






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 Adıgüzel² , Memnune Murat² , Dila Vural² , Ali Cihan Çelik² 

¹Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Manisa Celal Bayar Üniv., Manisa, Türkiye.

emre.yalamac@cbu.edu.tr

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

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

Geliş Tarihi/Received: 21.04.2024

Düzeltilme Tarihi/Revision: 28.06.2024

doi: 10.5505/pajes.2024.17981

Kabul Tarihi/Accepted: 20.08.2024

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 No.lu 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

*Yazışılan yazar/Corresponding author

hızlandırmak ve dönüşüm sıcaklığını düşürmek için çekirdeklendirici ajan olarak mikron altı boyutlarda %0.15 ile %10 aralığında alfa-alümina (α - Al_2O_3) katkısı kullanılmıştır. Sonuç olarak mikron altı tanelere oluşan yüksek yoğunluğa sahip alfa alümina seramiğini 1200 °C'de sinterlemeyi başarmışlardır [5]. Araştırmacıların bir başka çalışmasında böhmite 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 dk. 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 hazırlanmıştır. Bu nano boyutlu alüminyumun çekirdek etkisi ve nihai α - Al_2O_3 parçacık boyutu ve şekli üzerindeki etkisi araştırılmıştır [7].

Nofz ve diğ., katkılı veya çekirdeklendirilmiş psödo-böhmite korondum fazına dönüşümünü incelemiştirler. Solüsyonlara Fe^{3+} iyonları veya alfa-alümina çekirdekleri eklendiğinde korondum faz dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 130 °C düşürülmüş. Bu iyonlar, alümina fazlarının artan demir konsantrasyonu ile 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 gözlemlenmiştir [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-böhmite kullanılarak sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. İkinci faz takviyesi olarak uzatılmış anizotropik tane, numunelerin kırılma tokluğunu ve mukavemetini önemli ölçüde iyileştirdiğini gözlemlenmiştir. 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 - Al_2O_3 /LaAl₁₁O₁₈ çift fazlı korondum aşındırıcılar, hammadde olarak psödo-böhmite ve sinterleme yardımcısı olarak CoO-NiO ikili katkı maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemi hazırlanmıştır. CoO-NiO katkı maddelerinin eklenmesinin, α - Al_2O_3 tanelerinin anormal büyümesini etkili bir şekilde önleyebileceğini ve α - Al_2O_3 tane sınırları arasında LaAl₁₁O₁₈ partiküllerinin oluşumunu kolaylaştırarak, eş eksenli α - Al_2O_3 ve iğne şeklindeki LaAl₁₁O₁₈ tanelerinden oluşan nihai korondum aşındırıcılarla sonuçlanabileceğini gözlemlenmiştir. Ayrıca, iğne şeklindeki LaAl₁₁O₁₈ fazının varlığı korondum aşındırıcıların kırılma tokluğunu desteklediği ve yüksek yoğunluktaki korondum aşındırıcılara aynı zamanda nispeten daha yüksek bir sertlik ve mukavemeti muhafaza etmelerini sağlandığını tespit etmişlerdir [10].

Li ve diğ. farklı katkı maddelerinin korondum aşındırıcıların mekanik özelliklerine, mikro yapılarına ve aşınma davranışlarına etkilerini incelemiştir. Katkı fazlarının sayısı arttıkça sinterleme sıcaklığı ve aşınma hızı düşerken, yoğunlaşma ve mekanik özelliklerin arttığı gözlemlenmiştir. Katkı maddesi olarak SiO₂-MgO-CaO (molar oran, 2:1:1) ve

çekirdeklendirici olarak nano α - Al_2O_3 tozları ile sol-jel prosesi kullanılarak 1300 °C'de 30 dk. sinterlenerek altıgen mikrokristal korondum aşındırıcılar elde edilmiştir. Altıgen yapının ortalama çapı ve kalınlığı sırasıyla 1.38 μ m ve 360 nm, tek parçacık basma dayanımı 26.44 N ve aşınma oranı $(3.06 \pm 0.21) \times 10^{-7}$ mm³/(Nm) olarak ölçülmüş [11].

