

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR OKSİT (FeO) İLAVESİNİN FORSTERİT
SENTEZİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji ve Malzeme Müh. Önder GÜNEY**

**Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER
Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ**

HAZİRAN 2008

**DEMİR OKSİT (FeO) İLAVESİNİN FORSTERİT
SENTEZİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji ve Malzeme Müh. Önder GÜNEY
(521061012)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Haziran 2008

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Erdem DEMİRKESEN
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Gültekin GÖLLER
Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında gerek bilgisiyle, gerek sağladığı altyapı ve uygun çalışma ortamıyla beni asla yalnız bırakmayan çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN'e teşekkür ederim,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bizlerle bilgilerini paylaşan ve İ.T.Ü. mezunu ve mensubu olmakla gurur duymamı sağlayan, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Seramik Mühendisi Şebnem YOLDAŞ'a ve Özgür GÜLBİTEN'e ve emeği geçen tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve beni her konuda destekleyen babam İsmet GÜNEY'e, annem Şahsene GÜNEY'e ve ağabeyim Caner GÜNEY'e sonsuz sevgilerimi sunarım.

Desteğini üzerimden eksik etmeyen Ceren BİLGİN GÜNEY'e de teşekkür ederim.

Tezin gerek deneysel, gerekse yazım aşamalarında her zaman yanımda olan, sıkıntımı, mutluluğumu kısacası tüm duygularımı ve bu hayatı benimle paylaşan Sinem ÇELİKYAPI'ya çok teşekkür ederim.

Haziran, 2008

Önder GÜNEY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. REFRAKTER MALZEMELER	3
2.1. Refrakter Malzemelerin Tanımı	3
2.2. Refrakterlerin Tarihçesi	4
2.3. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması	4
2.3.1. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma	4
2.3.2. Kimyasal karakterlerine göre sınıflandırma	5
2.3.2.1. Asidik karakterli refrakterler	5
2.3.2.2. Bazik karakterli refrakterler	6
2.3.2.3. Nötr karakterli refrakterler	6
2.3.3. Hammade orijinine göre sınıflandırma	7
2.3.4. Ergime noktasına göre sınıflandırma	7
2.4. Refrakter Malzemelerin Genel Özellikleri	10
2.4.1. Fiziksel özellikler	11
2.4.2. Termal özellikler	12
2.4.3. Kimyasal özellikler	14
2.5. Refrakter Malzemelerin Üretimi	15
2.5.1. Hammade hazırlama	15
2.5.2. Şekillendirme	16
2.5.3. Kurutma	16
2.5.4. Pişirme	17
2.6. Türkiye'deki Refrakter Üretimi ve Sektörlere Göre Dağılımı	18
2.7. Forsterit	20
2.7.1. Forsterit minerali	20
2.7.2. Forsterit mineralinin özellikleri	21
2.7.3. Forsterit refrakterler	22
2.7.3.1. Forsterit refrakterlerin genel özellikleri	23
2.7.4. Sentetik forsterit	24
2.7.4.1. Sinterleme yöntemi	25
2.7.4.2. Sol - jel yöntemi	26
2.7.5. Forsterit Seramiklerin Kullanım Alanları	27

3. X - IŞINI DİFRAKSİYONU İLE MALZEME KARAKTERİZASYONU	28
3.1. X - Işınları ile Toz Difraksiyonu	29
3.2. X - Işınları ile Kalitatif Faz Analizi	30
3.3. X - Işınları ile Kantitatif Faz Analizi	32
3.3.1. X - ışınları ile kantitatif faz analizinin önemi	32
3.3.2. X - ışınları ile kantitatif faz analizinin tarihçesi	33
3.3.3. X - ışınları ile kantitatif faz analizi yöntemleri	34
3.3.3.1. İç standart metodu	34
3.3.3.2. Rietveld metodu	37
3.3.3.3. Doplama metodu	43
3.3.3.4. Referans şiddet oranları (RIR) metodu	45
3.3.3.5. Direkt mukayese metodu	46
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
4.1. Seçilen Yöntem	48
4.2. Kalibrasyon Doğrularının Çıkarılması	49
4.3. Çalışılan Bileşimler	49
4.4. Örneklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	49
4.5. Forsterit Karakterizasyonu	52
5. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	53
5.1. Kantitatif Analiz İçin Kalibrasyon Doğruları	53
5.2. Kalitatif Analiz Sonuçları	56
5.3. Kantitatif Analiz Sonuçları	57
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	58
EK A	61
EK B	73
EK C	81
EK D	85
REFERANSLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	92

KISALTMALAR

XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
RIR	: Referans Şiddet Değerleri
FWHM	: Pik Genişliği
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
CPS	: Saniyede alınan sayım
LPF	: Lorentz Polarizasyon Faktörü
F	: Forsterit
E	: Enstatit
K	: Kristobalit
M	: Magnezyum Oksit
A	: Alüminyum Oksit

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Önemli Refrakter Malzemelerin Formülleri Molekül Ağırlıkları, Ergime ve Yumuşama Noktaları.....	8
Tablo 2.2 Önemli Refrakter Malzemelerin Formülleri Molekül Ağırlıkları, Ergime ve Yumuşama Noktaları.....	9
Tablo 2.3 Asidik Refrakterlerin Yıllara göre Üretim Miktarları.....	18
Tablo 2.4 Bazik Refrakterlerin Yıllara göre Üretim Miktarları.....	19
Tablo 2.5 Değişik Sektörlerin Yıllık Refrakter Kullanım Miktarları ve Yüzdeleri.....	24
Tablo 2.6 Bazik Refrakterlerin Termal İletkenlikleri.....	24
Tablo 3.1 X – Işını Difraksiyon Şiddet Standartları.....	37
Tablo 3.2 Değişik Düzeltme Fonksiyonları.....	39
Tablo 4.1 Çalışılan Bileşimler.....	49
Tablo 4.2 % 0 FeO içeren numunelere uygulanan ısı işlemleri.....	50
Tablo 4.3 % 1 FeO içeren numunelere uygulanan ısı işlemleri.....	50
Tablo 4.4 % 3 FeO içeren numunelere uygulanan ısı işlemleri.....	51
Tablo 4.5 % 8 FeO içeren numunelere uygulanan ısı işlemleri.....	51
Tablo 5.1 Magnezyum oksit analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi.....	53
Tablo 5.2 Kristobalit analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi.....	54
Tablo 5.3 Kuvars analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi.....	54

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Refrakter üretimi akış şeması.....	17
Şekil 2.2 : Forsterit Minerali.....	20
Şekil 2.3 : Forsteritin Kristal Yapısı.....	16
Şekil 2.4 : Forsterit Fayalit ikili denge diyagramı.....	19
Şekil 2.5 : Magnezyum oksit – silisyum dioksit ikili denge diyagramı.....	25
Şekil 3.1 : Yol farkı ile faz farkı arasındaki ilişki.....	28
Şekil 3.2 : X – ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu.....	29
Şekil 3.3 : Magnezyum krom oksidin JCPDS kartı.....	31
Şekil 3.4 : Gaussian Profil Şekli.....	38
Şekil 3.5 : Lorentz Profil Şekli.....	39
Şekil 5.1 : Magnezyum oksidin kalibrasyon doğrusu.....	55
Şekil 5.2 : Kristobalitin kalibrasyon doğrusu.....	55
Şekil 5.3 : Kuvarsın kalibrasyon doğrusu.....	56

SEMBOL LİSTESİ

n	: Yansıma Mertebesi
λ	: Kullanılan Radyasyonun Dalga Boyu ($\text{\AA}$)
d	: Düzlemler Arası Mesafe ($\text{\AA}$)
θ	: Difraksiyon Açısı
I	: Entegre edilmiş Şiddet
I_R	: Rölatif Şiddet
K_{IC}	: Kırılma Tokluğu
σ	: Kırılma Gerilmesi
ρ	: Ortalama Yoğunluk
ϵ_r	: Dielektrik Katsayısı
f_j	: j. atom için Atomik Saçılma Faktörü
F	: Yapı Faktörü
μ	: Kütle Absorpsiyon Katsayısı
c	: Bileşim

DEMİR OKSİT (FeO) İLAVESİNİN FORSTERİT SENTEZİNE ETKİSİ

ÖZET

Magnezyum – Silikat sisteminin magnezyumca zengin üyelerinden biri olan forsterit, sahip olduğu yüksek fiziksel ve teknik özelliklerinden dolayı son yıllarda sıkça araştırılan bir mühendislik malzemesi haline gelmiştir. Gelişen teknoloji ile forsteritin kullanım alanlarının artması, bu malzemeden beklenen performans değerlerinin yükselmesine neden olmuş, bundan dolayı malzeme özelliklerini geliştirmeye yönelik araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalarda doğal hammaddelerinden üretilen forsterit malzemelerin yüksek saflık ve ince tane yapısı gibi performans artırıcı özelliklerinin istenilen seviyede geliştirilememesi, bu malzemenin sentetik olarak üretilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır.

Yüksek saflık ve düşük tane boyutlarına sahip forsterit malzemeleri sentetik olarak üretmek amacıyla değişik üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Bunların arasında özellikle forsterit refrakter üretiminde kullanılan sinterleme tekniği, çok geniş aralıklarda değiştirilebilen bileşim, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin uygun bir şekilde ayarlanmasına imkân veren çok yönlü bir yöntemdir.

Bu çalışmada, x – ışınları ile kantitatif analiz yöntemlerinden biri olan iç standart yöntemi kullanılarak, demir oksit ilavesinin (FeO) değişik sıcaklık ve sürelerde forsterit sentezine olan etkisi incelenmiştir. Yapılan deneylerde ilk olarak FeO içermeyen Mg_2SiO_4 stokiometrik bileşimi ile %1, 3, 8 FeO (99, 97, 92 Mg_2SiO_4) içeren bileşimler, yüksek saflıkta magnezyum oksit (MgO), kristobalit (SiO_2) ve hematit (Fe_2O_3) başlangıç malzemelerinden hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler agat havanda etil alkol içerisinde homojenleştirilip etüvde bekletildikten sonra ön şekillendirilmiş ve 1450, 1500, 1550, 1650 °C'deki pişirme sıcaklıkları ve 15 dakika ile 8 saat aralığındaki pişirme sürelerinde sinterlenmişlerdir. Sinterlenen malzemelerin yapısında kalan kalıntı magnezyum oksit ve kristobalit miktarları, daha önceden iç standart yöntemine göre hazırlanmış kalibrasyon doğrularının yardımı ile tespit edilmiştir. Yapılan karakterizasyon işlemlerinin ardından elde edilen sonuçlarda, düşük pişirme sıcaklıkları ve sürelerinde yapıda forsterit ana fazının yanı sıra magnezyum oksit (MgO), kristobalit (SiO_2) ve enstatite ($MgSiO_3$) kalıntı fazlarına rastlanmıştır. Artan pişirme sıcaklığı ve süresi ile birlikte yapıda bulunan kristobalit, magnezyum oksit ve enstatit miktarlarının azalarak, forsterit miktarının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, forsterit yapısına ilave edilen değişik bileşimlerdeki demir oksitin (FeO) sinterleşme sıcaklığını, sinterleşme süresini ve forsterit yapısında bulunan kalıntı fazların miktarlarını düşürücü yönde bir etki yaptığı belirlenmiştir.

INFLUENCE OF IRON OXIDE (FeO) DOPPING ON THE KINETICS OF FORSTERITE FORMATION

SUMMARY

Recently, the forsterite, which is one of the members that involves rich magnesium of the magnesium-silicate system, has been researched frequently as an engineering subject because of its excessive physical and technical specifications. Increasing application areas of the forsterite with the evolving technology has expanded the expectations from its performance values. Hence, researches have been focused on the development of its material specifications. In those researches, the performance enriching specifications, for instance, the high purity and thin grain structure, of the forsterite materials produced from natural raw materials could not be developed as being predicted. Thus, the necessity of synthetic production of this material has occurred.

Various production methods have been developed for the synthetic production of the forsterite materials that possesses high purity and low grain sizes. Among these production methods, the sintering technique particularly used in the production of forsterite refractor is a versatile method since it allows the appropriate adjustment of the parameters that can be altered in very broad intervals, such as composition, temperature and duration.

In this study, the effect of iron oxide (FeO) addition on the forsterite synthesis has been examined in different temperature and duration by utilizing the internal standard methodology, which is one of the quantitative analysis methodologies with X-rays. In experiments performed, first, Mg_2SiO_4 stoichiometric composition that not contains FeO, and the compositions that contain %1, 3, 8 FeO (99, 97, 92 Mg_2SiO_4) have been prepared from initial materials which are magnesia (MgO) at high purity, cristobalite (SiO_2), and hematite (Fe_2O_3). After the prepared compositions homogenized within the ethyl alcohol in the agate mortar and kept in the binder, they have been preformed and sintered at the sintering temperature of 1450, 1500, 1550, 1650°C with the sintering time between 15 minutes and 8 hours. The amount of magnesia and cristobalite remained in the structure of sintered materials have been determined by means of the calibration graphs that had been generated previously referring to the internal standard methodology. In the results after characterization processes performed, magnesia (MgO), cristobalite (SiO_2) and enstatite (MgSiO_3) residual phases have been observed in the structure at the low sintering temperature and duration as well as the main phase of the forsterite. With the increasing sintering temperature and duration, the decreasing amount of magnesia, cristobalite and enstatite, and the increasing amount of forsterite have been monitored in the structure. Furthermore, the effect of iron oxide (FeO) in different compositions added to the structure of forsterite on sintering temperature, sintering duration, and the amount of the residual phases remained in the forsterite structure has been determined in a decreasing way.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Forsterit (M_2SiO_4), 1910°C gibi yüksek bir ergime noktasına sahip bir çeşit magnezyum – silikattır. Güzel ve parlak yapısı nedeniyle yüzyıllar boyu mücevher malzemesi olarak kullanılan forsterit, sahip olduğu fiziksel ve teknik özelliklerinden ötürü günümüzde çok çeşitli endüstri uygulamalarında kullanılmaktadır [1].

Adını İngiliz doğa bilimci Johan Forster'dan alan forsterit üzerine yapılan ilk çalışmalar yirminci yüzyılın ilk çeyreğine kadar uzanmaktadır. 1925 yılında V. M. Goldschmidt ve R. Knudsen isimli bilim adamları forsterit refrakterler üzerine ilk sistematik çalışmaları başlatmışlardır. Geçen zamanla birlikte yüksek frekans yalıtkanlığı ve yüksek termal genleşme katsayısı gibi özelliklerinin anlaşılması, forsteriti mühendislik açıdan gelecek vadeden bir malzeme haline getirmiş ve refrakter sanayinin yanı sıra elektronik sanayinde de kendine yer edinmesini sağlamıştır. J. A. Caird'in krom doplanmış forsterit kristalinden ayarlanabilir katı hal lazeri elde etmesiyle de, bilim dünyasının ilgisini tamamen çekerek ileri teknoloji malzemeleri arasına girmeyi başarmıştır.

Doğada saf olarak oldukça az rastlanan forsterit minerali, genel olarak forsterit ve fayalit fazlarının karışımından oluşan olivin minerallerinin yapısında bulunmaktadır. Bu da doğal hammaddelerden üretilen forsteritin saflık ve tane boyutu gibi performans etkileyici özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek, sentetik forsterit üretimi fikrinin doğmasına neden olmuştur. Sentetik olarak forsterit üretmek amacıyla, sol – jel gibi düşük sıcaklıklarda uygulanan kimyasal yöntemlerin yanı sıra, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen katı – katı reaksiyonlarından oluşan geleneksel sinterleme yöntemi kullanılmaktadır [2].

Değişik yöntemlerle üretilen forsterit seramikler sahip olduğu değişik özellikler sayesinde birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bunlardan belli başlıları şunlardır:

- Demir – Çelik Sanayi: Yüksek fırınlarda eritici ve curuf düzenleyici olarak kullanılmaktadır.

- Refrakter Sanayi: Yüksek ergime sıcaklığından dolayı tuğla yapımında kullanılmaktadır. Yüksek fırınlarda, çimento sektöründe ve yüksek ısının gerektirdiği birçok fırında iç tuğla ve refrakter malzemesi olarak da kullanımı mevcuttur.
- Döküm Sanayi: Döküm sırasında dökülen metalik malzemelerle kalıp arasında problemli durumlarda kuvars kumu yerine forsterit esaslı kalıplar kullanılmaktadır.
- Enerji Sektörü: Laser ışığı üretmek için, içerisine krom iyonu katılmış forsterit kristali kullanılmaktadır.
- Elektronik Sektörü: Dielektirik malzeme olarak uydularda, serverlarda, ultra hızlı kablolu ağlarda kullanılmaktadır [3].

Sahip olduğu yüksek refrakterlik, mukavemet, ısı şok direnci, hacimsel ve kimyasal kararlılık gibi özellikleriyle forsterit bu sektörler arasında en çok refrakter sanayinde tuğla olarak kullanılmaktadır [4]. Sinterleme yöntemiyle pişirilen forsterit tuğlaların yapısındaki kalıntı fazların miktarları, malzemenin refrakterliği üzerinde oldukça büyük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle bu çalışmada forsterit yapısına eklenen ağırlıkça % 0 – 1 – 3 – 8 miktarındaki demir oksidin, değişik pişirme sıcaklıkları ve sürelerinde sinterleşme kinetiğine olan etkisi incelenmiştir.

2. REFRAKTER MALZEMELER

2.1 Refrakter Malzemelerin Tanımı

Kelime anlamı olarak inatçı manasına gelen refrakterin teknik anlamı: Isıl dayanımı yüksek, yüksek sıcaklıklarda farklı yönlerde uygulanan mekanik gerilme ve deformasyonlara, katı, sıvı, gaz korozyonu ve/veya erozyonuna, gaz difüzyonuna ve değişik sıcaklıklardaki mekanik aşınmalara karşı dirençli malzemeler olarak tanımlanabilir.

Ayrıca refrakter malzemeler ISO tarafından, içeriğinin tamamı metal veya alaşım olmayan, fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği 1500°C ve üzeri olan malzeme ve mamuller şeklinde tanımlanmıştır.

Seramik teknolojisinin bir ürünü olan refrakterler sahip oldukları yüksek sıcaklık dayanımı ve ısısal kararlılık gibi özellikler sayesinde fırınlarda, sobalarda, ocaklarda, su ısıtmalarında, yakma fırınlarında, demir çelik ve demir dışı metal üretim fırınlarında, çimento fırınlarında ve diğer yüksek sıcaklık uygulamalarının gerçekleştiği alanlarda konstrüksiyonu koruma ve izole etme amacıyla kullanılan malzemelerdir.

Ayrıca refrakterler hızlı soğutma ve ısıtmalardan kaynaklanan sıcaklık farklarına karşı direnç gösteren malzemeler olarak da tanımlanabilir [5,6].

2.2 Refrakterlerin Tarihçesi

Refrakter malzemelere duyulan ihtiyacın ateşin bulunmasıyla ortaya çıktığı varsayılırsa, refrakter tarihinin incelenmesi için uygarlık tarihinin başlangıcına kadar inilmesi gerekmektedir. M.Ö. 3200 yıllarında Mısır'da kilden yapılan tuğlaların kalıplanıp, güneşte pişirilerek piramitlerin yapımında kullanılması, tuğla üretiminin başlangıcı olarak sayılabilir. Daha sonra Asur ve Babil uygarlıkları kili pişirmeye başlamışlar ve M.Ö. 500 yılında Darius'un sarayının yapımında pişmiş silika tuğlalar kullanılmıştır. Ortaçağda kimyacılar yine kile şekil verip, pişirerek imbik, pota ve fırın üretimini gerçekleştirmişlerdir. Refrakter malzemelerin günümüze olan

gelişiminin ilk başlangıcı onsekizinci yüzyılın ortalarında İngiltere’de ilk şamot tuğlanın yapımı ile gerçekleşmiştir. Refrakter sanayindeki en büyük teknolojik gelişmeler II. Dünya Savaşı ile başlamış ve değişik bileşenlere ve özelliklere sahip birçok çeşit refrakter malzemenin üretimi gerçekleştirilerek endüstrinin hizmetine sunulmuştur [7]. Türkiye’deki refrakter sanayi ise 1929 yılında ilk özel teşebbüs tesislerden biri olan Haznedar Ateş Tuğla’nın İstanbul Haznedar’da kurulmasıyla faaliyete geçmiştir. Bu tesiste kiremit, inşaat tuğlası ve ateş tuğlası gibi ürünler üretilmiştir. İlk modern refrakter tesisi ise Zonguldak Hisarönü’nde 1949 yılında kurulan Sümerbank Filyos Ateş Tuğla fabrikasıdır. 1969 yılında Konya Krom Manyezit Tuğla Üretim Sanayii Tesisi’nin kurulmasıyla ham manyezitin nihai ürüne kadar olan üretimi gerçekleştirmiş ve böylece bazik refrakter ihtiyacının karşılanması sağlanmıştır. 1972 yılında ise Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş. (KÜMAŞ) kurularak, döner fırınlarda sinter manyezit üretimi sağlanmıştır. Son dönemlerde ise gerek yerli gerekse uluslararası şirketlerin temsilciliğini yapan birçok firma refrakter sanayinde boy göstermektedir. Bu firmalar, gelişen teknolojiyle birlikte daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek performans sağlayabilecek yeni mamüller için araştırmalarını sürdürmektedirler [5].

2.3 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Değişken çalışma şartlarına sahip olması ve her türlü çalışma şartına uygun bir refrakter malzemenin üretiminin imkânsız olması, birçok şekil ve özelliğe sahip refrakter türünün doğmasına neden olmuştur. Bu kadar çok çeşide sahip refrakter malzemelerin oldukça fazla ve değişik kriterlere sahip olması, bu malzemelerin sınıflandırılmasını oldukça güçleştirmektedir. Bu sebeple refrakter malzemeler genel olarak 5 grup altında incelenmektedir [7].

2.3.1 Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Bu sınıflandırma refrakterliği veren ana fazın türüne göre yapılmaktadır.

- 1) Silis Bazlıları (Kuvars)
- 2) Alümina Silikatlar (Şamot)
- 3) Magnezyum Bazlılar (Magnezit)
- 4) Kromit Bazlılar (Kromit)
- 5) Karbon Bağlılar (Grafit)
- 6) Zirkon Bileşikleri (Zirkon Oksit)

- 7) Karbid, Silis ve Nitridler
- 8) Aside dayanıklı ve izolasyon özellikliler
- 9) Diğer Oksitler [5]

2.3.2 Kimyasal karaktere göre sınıflandırma

2.3.2.1 Asidik karakterli refrakterler

Esas olarak RO_2 yapısına sahip refrakter malzemeler asidik karakterli kabul edilir. Asidik karakterli refrakterler plastikliğe sahip olmamalarının yanı sıra, su bulunan ortamlarda hidrolize uğramazlar ve ıslanmazlar [5,8]. Bazı önemli asidik refrakter çeşitleri aşağıda belirtilmiştir.

a) SiO_2

Üretiminde kullanılan hammaddenin içeriğinde %93'ün üzerinde silika bileşeni olan refrakterlere silikat refrakterler denir. Yapısında %0,5'den fazla alümina ve alkali oksit bulunuyorsa yüksek hizmet, %0,5'ten az alümina ve alkali oksit bulunuyorsa süper hizmet silika refrakterler olarak adlandırılırlar.

b) Ergitilmiş Silika (Fused Silika)

Çamur döküm yöntemi ile üretilmiş yüksek saflığa sahip silika refrakterdir. En önemli özelliği termal şoka karşı olan yüksek dirençtir. Düşük özgül ağırlık, özgül ısı ve yüksek saflığa sahip olmaları da diğer önemli özellikleridir.

c) Ateş Kili (Şamot)

Silika (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) ana bileşenlerinden oluşan ateş kili refrakterlerin ana malzemeleri, kalsine şamot, toz şamot ve bağlayıcıdır. Düşük ısı genleşme katsayısı, düşük özgül ağırlık, düşük cüruf penetrasyonu ve düşük maliyet gibi özellikleri sayesinde yüksek fırın, çimento döner fırını ve cam tankları gibi fırınlarda kullanılmaktadır.

d) Zirkon ve Zirkonya

Zirkon tuğlanın başlıca hammaddesi zirkon kumudur ($ZrO_2.SiO_2$). Zirkon tuğlalar yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip olmasının yanı sıra ergimiş metal veya cam tarafından ısıtılma özellikleri düşüktür.

