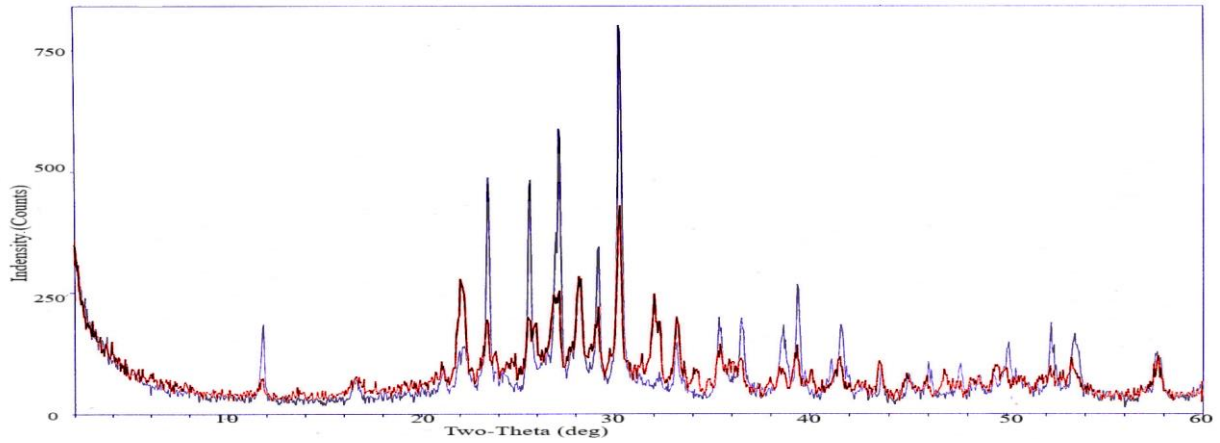
**Şekil 13.** 1150°C'de sinterlenmiş A3 karışımının  $BPO_4$  katkı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.



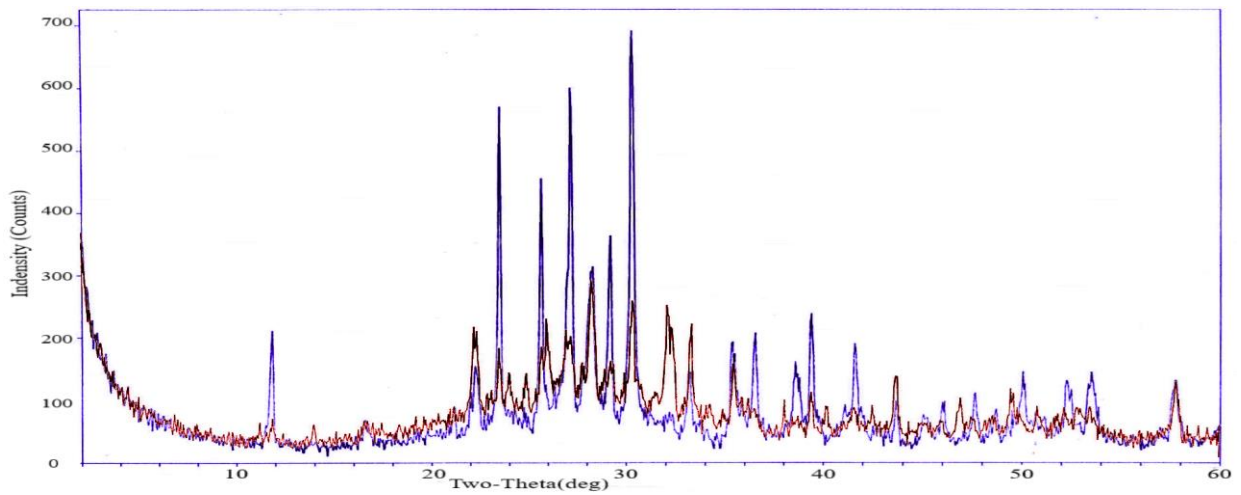
**Şekil 14.** 1100°C'de sinterlenmiş A4 karışımının  $BPO_4$  katkı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.