Prouzet ve diğ., böhmite solüsyonlarının ince korondum çekirdeklendirici parçacıkları (0-10 %ağ.) ile hazırlamışlar ve daha sonrasında solüsyonların atomizasyonla kurutulması ve kalsinasyon yoluyla çekirdeklendirilmiş böhmite tozunu hazırlamışlardır. Bu hazırlanan tozların geçiş alüminallerinin yoğunluğunu geliştirdiği tespit edilmiştir. Ağırlıkça en az %2 alfa-alümina çekirdek içeren böhmite tozlarının dönüşüm sıcaklıklarını önemli derecede düşürdüğü tespit edilmiştir [12].

Leitheiser ve Sowman tarafından 3M firması adına yapılmış oldukları 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 böhmite ön başlatıcısından başlanmış, nitrik asit ile taneciklerin dağılması sağlanmıştır. Ayrıca farklı miktarlarda magnezya ve ferrik oksit (Fe₂O₃) kaynağı olarak oksitlerin nitratri bileşiklerini ve alfa alümina kullanmıştır. 3.5-4.0 g/cm³ yoğunluklara sahip aşındırıcı kumlar üretmiştir [14].

Wagner ve diğ. 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 eklemiştirler [15].

Khaund ve diğ. 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 böhmite 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 tasarım yöntemlerinden faydalanılır [18],[19]. Deneysel tasarım yöntemlerinden biri, incelenen faktörlerin tüm kombinasyonlarının ve her tekrarının araştırılabildiği faktöriyel tasarımdır. 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 böhmite farklı miktarlarda eklenmesiyle sol-jel yöntemiyle korondum seramik kum üretiminin deney tasarım yöntemiyle incelenmesidir. Çalışmada katkı ve proses parametrelerinin nihai alümina seramik kumunun mekanik,

fiziksel ve mikroyapısal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Farklı miktarlarda ön başlatıcı olarak böhmite hammadde 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 tasarım 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 hammadde ön başlatıcı olarak seçilmiştir. Böhmite 16.00, 20.50 veya 25.00 g olarak farklı miktarlarda 75 ml distile suya oda sıcaklığında 25 °C'de karıştırılmıştır. Yine hazırlanan sollere 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.

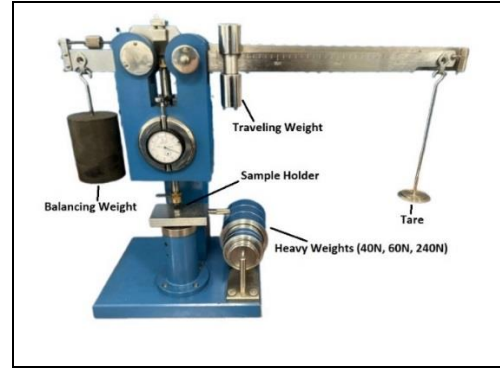
Table 1. Experiment design for process parameters.

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 solüsyonların jelleşmesi sonrası jeller etüvde 90 °C'de 2 sa. kurutulmuştur. Kurutulmuş numuneler ufalanarak 710 mikron elek altı kum boyutuna getirilmiştir. Kalsinasyon işlemi kutu fırında 5 °C/dk. ısıtma hızında 650 °C'ye çıkılıp bu sıcaklıkta 2 sa. bekletilerek yapılmıştır. Sinterleme işlemi kamara tipi fırında hava ortamında 1400 °C ve 1500 °C'de 2 sa. 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 (PANanalytical, Empyrean) ve SEM (Zeiss, Gemini 500) analizleri yapılmıştır.

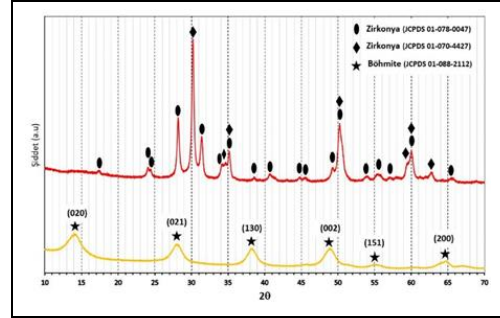
3 Bulgular ve tartışma

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.