Zirkonya refrakterlerinin ana bileşeni ZrO_2 ' dir. Yüksek ergime noktasına yüksek korozyon direncine ve düşük termal iletkenliğe sahiptir.

2.3.2.2 Bazik karakterli refrakterler

Esas olarak RO yapısına sahip refrakter malzemeler bazik karakterli kabul edilir.[8]
Bazı önemli bazik refrakter malzemeler aşağıda belirtilmiştir.

a) Magnezya

Bazik refrakterlerin klasik tipi olan manyezitin ana bileşini MgO ’ dir.

b) Magnezya – Krom veya Krom – Magnezit

Ana faz olarak magnezit (MgO) ve krom (Cr_2O_3) içeren refrakter malzemelerdir. Yapısındaki MgO miktarı % 50’ nin altında ise krom magnezya, % 50 nin üstünde ise magnezit – krom refrakterler olarak isimlendirilirler. Yüksek refrakterlik, yük altında yüksek refrakterlik, bazik cürüflara karşı yüksek direnç ve yüksek sıcaklıklarda gösterdiği yüksek mukavemet gibi özellikleriyle demir – çelik endüstrisinde çokça tercih edilen bir refrakter çeşididir.

c) Kalsiyum Oksit

Kalsiyum Oksit (CaO) esas bileşeninden oluşmuş refrakterlerin yüksek cüruf direnci ve düşük hidrasyon direnci gibi özellikleri vardır [7,8].

d) Dolomit

Temel bileşenleri MgO ve CaO olan dolomit refrakterlerin doğal hammaddesi magnezyum ve kalsiyum karbonattır. ($MgCO_3.CaCO_3$)

2.3.2.3 Nötr karakterli refrakterler

R_2O_3 tipindeki refrakter malzemeler nötr karakterli refrakterler sınıfına girmektedir.

a) Yüksek Alüminalı

Yapısında % 45 – 99 arasında Al_2O_3 bulunan refrakter malzemelerdir. Yapısında α – alumina ve müllit ($Al_2O_3 - SiO_2$) olmak üzere 2 tip bileşen bulunmaktadır. Termal genişmesi lineer, refrakterliği, mekanik mukavemeti ve cüruf direnci yüksektir.[2,4]

b) Karbon

Elementel durumda kullanılabilen tek refrakter malzeme olan karbon, kok, antrasit, doğal grafit ve yapay grafit gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Diğer seramik esaslı refrakterlerden farkı elektriksel iletkenliğidir. Ayrıca sıcaklık arttıkça mukavemeti de artmaktadır. Yüksek refrakterlik, yüksek cüruf direnci ve düşük oksidasyon direnci temel özellikleridir [6,8].

c) Silisyum Karbür

Ana bileşeni silisyum karbür (SiC) olan nonoksit refrakterlerdir. İçerdiği silisyum karbür miktarına göre yüksek silisyum karbürü ve özel silisyum karbürü refrakterler

olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Oksit refrakterlerde olmayan bazı iyi özelliklere sahip silisyum karbür refrakterlerin yüksek ısı iletkenliği, yüksek refrakterlik, yüksek abrasif aşınma direnci, nonoksidan cürufa karşı yüksek korozyon direnci gibi özellikleri vardır.

d) Krom

Krom (Cr_2O_3) refrakterleri doğal krom cevheri ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) içeren pişmiş refrakterler olarak tanımlanabilir. Asit ve bazik refrakterler arasında kimyasal etkileşimin engellenmesi amacıyla kullanılan krom refrakterler, yüksek refrakterliğe sahip olsalarda, düşük termal şok direncine ve yüksek sıcaklıklarda düşük mukavemete sahiptirler.

2.3.3 Hammadde orijinine göre sınıflandırma

Hammadde orijinine göre refrakterler doğal ve sentetik refrakterler olmak üzere iki kısımda incelenebilir. SiC ve Si_3N_4 gibi bazı refrakterler sentetik olarak üretilirken, magnezya gibi birtakım refrakterler hem sentetik, hem de doğal olarak elde edilmektedir [5,7].

2.3.4 Ergime noktasına göre sınıflandırma

a) Normal Hizmet Refrakterleri

1580 ile 1780°C arasında ergime noktasına sahip refrakter malzemeler normal hizmet refrakterleri grubunu oluştururlar.

b) Ağır Hizmet Refrakterleri

Ergime noktası 1780 ile 2000°C arasında olan refrakterler ağır hizmet refrakterleridir.

c) Süper Hizmet Refrakterleri

2000°C'nin üzerinde ergime sıcaklığına sahip refrakter malzemeler bu gruba dahildir [5].

Aşağıdaki tablo 2.1 ve tablo 2.2’de bazı önemli refrakterlerin ergime ve yumuşama sıcaklıkları görülmektedir.

Tablo 2.1: Bazı önemli refrakter malzemelerin formülleri, molekül ağırlıkları, Ergime ve Yumuşama Noktaları [9]

	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Ergime Noktası (°C)	Yumuşama Noktası (°C)
Alüminyum	Al	27	659	
Alüminyum Oksit	Al ₂ O ₃	102	2050	540
Andaluzit	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	162		1350
Berilyum Oksit	BeO	25	2525	
Kalsiyum Aluminat	CaO. Al ₂ O ₃	158		1605
Kalsit	CaCO ₃	100		~ 900
Kalsiyum Oksit	CaO	56	2625	
Kalsiyum Fosfat	Ca ₃ (PO ₄) ₂	310	1730	
Kromik Oksit	Cr ₂ O ₃	152	2275	
Kordiyerit	2MgO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂	584		1460
Kristobalit	SiO ₂	60	1725	
Dikalsiyum Ferrit	2CaO.Fe ₂ O ₃	272	1435	
Dikalsiyum Silikat	2CaO.SiO ₂	172	2130	
Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	184		700-900
Enstatit	MgO.SiO ₂	100		1560
Fayalit	2FeO.SiO ₂	204		1205
Forsterit	2MgO.SiO ₂	141	1890	
Gehlenit	2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	274	1590	
Demir (II) Oksit	FeO	72	1380	
Demir (III) Oksit	FeO ₃	160		1385

Tablo 2.2: Bazı önemli refrakter malzemelerin formülleri, moleköl ağırlıkları, Ergime ve Yumuşama Noktaları [9]

	Formöl	Moleköl Ağırlığı (g/mol)	Ergime Noktası (°C)	Yumuşama Noktası (°C)
Kalsiyum Oksit	CaO	56	2625	
Magnezyum Karbonat	MgCO ₃	84		540
Magnezyum Oksit	MgO	40	2800	
Magnezyum Kromit	MgO.Cr ₂ O ₃	192	2180	
Magnezyum Ferrit	MgO.Fe ₂ O ₃	200	1750	
Montisellit	CaO.MgO.SiO ₂	156	1495	
Mullit	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	426		1840
Silisyum Karbür	SiC	40		~2500
Silisyum Dioksit	SiO ₂	60	1725	
Silimanit	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	162		1545
Sinterlenmiş Dolomit	CaO+MgO	96	~2450	
Spinel	MgO.Al ₂ O ₃	142	1135	
Titanyum Dioksit	TiO ₂	80	1855	
Trikalsiyum Silikat	3CaO.SiO ₂	228		1900
Toryum Oksit	ThO ₂	264	3000	
Vollastonit	CaO.SiO ₂	116	1540	
Zirkon Silikat	ZrO ₂ .SiO ₂	183		1755
Zirkonya	ZrO ₂	123	~2700	

2.3.5 Fiziksel şekle göre sınıflandırma

Refrakter malzemeler, kullanım yerleri ve çalışma şartlarının türlerine göre 3 şekilde üretilmektedirler.

- Şekillendirilmiş Refrakter Malzemeler
- Şekilsiz Refrakter Malzemeler
- İzole Refrakter Malzemeler

Şekillendirilmiş Refrakter Malzemeler:

Belli bileşimlerde hazırlanan harmanların, refrakter örgüye göre belirli standartlara (ISO, VDZ) sahip kalıplarda veya özel kalıplarda preslenerek şekillendirilmiş refrakterlerdir [5].

Endüstride büyük miktarlarda kullanılan şekilli refrakterler şunlardır.

- a) Silika Tuğlalar
- b) Semi Silika Tuğlalar
- c) Şamot Tuğlalar
- d) Yüksek Aluminalı Tuğlalar
- e) Dolomit Tuğlalar
- f) Magnezya Tuğlalar
- g) Krom Tuğlalar
- h) Karbon Tuğlalar
- i) Grafit Tuğlalar
- j) Semi – Grafit Tuğlalar
- k) Silisyum Karbür Tuğlalar
- l) Forsterit Tuğlalar
- m) Zirkon Tuğlalar
- n) Özel Şekilli Tuğlalar

Özel şekilli refrakterler yukarıdaki sayılan tuğlaların fazlarına sahip, döküm deliği blokları çeşitli nozullar, tıkaçlar ve yüksek fırın çekerleri gibi özel uygulamalarda kullanılan refrakterlerdir [7].

Şekilsiz Refrakter Malzemeler:

Şamot, kalsine boksit, ergitilmiş alümina, tabular alümina ve sinter magnezit vb. gibi çeşitli değişik refrakter agregalarının, uygun tane boyutlarına indirilmesi sonucu elde edilen refrakter malzemelere şekilsiz (monolitik) refrakterler denir. Bazı durumlarda yukarıdaki malzemelere özel katkılar ilave edilerek refrakterlerin bağlanma özellikleri iyileştirilir. Şekilsiz refrakterler, yerleştirme ve tamirlerinin

kolaylığı, düşük ısı geçirgenliği ve yüksek ısı direnci gibi özellikleri ile tuğla refrakterlerin yerini almaya başlamıştır [5].

Endüstride kullanılan şekilsiz refrakter türleri şunlardır.

- a) Dökme Refrakterler
- b) İzole Dökme Refrakterler
- c) Dövme Refrakterler
- d) Plastik Refrakterler
- e) Püskürtme Refrakterler[7]
- f) Örgü Harçları
- g) Kaplama ve Yapıştırma Malzemeleri

İzole Refrakterler:

İşlevleri farklı olan izole refrakterler hem şekilli hem de şekilsiz refrakterlerden oluşmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir.

- a) İzole Tuğlalar
- b) İzole Plakalar
- c) İzole Sıva ve Kaplama Malzemeler
- d) İzole Betonlar
- e) Mastik Yapıştırıcı ve Harçlar
- f) Seramik Fiber Malzemeler[7]

2.4 Refrakter Malzemelerin Genel Özellikleri

Refrakter malzemelerden genel olarak beklenen özellikler şunlardır.

2.4.1 Fiziksel özellikler

- Porozite

Porozite oluşumu refrakter üretimi sırasında, hammaddelerin büyük taneli olması, kompaktlama basıncının düşük olması, pişirme sıcaklığı ve süresi gibi parametrelere bağlıdır. Yapıda porozitenin mevcut olması, refrakterlerin bileşimini, pişirme sıcaklığı ve süresini büyük ölçüde etkiler. Uygun tane boyutu ve kompaktlama basıncı ile refrakter tuğlalarındaki porozite miktarı düşürülerek, mukavemetin artmasını sağlar. Buna rağmen, porozite miktarı, aşınmayı, cüruflaşmayı ve gaz reaksiyonlarını kontrol ettiği için , %20 - %25 dolaylarında tutulmalıdır. Porozite oluşumu çeşitli organik maddeler, talaş ve yanabilir malzemelerin ilavesi ile gerçekleştirilir [6,10].

- Yoğunluk

Refrakter malzemelerin yoğunlukları da porozite miktarlarına bağlıdır. Porozite miktarı arttıkça refrakter malzemelerin yoğunlukları düşmektedir. Gerçek ve görünür yoğunluk olarak ölçülen değerler gaz geçirgenliğini, aşınma ve mukavemet gibi fiziksel özellikleri belirler [8,10].

- Mukavemet

Refrakter malzemelerin mukavemetlerinden bahsedebilmek için soğuk basma mukavemeti ve sıcak basma mukavemeti kavramlarını açıklamak gerekir. Soğuk basma mukavemeti, refrakterlerin taşınmasında ve yerleştirilmesinde hasara uğramaması için taşıyabileceği yük ya da düşük sıcaklıklarda aşınma ve darbeye karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Refrakterden beklenen en önemli özelliklerden biri, servis şartları altında ayakta durmasına sağlayan dirençtir. Bu direnç sıcak basma mukavemeti olarak tanımlanabilir. Sıcak basma mukavemeti tuğlanın kristal yapısıyla direkt bağlantılıdır. Asidik karakterli refrakterler altıgen tridimit ve ortorombik müllit kristalleri yüksek sıcaklıklardaki çalışma koşullarında rijitliğini korurken, bazik karakterli refrakterler kübik yapılı olduğu için yüksek sıcaklı altında sürekli deformasyona uğrarlar. Sıcak ve soğuk basma mukavemeti ASTM C – 133 standartlarına göre yapılmaktadır [10].

- Kırılma Tokluğu

Kırılma malzeme içersindeki gerilme yoğunluğunun en fazla olduğu noktadan başlayarak, malzeme içersindeki düzensizlikler üzerinden ilerlemeye devam eder. Malzemeye uygulanan gerilmeler ve çatlak boyu, gerilme şiddetini belirleyerek kırılma mekaniğinin saptanması sağlanır. Kırılma tokluğu, yapılan deneysel çalışmalar sonucu ortaya çıkan aşağıdaki formül yardımıyla hesap edilmektedir.

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.1)$$

K_{IC} : Kırılma Tokluğu

Y: Sabit

σ : Kırılma Gerilmesi

a : Kenar Çatlağı Uzunluğu ve İç Çatlak Uzunluğunun Yarısı [6]

- Aşınma Direnci

Refrakterlerin çalışma koşulları altında beslenen şarjın ve yüksek hızdaki partiküllerin refrakter yüzeyinin aşındırmasına karşı gösterdiği dirence aşınma direnci denilir. Aşınma direnci, refrakter içindeki tozların bağ mukavemetleri ile

ilişkilidir. Aşınma direnci ile soğuk basma mukavemeti ile direkt bir ilişki vardır. Soğuk basma mukavemeti ne kadar yüksekse aşınma direnci de o kadar yüksektir. Aşınma Direncinin ölçümü ASTM C – 704 standardı ile belirlenmiştir [6].

- Sürünme Direnci

Sürünme, sabit bir sıcaklıkta ve sabit bir gerilme veya yük altında malzemelerde zamanla oluşan plastik deformasyondur. Sürünmenin ani olmayan fakat zamanla meydana gelen bir plastik deformasyon çeşidi olması ve seramik malzemelerde $0,5 T_e$ 'de gerçekleşmesi refrakter malzemelerde görülmesine neden olmaktadır.

T_e : Ergime Sıcaklığı [6]

2.4.2 Termal özellikler

- Termal Genleşme

Termal genleşme özelliği refrakter malzemelerinin oda sıcaklığındaki boyutları ile çalışma koşulları esnasındaki boyutları arasındaki farkı tanımlamak amacıyla kullanılır. Termal genleşmenin büyük olması fırın duvarlarının çatlamasına ve refrakter yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Bu sebeple fırındaki refrakter örümü termal genleşme hesaba katılarak yapılmalıdır [10].

- Termal Şok

Ani sıcaklık değişimlerine maruz kalan refrakter malzemelerin yapısında ve yüzeyinde oluşabilecek çatlamalara, kırılmalara ve pul pul dökülmelere karşı gösterdiği direnç termal şok direnci olarak tanımlanabilir. Termal şok ani sıcaklık değişimleri sonucu, refrakterlerin yapısında bulunan tabakalarının farklı termal genleşme katsayılarına sahip olması, hacim genleşmesinden ötürü astar içinde basma gerilmesi oluşması gibi strese yol açan mekanizmaların varlığı sonucu oluşmaktadır [3]. Refrakterin büyüklüğü ve ısıtma – soğutma çevrimlerinin şiddeti termal şokları etkileyen parametrelerdir. Termal şok, malzemenin aşağıdaki özelliklerine bağlıdır.

1 - Refrakterin Termal İletkenliği

2 - Refrakterin Termal Genleşme Katsayısı

3 - Refrakterin Esneklik Modülü

4 - Tuğla Malzemesinin Kesme Gerilimi[10]

Termal şok direnci, refrakter malzemelerin termal iletkenliği ve mekanik mukavemeti arttıkça artmakta, termal genleşme katsayısı ve Young Modülü arttıkça azalmaktadır [7].

- Termal İletkenlik

Refrakter malzemelerin ısı iletim özelliklerini belirleyen termal iletkenlik, k harfi ile ifade edilir. Fırın refrakterlerinin çabuk ısınması ve geç soğuması istendiği için, termal iletkenlik ısı verimi açısından çok önemli bir özelliktir. Porozite ve kristal yapının termal iletkenlik üzerindeki etkisi çok büyüktür. Yapısında % 25 porozite bulunan tipik bir refrakter malzeme de ısı transferi mineral tanecikleri ve bağlanma tabakaları üzerinden iletim yoluyla gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ısı iletimi por boşlukları arasında konveksiyon, taneler arası sınırlarda ise radyasyon yayılımı ile gerçekleşmektedir. Böylece, porozite miktarı arttıkça termal iletkenlikte düşmeye rastlanmaktadır. Eğer refrakter malzemenin yapısındaki kristalin miktarı yüksek ise artan sıcaklık ile termal iletkenlikte düşüşe rastlanmaktadır. Bu yüzden asidik karakterli refrakterler ile bazik karakterli refrakterlerin termal iletkenlikleri arasında büyük farklar bulunmaktadır [6,10].

- Refrakterlik

Refrakterlik, malzemelerin yüksek sıcaklıklara ve bu sıcaklıklardaki ortamın malzeme üzerindeki etkilerine karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Refrakter bir malzemenin belirli bir ergime noktasına sahip olmaması ve yüksek sıcaklıklarda içeriğindeki katı ve sıvı faz miktarlarının tespitinin kolay olmaması refrakterlik ölçümünü zorunlu kılmaktadır. Refrakterlik, Seger Koni Testi ile ölçülmektedir ve bir yararlık ölçüsünden ziyade bir kalite rehberidir [10].

2.4.3 Kimyasal özellikler

- Korozyon

Seramik malzemeler, metaller ve polimer malzemelere göre asitlere, bazlara, ergimiş metallere, çözülmüş tuzlara ve endüstriyel atık gazlarına karşı kimyasal kararlılıklarıyla bilinmektedirler. Refrakter malzemeler de bu özelliği genel olarak gösterebilirler de, her refrakter malzemenin değişik bir kimyasal yapısı ve değişik empürite içeriği vardır. Bu nedenle değişik refrakterlerin değişik türdeki maddelere karşı değişik bozunma dayanımları vardır.

Refrakterlerin kimyasal kararlılıkları:

- 1) Refrakter malzemelerin kimyasal bileşimi
- 2) Yoğunluk
- 3) Refrakter malzemeyi oluşturan kristal yapı
- 4) Refrakter yapısını oluşturan taneler arasındaki bağlanma

- 5) Refrakter yüzeyindeki bölgelerde elektron taşınımı
- 6) Refrakter malzemelerin yüzey özellikleri
- 7) Porozite
- 8) Cüruf bileşimi
- 9) Refrakter yapısındaki empürite miktarı
- 10) Ortam atmosferi

gibi birçok parametreye bağlıdır [7].

Korozyonu engellemek ya da düşürmek amacıyla kullanılacak refrakterlerin asit derecelerinin bilinmesi gerekmektedir. Asit derecesi, refrakter malzemedeki silika (SiO_2) miktarının, bazik elemanlara olan oranı olarak tanımlanabilir. Refrakter malzeme ile cüruf arasında herhangi bir etkileşimin gerçekleşmemesi için, asidik karakterli refrakterler asidik cüruflarla, bazik karakterli refrakter bazik cüruflarla kullanılmalıdır [9]. Isıl denge diyagramlarına bakılarak refrakter malzemeler ile cürufun etkileşimi hakkında fikir yürütmek kolaylaşır.

2.5. Refrakter Malzemelerin Üretimi

Refrakterler yapı olarak saf bileşikler ve bu bileşiklerin bir araya gelip bileşikler arası bileşikler oluşturması sonucu meydana gelmiş malzemelerdir. Her çeşit refrakter malzeme, farklı hammaddelerin, özel işlemler sonucu bir araya getirilmesi sonucu üretilir. Refrakter üretiminde her refrakter için farklı proses parametreleri olmasına karşın, tüm refrakterlerin üretimindeki genel prensipler birbirine paralellik göstermektedir. Refrakter üretimindeki uygulanan genel prosesler aşağıda görülmektedir [10,12].

2.5.1 Hammadde hazırlama

Hammadde hazırlama genel olarak kırma, öğütme, eleme, harmanlama aşamalarından oluşmaktadır [8]. Topraktan çıkarılan kil, kum, cevher ve kayalar gibi hammaddeler kırma işlemine tabi tutulur. Kırılan malzemeler istenilen tane boyutuna getirilip elendikten sonra refrakter malzemelerin üretiminde kullanılmak üzere kalın, orta ve ince tane boyutlarına göre ayrılır. Kaba kırma işlemine tabi tutulan parçalar 10 cm'ye kadar indirilir ve daha sonra ince kırma işlemine geçilerek, taneler öğütme aşaması için uygun tane boyutuna indirilir [8,10]. Öğütme aşamasında hammaddeler, üretimde kullanılmak üzere belirlenen son tane boyutuna kadar indirilir. Kırma ve öğütme işlemlerinden sonra temizleme ve yapılabiliyorsa

zenginleştirme işlemleri gerçekleşir. Hammaddelerin yapısında bulunan kimyasal bağlı su ve yabancı maddeler pişirme veya sinterleme gibi işlemlerle yapıdan uzaklaştırılarak, ileriki aşamalar da oluşabilecek malzeme boyutlarındaki değişimler engellenir. Refrakter malzemelerin bileşimleri, hammadde ve bağlayıcıların harmanlama işlemine tabi tutulması ile ayarlanır. Harmanlama işleminde hammadde, su, bağlayıcı ve katkı maddeleri yoğurma etkili değirmenlerde homojen bir şekilde karıştırılır. Porozitenin çok fazla istenmediği durumlarda, refrakter tozlarının granülasyonu çok önemlidir. Farklı tane fraksiyonlarının birbirleri ile karıştırılması esasına dayanan granülasyon, yoğunluğun arttırarak, porozite miktarının düşük oranlarda kalmasını sağlamaktadır. Granülasyonun sağlanması için harmana katılan ön pişirilmiş malzemelere grog adı verilmektedir [8,10,12].