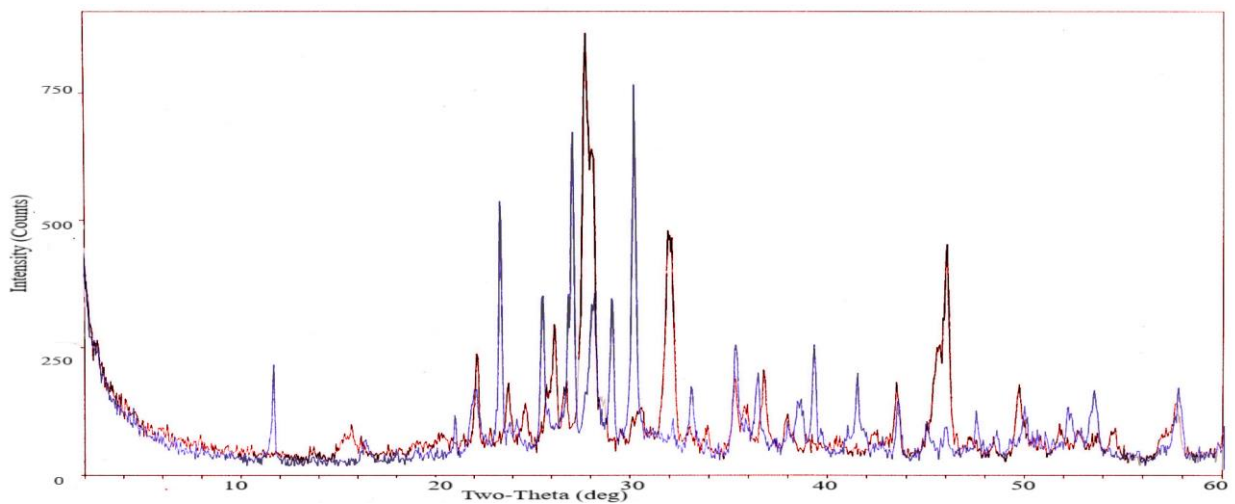
**Şekil 15.** 1150°C'de sinterlenmiş A4 karışımının  $BPO_4$  katkı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.



**Şekil 16.** 1100°C'de sinterlenmiş A5 karışımının BPO<sub>4</sub> katkılı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.

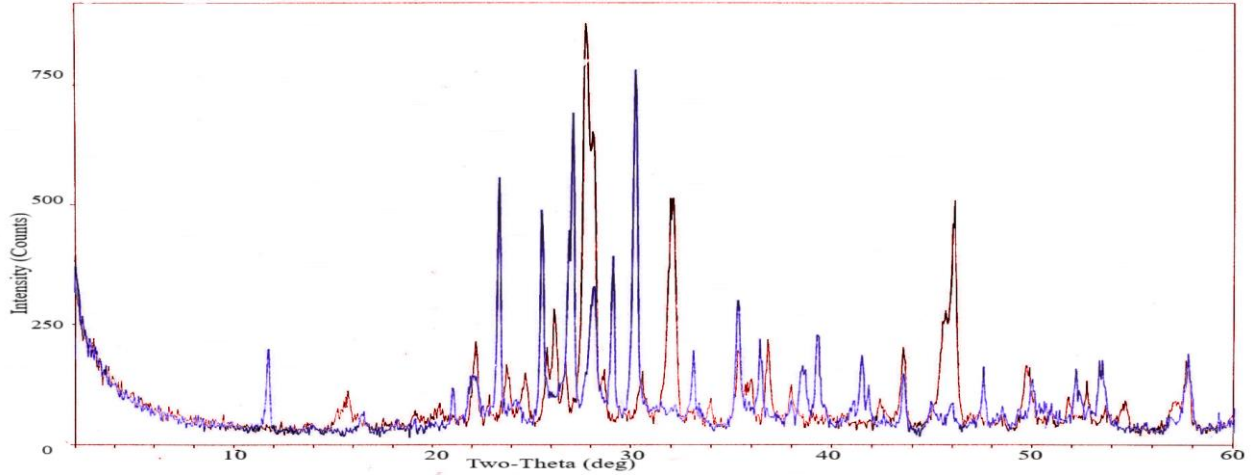


**Şekil 17.** 1150°C'de sinterlenmiş A5 karışımının BPO<sub>4</sub> katkılı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.



**Şekil 18.** 1100°C'de sinterlenmiş A6 karışımının BPO<sub>4</sub> katkılı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.





**Şekil 19.** 1150°C'de sinterlenmiş A6 karışımının  $BPO_4$  katkılı ve katkısız XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması.

XRD analizlerinde bor fosfat katkısı olan bünyelerde camsı faz miktarlarında artış olduğu görülmektedir. Borik asit ilavesi ile yapılan çalışma da benzer sonuçlar elde edilmiş ve XRD analizlerinde tespit edilen kalıntının kuvars da kullanılan kilden geldiği tespit edilmiştir [7].

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS)

Bu çalışmada borik asit ve fosforik asitin stokiyometrik oranda ısıtılarak karıştırılması sonucu bor fosfat elde edilmiştir. Elde edilen bor fosfatın X-Işınları kırınımı desenleri ile bor fosfatın ASTM standart X-Işını kırınım değerleri karşılaştırılmış ve büyük oranda birbirine benzediği ve eşleştiği belirlenmiştir. Yapılan kimyasal analiz sonucunda ise %  $B_2O_3$  miktarının stokiyometrik olarak teorik olarak hesaplanandan daha büyük olduğu görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan fosforik asidin ticari olması ve satılan bu ürünün saflığının belirtilen saflıkta olmaması stokiyometrik oranların değişmesine yol açabilir.

Bu çalışmada seçilen hammaddelerin teorik saflıkta olduğu varsayılarak hesaplamalar yapılmıştır. Hammaddelerin kimyasal analizleri teorik saflıkta olmadığını göstermektedir. Bu da oluşan anortit fazlarının miktarında azalmaya neden olmaktadır. X Işını kırınımı analizinde pik şiddetlerinin azalmasına sebep olmaktadır.