Şekil 1. Tek parçacık (TP) basma mukavemeti test cihazı.

Figure 1. Single particle compressive strength device.

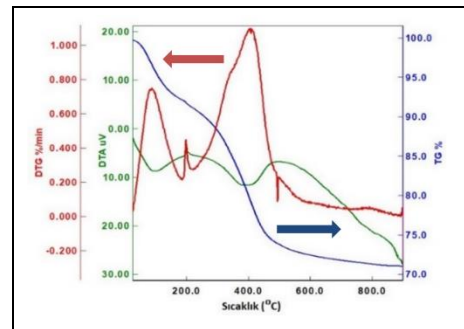


Şekil 2. Hammaddelerin XRD sonuçları.

Figure 2. XRD results of Raw materials.

Zirkonya tozunda iki farklı zirkonya fazı tespit edilmiştir. Bunlar monoklinik kristal yapıda zirkonya (●) ve tetragonal kristal yapıda yttria stabilize edilmiş zirkonya (◆) fazlarıdır. Böhmite hammadde tek fazlı alüminyum hidroksit yapısındadır.

Böhmite hammaddesinin termal davranışlarının incelenmesi için toz 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.



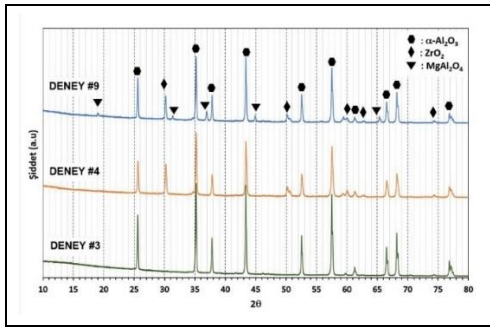
Şekil 3. Böhmite hammaddesinin TGA/DTA sonuçları.

Figure 3. TGA/DTA results of boehmite.

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

Seçilen deneylerin kumlarına 1400 °C sinterlemeleri sonrasında XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4'te Deneysel #9, #4 ve #3'ün XRD sonuçları verilmektedir. 3 No.lu deneyde karışımda sadece böhmüt bulunmaktadır ve sinterleme sonrası sadece alfa alümina fazından oluştuğu tespit edilmiştir. 4 No.lu deneyde ise böhmüt solüsyonuna zirkonya katkısı yapılmıştır. Dolayısıyla faz analizinde alfa alümina fazı yanında zirkonya fazı gözlenmektedir. 9 No.lu 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. Deneysel #9, #4 ve #3'ün XRD sonuçları.

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

Deneysel numunelerine sinterleme sonrası yapılan testler ve sonuçları Tablo 2'de verilmektedir. Deneysel No 7 dışında tüm deneyler 1400 °C'de sinterleme sonrası yüksek yoğunluk değerlerine ulaşmıştır. Deneysel 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 böhmüt miktarının en yüksek olduğu 1500 °C'de sinterlenen 9 No.lu deney yoğunluk değerleri 4.00 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Deneysel 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.

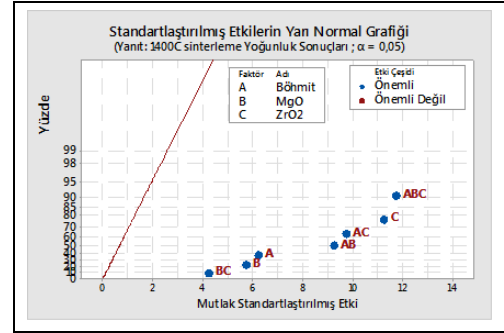
Tablo 2. Numunelerin bazı fiziksel özelliklerinin sonuçları.

Table 2. Results of some physical properties of the samples.