2.5.2 Şekillendirme

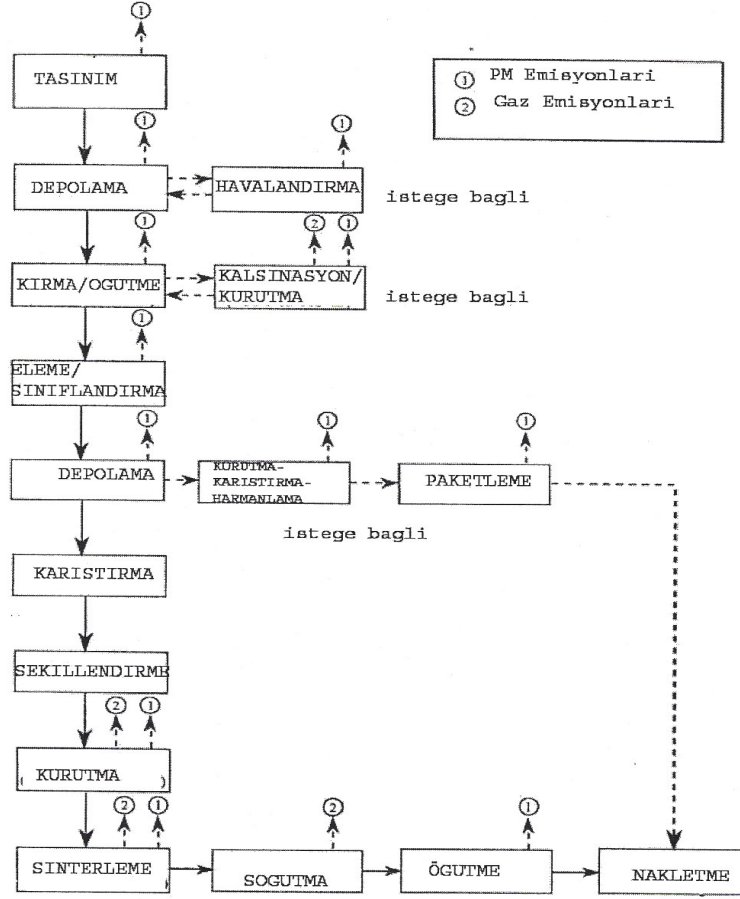
Belirli miktarlarda harmanlanan tozlar, istenilen plastikliğe getirildikten sonra el veya makineler yardımıyla kalıplama işlemine tabi tutulurlar. Elle kalıplamada yaş plastik malzemeler şeklini alacağı kalıba elle atılarak şekillendirme işlemi gerçekleştirilir. Seri üretim yapılan firmalarda ise mekanik kalıplama kullanılmaktadır [10]. Mekanik kalıplama kuru ve plastik sistemlerle yapılmaktadır. Plastik sistemlerde şekil vermek amacıyla ekstrüzyon kullanılmaktadır. Ekstrüzyon ile şekillendirme her ne kadar seri üretim açısından ideal olsa da, şekillendirilmiş malzemelerin yüksek oranlarda su içermesi, kurutma ve pişirme işlemleri sonrasında hassas boyut toleransının sağlanmasını engeller. Kuru sistemlerde şekillendirme amacıyla presler kullanılır. Preslerle şekillendirilmiş malzemelerin yapısındaki su miktarı düşük olduğu için, hassas boyut toleransı sağlanır, bu yüzden seri üretimde genellikle bu yöntem tercih edilir. Presle kalıplamada pres basıncı ve kalıp malzemesinin cinsi ve şekli çok önemli parametrelerdir [8]. Süspansiyon – Absorpsiyon tekniği killer için uygulanan bir diğer şekillendirme tekniğidir. Bu metotta sulu kollodial süspansiyon halindeki malzeme alçı kalıplara dökülerek, suyun ortamdan uzaklaşması beklenir. Böylece değişik şekilli profillerin ve içi boş parçaların üretimi kolayca gerçekleştirilir [10].

2.5.3 Kurutma

Kurutma, şekillendirilmiş harmanın yapısında bulunan suyun uzaklaştırılması amacıyla kurutma odaları veya kurutma tünellerinde gerçekleştirilir. Profillerin verefrakter tuğlaların sabit olmadığı durumlarda kurutma odaları idealken, seri üretim için gerekli hıza ulaşılabilmesi açısından kurutma tünelleri tercih edilmelidir [10].

2.5.4 Pişirme

Kurutma işlemini akabinde, refrakter üretimindeki son kademe olan pişirme işlemine geçilir. Kurutulan seramik malzemeler 700 – 2000°C’ler de pişirilerek yoğunluk artışının sağlanması amaçlanır. Ayrıca pişirme sırasında refrakter malzemelerin yapısında katı hal, buhar fazı, katı – sıvı reaksiyonları, faz dönüşümleri ve yeni faz oluşumları gerçekleşebilir. Pişirme işlemi konik, dikey çekişli, yatay çekişli, odalı, tünel ve döner fırınlarda gerçekleştirilir [13]. Pişirme sırasında refrakterin yapısında bulunan kristal bağlı su, karbondioksit ve organik maddeler yapıdan uzaklaştırılır [8]. Pişirme işlemi sonucu refrakter malzemeler hacmen %1 – 40 arasında büzülebilirler. Ayrıca yapılarındaki porların şekilleri ve boyutları değişebilir ve refrakter tanelerinde büyüme gerçekleşebilir [13]. Refrakter üretimi akış şeması Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1: Refrakter üretimi akış şeması [6]

2.6 Türkiye’deki Refrakter Üretimi ve Sektörlere Göre Dağılımı

Türkiye’de üretilen refrakter malzemeler ağırlıklı olarak demir – çelik sanayisi, demir dışı metaller sanayisi, çimento ve cam sanayisi gibi ağır sanayinin birçok dalında kullanılmaktadır. Bu sebeple, bu sanayilerdeki üretim kapasitelerinin artması refrakter tüketimini de arttırmakta ve böylece her geçen yıl daha büyük miktarlarda refrakter malzemeye ihtiyaçta duyulmaktadır. Aşağıdaki tablolarda asidik ve bazik karakterli refrakterlerin yıllara göre üretim miktarları gösterilmektedir [7].

Tablo 2.3: Asidik refrakterlerin yıllara göre üretim miktarları [5]

(Ton)

Ürün Cinsi	YILLAR						YILLIK ARTIŞLAR (%)				
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2001	2002	2003	2004	2005
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(2/1)	(3/2)	(4/3)	(5/4)	(6/5)
1) Tuğla											
Yüksek Alümina (Pişmiş)	15.000	12.000	12.000	10.000	10.000	11.000	-20,0	0,0	-16,7	0,0	10,0
Y. Alümina (Reçine Bağlı)	4.000	4.000	4.200	4.400	5.500	5.500	0,0	5,0	4,8	25,0	0,0
Şamot	25.000	26.000	23.500	23.500	24.000	27.000	4,0	-9,6	0,0	2,1	12,5
İzole	2.300	2.100	2.000	2.100	2.000	2.000	-8,7	-4,8	5,0	-4,8	0,0
Precast	600	600	650	700	750	850	0,0	8,3	7,7	7,1	13,3
Ara Toplam	46.900	44.700	42.350	40.700	42.250	46.350	-4,7	-5,3	-3,9	3,8	9,7
2) Harç											
Harç (Tamir , Montaj, Örüm)	12.500	11.500	11.700	10.000	11.000	12.500	-8,0	1,7	-14,5	10,0	13,6
Dökme(Castable)	12.500	13.000	13.000	13.500	14.000	15.000	4,0	0,0	3,8	3,7	7,1
Döküm Sanayii Harç	4.500	4.500	4.858	4.635	4.089	4.000	0,0	8,0	-4,6	-11,8	-2,2
Ara Toplam	29.500	29.000	29.558	28.135	29.089	31.500	-1,7	1,9	-4,8	3,4	8,3
Genel Toplam	76.400	73.700	71.908	68.835	71.339	77.850	-3,5	-2,4	-4,3	3,6	9,1

Tablo 2.4: Bazik refrakterlerin yıllara göre üretim miktarları [5]

(Ton)

Ürün Cinsi	YILLAR							YILLIK ARTIŞLAR (%)						
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2000	2001	2002	2003	2004	2005	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(2/1)	(3/2)	(4/3)	(5/4)	(6/5)	(7/6)	
1) Tuğla (Pişmiş/Grafitli/Dolomit)	85.637	90.122	87.677	102.055	105.432	112.343	126.430	5,2	-2,7	16,4	3,3	6,6	12,5	
2) Harç (Tamir , Montaj, Örüm)	59.510	62.456	60.236	65.643	69.032	77.655	83.433	5,0	-3,6	9,0	5,2	12,5	7,4	
Toplam	145.147	152.578	147.913	167.698	174.464	189.998	209.863	5,1	-1,4	7,6	2,7	4,5	5,7	
3) Sinter Magnezit/Dolomit	309.917	312.421	310.578	325.621	332.146	339.630	350.160	0,8	-0,6	4,8	2,0	2,3	3,1	

Tablo 2.5: Değişik sektörlerin yıllık refrakter kullanım miktarları ve yüzdeleri [5]
(Ton)

	1999		2000		2001		2002	
	Toplam	%	Toplam	%	Toplam	%	Toplam	%
Demir Çelik	160,232	73.65	143,311	71.66	143,272	71.84	146,213	72.50
Çimento	37,428	17.20	37,267	18.64	36,181	18.14	34,960	17.33
Bakır Sanayii	1,058	0.49	963	0.48	983	0.49	1,098	0.54
Metalurji Sanayii	133	0.06	144	0.07	158	0.08	165	0.08
Şişe Cam	4,487	2.06	6,115	3.06	6,514	3.27	6,350	3.15
Kireç Sanayi (Şeker)	1,805	0.83	1,805	0.90	1,756	0.88	1,886	0.94
Kireç Sanayii	3,107	1.43	2,690	1.34	2,579	1.29	2,836	1.41
Döküm Sanayii	9,320	4.28	7,687	3.84	7,982	4.00	8,179	4.06
Genel Toplam	217,570	100.00	199,982	100.00	199,425	100.00	201,687	100.00

	2003		2004		2005	
	Toplam	%	Toplam	%	Toplam	%
Demir Çelik	156,016	73.91	160,999	74.37	153,173	73.42
Çimento	34,109	16.16	33,441	15.45	32,805	15.72
Bakır Sanayii	1,135	0.54	1,240	0.57	1,215	0.58
Metalurji Sanayii	174	0.08	176	0.08	171	0.08
Şişe Cam	6,442	3.05	6,665	3.08	6,752	3.24
Kireç Sanayii (Şeker)	1,860	0.88	2,043	0.94	2,010	0.96
Kireç Sanayii	3,019	1.43	3,079	1.42	3,133	1.50
Döküm Sanayii	8,341	3.95	8,847	4.09	9,376	4.49
Genel Toplam	211,096	100.00	216,490	100.00	208,635	100.00

2.7 Forsterit

2.7.1 Forsterit minerali

Kimyasal formülü $MgSiO_4$ ($2MgO.SiO_2$) olan forsterit minerali, magnezyum – silikat sisteminin magnezyumca zengin üyelerinden bir tanesidir. Forsterit ismini İngiliz doğa bilimci ve mineral koleksiyoncusu Johan Forster'dan (1739 – 1806) almıştır. Forsterit mineralini doğada saf olarak bulmak oldukça nadir rastlanır. Bunun nedeni yapısında bulunan magnezyum oksitlerden (MgO) bir tanesinin demir oksitle (FeO) oldukça kolay yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Doğada forsterit (Mg_2SiO_4) en çok fayalit (Fe_2SiO_4) ile katı çözelti oluşturması ile meydana gelen olivin minerallerinin yapısında bulunmaktadır [14]. Dünya da ki forsterit içeren en büyük olivin rezervi Norveç'in Aaheim bölgesinde bulunmaktadır. Norveç'in yanı

sıra İtalya, A.B.D., Avusturya, İspanya, Meksika, Japonya, Güney Afrika ve İsveç'te de olivin yatakları işletilmektedir [5]. Türkiye' de olivin içeren kayaç olan dunit Guleman, Adana – Karsantı, Hatay, Bursa – Orhaneli, Eskişehir, Köyceğiz ve Burdur'da bulunmaktadır. Forsterite olivin minerali dışında, volkanik ve metamorfik kayaçların yapısında, dünyaya düşen meteorların ve uzay araçlarının üzerindeki tozlarda da rastlanmaktadır [15]. Aşağıdaki Şekil 2.2'de forsterit mineralinin resmi görülmektedir [16].



Şekil 2.2: Forsterit minerali [14]

2.7.2 Forsterit mineralinin özellikleri

Forsterit mineralinin önemli bazı özellikleri aşağıda görülmektedir.

Molekül ağırlığı: 140,69 gram

Kompozisyonu: Mg: %34,55, Si: %19,96, O: % 45,49

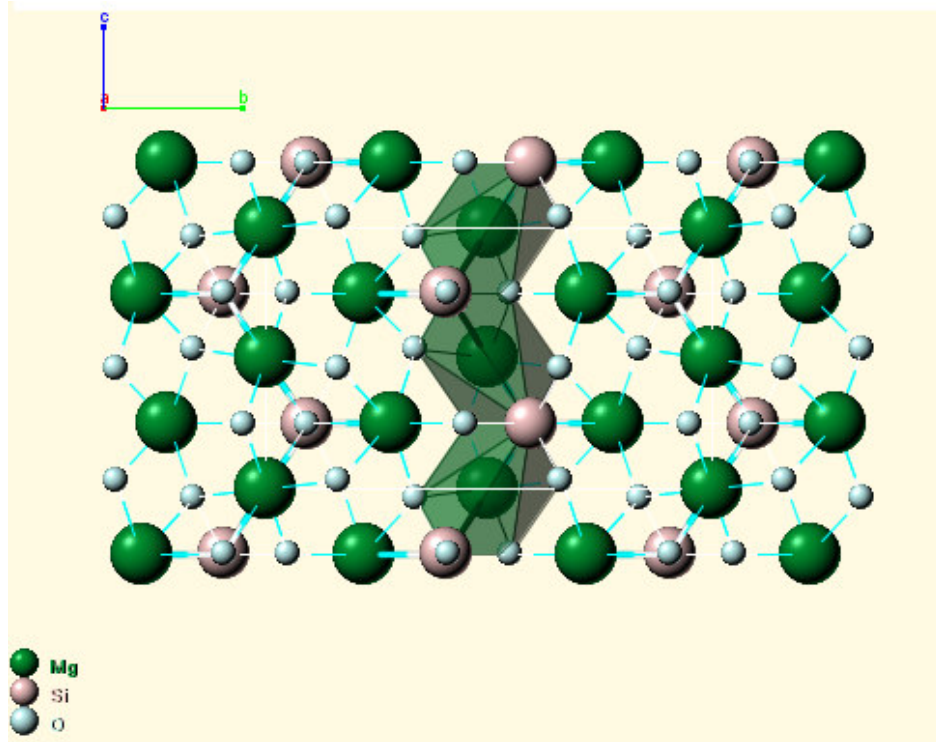
MgO: % 57,29, SiO₂: % 42,71

Kristal Bilgileri:

Kristal Yapısı: Ortorombik veya Rombohedral

Latis Parametreleri: a= 4,756 Å⁰, b= 10,195 Å⁰, c= 5,981 Å⁰

Kristal yapısı aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil 2.3: Forsteritin kristal yapısı [16]

Renk: Renksiz, Açık yeşil, Sarı

Ortalama Yoğunluğu (ρ): 3,27 g/cm³

Mohr Sertliği: 7

Ergime Noktası: 1910⁰C

Termal Genleşme Katsayısı: 9,5 10⁻⁶

Termal İletkenliği: 0,08 W/cm⁰K (300K)

Kırılma İndisleri: N_g= 1,670, N_m= 1,651, N_p= 1,635

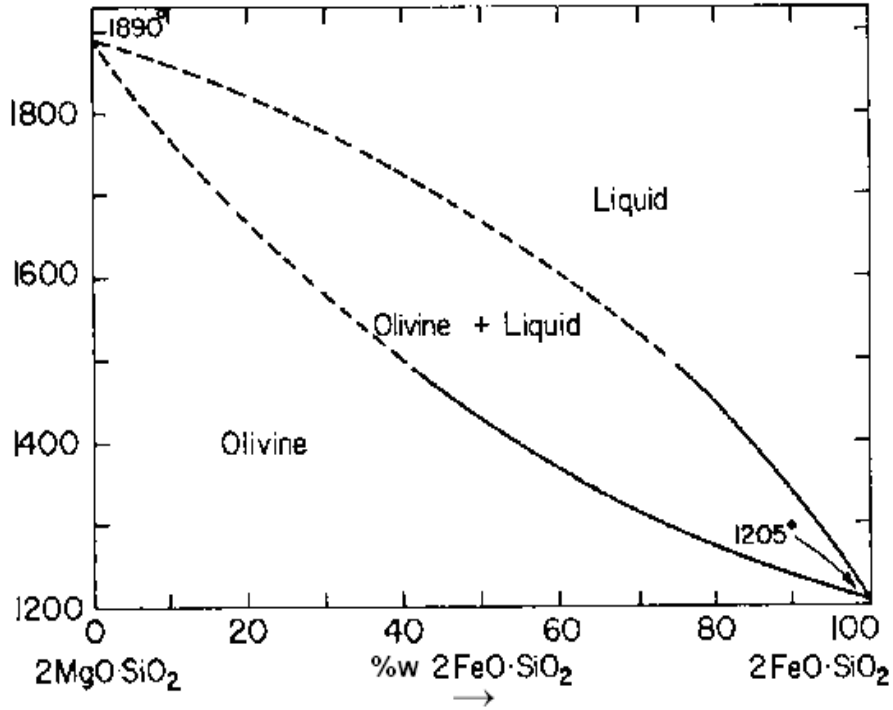
Enerji Yoğunluğu: 2 J / cm²

Absorbsiyon Kesit Alanı: 1,88 10¹⁸ cm² [5,6]

Dielektrik Katsayısı (ϵ_r): 6,8 [18]

2.7.3 Forsterit refrakterler

Forsterit mineralinin sahip olduğu, yüksek sıcaklıklara karşı direnç, yüksek sıcaklıklarda düşük termal genleşme, yüksek ısı şok ve kabuk atma dayanımı gibi özellikler forsteritin birçok endüstri kolunda refrakter malzeme olarak kullanılmasını sağlamıştır. Daha önceki kısımda bahsedildiği üzere refrakter sanayinde doğal olarak saf forsterit minerali bulmak çok zor olduğu için forsterit refrakter üretiminin büyük kısmı yapısındaki forsterit miktarı yüksek olivin mineralleri üzerinden yapılmaktadır. Refrakterliğin düşmemesi için olivin yapısındaki FeO miktarının %8'den fazla olması istenmez. Aşağıdaki şekilde olivin mineralinin yapısında bulunan (Fe_2SiO_4) miktarının olivinin ergime noktasına olan etkisi görülmektedir.



Şekil 2.4: Forsterit – Fayalit ikil denge diyagramı [19]

Forsterit refrakter üretiminde kullanılan olivinin yapısında, %42'nin üzerinde MgO, % 41 – 46 SiO₂, %7 – 8 FeO ve % 3 diğer oksitler bulunmalıdır. Eğer kullanılacak olivin mineralinin yapısında bulunan fayalit miktarını yüksek forsterit miktarı düşükse, magnezyum oksit ilavesi yardımıyla refrakter içerisindeki magnezyum oksit kompozisyonu artırılır. Ayrıca yapıdaki fayalit miktarı arttıkça refrakter yoğunluğu da artar. Forsterit refrakter tuğlaların ortalama yoğunluğu ortalama 3,36 g/cm³ olmalı ve yapısında ki porozite miktarı %28'i geçmemelidir [18]. Geleneksel refrakter üretim yöntemlerine göre üretilen forsterit refrakterler, düşey ve döner kireç fırınlarının yüksek sıcaklık bölgelerinde, cam ergitme fırını rejenaratörlerinde,

refrakter dolomit fırınlarında, demir – çelik ergitme fırınlarında ve değişik metalurji fırınlarının kapaklarında kullanılmaktadır [5].

2.7.3.1 Forsterit refrakterlerin özellikleri

Forsterit refrakterlerin belli başlı özellikleri şunlardır.

1) Refrakterlik

Saf forsterit mineralinin ergime noktası 1910°C'dir. Goldschmidt'in raporuna göre forsterit refrakterlerin ergime noktaları 1850 ile 1900°C arasında değişmektedir. A.S.T.M. standartlarına göre yapılan seger koni testinde forsterit refrakterlerin yumuşama sıcaklığı 1835°C olarak belirlenmiştir [20].

2) Mukavemet

Forsterit refrakterlerin soğuk basma mukavemetleri yaklaşık 9 kN'dur. Bu değer silika tuğlaların soğuk basma mukavemetine yakın, magnezya tuğlaların soğuk basma mukavemetinden düşüktür. Forsterit tuğlaların yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti incelendiğinde temel refrakter tuğlalara (kromit, magnezit, şamot) göre oldukça iyi mukavemet gösterdiği belirlenmiştir. A.S.T.M. standartlarına göre yapılan sıcak mukavemet testlerinde forsterit tuğlalara uygulanan 0,11 kN'luk kuvvet sonucunda 1550°C 'ye kadar tuğla boyutunda hiçbir değişiklik olmadığı tespit edilmiş, aynı sıcaklıkta 90 dakika bekletilen tuğlalardaki boyut değişimi maksimum %2 olarak belirlenmiştir.

3) Termal Şok ve Termal Ufalanma Direnci

Forsterit tuğlalar, düşük demir oksitli magnezya tuğlalar gibi termal şoka karşı üstün bir direnç gösterirler. Ani sıcaklık değişimleri sonucu refrakter bünyesinde biriken stres ile oluşan pullanma ve dökülmeye karşı bazik refrakterler arasında en yüksek direnci göstermektedir.

4) Hacimsel Kararlılık

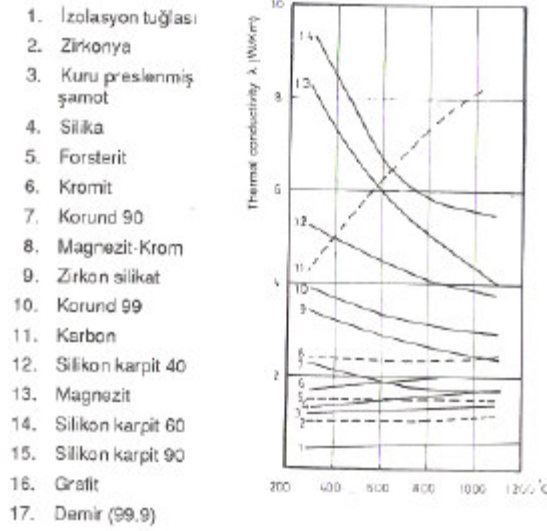
Forsterit tuğlalar kullanım sıcaklıklarında ihmal edilebilecek miktarlarda hacimsel değişim göstermektedirler. Yapılan testlerde, tüm yüzleri 5 saat boyunca 1600°C'ye ısıtılan 12 adet forsterit tuğlanın gösterdiği ortalama lineer çekilme %0,5 kadardır.