Vollastonit, kaolinit, kalsit ve kuartz hammaddeleri kullanılarak oluşturulan anortit karışımları 1100°C'dan başlayarak 1150, 1200, 1250°C'lara pişirilmiştir. Pişirilen örneklere yapılan X-Işını kırınımı analizi sonucu teorik olarak 1150°C'da oluşması gereken anortit fazının 1100°C da oluştuğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre bor fosfat anortit fazlarının oluşum sıcaklıklarını daha da azalttığı belirlenmiştir.  $BaCu(B_2O_5)$  katkısının %5'lik ilavesi ile yapılmış çalışmada da katkı maddesi sinterleşme sıcaklığını düşürmüştür [9]. Yine  $CuF_2$  katkısı ile yapılan çalışmada sinterleşme sıcaklığı 1100°C'dan 950°C'a düşürülmüştür [10].

Sıvı faz sinterlenmesinde ilk sıvının düşük sıcaklıkta oluşması ve sinterlenecek tanecikleri ıslatması (ıslatma açısının 45°'den küçük olması) gerekmektedir [11]. Bor fosfat şişme olmadan bu iki görevi de yerine getirdiği faz diyagramlarından anlaşılmaktadır. Bor fosfat yüksek sıcaklıklarda  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  oluşturur ve bu oksitlerin anortit oluşturan  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  ile yaptığı faz diyagramları ve oluşturdukları ötektikler, karışımların düşük sıcaklıklarda oluşacağını göstergeleridir. Bor fosfatın anortitle yaptığı faz diyagramlarını çalışmak ilerde yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır.

Karışımlara uygulanan DTA ve TGA eğrileri 1100°C a kadar alınabilmektedir. Tam fazların ortaya çıkma aşamasında DTA cihazının sınır sıcaklığına gelmiş gerekli pikler çok açık olarak görülememiştir. Fazların oluştuğu sıcaklıklarda ekzotermik piklerin çok geniş olması ve çok küçük olması da bu durumun



ortaya çıkmasında etkili olmuştur. Ayrıca ısıtma hızının daha küçük seçilmesi ve DTA cihazının hassasiyeti ve sıcaklık aralığının artırılması bu sorunu giderecektir.

### SEMBOLLER

d	Düzlemler arası mesafe
$\theta$	Değme (difraksiyon) açısı
$\lambda$	Dalga boyu
I/I <sub>0</sub>	Difraksiyon çizgilerinin şiddeti

### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Gang L., Jing Y., Rui N., Laiming J., Zhi T., Jianguo Z., Qiang C., “Electrical properties and thermal stability of Ce-modified Ca<sub>0.80</sub>(Li<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>0.20</sub>Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics”, Journal of Alloys and Compounds, 697 (2017), 380–387.
- [2] Dondi, M., Ercolani, G., Melandri, C., Mingazzini, C. and Marsigli, M., “The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties” Interceram, 1999, 75–83.
- [3] Kurczyk, H.G., “Advances in Ceramics Processing”, National Research Council, Foenza, 1977, 172-199.
- [4] Qin J., Cui C., Cui X., Hussain A., Yang C., Yang S., “Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature”, Ceramics International, 41 (2015), 5648-5655.
- [5] Pena, G., Diaz, C.C., Alvarez, D. “Energy and Ceramics” Elsevier Scientific Pub. Amsterdam, 1980, 245-266.
- [6] Sletson, L.C., Reed. J.S. “Microstructure Development in a Vitriified Anorthite Porcelain” Ceramic Soc. Bull., 1988, 67 (8), 1403-1408.
- [7] Aydın T., Kra A., “Borik Asit İlavesinin Elektroporselen Bünyelerin Sinterleme Davranışları Üzerine Etkisinin İncelenmesi”, 2. Uluslararası Katılımlı VII. Seramik Kongresi, Afyonkarahisar/Türkiye ISBN: 978-975-7150-90-9, 26-28, 2008.
- [8] Beals, R.J., Cook, R.L., “Low expansion cordierite porcelains”, J.Am.Cer.Soc., Cilt 2, No 35, 1952, 53-57.
- [9] Zixuan F., Bin T., Feng S., Shuren Z., “Low temperature sintering of high permittivity Ca-Li-Nd-Ti microwave dielectric ceramics with BaCu(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) additives”, Journal of Alloys and Compounds, 693 (2017), 843–852.
- [10] Chung M. W., Cheng C. T., Jyh S., Cheng S. H., Sheng Y. C., Zong Y. C., Hsiu H. S., “Low-temperature-sintered CuF<sub>2</sub>-doped NKN ceramics with excellent piezoelectric and dielectric properties”, Journal of Alloys and Compounds, 698 (2017), 1028–1037.
- [11] Abdullah D. P., “Kaolinitik Bir Kilin Sinterleşme Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2008.