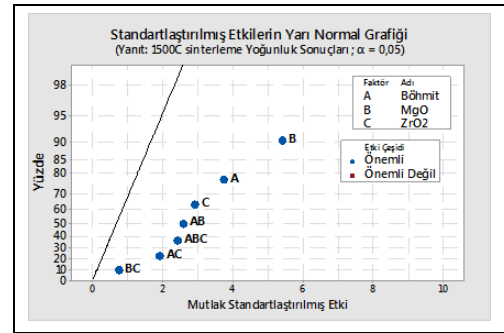
#	1400 °C Sinterleme Sonrası			1500 °C Sinterleme Sonrası		
	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (HV1)	TP Basma Mukavemeti (N)	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (HV1)	TP Basma Mukavemeti (N)
1	3.84	835.68	105.85	3.41	1153.87	26.50
2	3.91	884.22	61.60	3.68	1233.65	45.03
3	3.92	761.96	48.83	3.94	1217.73	78.33
4	3.86	724.95	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 böhmüt ile katkıların birlikte kullanımının (ABC) yoğunluğu önemli derecede etkilediği görülmektedir. Ayrıca 1500 °C'de sinterleme sonrası ise başta magnezya (B) olmak üzere böhmüt (A) ve zirkonya (C) katkı ve miktarlarının yoğunlaşmada önemli faktörler olduğu görülmektedir.



(a)

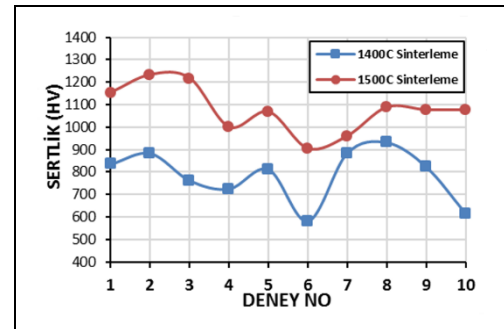


(b)

Şekil 5. Yoğunluk sonuçlarına göre etkilerin yarı normal grafikleri.

Figure 5. Half normal plots of effects according to density results.

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 böhmüt miktarından, katkı çeşidi ve miktarından bağımsız olarak sertliği önemli derecede etkilediği göstermektedir.



Şekil 6. Deneysel sertlik sonuçları karşılaştırma grafikleri.

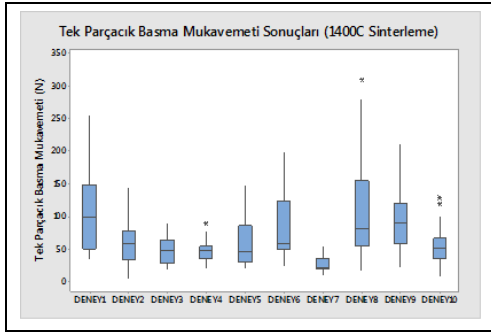
Figure 6. Comparison charts of hardness results of experiments.

Deneysel 7, 9 ve 10'un 1400 °C sinterlemeleri dışında diğer reçeteler 1400 °C ve 1500 °C sinterlemelerinde sertlik sonuçları birbirine bir desen oluşturmaktadır. Deneysel 7 en sade

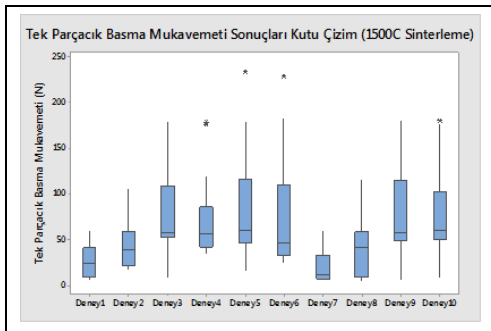
içerikli olurken, deney 9 en karmaşık (en yüksek katkılı ve Böhmit miktarı) içerikten oluşmaktadır. Sinterleme sıcaklıklarında bağımsız deneylerin benzer sertlik değerleri göstermesi, benzer sinterleme mekanizmalarına sahip olmaları ile açıklanabilir.

Tablo 2’de deneylerin tek parçacık basma mukavemet 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].