5) Termal İletkenlik

Pişmiş tuğlaların termal iletkenliği aşağıdaki tabloda görülmektedir. Tablo 2.6'ya göre forsterit tuğlaların termal iletkenliği magnezya tuğlalara göre çok düşüktür. Ayrıca forsterit tuğlaların termal iletkenliği artan sıcaklık ile birlikte azalmakta yani

termal iletkenliğin negatif olduğu görülmektedir. 700°C'nin üzerinde silika tuğlaların termal iletkenliği forsterit tuğlalara göre daha yüksektir [20].

Tablo 2.6: Bazı refrakterlerin termal iletkenlikleri [9]



6) Kimyasal Direnç

Forsterit refrakterler magnezya refrakterlere göre daha az bazik, silika refraktere göre daha az asidik karaktere sahiptirler. Bu sebeple reaksiyon eğilimi, reaksiyona gireceği malzemelerin özelliklerine göre değişim göstermektedir. Sülfürik asit ile reaksiyona girdiği zaman jelleşme eğilimi gösteren forsterit, konsantre hidroklorik asitteki çözünürlüğü çok düşüktür. Forsterit refrakterlerin yapısındaki FeO miktarının artması, silisik asitte parçalanmasına neden olmaktadır [20].

Forsterit refrakterler hidrasyona karşı aşırı hassasiyet gösterirler. Yüzeylerine su buharı püskürtülen forsterit refrakterler kolayca parçalanabilirler [20]. Ancak, alkali buharına karşı yüksek direnç göstermektedirler [5].

Forsterit tuğlalar, yüksek sıcaklıklarda çalışma ortamında bulunan silika tuğlalardan çok az, kromit ve magnezya tuğlalardan ise hiç etkilenmezler. Bu özelliklerinden dolayı asidik ve bazik tuğlaları birbirlerinden ayırmak amacıyla kullanılabilirler.

2.7.4 Sentetik forsterit

Forsterit seramikler sahip oldukları yüksek fiziksel ve teknik özellikler sayesinde mühendisliğin birçok alanında kendilerine yer bulmaktadırlar. İstenilen gelişmiş fiziksel ve teknik özelliklere ulaşabilmek, yüksek saflığa sahip, ince taneli bir yapısının elde edilmesiyle mümkündür. Doğal malzemeler kullanılarak elde edilen forsterit ile arzu edilen özelliklere ulaşılmasının mümkün olmaması, sentetik

forsteritin üretiminin gerçekleşmesine ön ayak olmuştur [21]. Sentetik forsterit üretim yöntemleri genel olarak 2 ana başlık altında toplanabilir.

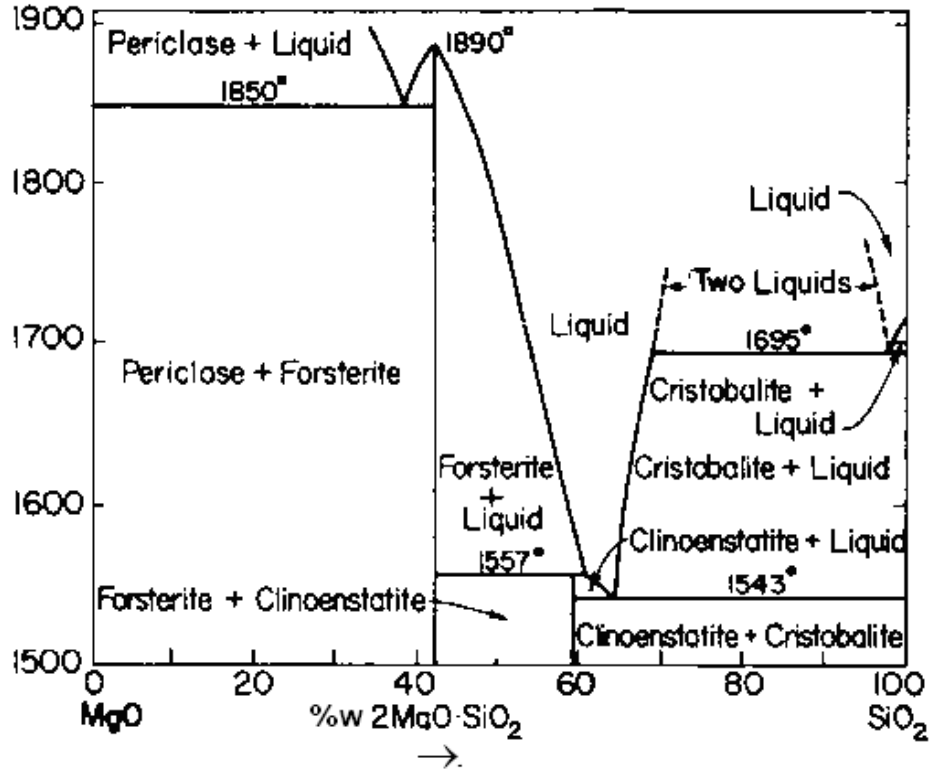
- Sinterleme Yöntemi
- Sol – Jel Yöntemi

2.7.4.1 Sinterleme yöntemi

Sinterleme tekniği, sentetik forsterit üretiminde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Yüksek saflıktaki magnezyum oksit veya magnezyum karbonat tozları ile yüksek saflıktaki silika tozlarının, belirli bir stokiometri (MgO: % 57,29, SiO₂: % 42,71) homojen bir şekilde karıştırılıp, sinterlenmesi esasına dayanır. Karıştırılan tozlar, sinterleme aşamasından önce sıkıştırılarak yapıdaki porozite miktarı düşürülür. Kompaktlanan tozlar 1525°C civarında bir sıcaklığına çıkarılarak aşağıdaki katı hal reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanır[22].



Aşağıdaki şekilde MgO – SiO₂ ikili denge diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.5: MgO – SiO₂ ikili denge diyagramı [19]

Forsterit tozunun sinterlenmesi esnasında yapıda enstatit (MgSiO₃) oluşumu gerçekleşebilir. Enstatite, forsteritin yüksek sıcaklık özelliklerini negatif yönde etkileyen bir yapıdır. Bu yüzden yapıdaki enstatiti, forsterite çevirmek amacıyla

MgO ve SiO₂ tozlarının sinterleşme sıcaklığını 1525°C'nin üzerine çıkarmak gerekmektedir [23].

2.7.4.1 Sol – Jel yöntemi

Sol – jel yöntemi yüksek saflıktaki başlangıç malzemelerinin homojen bir şekilde karıştırılarak, moleküler seviyelerde reaksiyonların gerçekleştiği kimyasal bir yöntemdir. Bu teknikte MgO kaynağı olarak magnezyum klorit (MgCl₂.6H₂O), magnezyum sülfat (MgSO₄. 7H₂O), magnezyum nitrat (Mg(NO₃)₂.6H₂O) veya magnezyum asetat [Mg(CH₃COO)₂.4H₂O] gibi magnezyum bileşiklerin hidratları kullanılmaktadır. Seçilen magnezyum oksit bileşeni ile kolloidal SiO₂ veya SiCl₄ taneleri başlangıç mol oranı MgO/SiO₂=2 olacak şekilde optimum sıcaklık ve pH'da karıştırılarak doygun bir çözelti hazırlanır. Jel oluşumunu gerçekleştirmek amacıyla çözelti oda sıcaklığında 24 saat bekletilir ve ardından katı – sıvı ayrımı yapılır. Elde edilen jel 120°C'de 5 saat bekletilerek kurutulur [23]. Kurutulan tozlar dakikada 10°C'lik bir ısıtma hızı ile 400°C'ye ısıtılır ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilerek kalsinasyon işleminin gerçekleşmesi sağlanır. Kalsinasyon işleminin ardından tozlar, arzu edilen toz özelliklerine göre 600 – 1200°C arasında olan sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilerek sentetik forsterit üretimi gerçekleştirilmiş olur [22]. Sol – Jel yönteminin avantajlarını.

- Kimyasal yönünün kontrol edilebilir olması
- Yüksek homojenlik sağlanması
- Mikron altı boyutta tozların üretiminin mümkün olması
- Reaksiyonların düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi
- Mikroyapının çok hassas bir şekilde kontrol edilebilmesi olarak sıralayabilmek mümkündür [13].

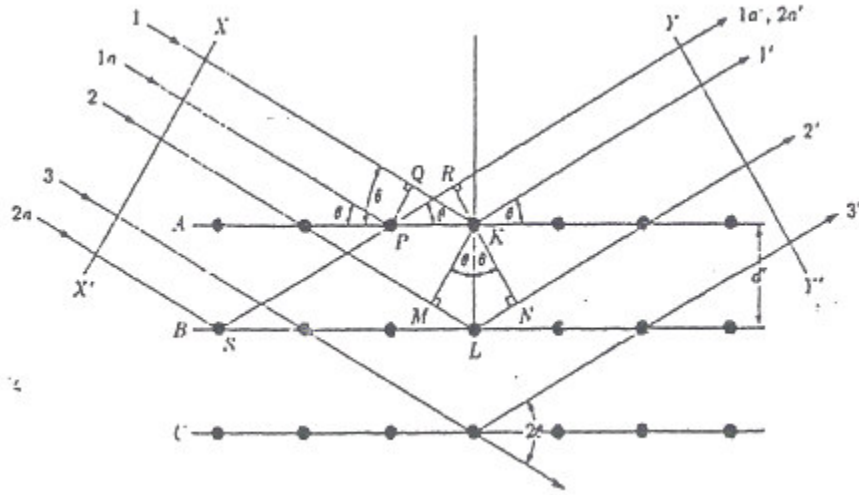
2.7.5 Forsterit seramiklerin kullanım alanları

Forsterit Seramikler, birçok endüstri kolunda değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Demir – çelik endüstrisinde ergitici ve cüruf düzenleyici olarak, refrakter sanayinde yüksek ergime sıcaklığına sahip olması nedeniyle yüksek fırın, çimento fırını gibi yüksek ısıya açığa çıktı birçok fırın tipinde refrakter tuğla, pota ve tandiş astarı olarak, döküm sanayinde dökülen malzeme ile kalıp arasındaki uyumsuzluklarda kuvars kumu yerine kalıp malzemesi olarak, enerji sektöründe yapısına krom ilavesi yapılması sonucu katı hal lazeri kaynağı olarak, elektronik sektöründe uydularda,

ultra hızlı kablosuz ağılarda dielektrik malzeme olarak ayrıca aşındırıcı disk malzemesi, elektrikli ısıtıcılarda direnç malzemesi ve inşaat sektöründe denge malzemesi olarak kullanılmaktadır [3].

Yayılan 1 demetinin, 2 ve 3 ışını gibi iki bileşenden oluştuğunu düşünülürse; 2 ve 3 ışınları yayılmanın başlangıç aşamasında (AA' dalga cephesi) tamamen aynı fazdadırlar. Yani elektrik alan vektörünün yön ve şiddeti aynı anda aynıdır. Buna göre, yayılan iki dalga göz önüne alındığında, bu iki dalganın herhangi bir x noktasında ölçülen elektrik alan şiddetlerinin aynı anda aynı değerde olması, bu dalgaların aynı faza sahip oldukları anlamına gelmektedir. Dalga cephesi, yayılma doğrultusuna dik bir yüzey olarak adlandırılır [25].

3 ışınının doğru bir çizgi boyunca ilerlediğini, fakat 2 ışınının herhangi bir şekilde saptırılarak eğri bir yol izlediğini ve BB' dalga cephesinde iki ışının tekrar birleştiği varsayılırsa; 2 ve 3 ışınlarının birleşmeden önce almış oldukları yol uzunluklarının farklı olması sonucu birleştikleri noktada genlikleri farklı olduğu Şekil 3.1 de BB' dalga cephesinde görülmektedir. 2 ışının elektrik alan vektörü maksimum iken 2 ışınının elektrik alan vektörü sıfırdır. İki ışının genliklerinin toplamı BB' dalga cephesinde görülmektedir. Bu açıklamalara göre yol farkı ile faz farkı arasındaki ilişki; dalgaların aldıkları yol uzunlukları arasındaki fark, faz farkı meydana getirir ve fazlar arasında oluşan bu farklar dalgaların genliklerinin değişmesine neden olurlar. Yol ve faz farkının her ikisi de dalga boyu ile ifade edilir. Yol farkı sıfır veya bir dalga boyunun tam katına eşit olduğunda iki dalga aynı faza sahip olur [25,26].



Şekil 3.2: X ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu [25]

Yukarıdaki Şekil 3.2' de düzlemler arası mesafesi d' olan birbirine paralel A, B, C atom düzlemlerinin oluşturduğu kristal yapısı görülmektedir. Şekilde noktalar tarafından temsil edilen atomların üzerine, λ dalga boyuna sahip x ışınlarının θ açısı (Bragg açısı) ile düştüğü kabul edilirse: Aynı fazda saçılan x – ışınları birbirini kuvvetlendirerek difraksiyonun meydana gelmesi sağlarlar. A atom düzleminde K ve

P atomları üzerine θ açısı ile düşen 1 ve 1a ışınları bütün doğrultularda saçılırlar. Ancak sadece yansıma açıları eşit olan 1' ve 1a' doğrultularından saçılan demetler birbirlerini kuvvetlendirebilirler. Bunun nedeni XX' ve YY' dalga cepheleri arasındaki yol farkının birbirine eşit olması sonucu aynı faza sahip olmalarıdır.

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (3.1)$$

Farklı düzlemler arasındaki saçılan demetler arasındaki ilişkinin belirlenmesi de yine aynı kabul kullanılmaktadır. A düzleminde bulunan K atomundan yansıyan 1' ışını ile B düzlemindeki L atomundan yansıyan 2¹ ışınları arasındaki yol farkı eşitlik 3.2 ile gösterilmiştir.

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \quad (3.2)$$

ile gösterilebilir. Bu yol farkı ayrıca S ve P'nin saçtığı üst üste bulunan ışınlar içinde aynı değere sahiptir. Bunun nedeni S ve L, P ve K atomlarının saçtıkları ışınlar için yol farkının olmamasıdır. Difraksiyonun gerçekleşebilmesi için ML + LN toplamı ile gösterilen yol farkının, yansıyan x ışını türünün dalga boyunun (λ) bir n katına eşit olması gerekmektedir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

n : Yansıma Mertebesi

λ : Kullanılan Radyasyonun Dalga Boyu ($\text{\AA}$)

d : Düzlemler Arası Mesafe ($\text{\AA}$)

θ : Difraksiyon Açısı

Bu eşitliğin sağlanmadığı diğer doğrultularda ise difraksiyon demetleri arasındaki yol farkı, demetler arasında faz farkı oluşturarak birbirini zayıflatan bozucu bir girişimin meydana gelmesine neden olacaktır. W. L. Bragg tarafından çıkartılan bu bağıntı, Bragg Kanunu olarak bilinerek, difraksiyon oluşum koşulu olarak tanımlanır [25,26].

3.2 X – Işınları ile Kalitatif Faz Analizi

Bir malzemenin karakterizasyonunun yapılabilmesi için, bilinmesi gereken en önemli parametre, malzeme yapısının hangi bileşenler tarafından oluşturulduğunun tespit edilmesidir. X – ışınları temelli spektrometre ve difraktometre teknikleri yardımıyla malzemelerin yapısında bulunan elementlerin ve fazların türleri belirlenerek, analizi yapılan malzemenin yapısı hakkında fikir sahibi olunur [26]. X-ışınları ile kalitatif faz analizi, tüm kristalin malzemelerin kendilerine özgü difraksiyon paterni oluşturmaları prensibine dayanır. Analiz edilen örneğin farklı fazların bir karışımı

olması durumunda, karışımdaki her fazın bir diğerinden bağımsız olarak kendi karakteristik paternini verir. Bu paternler, söz konusu kristalin fazın kimliği veya parmak izi olarak değerlendirilebilir. Analiz edilecek malzemenin x-ışınları paterni, kimliği bilinen referans paternle karşılaştırılıp hangisiyle uyumlu olduğu belirlenerek karakterizasyon yapılabilir. Bu yöntemle faz analizi ilk defa Hanawalt tarafından yapıldığından “Hanawalt yöntemi” olarak bilinir. Bu tür bir karşılaştırma ile karakterizasyonun gerçekleştirilebilmesi için çok sayıda (binlerce) referans paternlerinden oluşan bir dosyanın oluşturulmasının gerekliliği açıktır. Dosya içinde yer alan her bir referans paternine ait difraksiyon verileri, sınıflandırılıp numaralandırılmış kartlara (JCPDS kartları- Joint Committee on Powder Diffraction Standards) işlenmiştir. JCPDS kartının formatı ve içerdiği bilgiler ile ilgili bir örnek Şekil 2.1’ de verilmiştir. Kartın sağ tarafındaki sütunlarda azalan değerlerine göre sıralanmış d düzlem mesafeleri (A^0), bunlara karşılık gelen rölatif şiddet çizgileri (I/I_1) ve söz konusu yansımayı meydana getiren düzlemin miller indisleri (hkl) verilmiştir. Kartın sol üst köşesindeki birinci sütunda şiddeti en yüksek olan ($I/I_1=100$) çizginin d değeri, ikinci ve üçüncü sütunlarda 2. ve 3. derecede kuvvetli olan çizgilerin d ve I/I_1 değerleri, 4. sütunda ise paterndeki en büyük d değeri ve bunun şiddeti verilmiştir [27, 25].

23-383					23-384				
d	3.72	3.49	2.61	3.72	α -MgCrO ₄				
I/I_1	100	65	60	100	Magnesium Chromium Oxide				
Rad. CuK α λ 1.5418 Filter Ni Dia.					d A	I/I_1	hkl	d A	I/I_1
Cut off I/I_1 Diffractometer					3.72	100	111	1.583	8
Ref. Müller et al., Z. Krist., 130 112-20 (1969)					3.49	65	021	1.557	20
Sys. Orthorhombic S.G. Cmc21 (63)					3.16	10	002	1.531	6
a ₀ 5.497 b ₀ 3.368 c ₀ 6.333 A C					2.749	35	200	1.474	40
α Ref. Ibid.					2.607	60	112	1.374	14
					2.522	6	022	1.337	10
					2.488	40	130	1.278	14
					2.315	4	131		
					2.297	16	220		
					2.160	20	221		
					2.092	2	040		
					2.075	6	202		
					1.956	2	132		
					1.919	4	113		
					1.884	8	023		
					1.860	6	222		
					1.747	14	042		
					1.723	12	311		
					1.610	10	241,133		
					1.601	4	150		

Şekil 3.3: Magnezyum krom oksidin JCPDS kartı [28]

Karakterizasyon için gerekli olan bu temel bilgilerin yanı sıra kartta, paternin hangi yöntemle elde edildiği (Debye-scherrer, difraktometre), kullanılan radyasyon, kristalin bravis latisinin türü ve latis parametreleri, kimyasal formülü, kart ve verilerinin alındığı referans, söz konusu malzemenin bazı fiziksel özellikleri ile ilgili

bilgiler de verilebilir. Malzemenin tam bir karakterizasyonunun yapılmaması durumunda bu bilgilerden bazıları mevcut olmayabilir. Kartın sol üst tarafındaki ilk iki rakam referans kartın set numarasını, tireden sonraki rakamlar ise bu setteki sıra numarasını gösterir. Kartın sağ üst köşesindeki yıldız simgesi, kart verilerinin doğruluğunun kesinlik kazandığını gösterir. Bazı kartlarda bulunan O simgesi, kart verilerine güvenilebileceğini fakat kesinlik kazanmadığını ifade eder. Hiçbir işaret taşımayan kartlar ise, difraksiyon verilerinin başka kaynaklarca doğrulanmamış, kesinlik kazanmamış olduğu anlamını taşır [25].

X- ışınları ile kalitatif faz analizinde, bilinmeyen örneğin d düzlem mesafeleri ve rölatif şiddetleri, x – ışını analizi sonucu elde edilen difraksiyon diyagramının yardımıyla hesaplanır. Hesaplanan bu değerler, sayısal fihristteki veya JCPDS'nin yazılımındaki referans kartlarındaki bilgilerle karşılaştırılarak, o değerlere uygun özelliklere sahip faz veya fazlar tespit edilmiş olur.

Hanawalt yöntemi ile yapılan faz analizlerinde, bilinmeyen malzemenin difraksiyon paternindeki çizgilerin d değerleri ile izafi şiddetlerinin referans kartındakilerle uyum içinde olma şartı vardır. Ancak, değerlerinde genel olarak $\pm 0.01 - 0.02$ mertebesinde bir farkın bulunabileceği göz önünde tutulmalıdır. Bunun yanı sıra, şiddet değerlerinde de bazı uyumsuzluklar gözlenebilir. Şiddetteki bu uyumsuzlukların muhtemel ve sık karşılaşılan nedenlerinden birisi ise tercihli tane yönelmesidir. Tercihli yönelme difraksiyon çizgilerinin elde edilmesinde kullanılan tekniklerin farklılığından kaynaklanır. Difraktometre tekniğinde absorbsiyon katsayısı 2θ 'dan bağımsız olması çizgi şiddetlerinin açığa göre değişimini engeller. Buna karşılık Debye-Scherrer tekniğinde absorbsiyon katsayısı Bragg açısına bağlı olarak değiştiği için çizgi şiddetleri küçük açılarda, büyük açılara nazaran daha düşüktür. Bu yüzden düzlemler arası mesafe ve rölatif şiddetteki uyumsuzluklarla ilgili olan bu noktaların, yapılacak faz analizlerinde dikkate alınmaları gerekmektedir [26].

3.3 X – Işınları ile Kantitatif Faz Analizi

3.3.1 Kantitatif faz analizinin önemi

Doğada bulunan farklı kimyasal kompozisyonların bir araya gelmesi sonucu değişik fiziksel, yapı ve bağlanma özelliklerine sahip kimyasal bileşiklerin oluşumu gerçekleşmiştir. Günümüzde gelişen teknoloji ile orantılı olarak doğanın üstlendiği yaratıcılık görevi insanoğlu tarafından üstlenilmeye başlanmış ve modern

laboratuvarlarda sentetik ve doğal birçok malzemenin üretimi gerçekleştirilmiştir. İnsanoğlunun her alanda artan beklentileri, bilim adamlarını yeni tip yüksek performans malzemelerinin üretimine sevk etmiş, değişik kompozisyonların bir araya getirilmesi sonucu üstün özellikli yeni tip malzemelerin üretimi üzerine çalışmaya başlanmıştır. Bununla bağlantılı olarak yapı içerisinde bulunan fazların miktarlarının bilinmesi ve kolayca tespit edilmesi büyük bir önem arz etmiş ve bunun için çeşitli yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Teknolojik açıdan önemli metal alaşımları, seramikler ve çimento gibi yapısında birden fazla faz bulunan malzemeleri anlamak için bileşimi miktarlarını bilmek çok önemlidir çünkü birçok kimyasal ve fiziksel özelliği (mukavemet, tokluk, korozyon direnci) bu malzemelerin yapılarında bulunan fazların miktarları belirler.