(a)



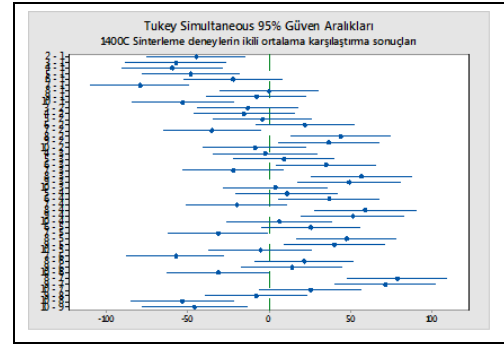
(b)

Şekil 7. Deneylerin TP basma mukavemeti kutu grafikleri.

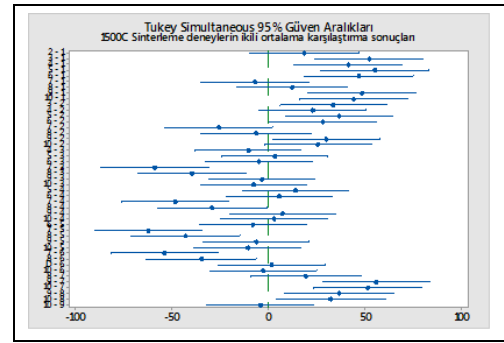
Figure 7. Boxplots of single particle compressive strengths of experiments.

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 verenleri gözlenmektedir.



(a)



(b)

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 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.

Tablo 3. Tukey yöntemi ile %95 güvenle gruplandırılma bilgi tablosu.

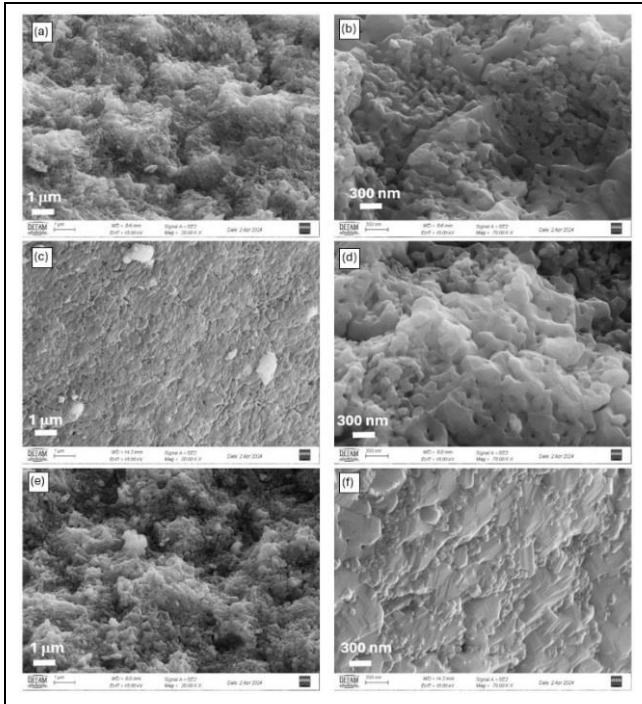
Table 3. Grouping information table using the tukey method with 95% confidence.

1400 °C Sinterleme		1500 °C Sinterleme	
Faktör	Grup	Faktör	Grup
Deney 8	A	Deney 5	α
Deney 1	A	Deney 3	α
Deney 9	A	Deney 9	α
Deney 6	A B	Deney 6	α
Deney 2	B C	Deney 10	$\alpha \beta$
Deney 5	B C	Deney 4	$\alpha \beta$
Deney 10	B C D	Deney 2	$\beta \gamma$
Deney 3	C D	Deney 8	γ
Deney 4	C D	Deney 1	γ
Deney 7	D	Deney 7	γ

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 büyütmelelerdeki 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.