3.3.2 Kantitatif faz analizin tarihçesi

Kantitatif faz analizi kavramına ilk olarak Hull tarafından 1919 yılında yazılmış “Kimyasal Analiz için Yeni Bir Yöntem” adlı makalede değinilmektedir. Bu makalede, yapıdaki herhangi bir bileşenin miktarının artmasıyla, difraksiyon çizgilerinin şiddetlerinin arttığı vurgulanmış ve bu noktadan miktarsal analiz için yeni yöntemlerin geliştirilebileceği sonucuna varılmıştır. Bu makalenin yayımlanmasının üzerinden çok geçmeden 1925 yılında kantitatif faz analizi için ilk denemeler Navias tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu ilk denemelerde içeriğindeki faz yüzdeleri önceden bilinen farklı bileşimlerdeki numunelerin difraksiyon çizgileri arasındaki farklar incelenmiş ve analizler de herhangi bir standardizasyon kullanılmadığı için ilk denemeler de istenilen düzeyde başarı elde edilememiştir. 1924 yılında martenzit yapısının ve 1930 yılında martenzit – östenit geçişi kayma mekanizmasının tespit edilmesiyle, teknolojik açıdan önemli olan sertleştirilmiş çeliklerin yapısında bulunan 2 temel faz olan martenzit ve östenitin yapı içerisindeki miktarlarının araştırılmaya başlanması, kantitatif analize olan ilgiyi daha da çok arttırmıştır. Tamaru ve Sakito sertleştirilmiş çeliklerin yapısında ki kalıntı östenit miktarlarının x – ışınları difraksiyonu ile tespit edilmesi üzerine çalışan ilk bilim adamları olmuşlardır. Çalışmalarında silindirik Deby – Sherrer kamerası ve kendi etrafında dönen çapı 5 mm olan silindirik sertleştirilmiş çelik numuneleri kullanmışlardır. Muhtemel deneysel hataları ortadan kaldırmak amacıyla çok ince bir altın levhayı numunenin üzerine yapıştırmışlar, ardından x – ışınlarını numunenin üzerine düşürerek altın ve östenit fazlarını sırasıyla tespit etmişlerdir. Yaptıkları

deneylerin sonucunda numunelerin yapısında bulunan altın miktarları ile östenit miktarlarını oranlamışlar ve buldukları değerleri yüzde yüz östenit içeren yüksek manganezli çelik ile kalibre etmişlerdir. Umanski ve Khidekel aynı metodu 1941 yılında tungsten ve çeşitli tungsten karbürlerden oluşan toz numunelere uygulamışlar ve yapıdaki gerçek faz miktarından sadece % 0,1 ve % 0,2 gibi oranlarda farklı değerlere ulaşmışlardır. 1948 yılında Averbach ve Cohen şiddet ölçümlerinde absorpsiyon katsayılarını hesaba katarak günümüzde hala geçerliliğini ve önemini koruyan x – ışınları ile kalıntı östenit tayinini gerçekleştirmişlerdir. 1940 yılının sonlarında gerçekleşen 2 önemli olay, bugünkü x – ışınları ile kantitatif analiz metotlarının temellerinin atılmasını sağlamıştır. Bunlardan ilki toz difraktometrelerinin dizaynı ve endüstriyel olarak üretilmesi, diğeri ise 1948 yılında Klug ve Alexander’ın kantitatif analizin teorik altyapısını formülize ettikleri makalelerini yayınlamalıdır [27]. 1967 yılında Hugo Rietveld günümüzde “Rietveld Metodu” olarak bilinen profil sadeleştirme yöntemini bulmuştur. 1989 yılında Rietveld Metodu FORTRAN IV programı ile bilgisayar ortamına aktarılmış ve böylece bu yöntem x – ışınları ile kantitatif analizin temellerinden biri olarak anılmaya başlanmıştır [24].

3.3.3 X – ışınları ile kantitatif analiz yöntemleri

Genel olarak kullanılan analiz yöntemlerinden bazıları şunlardır:

- İç Standart Yöntemi
- Rietveld Yöntemi
- Doplama Yöntemi
- Referans Şiddet Oranları Yöntemi
- Direkt Mukayese Yöntemi

3.3.3.1 İç standart yöntemi:

İç standart yöntemi, matris absorpsiyonunun düzeltilmesi için kullanılan en eski yöntemlerden bir tanesidir. Bu metotta miktarı belirlenmek istenilen faza ait bir çizgi ile numuneye belirli bir oranda karıştırılan iç standart olarak bilinen referans malzemesine ait çizgi mukayese edilir [27]. Bu nedenle iç standart metodu sadece toz numunelerde kullanılmaktadır. Farklı bileşenlerden oluşmuş (A, B, C, D...) bir bileşik içinde bulunan herhangi bir fazın (A) yapı içersindeki miktarının hesaplamak istenildiği farzedilirse: İlk olarak uygun referans malzemesini seçimi (S) ile işe

başlanır. Referans malzemesinin seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli kriter, atomik saçılma faktörünün düşük olduğu standartların seçilmesidir. Referans malzemesinin seçilmesinden sonra orijinal numuneden alınmış bilinen bir miktar ile referans malzemesinin belirli bir oranda homojen olarak karıştırılarak yeni bir numunenin elde edilmesidir. Orijinal numunedeki A fazının hacimsel oranına c_A ve bileşik numunedeki A fazının hacim oranına c_A^I ve referans malzemesinin bileşik numunedeki hacim oranına c_S denilirse, bileşik numunede bulunan A fazındaki karakteristik çizginin şiddeti eşitlik 3.4 ile hesaplanır.

$$I_A = \frac{K_3 \times c_A^I}{\mu_m} \quad (3.4)$$

S standartına ait karakteristik bir çizginin şiddeti ise eşitlik 3.5 ile verilmiştir.

$$I_S = \frac{K_4 \times c_S}{\mu_m} \quad (3.5)$$

Eğer bu iki ifadeyi oranlarsak:

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{K_3 \times c_A^I}{K_4 \times c_S} \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.5 deki denklemde karışımın çizgisel absorpsiyon katsayıları olan ve bilinmeyen büyüklüğe sahip μ_m ' ler birbirlerini götürmekte ve böylece yapıda bulunan B, C, D gibi diğer fazların miktarlarının değişmesi sonucu absorpsiyondaki değişiminin I_A / I_S oranına herhangi bir etkisinin bulunmadığı saptanmıştır.

Eğer hacim yüzdesi ile ağırlık yüzdesi arasında bir bağıntı kurmak gerekirse:

$$c_A^I = \frac{w_A^I / \rho_A}{w_A^I / \rho_A + w_B^I / \rho_B + w_C^I / \rho_C + \dots + w_S / \rho_S} \quad (3.7)$$

Aynı ifadeyi c_S içine yazmak mümkündür:

$$c_S = \frac{w_S / \rho_S}{w_A^I / \rho_A + w_B^I / \rho_B + w_C^I / \rho_C + \dots + w_S / \rho_S} \quad (3.8)$$

Bu iki ifade aşağıdaki eşitlik 3.9'da oranlanmıştır.

$$\frac{c_A^I}{c_S} = \frac{\frac{w_A^I / \rho_A}{\frac{w_A^I / \rho_A + w_B^I / \rho_B + w_C^I / \rho_C + \dots + w_S / \rho_S}}}{\frac{w_S / \rho_S}{\frac{w_A^I / \rho_A + w_B^I / \rho_B + w_C^I / \rho_C + \dots + w_S / \rho_S}}} = \frac{w_A^I \rho_C}{w_S \rho_A} \quad (3.9)$$

Eğer analizlerde kullanılan tüm numunelerde w_S miktarı sabit tutulursa:

$$\frac{I_A}{I_S} = K_5 w_A^I \quad (3.10)$$

A'nın her iki numunedeki (orijinal ve birleşik) ağırlık oranları arasında ki bağıntıyı belirlemek gerekirse eşitlik 3.11 ortaya çıkar.

$$w^I = w_A (1 - w_S)$$

(3.11)

Bu bağıntı eşitlik 3.10'da yerine konulursa, eşitlik 3.12 elde edilir.

$$\frac{I_A}{I_S} = K_6 w_A \quad (3.12)$$

denklemini elde edilir. Böylece A fazının belirli bir çizgisinin şiddeti ile standart malzemesinin belirli bir çizgisinin şiddeti arasındaki oranı, yapıda bulunan yüzde A miktarının bir fonksiyonudur. Yukarıdaki mantıktan yola çıkılarak belirli miktarlarda A fazını ve sabit miktarda S fazını içeren numunelerin I_A / I_S oranları belirlenerek, bir kalibrasyon eğrisi hazırlanabilir. Kalibrasyon eğrisi çıkarıldıktan sonra kullanılan standart malzeme yardımıyla herhangi bir malzemedeki A fazının miktarını belirlemek oldukça kolay bir hale gelmektedir [25].

İç Standart Yönteminde Kullanılan Standart Malzeme Çeşitleri ve Miktarları Hakkında Bazı Kriterler:

- Kullanılan iç standart malzemesinin havada, x – ışını radyasyonu altında ve analiz edilecek malzemelerle karıştırıldığında kimyasal olarak stabil özellik göstermesi gerekmektedir.
- Kullanılan standart malzemesinin absorpsiyon karakteristiği, ile analizi yapılacak malzemelerin absorpsiyon karakteristiği arasında mikroabsorpsiyon etkisini düşürmek amacıyla bir uyum olması gerekmektedir.

- Kullanılacak standart malzemesinin yüksek kristal simetriye sahip olması, özetle difraksiyon diyagramında çok az sayıda şiddetli pik olması gerekmektedir. Ayrıca bu piklerin analiz edilecek numunelerdeki piklerle çakışmamasına çok dikkat edilmelidir.
- Analizlerde kristal mükemmeliyeti düşük, tane boyutu 10 mikronu aşmayan taneler kullanılmalıdır.
- Tercihli yönlenme gösteren malzemelerin standart malzemesi olarak kullanılmasından kaçınılması gerekmektedir [27].

Aşağıdaki tabloda yukarıdaki özelliklere uygun bazı iç standart malzemeleri görülmektedir.

Tablo 3.1: X ışını difraksiyon şiddet standartları [27]

Faz	Kütle Absorpsiyon Katsayısı (μ, cm^{-1}) (Cu K α)	RIR (I / I _{cor})
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	124,9	1,00
ZnO	288,0	5,43
TiO ₂	549,5	3,44
Cr ₂ O ₃	952,1	2,16
CeO ₂	2082,9	14,1

3.3.3.2 Rietveld yöntemi

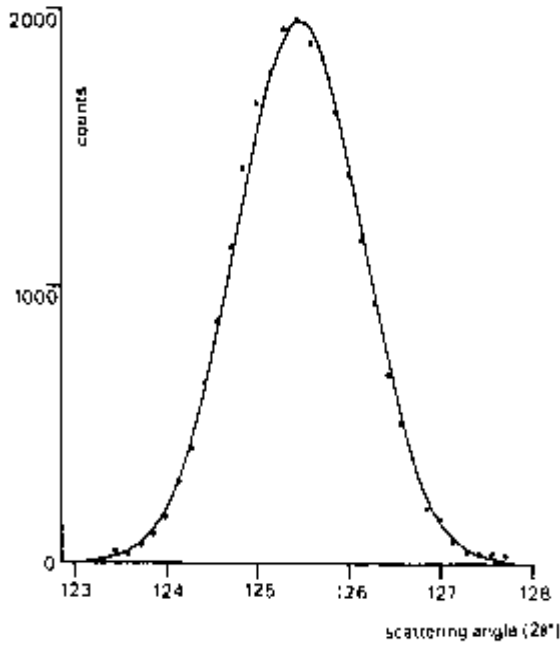
Rietveld yöntemi 1969 yılında Hollandalı kristografi uzmanı Hugo Rietveld tarafından nötron toz difraksiyonu sonucu elde edilmiş paternlerinden çıkarılan bağıntılar yardımıyla hesaplanarak, x – ışınları ile yapılan miktarsal analizlerde kullanılmaya başlanmıştır. Rietveld yönteminin altında yatan düşüncüyü kabaca açıklamak gerekirse deneyler sonucunda elde edilen difraksiyon paternleri ile matematiksel formüllerle hesaplanmış yapısal modellerin karşılaştırılması sonucu iki model arasında en uygun yaklaşımın çıkarılmasıdır. İki model arasındaki başlangıçta bulunan farklar küçük kareler yöntemi diye bilinen matematiksel bir formülasyon yardımı ile minimum hale getirilir [29]. Rietveld yönteminde bütün difraksiyon diyagramına bakılmaktan ziyade her bir pikin parametrelerinin ayrı ayrı incelenmesi sonucu ortaya bir diyagram çıkarılmakta yani karmaşıklığın minimize edilmesi amaçlanmaktadır. Rietveld yöntemini daha iyi anlamak için bazı mevcut özellikleri ve problemlerin bilinmesi gerekmektedir.

a) Pik Şekli

İyi şekilde çözümlenmiş bir toz difraksiyon pikinin profili belirlenirken 2 temel parametreye dikkat edilmelidir.

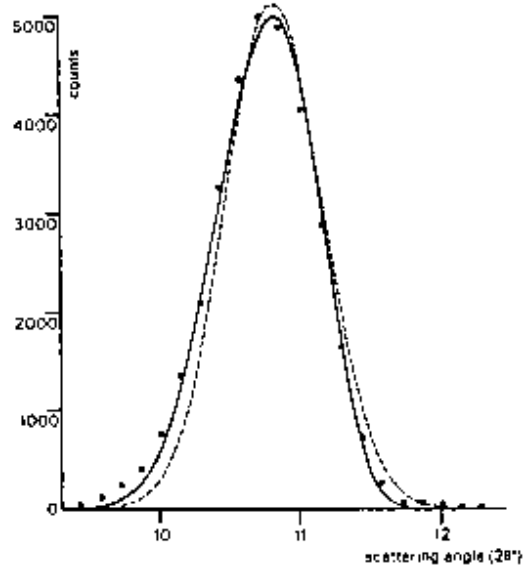
- 1) Spektral dağılımı sağlayan aygıtla ilgili parametreler. Örnek: Monokromatik mozayik dağılım ve slitler tarafından belirlenen geçirme fonksiyonu gibi.
- 2) Kristal yapının ve kristalin miktarının neden olduğu numunenin çeşide göre değişen parametreler.

Bu parametrelerin yapılan deneysel çalışmalarda, nötron difraksiyon paternlerinde şekil 3.4’de görülen Gaussian piki şeklini aldığı görülsede x – ışınları difraksiyonunda özellikle aygıttan kaynaklanan parametreler karmaşık pik profillerinin oluşumuna neden olmaktadır [24].



Şekil 3.4: Gaussian Profil Şekli [30]

Bu sebeple bir çok profil çeşidi önerilmesine rağmen, büyük bir çoğunluk değiştirebilir girilere sahip, Lorentz ve Gaussian fonksiyonlarının toplamı olan Pseudo – Voigt fonksiyonunu kullanmaya başladı. Pseudo – Voigt fonksiyonu difraksiyon pikinin sol ve sağ kısmını ayırarak, difraksiyon piklerindeki asimetrinin görülmesini sağlar. Şekil 3.5’ de Lorentz profil şekli görülmektedir.



Şekil 3.5: Lorentz Profil Şekli [30]

Tablo 3.2: Çeşitli düzeltme fonksiyonları [31]

Fonksiyon	İsim
$\frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2/H_K^2)$	Gaussian (G)
$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]}$	Lorentz (L)
$\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^2}$	Mod 1 Lorentz
$\frac{C_3^{1/2}}{2H_K} \frac{1}{\left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^{3/2}}$	Mod 2 Lorentz
$\eta L + (1 - \eta)G$	Pseudo – Voigt (pV)
$\frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4^*(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^{-m}$	Pearson VII
TCHZ = $\eta L + (1 - \eta)G$	Mod – TCH pV

b) Pik Genişliği

Pik genişliği, bir difraksiyon paterninin açıklanmasında ikinci en önemli parametre ve değişkendir [2]. Pik genişliği (FWHM), herhangi bir pikin net yüksekliğinin yarısının genişliği olarak tanımlanabilir ve pik genişliği difraksiyon açısı olan 2θ 'nın genel bir fonksiyonudur. Pik genişliğini, açısal bağımlılığı açıklamak amacıyla Cagliotti fonksiyonu kullanılmaktadır.

$$(FWMK) \quad \sigma_k = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.13'deki Cagliotti fonksiyonunda U, V ve W olmak üzere 3 adet ayırabileceğimiz terim bulunmaktadır. Formülden de anlaşılağı üzere bu terimlerden sadece W zamandan bağımsızdır [29].

c) Tercihli Yönlenmenin Düzeltilmesi

Polikristalin malzemelerin analizinde tercihli yönlenme kristal yapı değerlerinin tespitinde genellikle problem teşkil eden bir parametredir. Toz difraksiyonunda doğru bir sonuç alabilmek için, eşit büyüklükteki tanelerin tamamen karışık bir şekilde sıralanması gerekmektedir [27]. Eğer analizi yapılacak toz partikülleri herhangi bir sebepten dolayı belirli bir yönde sıralanma eğilimi gösterirlerse, difraksiyon paternlerinin şiddet değerleri değişim gösterecektir. Eğer partiküller tercihli yönlenmeler gösterirlerse, belirli kristal düzlemlerinden karışık şekilde dizilmiş partiküllerin ölçümlerindeki ortalama kristal sayısının üzerinde kristalden veri elde edilirken, geri lan kristal düzlemlerinden ortalama kristal sayısından daha az kristalden veri elde edilir. Rietveld yönteminde tercihli yönlenmenin düzeltilmesi amacıyla March fonksiyonu kullanılmaktadır. March fonksiyonu, her yansımanın şiddetini, tercihli yönlenmenin yönü ile yansıma düzlemi arasındaki açığa bağılı olarak düzeltilir [24,29].

$$P_k = (r^2 \cos^2 \alpha_k r^{-1} \sin^2 \alpha_k)^{3/2} \quad (3.14)$$

α_k : Tercihli yönlenme vektörü ile yansıma düzlemi arasındaki açı

r: Rietveld yöntemi için düzeltme faktörü

d) Hesaplama Yöntemi

Rietveld iyileştirmelerinde dataların dijital bir ortamda bulunması gerekmektedir çünkü bu yönteminde, daha önce bahsedildiğı üzere oluşturulan yapısal modele göre, beklenen difraksiyon şiddetlerinin hesaplanması sağlanır. Her iki θ değerinde Rietveld iyileştirmesini gerçekleştiren program, yapısal modeli ortaya çıkarmak

amacıyla paternlerde bulunan her nokta için şiddet hesabı yapar. Şiddet hesabı eşitlik 3.15'e göre gerçekleşmektedir.

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_{k=1}^{k_2} G_{ik} I_k \quad (3.15)$$

Y_{ib} : Paternin i. noktasındaki zemin şiddeti

G_{ik} : Normalize edilmiş pik profil fonksiyonu

I_k : k. Bragg yansımasının şiddeti

$k_1 - k_2$: Paterndeki i. noktaya ait yansımalar

$$I_k = S M_k Lp_k P_k \left| F_k \right|^2 \quad (3.16)$$

S : Rietveld işlem Faktörü

M_k : Multiplisite Faktörü

Lp_k : Lorentz Polarizasyon Faktörü

P_k : Tercihli Yönlenme Faktörü

F_k : Yapı Faktörü

k. yansıma için Lorentz Polarizasyon Faktörünün hesabı:

$$Lp = \frac{1}{2 \cos \theta \sin^2 \theta} \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad (3.17)$$

θ : Bragg Açısı

α : Monokromatör için Bragg Açısı

F ile gösterilen Yapı Faktörü, birim hücredeki bütün atomların saçtığı dalgaların genliği ile sadece bir elektronun tarafından saçılan dalgaının genliği arasındaki oran olarak tanımlanabilir.

$$F_k(hkl) = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.18)$$

N_j : j. atom için Dolgu Faktörü

f_j : j. atom için Saçılma Faktörü

h, k, l : Miller İndisleri

x_j, y_j, z_j : j. atomun birim hücredeki konumları

Atomik saçılma faktörü, atomik sıcaklık faktörünün eksponensiyel fonksiyonudur.

$$f_j = \exp - B \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2} \quad (3.19)$$

f_j : j. atom için Atomik Saçılma Faktörü

f_{0j} : durağan haldeki j. atomun Atomik Saçılma Faktörü

B : Atomik Sıcaklık Faktörü

Ayrıca hesaplanarak bulunan yapısal modelle, ölçülerek bulunan piklerin arasında ki farkların karesi alınarak, iyileştirme işlemini gerçekleştirmek amacıyla toplanır [4].

$$R = \sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad (3.20)$$

Y_{io} : Ölçülen Difraksiyon Şiddeti

Y_{ic} : Hesaplanan Difraksiyon Şiddeti

w_i : Hesaplanan Noktanın Ağırlığı

e) Background

Background Rietveld iyileştirmesinde ki kritik noktalardan birtanesidir. Yukarıdaki eşitlikte ki hesapta backgroundın çıkarıldığı kabul edilmektedir. Eğer ölçülen numunelerin backgroundları yüksekse yada numunelerin yapısında yansımalarının background üzerinden gerçekleştiği amorf bir faz var ise backgroundın çok daha dikkatlice incelenmesi gerekmektedir.

Rietveld programlarında aşağıdaki parametreler değiştirilerek ölçülen ve hesaplanan modeller arasında en uygun yaklaşım elde edilebilir [24].

- Latis Parametreleri (a, b, c, α , β , γ)
- Atomik Pozisyonlar (x,y,z)
- Kafesin doluluk miktarı
- Atomik vibrasyon parametreleri, izotropik ve anizotropik
- Tercihli yönlenme
- Background fonksiyonu
- $2\theta - 0$ düzeltilmesi
- Saçılma Faktörü

İyileştirme Faktörleri (R – Faktörü):

Yapılan Rietveld iyileştirmelerini karşılaştırmak ve en doğru sonuca ulaşabilmek amacıyla bazı kabuller ortaya atılmıştır. Bu kabullerden en çok zikredileni Profil R – Faktörüdür. Profil R – Faktörü aşağıdaki eşitlikte görülmektedir.

$$R_p = \frac{\sum Y_{io} - Y_{ic}}{\sum Y_{io}} \quad (3.21)$$

Ağırlıklı Profil R – Faktörü’de Profil R – Faktöründen sonra en çok kullanılan iyileştirme faktörlerinden birtanesidir.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum w_i Y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.22)$$

Sadece belirli bir fazın paternlerinin iyileştirilmesinin ölçülmesi isteniyorsa Bragg R – Faktörü kullanılmaktadır.

$$R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}} \quad (3.23)$$

Bu iç faktör arasında en küçük R değerini veren, en uygun iyileştirmenin gerçekleşmesini sağlayan kabullenme olacaktır. Genel kural olarak R_p değeri 10 dan, R_{wp} değeri 15 ten küçük olmalıdır [29].

3.3.3.3 Doplama yöntemi

Copeland ve Bragg, 1958 yılında temel olarak analizi yapılacak fazın bulunduğu toz numune ile aynı fazdan hazırlanmış belirli bir ağırlığa sahip başka bir tozun karıştırılmasına dayanan yeni bir miktarsal analiz tekniği geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu metot absorbsiyon probleminin çözülmesinde en az iç standartları yöntemi kadar etkili olduğu için büyük önem kazanmıştır. Yöntemi genel hatlarıyla açıklamak gerekirse

İlk olarak analiz edilecek tozun doplanmış numunedeki ağırlık kesri ve kütle absorbsiyon katsayısının ifade edilmesi gerekmektedir. Eğer, c_j doplanmamış tozun içersindeki herhangi bir fazın ağırlık kesri olarak kabul edilirse ve numunenin ağırlığı da G olarak ölçülürse, numune içindeki j fazının ağırlığı $c_j G$ olarak belirlenir. Daha sonra analizi yapılacak j fazının tozundan önceden belirlenmiş bir miktarda hazırlanır ve hazırlanan bu toz kantitatif analizi yapılacak toz ile karıştırılır (G_{jd}). Bu işleme doplama adı verilmektedir. Karışım işleminden sonra doplanmış numunedeki j fazının ağırlık kesri formülünden hesaplanır.

$$(c_j)_d = \frac{(c_j G + G_{jd})}{G + G_{jd}} = c_j (1 - c_{jd}) + c_{jd} \quad (3.24)$$

(c_j)_d: doplanmış karışımdaki j fazının ağırlık kesri

Doplanmış tozun iki farklı bileşenden oluştuğu farzedildiğinde, doplama malzemesinin ağırlık kesrine c_{jd} , kütle absorbsiyon katsayısına μ^* denilirse, analizi yapılacak tozun ağırlık kesrine $(1 - c_{jd})$, ve kütle absorbsiyon katsayısına da başlangıçta ölçümü yapılmış olan tozun kütle absorbsiyon katsayısı olan μ^*

denilebilir. Böylece doplanmış tozun kütle absorpsiyon katsayısı yukarıdaki terimlerden yola çıkılarak hesaplanabilir.

$$\mu_d^* = \mu^* (1 - c_{jd}) + \mu_{jd}^* c_{jd} \quad (3.25)$$

μ_d : karışımın kütle absorpsiyon katsayısı

Hesaplanan $(c_j)_d$ ve μ_d değerlerini iç standart yönteminde bahsedilen Klug – Alexander eşitliğinde yerine koyulursa, aşağıdaki eşitlik 3. 26 elde edilir.

$$(I_{ij})_d = \frac{K_{ij} \{c_j (1 - c_{jd}) + c_{jd}\}}{\mu^* (1 - c_{jd}) + \mu_j c_{jd}} \quad (3.26)$$

Bu eşitlik doplanmış numunedeki miktarsal analizi yapılan fazın pikinin şiddetini verir. Doplanmamış numunedeki fazın şiddeti yine Klug – Alexander eşitliği ile hesaplanır.

$$I_{ij} = \frac{K_{ij} c_j}{\mu^*} = \frac{K_{ij} c_j}{\sum_{k=1}^n \mu^* c_k} \quad (3.27)$$

Bu iki eşitlikte 3 tane bilinmeyen bulunmaktadır, bunlar c_j , K_{ij} ve μ^* 'dir. Gerekli olan 3. eşitlik analizi yapılacak fazın saf halinin ölçülmesi yada doplanan malzeme miktarının değiştirilmesi ile elde edilir. Böylece aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur.

$$c_j = \frac{c_{jd}}{1 - c_{jd}} \frac{1 - (I_{ij})_d / (I_{ij})_0}{(I_{ij})_d / (I_{ij}) - 1} \quad (3.28)$$

Sonuç olarak doplanmamış toz, doplanmış toz ve kantitatif analizin yapılacağı fazın tozundan 3 farklı difraksiyon datası elde edilmiştir. Bu analizlerde doplanmamış tozdan elde edilen şiddete I_{ij} , doplanmış tozdan elde edilen şiddete $(I_{ij})_d^1$ ve kantitatif analizi yapılacak tozdan elde edilen şiddete $(I_{ij})_d^n$ denilirse aşağıdaki eşitlik 3.29 elde edilir.

$$c_j = \frac{\frac{I_{ij}}{(I_{ij})_d^n} - \frac{I_{ij}}{(I_{ij})_d^1}}{\left[\frac{1 - c_d^1}{c_{jd^1}} \right] \left[\frac{1 - I_{ij}}{(I_{ij})_d^1} \right] + \left[\frac{1 - c_d^n}{c_{jd^n}} \right] \left[\frac{1 - I_{ij}}{(I_{ij})_d^n} \right]} \quad (3.29)$$

Doplama yöntemi çok fazla zaman kaybına neden olsada, bazı saf fazların ölçümünde numunelerin absorpsiyon karakteristiklerinin birbirine yakın olmasından dolayı tercih edilebilir [27].

3.3.3.4 Referans şiddet oranları (RIR) yöntemi

Kantitatif faz analizleri genel olarak miktarı belirlenmek istenilen herhangi bir fazın x – ışını difraksiyon çizgilerinin, aynı fazın miktarı bilinen başka bir analizinden elde edilen difraksiyon çizgileriyle karşılaştırılması temeline dayanır. Yapılan analizlerin sonuçları değerlendirilirken mutlak veya oran teknikleri kullanılarak, ağırlık yüzdeleri belirlenir. Referans Şiddet Oranları Yöntemi de, kesin şiddetler yerine oranların analitik denklemlerde kullanıldığı oran teknikleri grubuna dâhil olan bir tekniktir. RIR yöntemi analizi yapılacak herhangi bir faz ile korundumun (Al_2O_3) ağırlıkça 1:1 oranında karışımı hazırlanarak x – ışını difraksiyonu ile analizi gerçekleştirilir. Analiz sonucunda miktarı belirlenecek fazın en şiddetli piki ile korundumun en şiddetli pikinin (113) şiddetleri oranlanır. Bu oranlar kalibrasyon sabitleri olan K_{sj} ve K_{hc} 'nin birbirine olan oranına eşittir.

$$(RIR)_j = \frac{I_{sj}}{I_{hc}} = \frac{K_{sj}}{K_{hc}} = \beta_{jc} \quad (3.30)$$

c: Korondum

s: J fazının en şiddetli piki

h: Korundumun en şiddetli piki

Eğer en kuvvetli pikler yerine başka pik çiftleri seçilir ve/veya toz karışımının 1:1 oranı değişirse RIR aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$(RIR)_j = \frac{c_c}{c_j} \frac{a_{kc}}{a_{ij}} \frac{I_{ij}}{I_{kc}} \quad (3.31)$$

c_c : korundumun ağırlık kesri

c_j : j fazının ağırlık kesri

I_{ij} : j fazının ölçülen şiddeti

I_{kc} : korundumun ölçülen şiddeti

a_{ij} : j fazının relatif şiddeti

a_{kc} : korundumun relatif şiddeti

RIR yönteminde tercihli yönlenme ve mikroabsorpsiyon gibi fazlarla ilişkili etkenlerin analiz sonuçlarında %5 ile %7 arasında sapmalara neden olduğu tespit

edilmiştir. Eğer saflığı yüksek fazların analizi RIR yöntemi ile yapılacaksa yukarıdaki formül 3.31 şu şekilde değişmektedir.

$$(RIR) = \frac{K_{sj} (I_{sj})_0 \mu_j^*}{K_{hc} (I_{hc})_0 \mu_c^*} \quad (3.32)$$

$(I_{sj})_0$: j fazının en şiddetli pikinin şiddeti

$(I_{hc})_0$: korundumun en şiddetli pikinin şiddeti

μ_j^* : j fazının kütle absorpsiyon katsayısı

μ_c^* : korundumun kütle absorpsiyon katsayısı [27]

3.3.3.5 Direkt mukayese yöntemi

Direkt Mukayese yöntemi ile büyük polikristal numunelerin miktarsal analizlerinin kolayca yapılabilmesi, yöntemin metalürjik bakımdan önem kazanmasını sağlamıştır. Bu yüzden direkt mukayese yöntemi sertleştirilmiş çeliklerdeki kalıntı östenit miktarlarının hesaplanmasında sıkça kullanılan bir kantitatif analiz yöntemidir. Bilindiği üzere östenit yüzey merkezli kristal yapıya, martenzit ise hacim merkezli tetragonal yapıya sahiptir. Esas şiddet denklemini yazmak gerekirse:

$$I = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (3.33)$$

Bu denklemde K_2 :

$$K_2 = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \right) \quad (3.34)$$

R'de:

$$R = \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] (e^{-2M}) \quad (3.35)$$

Terimlerine denk gelmektedir. Buradan denklemi tekrar düzenlersek şiddet aşağıdaki eşitlik 3.36'da verilmiştir.

$$I = \frac{K_2 R}{2\mu} \quad (3.36)$$

Burada K_2 difraksiyona uğrayan malzemenin türünden ve miktarından bağımsız bir sabit, R ise Bragg açısına, malzemenin türüne ve atomik konumlara bağlıdır.

Yukarıda verilen östenit – martenzit örneğinden yola çıkılarak, östenit fazı γ ile martenzit fazı α ile gösterilirse, fazlardan her birinin özel difraksiyon şiddetleri aşağıdaki 3.37 ve 3.38 formüllerinden hesaplanır.

$$I_{\gamma} = \frac{K_2 R_{\gamma} c_{\gamma}}{2\mu_m} \quad (3.37)$$

$$I_{\alpha} = \frac{K_2 R_{\alpha} c_{\alpha}}{2\mu_m} \quad (3.38)$$

Bu iki özel şiddetin oranı ise aşağıdaki 3.39 eşitliğinden elde edilir.

$$\frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}} = \frac{R_{\gamma} c_{\gamma}}{R_{\alpha} c_{\alpha}} \quad (3.39)$$

Böylece c_{γ} ve c_{α} ağırlık kesirleri, östenit ve martenzit piklerinin şiddetlerinin ölçülmesi ve R_{γ} ve R_{α} parametrelerin yukarıdaki 3.39 eşitliğinden hesaplanması sonucu bulunabilir.

$$c_{\alpha} + c_{\gamma} = 1 \quad (3.40)$$

Böylece östenit ve martenzitin difraksiyon çizgilerinin karşılaştırılması sonucu, yapıdaki östenit miktarının ölçümü gerçekleştirilir. Eğer yapıda herhangi bir 3. faz bulunuyorsa o fazında piklerinin entegre edilmiş şiddetleri ve R değeri hesaplanarak 3'lü bir denklem kurulabilir. Direkt mukayese yönteminde seçilen difraksiyon çizgilerinin üst üste binmemelerine ve kıyaslanan çizgilerin birbirlerine çok yakın olmamalarına dikkat edilmelidir [25].

4. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Seçilen Yöntem

Demir oksit (FeO) ilavesinin forsterit sentezlenmesine etkisinin, değişik sıcaklık ve süreler için belirlenmesinde x – ışınları ile difraksiyon tekniği ile kantitatif analiz yöntemlerinden biri olan iç standart metodu kullanılmıştır. Bu amaçla, yapılan çalışmalarda tercihli yönlenme eğilimi çok düşük olan alümina, iç standart malzemesi olarak kullanılmıştır. Analizlerde alüminanın en kuvvetli 2,08 Å çizgisi referans olarak alınmış ve tüm analizlerde ağırlıkça %20 oranında alümina kullanılmıştır.

Forsterit oluşumuna FeO'nun etkisi sıcaklık ve süreye bağlı olarak incelenmiştir. Çalışılan tüm bileşimlerde 1450, 1500, 1550, 1650°C sıcaklıklarında 15 dakika ile 8 saatlik pişirme sürelerinin etkileri yukarıda tanımlanan x – ışınları ile difraksiyon analiz tekniği ile ayrı ayrı belirlenmiştir.

4.2 Kalibrasyon Doğrularının Çıkarılması

Seçilen kantitatif analiz yöntemine esas teşkil eden kalibrasyon doğrularının çıkarılmasında -50 µm boyutunda tozlar kullanılmıştır. Pişirme sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak forsterit oluşumunun tamamlanmadığı koşullarda yapıda henüz reaksiyona girmeyen magnezyum oksit (MgO) ile kuvars ve/veya kristobalit mevcut olacağı öngörülerek, bu oksitlerin kalibrasyon doğruları çıkarılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda % 20 alümina (Al₂O₃) içeren magnezyum oksit (MgO) ve kristobalit (SiO₂) karışımları (-50 µm) agat havan içersinde etil alkol kullanılarak homojenleştirilmiş ve etüvde 110°C' de 3 saatlik süreyle kurutulduktan sonra x – ışınları analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde pişmiş ürünün analizlerinde kullanılan tane boyutu ve difraksiyon koşullarının tamamen aynı olmasına dikkat edilmiştir. Toz karışımının homojenizasyonunun tam olarak sağlanıp sağlanmadığını görmek ve x – ışınları difraktometresinden kaynaklanan herhangi bir hata varsa ortadan kaldırmak amacıyla tek bir numunenin analizi 10 defa tekrarlanarak yapılmıştır.

MgO analizi için kalibrasyon doğrusunun çıkarılmasında sırasıyla % 1 – 3 – 5 – 8 – 10 – 12 – 15 – 18 – 30 – 45 – 50 – 62 – 65 MgO içeren, kristobalit için sırasıyla % 1 – 3 – 5 – 8 – 12 – 15 – 20 kristobalit içeren ve kuvars için ise % 15 – 18 – 30 – 35 – 50 – 62 – 65 – 68 – 70 – 72 – 75 – 77 – 79 kuvars içeren bileşimleri hazırlanmıştır. Yapılan x – ışınları analizlerinde Cu K α radyasyonu kullanılmış ve magnezyum oksit, kristobalit ve kuvarsın belirli piklerinin entegre edilmiş şiddetleri (cps) hesaplanmıştır. Bu pikler, magnezyum oksidin düzlemler arası mesafesi 2,1 Å, kristobalitin düzlemler arası mesafesi 4,05 Å, kuvarsın düzlemler arası mesafesi 3,34 Å ve alüminanın düzlemler arası mesafesi 2,08 Å olan düzlemlerinden elde edilmiştir. Her 10 çekim için bu d değerlerinin entegre edilmiş şiddetleri ayrı ayrı saptanmış ve saptanan değerlerin ortalaması alınmıştır. Daha sonra analizi yapılacak malzemenin ortalama entegre şiddeti ile referans malzemesi olan alüminanın ortalama entegre şiddeti oranlanarak o numune için yapılması gereken işlemler tamamlanmıştır. Aynı işlemler aynı malzemenin farklı ağırlık yüzdesine sahip kompozisyonlarındaki numuneleri için tekrarlanmış ve böylece kalibrasyon doğrusu için gerekli datalar elde edilmiştir.

4.3 Çalışılan Bileşimler

Deneysel çalışmalarda FeO içermeyen Mg₂SiO₄ stokiyometrik bileşimi ile %1, 3, 8 FeO (99, 97, 92 Mg₂SiO₄) içeren bileşimler yüksek saflıkta (Merck Kalitesi) MgO, kristobalit ve Fe₂O₃ başlangıç malzemelerinden hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar tabloda gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Çalışılan bileşimler

% w FeO	Mg ₂ SiO ₄ (% w MgO + % w SiO ₂)
0	100 (57,29 + 42,71)
1	99 (56,71 + 42,29)
3	97 (55,57 + 41,43)
8	92 (52,71 + 39,29)

4.4 Örneklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Çalışılan bileşimleri verecek şekilde hesaplanarak tartımları yapılan başlangıç malzemeleri agat havan içersinde etil alkol ile karıştırılıp, homojenleştirildikten sonra etüv de kurutulmuş ve daha sonra 10 tonluk hidrolik el presinde

kompaktlanarak 50 mm çapında disk şeklinde peletler elde edilmiştir. Peletler platin levha üzerine konularak pişirilmişlerdir. Pişirme işlemleri 1800°C'ye kadar çıkabilen molibden silisit dirençli programlanabilir elektrik fırınında yapılmıştır. Planlanan sıcaklık ve sürelerde tutulan örnekler fırın içerisinde soğutulmuştur. Pişmiş rnekler daha sonra agat havan içersinde öğütüldükten sonra elenmiş ve – 50 m boyutundaki tozların x – ışınları analizleri yapılmıştır. Hazırlana bileşimlere uygulanan ısıı işlemler tablo 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5 de görülmektedir.

Tablo 4.2: %0 FeO içeren numuneye uygulanan ısıı işlemler

Ağırlıkça % 0 FeO içeren numuneler		
1450°C / 15 dakika	1500°C / 15 dakika	1550°C / 15 dakika
1450°C / 30 dakika	1500°C / 30 dakika	1550°C / 30 dakika
1450°C / 60 dakika	1500°C / 60 dakika	1550°C / 60 dakika
1450°C / 120 dakika	1500°C / 120 dakika	1550°C / 120 dakika
1450°C / 240 dakika	1500°C / 240 dakika	1550°C / 240 dakika
1450°C / 480 dakika	1500°C / 480 dakika	1550°C / 480 dakika
1650°C / 15 dakika		
1650°C / 30 dakika		
1650°C / 60 dakika		
1650°C / 120 dakika		

Tablo 4.3: %1 FeO içeren numuneye uygulanan ısıı işlemler

Ağırlıkça % 1 FeO içeren numuneler		
1450°C / 15 dakika	1500°C / 15 dakika	1550°C / 15 dakika
1450°C / 30 dakika	1500°C / 30 dakika	1550°C / 30 dakika
1450°C / 60 dakika	1500°C / 60 dakika	1550°C / 60 dakika
1450°C / 120 dakika	1500°C / 120 dakika	1550°C / 120 dakika
1450°C / 240 dakika	1500°C / 240 dakika	1550°C / 240 dakika
1450°C / 480 dakika	1500°C / 480 dakika	1550°C / 480 dakika
1650°C / 15 dakika		
1650°C / 30 dakika		
1650°C / 60 dakika		
1650°C / 120 dakika		

Tablo 4.4: %3 FeO içeren numuneye uygulanan ısıt işlemler

Ağırlıkça % 3 FeO içeren numuneler		
1450°C / 15 dakika	1500°C / 15 dakika	1550°C / 15 dakika
1450°C / 30 dakika	1500°C / 30 dakika	1550°C / 30 dakika
1450°C / 60 dakika	1500°C / 60 dakika	1550°C / 60 dakika
1450°C / 120 dakika	1500°C / 120 dakika	1550°C / 120 dakika
1450°C / 240 dakika	1500°C / 240 dakika	1550°C / 240 dakika
1450°C / 480 dakika	1500°C / 480 dakika	1550°C / 480 dakika
1650°C / 15 dakika		
1650°C / 30 dakika		
1650°C / 60 dakika		
1650°C / 120 dakika		

Tablo 4.5: %8 FeO içeren numuneye uygulanan ısıt işlemler

Ağırlıkça % 8 FeO içeren numuneler		
1450°C / 15 dakika	1500°C / 15 dakika	1550°C / 15 dakika
1450°C / 30 dakika	1500°C / 30 dakika	1550°C / 30 dakika
1450°C / 60 dakika	1500°C / 60 dakika	1550°C / 60 dakika
1450°C / 120 dakika	1500°C / 120 dakika	1550°C / 120 dakika
1450°C / 240 dakika	1500°C / 240 dakika	1550°C / 240 dakika
1450°C / 480 dakika	1500°C / 480 dakika	1550°C / 480 dakika
1650°C / 15 dakika		
1650°C / 30 dakika		
1650°C / 60 dakika		
1650°C / 120 dakika		

4.5 Forsterit Karakterizasyonu

Elek analizi yapılarak boyutlandırılmış -50 µm boyutundaki tozlar, ağırlıkça % 20 Al₂O₃ ilavesi yapıldıktan sonra yine agat havan içersinde ve etil alkol kullanılarak homojenleştirilmiş ve etüvde 110°C’ de 3 saat süreyle kurutulmuşlardır. Kurutulan örnekler 45 kV, 40 mA’ de çalıştırılan x – ışınları difraktometresi ile 2θ= 10 – 90 tarama aralığında 0,01 °/s ‘lik çekim hızıyla analiz edilmişlerdir. Kalibrasyon eğrilerinin çıkarılmasında olduğu gibi, her bir örnek için 10 analiz yapılmış ve şiddet değerleri bu analizlerin ortalaması olarak alınmıştır. Yapılan kalitatif ve kantitatif x – ışınları analizlerinde Philips firmasının X’Pert HighScore ve X’Pert Data Viewer yazılımları kullanılmıştır.

5. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1 Kantitatif Analiz için Kalibrasyon Doğruları

Magnezyum oksit (MgO), kuvars (SiO₂) ve kristobalit (SiO₂) analizleri için elde edilen rölatif şiddet değerleri Tablo 5.1, tablo 5.2 ve tablo 5.3 'de gösterilmiş bu verilere göre elde edilen doğrular şekil 5.1, şekil 5.2 ve şekil 5.3'de çizilerek aşağıdaki tablolar elde edilmiştir.