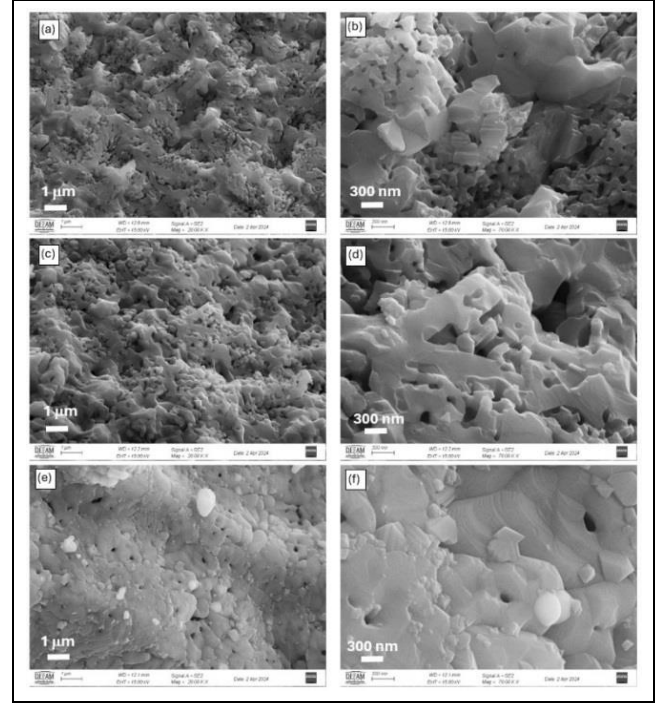


Şekil 9(a), (b): 3 No.lu; (c), (d): 6 No.lu ve (e), (f): 8 No.lu deneylerin 1400 °C'de sinterleme sonrası kumlarının farklı büyütmelelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri.

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'da katkısız ve farklı katkı oranlarına sahip seçilen deney No 3, No 6 ve No 8'in 1500 °C'de sinterleme sonrası kumlarının farklı büyütmelelerdeki 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 10(a), (b): 3 No.lu; (c), (d): 6 No.lu ve (e), (f): 8 No.lu deneylerin 1500°C'de sinterleme sonrası kumlarının farklı büyütmelelerdeki 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 kumlarının tüm özelliklerini önemli derecede etkilediği düşünülmektedir.

5 Conclusions

This study investigates the effect of zirconia and magnesia additives, particularly bohmite content and sintering temperature, on density, hardness, and single-particle compressive strength at 1400 °C and 1500 °C. The addition of additives, especially bohmite 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 bohmite 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 bohmite 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

Çalışma Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2022/144 Proje numarası ile Sanayi İşbirliği Projesi kapsamında desteklenmiştir. Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi'ne desteklerinden dolayı teşekkür ederiz. Çalışmamın gerçekleşmesinde bize laboratuvar ve araştırma imkânlarını sunan Interabrasiv A.Ş. Ar-Ge Merkezi çalışanlarına ve yetkililerine Sayın Emre Tokatlıoğlu ve Ferdi Kuñça'ya desteklerinden dolayı çok teşekkür ederiz.

7 Yazar katkı beyanı

Bu çalışmada Emre Yalamaç fikrin oluşması, tasarımın yapılması ve yazım; Hüseyin Adıgüzel literatür taraması, yazım ve denetimi; Memnune Murat sonuçların incelenmesi ve değerlendirmesi; Dila Vural deneylerin yapılması, analizlerin yapılması ve değerlendirilmesi; Ali Cihan Çelik 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 teknolojsi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 71-77, 2000.
- [3] Şahin S. "Böhmitik 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), 456-476, 2013.
- [5] Kumagai M, Messing GL. "Controlled transformation and sintering of a bohmite 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 bohmite 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 bohmite-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 and Trademark Office Washington, DC, USA, Patent No. 4.314.827, 1982.
- [14] Schwabel MG. "Process for Durable Sol-Gel Produced Alumina-Based Ceramic Abrasive Grain and Abrasive Products". European Patent Office EP. Patent No. 0.200.487. B1, 1992.
- [15] Wagner E, Becker G, Bartels G. "Ceramic Corundum Abrasive". US Patent and Trademark Office Washington, DC, USA, Patent No. 5.531.799, 1996.
- [16] Khaund AK, Garg AK, Bauer R. "Sol-Gel Alumina Abrasives". US Patent and Trademark Office, Washington, DC, USA, Patent No. 5.593.468, 1997.
- [17] Monroe LD. "Method for making ceramic materials from bohmite". US Patent and Trademark Office, Washington, DC, USA, Patent No. 5.728.184, 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*, 5th ed. New York, USA, John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [21] Alex TC. "An insight into the changes in the thermal analysis curves of bohmite 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 bohmite 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(1), 56-68, 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.