Tablo 5.1: Magnezyum oksit analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi

$I_{MgO} / I_{Al_2O_3}$	% w MgO
9,667	65
9,22	62
8,198	50
7,508	45
4,615	30
3,24	18
1,704	12
1,678	10
1,396	8
0,942	5
0,532	3
0,168	1

Tablo 5.2: Kristobalit analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi

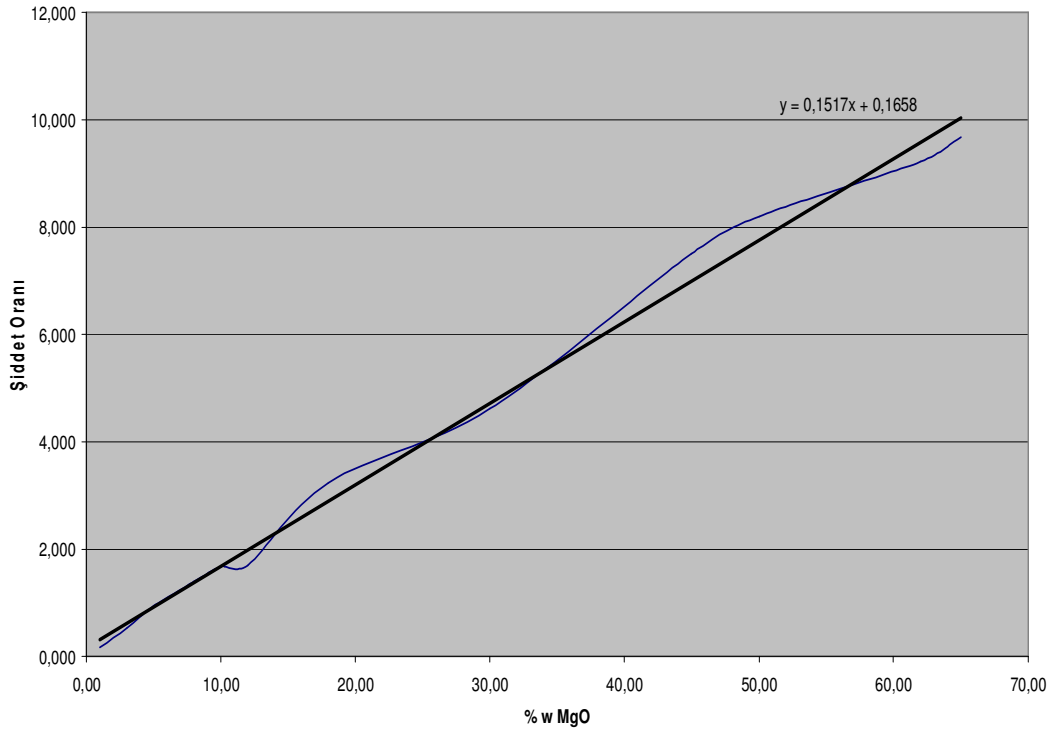
$I_{SiO_2}/I_{Al_2O_3}$	% SiO2 (Kristobalit)
0,14265	1
0,4092	3
0,685	5
1,2778	8
1,8699	12
2,769	15
3,832	20

Tablo 5.3: Kuvars analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi

$I_{SiO_2}/I_{Al_2O_3}$	% SiO2 (Kuvars)
3,38	15
4,09	18
6,34	30
7,13	35
9,75	50
12,65	62
13,48	68
16,01	70
16,34	72
17,46	75
18,18	77
18,9	79

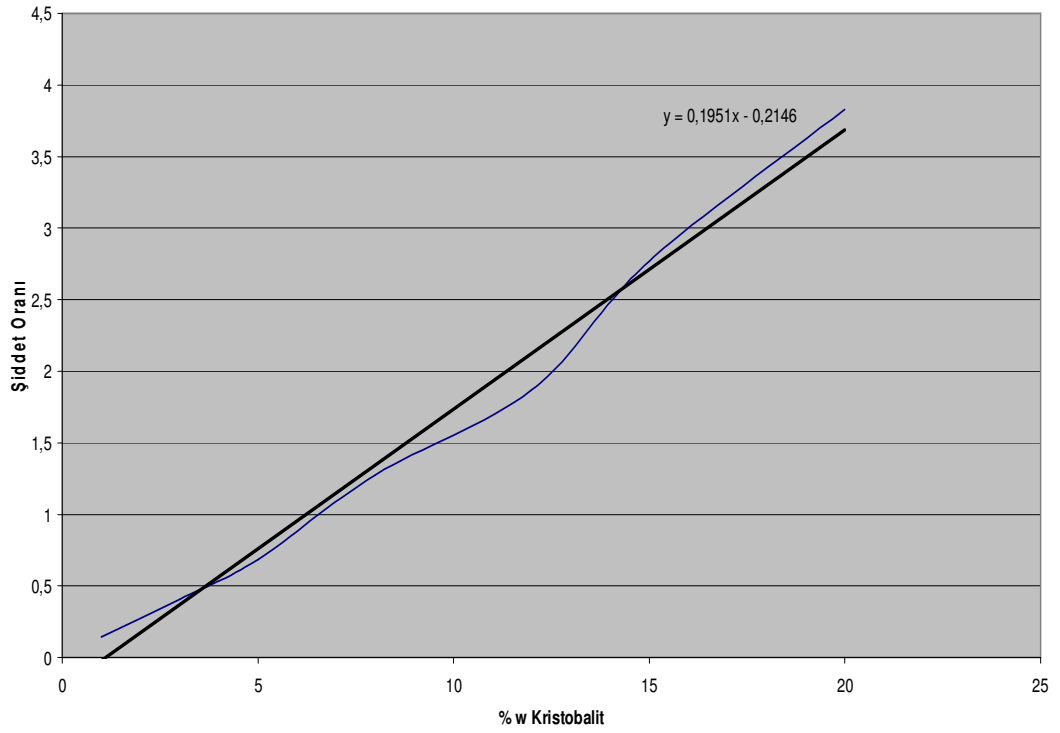
Bu tabloların yardımıyla aşağıdaki kalibrasyon doğruları çıkartılmıştır.

MgO Kalibrasyon Doğrusu



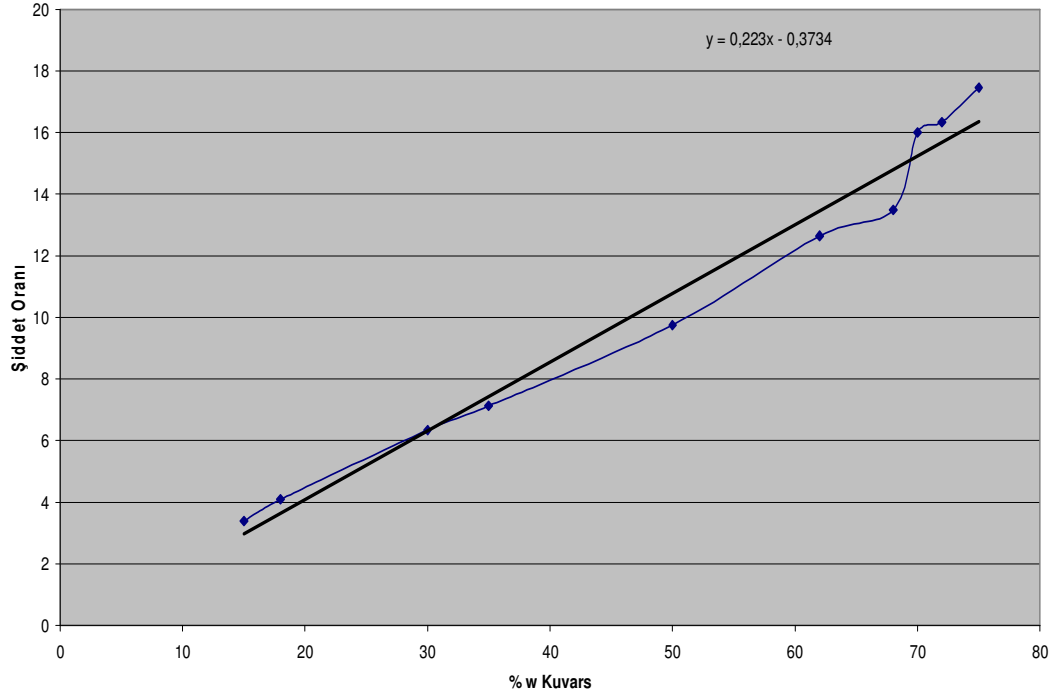
Şekil 5.1: Magnezyum oksidin kalibrasyon doğrusu

Kristobalit Kalibrasyon Doğrusu



Şekil 5.2: Kristobalitin kalibrasyon doğrusu

Kuvars Kalibrasyon Doğrusu



Şekil 5.3: Kuvarsın kalibrasyon doğrusu

Daha önceden değinildiği gibi tabloda verilen değerler her bir bileşim için yapılan 10 analizin ortalama değerleridir. Elde edilen doğruların doğruluk derecelerinin belirlenmesi amacıyla % 7 ve % 20 MgO, % 4 ve % 10 kristobalit içeren bileşimler hazırlanarak analiz edilmişlerdir. Bu analizler sonucunda sırasıyla % 6,88 ve % 20,29 MgO, % 4,2 ve % 10, 08 kristobalit varlığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar her iki bileşen için hata oranının $\pm 0,2 - 0,3$ mertebesinde olduğunu göstermiştir. Bu sonuç aynı zamanda, iç standart olarak seçilen alüminanın (Al_2O_3) ve kullanıldığı konsantrasyonun (% 20) son derece uygun olduğunu göstermektedir.

5.1 Kalitatif Analiz Sonuçları

X – ışınları difraksiyonu ile yapılan faz analizlerinde, yapıda ana faz olarak belirlenen forsteritin yanı sıra, magnezyum oksit, kristobalit ve enstatit gibi ikincil fazlara da rastlanmıştır. Bu yüzden yapılan deneyler sonucu elde edilen difraksiyon paternleri incelenirken forsteritin d değeri 2,46, enstatitin d değeri 2,89, kristobalitin d değeri 4,03 ve magnezyum oksidin d değeri 2,10 olan en şiddetli piklerinin incelenmesi gerekmektedir. FeO ilavesi olmadan, 1450 – 1500 – 1550 °C

sıcaklıklarında ve 15 dakikalık pişirme sürelerinde sentezlenen forsteritin x ışınları diyagramında forsterit, enstatit, magnezyum oksit ve kristobalit pikleri oldukça net bir biçimde görülmektedir. Artan sinterleme sürelerine (30 – 60 – 120 – 240 – 480) rağmen 1450 ve 1500°C’lerde FeO ilavesi yapılmayan numunelerdeki magnezyum oksit ve kristobalit piklerinin şiddetlerinde kayda değer bir düşüş meydana gelmezken, 1550 ve 1650°C gibi yüksek sinterleme sıcaklıklarında kristobalit piki kaybolmaktadır. Yapıya ağırlıkça % 1 FeO ilavesi yapılması durumunda 1450 ve 1500 °C’lerde hem magnezyum oksit hemde kristobalit piklerinin şiddetlerinde az da olsa bir düşüş gerçekleşmiş, ve buna karşı forsterit ve enstatitin şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte FeO ilavesinin etkisi daha belirgin bir şekilde görülmektedir. FeO ilavesiz yapıda kristobalit piki 1550°C’de 2 saatlik sinterleme süresi sonrasında kaybolurken, % 1 FeO ilavesi sonucu 15 dakikalık kısa bir pişirme süresinde dahi kristobalit piki görülmemektedir. 1550 – 1650°C’ de ağırlıkça %1 FeO içeren numunelerin magnezyum oksit piklerinin difraksiyon şiddetleri artan sinterleme süreleri ile 0’a kadar inmektedir. %3 FeO ilavesiyle 1450°C’deki kristobalit ve magnezyum oksit pikleri oldukça belirgin iken, artan sinterleme sıcaklıkları, bu piklerin şiddetleri düşmesine ve piklerin ortadan kaybolmasına neden olmaktadır. Ağırlıkça % 8 FeO ilavesi 1500°C’lerde enstatit oluşumunu tetiklemiş, ve 1500°C’de yarım saatlik pişirme süresinde enstatit piki en yüksek şiddet değerine ulaşmıştır. Sonuç olarak pişirme sıcaklığı ve süresinin artması yapıdaki kristobalit ve magnezyum oksit piklerinin şiddetlerini düşürürken, ana faz olan forsterit ve ikincil faz enstatin şiddetlerini arttırmaktadır. Ayrıca yapıya ilave edile FeO miktarının artması Forsterit oluşumunu tetikleyici yönde bir etki yaratmakta, kristobalit ve magnezyum oksit piklerinin kaybolmasına neden olmaktadır. Değişik sıcaklık, pişirme süresi ve bileşimlerde sentezlenmiş forsterit numunelerin x – ışınları diyagramları Ek A ve Ek B’de görülmektedir.

5.2 Kantitatif Analiz Sonuçları

Kantitatif analizler, iç standart yöntemine göre hazırlanan kalibrasyon doğruları ile kalıntı magnezyum oksit ve kristobalit miktarlarının hesaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde yukarıda da bahsedildiği üzere referans malzemesi olan alümina ağırlıkça % 20 olacak şekilde forsterit tozuyla karıştırılmıştır. 1450°C’de sinterlenen demir oksit katkısız numunelerin kalıntı magnezyum oksit miktarları ağırlıkça % 49 ila % 40 arasında değişmektedir. Aynı

sıcaklıkta yapıdaki kalıntı kristobalit miktarının da yüksek olması, FeO katkısız forsterit sentezi için 1450°C'nin yetersiz olduğunu göstermektedir. Yapıya %1 FeO ilave edilmesi sonucu kalıntı magnezyum oksit ve kristobalit miktarları % 40'ların altına düşmesine rağmen, yapıda hala yeteri miktarda forsterit oluşmamıştır. % 8 FeO ilavesi yapıdaki kristobalit ve magnezyum oksit miktarlarını ağırlıkça %20' lere kadar çekmesine rağmen, başlangıç malzemelerin yaklaşık yarısı bu sıcaklıkta reaksiyona girmemiştir. Sıcaklığın 1500°C'ye çıkmasıyla FeO ilavesiz numunelerdeki kalıntı magnezyum oksit miktarları değişik sinterleme süreleri için % 45 – 6 arasında, kristobalit miktarları ise % 8,9 – 3,35 arasında değişmektedir. Yapıya %3 FeO ilavesinin yapılmasıyla bu miktar %6,1 – 2,05'e, %8 FeO ilavesinin yapılmasıyla da % 0' a kadar düşmektedir. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere artan sıcaklıkla kristobalit miktarındaki azalma, uygun pişirme süresi ve bileşimin seçilmesi halinde 1500°C'nin forsterit sentezi için uygun bir sıcaklık olduğunun göstergesidir. 1550°C'de FeO ilavesiz dışındaki tüm bileşimlerdeki kristobalit miktarı sıfıra inmiş, magnezyum oksit miktarları ise % 6 ile % 0 arasında değişmiştir. 1550°C' de yapısında magnezyum oksit bulunmayan bileşimler ve pişirme süreleri sırasıyla: %0 FeO 240 dakika, %1 FeO 120 dakika, % 3 FeO 120 dakika ve % 8 FeO 240 dakikadır. Sıcaklık 1650°C'ye çıkarıldığında FeO ilavesiz numunelerdeki maksimum kalıntı magnezyum oksit miktarı % 6'dır. Bu sıcaklıkta herhangi bir pişirme süresinde yapıda kristobalite rastlanmamaktadır. Artan pişirme süresiyle yapıdaki kalıntı magnezyum oksit ve enstatit miktarları azalmakta ve forsterit yüzdesi artmaktadır. Kantitatif analizler sonucunda 1450°C'nin forsterit oluşumu için yeterli olmadığı ve sinterleşme sıcaklığı için optimum değerlerin 1500 ile 1550°C arasında değiştiği belirlenmiştir. Forsterit yapısına yapılan FeO ilavesinin ağırlık yüzdesi arttıkça, yapıdaki kalıntı magnezyum oksit ve kristobalit miktarları azalmakta, bu sayede düşük sinterleme sıcaklığı ve sürelerinde çalışma imkanı sağlanmaktadır.

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

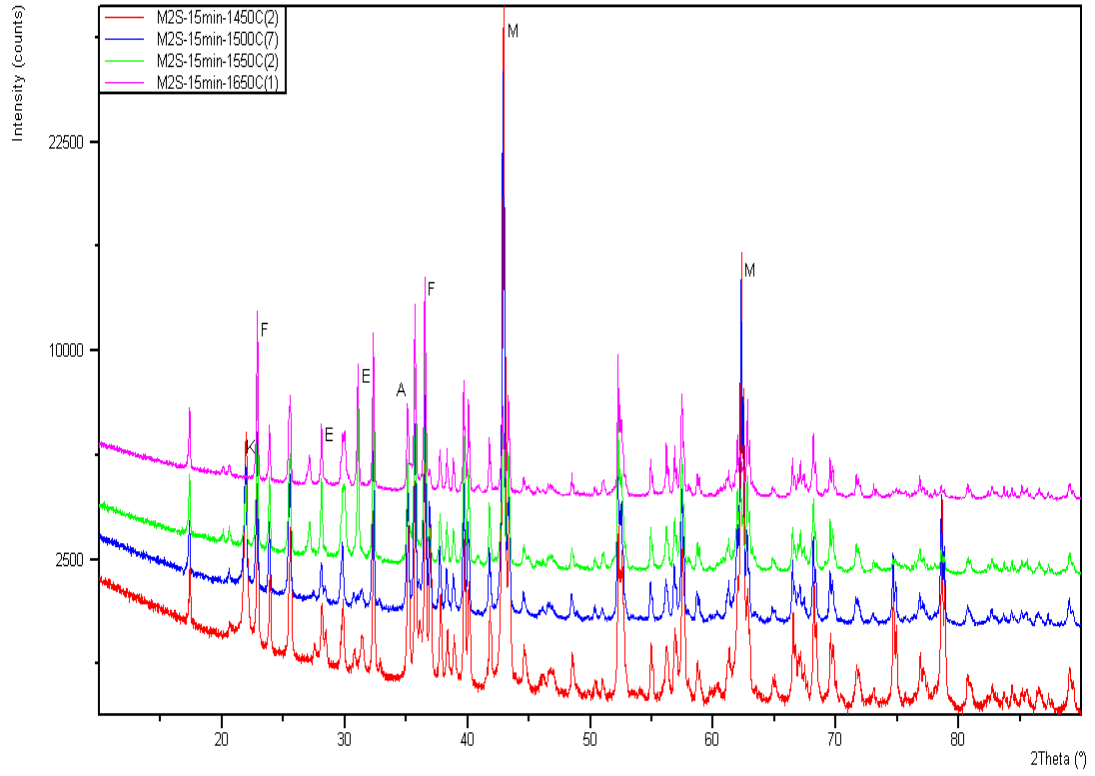
1. FeO katkısı yapılmamış bileşimde en yüksek pişirme sıcaklığı olan 1650°C’de 2 saatlik sürenin sonunda kalıntı magnezyum oksidin (MgO) kaybolduğu ve yapıda esas faz olan forsterin yanı sıra bir miktar enstatitin mevcut olduğu belirlenmiştir. 1550°C’de ise bu iki fazın 4 saat kadar bir sinterleme süresinin ardından oluştuğu belirlenmiştir. Daha düşük pişirme sıcaklıklarında (1450 – 1500°C) 8 saatlik sinterleme süresine rağmen yapıda kalıntı magnezyum oksidin mevcut olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar forsteritin pratikteki sinterleme sıcaklığını olan 1500°C’de FeO katkısı olmadan sinterlenemeyeceğini açıkça ortaya koymaktadır.
2. % 1 FeO içeren bileşimde 1500°C’de yapılan 8 saatlik sinterleme sırasında bile yapıda kalıntı MgO’nun mevcut olması, 1550 ve 1650°C’de 2 saatlik sürede MgO’in kaybolması, %1’lik FeO katkısının Forsterit sentezlenmesine pratik bir etkisinin olmadığını göstermektedir.
3. %3 FeO içeren bileşimde 1450°C’de 8 saatlik bir sinterleme süresinde, yapıda yüksek oranda magnezyum oksit kalmakta, 1500 – 1550 – 1650°C’de yapılan sinterlemelerde ise kalıntı magnezyum oksit 1 ila 4 saat arasında kaybolmaktadır.
4. %8 FeO içeren bileşimde 1450°C’de yapılan sinterleme işleminde yapıda yaklaşık %20 oranında magnezyum oksidin mevcut olduğu bu sıcaklığın üstündeki pişirmelerde yapıdaki kalıntı MgO miktarının hızla düştüğü ve pratikteki sinterleme sıcaklığı olan 1500°C’de ise 2 saatlik pişirme süresinin ardından tamamen kaybolduğu belirlenmiştir.
5. Elde edilen sonuçlar forsterit üretimi için hammadde içerisinde %8 oranında FeO bulunması gerektiğini ve bu bileşimdeki karışımların 1500°C’de 4 saatlik bir pişirme süresinde, forsterit üretimi için uygun olduğunu göstermektedir.
6. Tüm bileşimlerde forsterit ana fazının yanı sıra enstatit fazının varlığının belirlenmesi bu fazın sinterleme koşullarında yarı kararlı bir faz olarak

oluştuğunu ve bu varlığını yüksek sıcaklık ve uzun sinterleme sürelerinde de sürdürdüğünü göstermektedir.

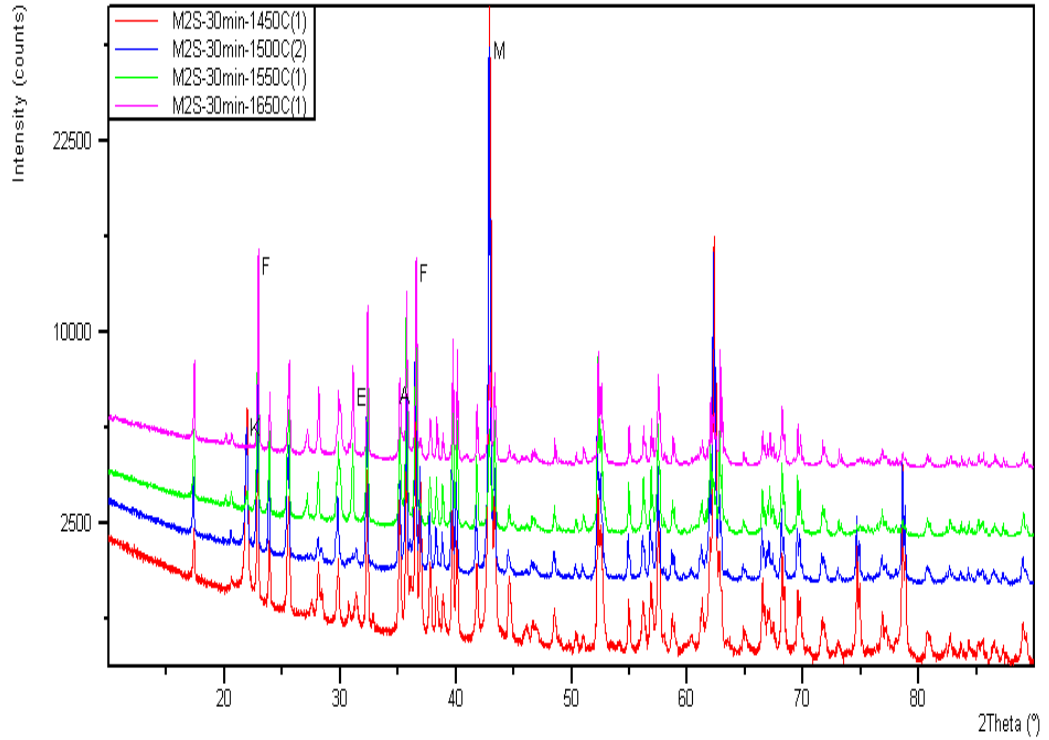
Öneriler;

Elde edilen deneysel veriler, Forsterit sentezi açısından önemli olmakla birlikte belirlenen koşullarda forsteritin mukavemeti, porozitesi, refrakterlik derecesi gibi özellikleri hakkında bilgi vermemektedir. Bu nedenle bunan sonraki çalışmalarda Forsterit sentezlenmesinin pratik olarak tamamlandığı belirlenen 1500°C’de 2 – 4 saatlik sürelerde sinterlenmiş örneklerin yukarıda bahsedilen özelliklerinin karakterizasyonları gerekmektedir.

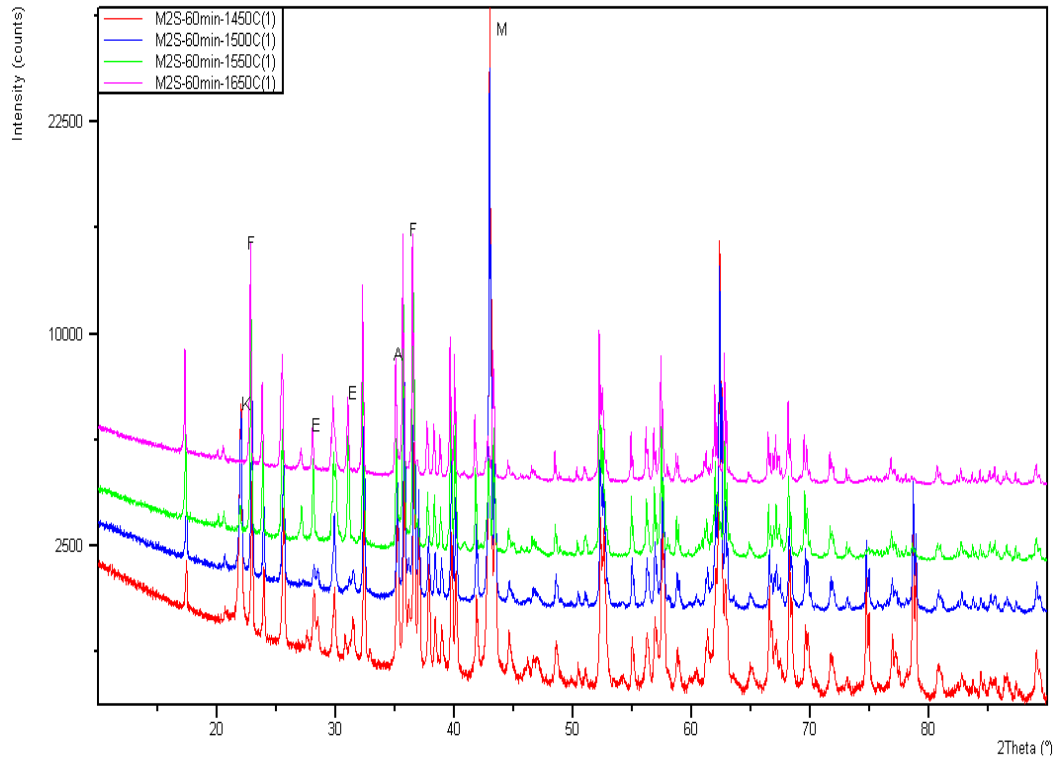
EK A



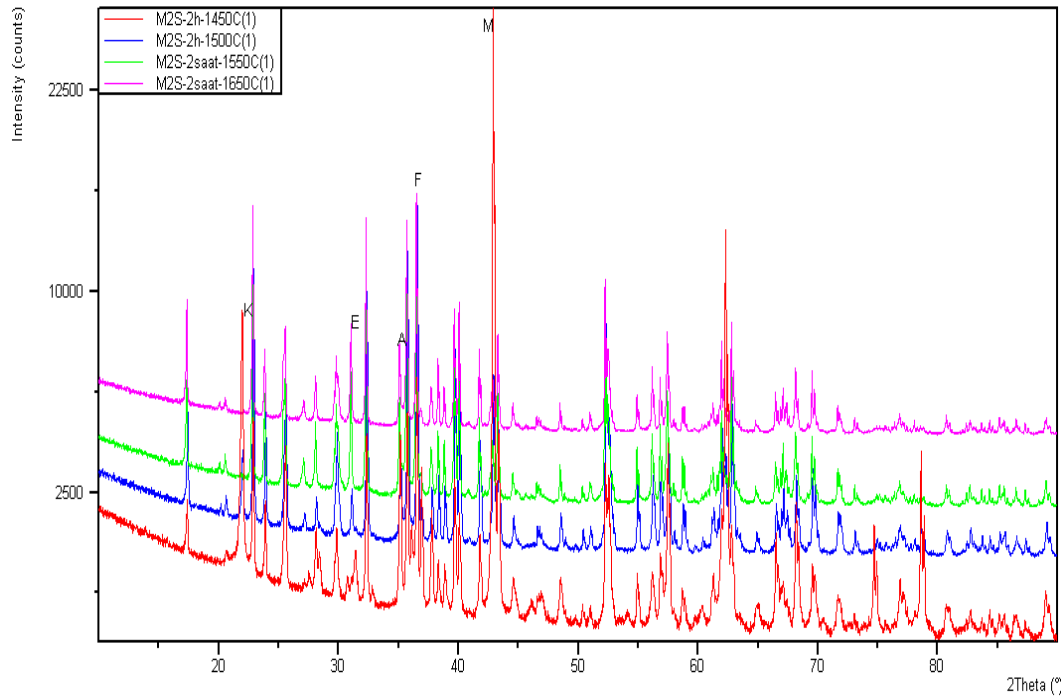
Ek A.1: Değişik pişirme sıcaklıklarında 15 dakikalık sinterleme süresinin Forsterit oluşumuna etkisi



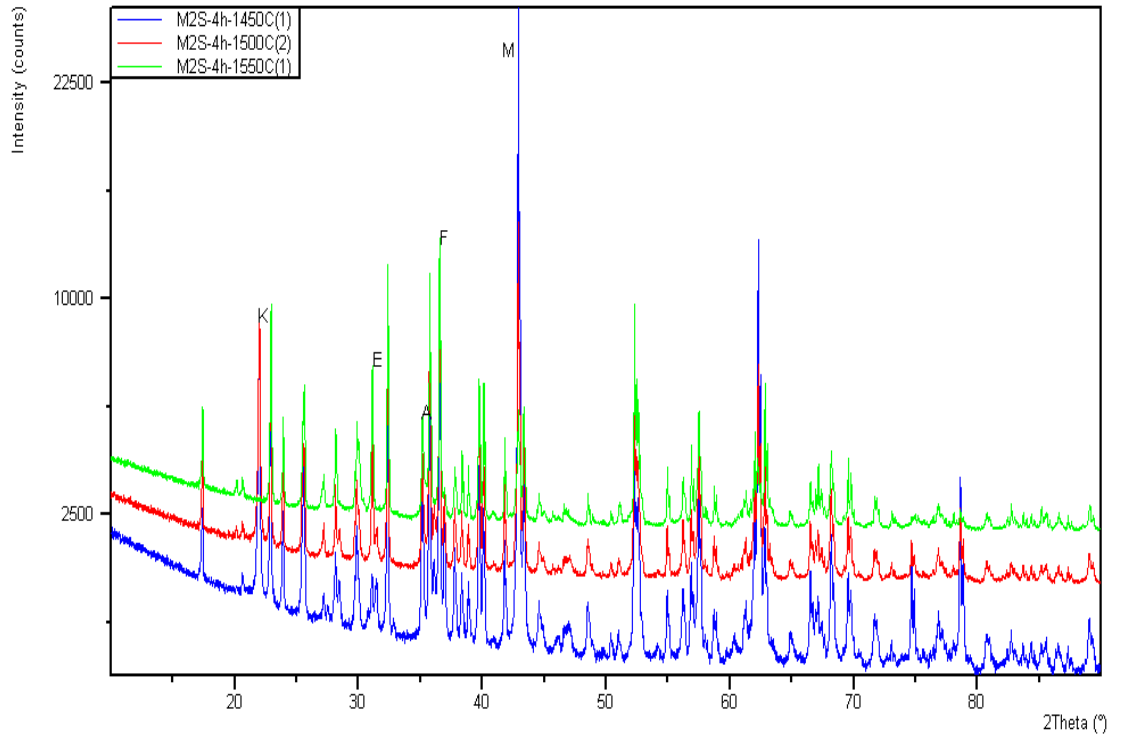
Ek A.2: Değişik pişirme sıcaklıklarında 30 dakikalık sinterleme süresinin Forsterit oluşumuna etkisi



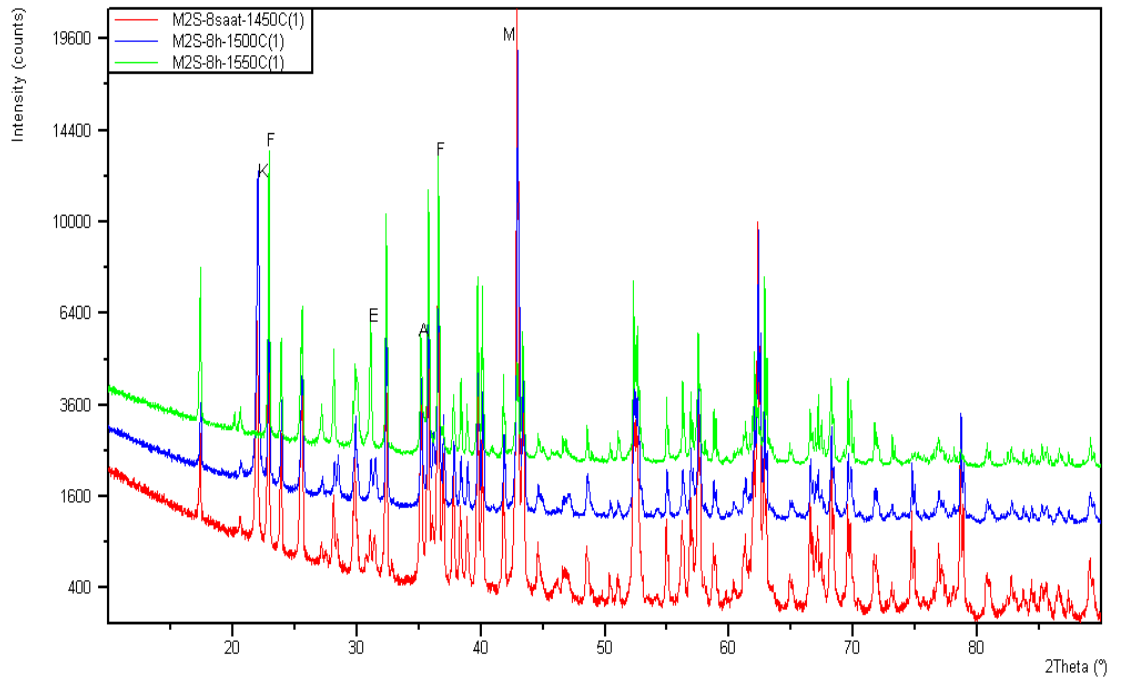
Ek A.3: Değişik pişirme sıcaklıklarında 60 dakikalık sinterleme süresinin Forsterit oluşumuna etkisi



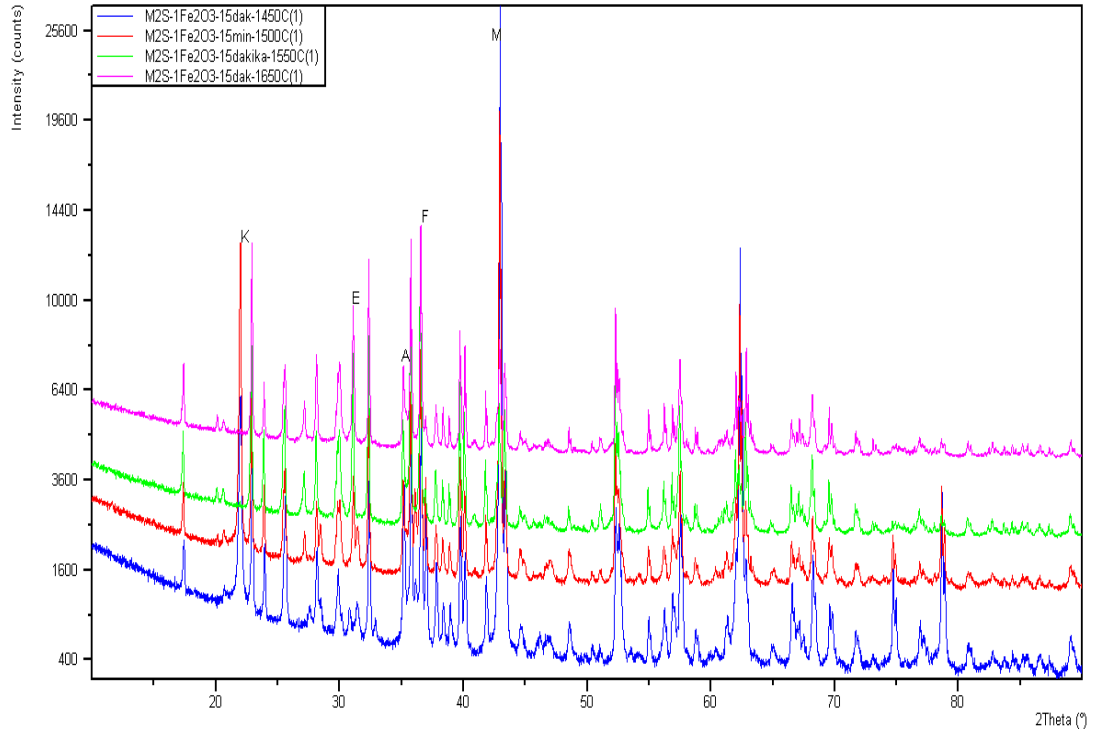
Ek A.4: Değişik pişirme sıcaklıklarında 120 dakikalık sinterleme süresinin Forsterit oluşumuna etkisi



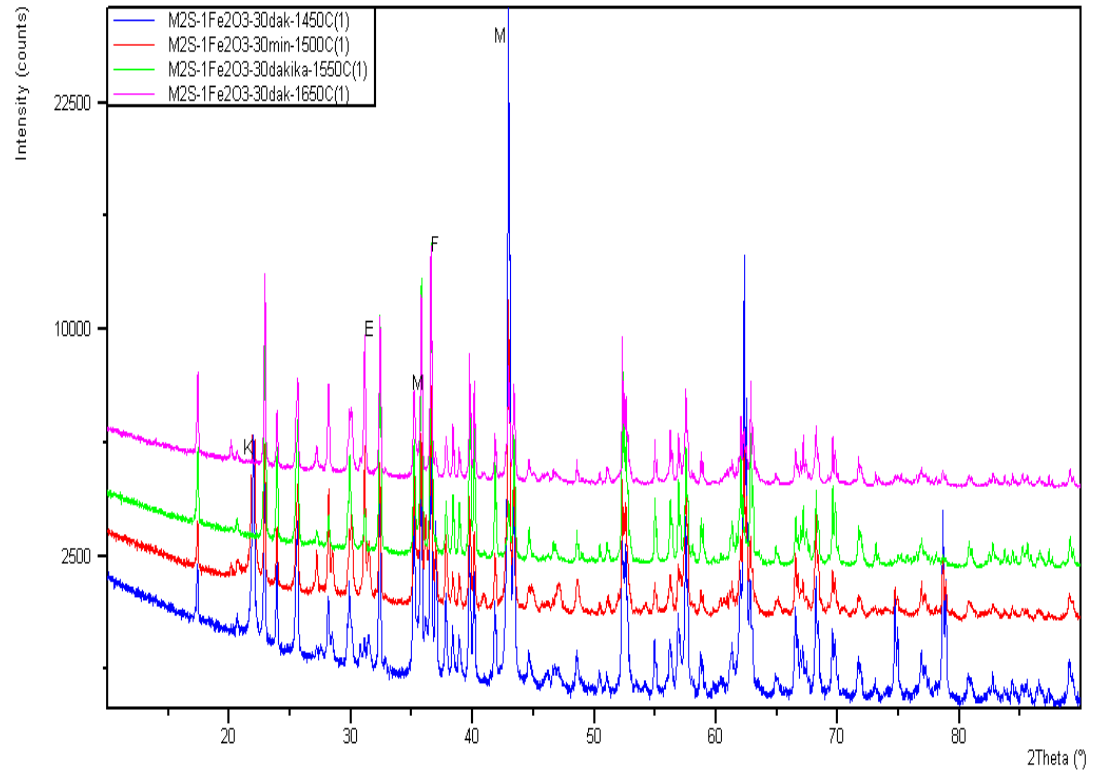
Ek A.5: Değişik pişirme sıcaklıklarında 240 dakikalık sinterleme süresinin Forsterit oluşumuna etkisi



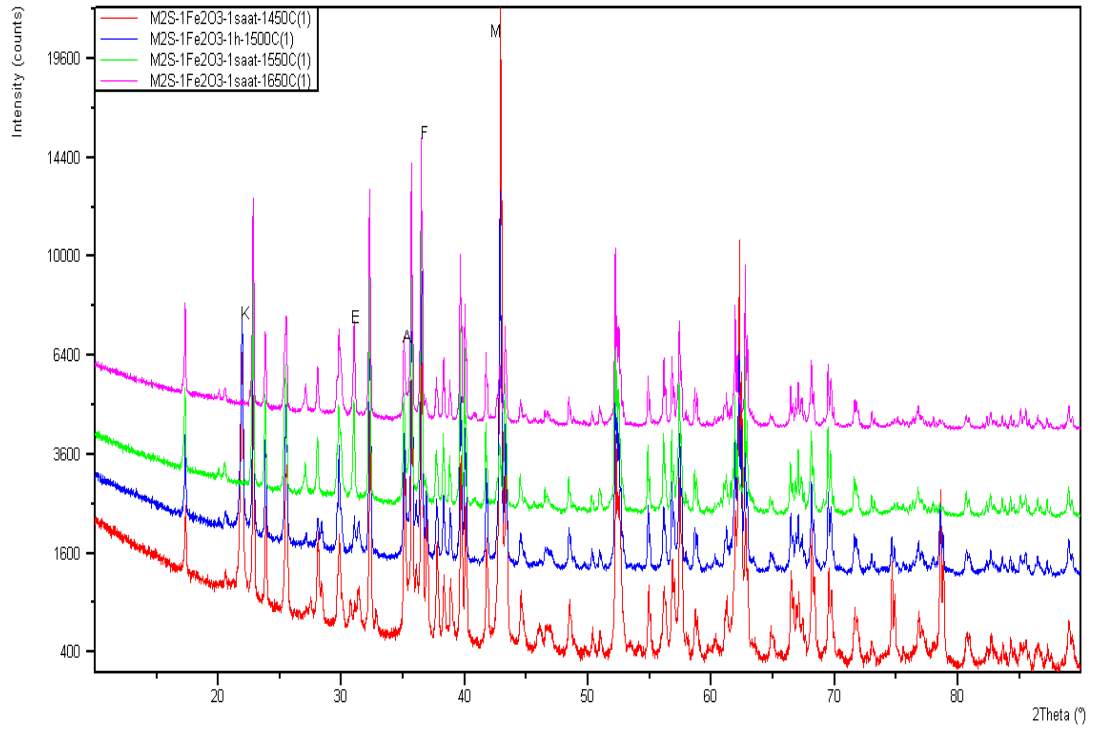
Ek A.6: Değişik pişirme sıcaklıklarında 480 dakikalık sinterleme süresinin Forsterit oluşumuna etkisi



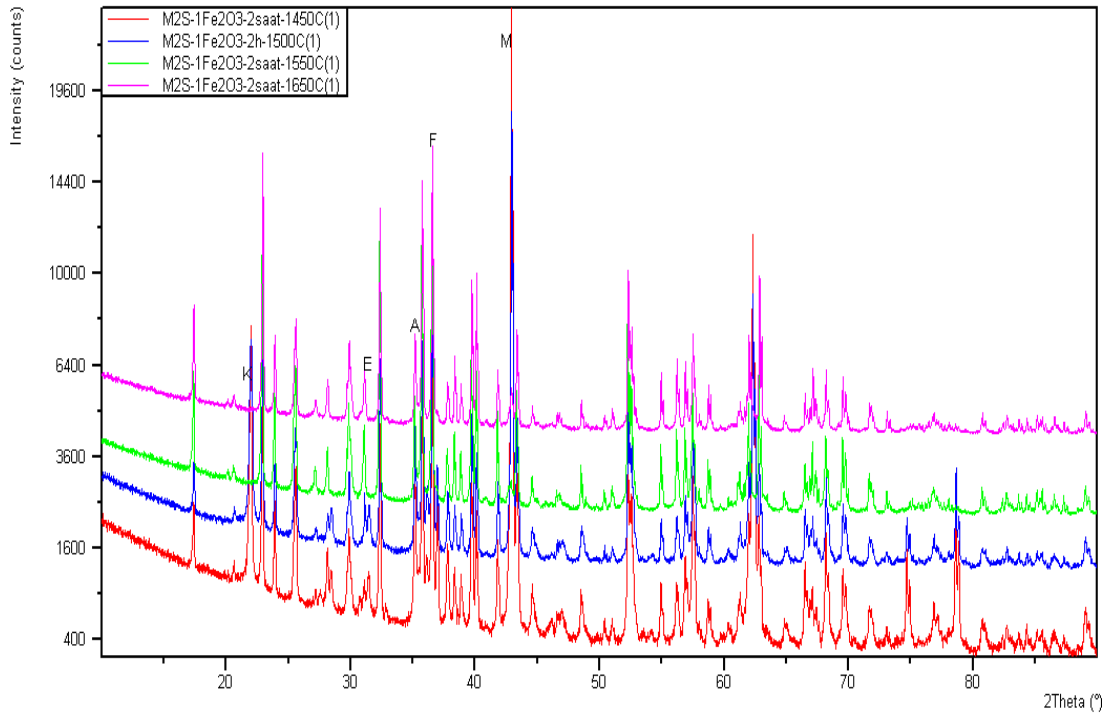
Ek A.7: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 15 dakikalık sinterleme süresinde %1 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



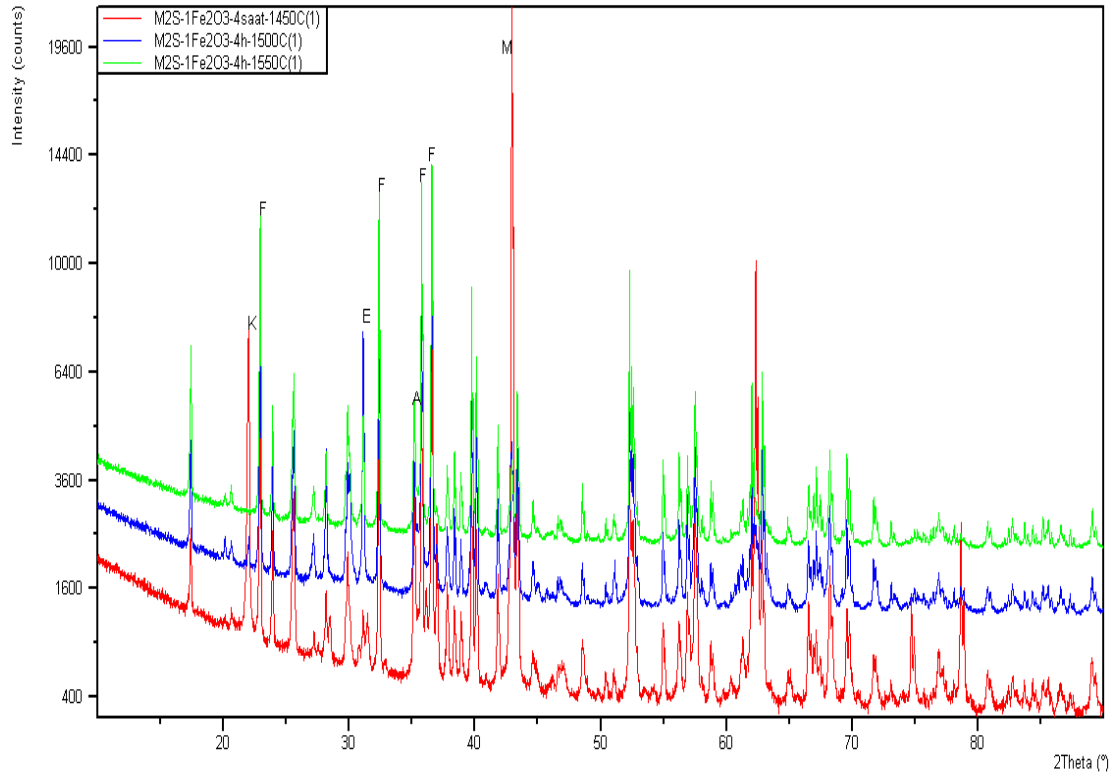
Ek A.8: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 30 dakikalık sinterleme süresinde %1 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



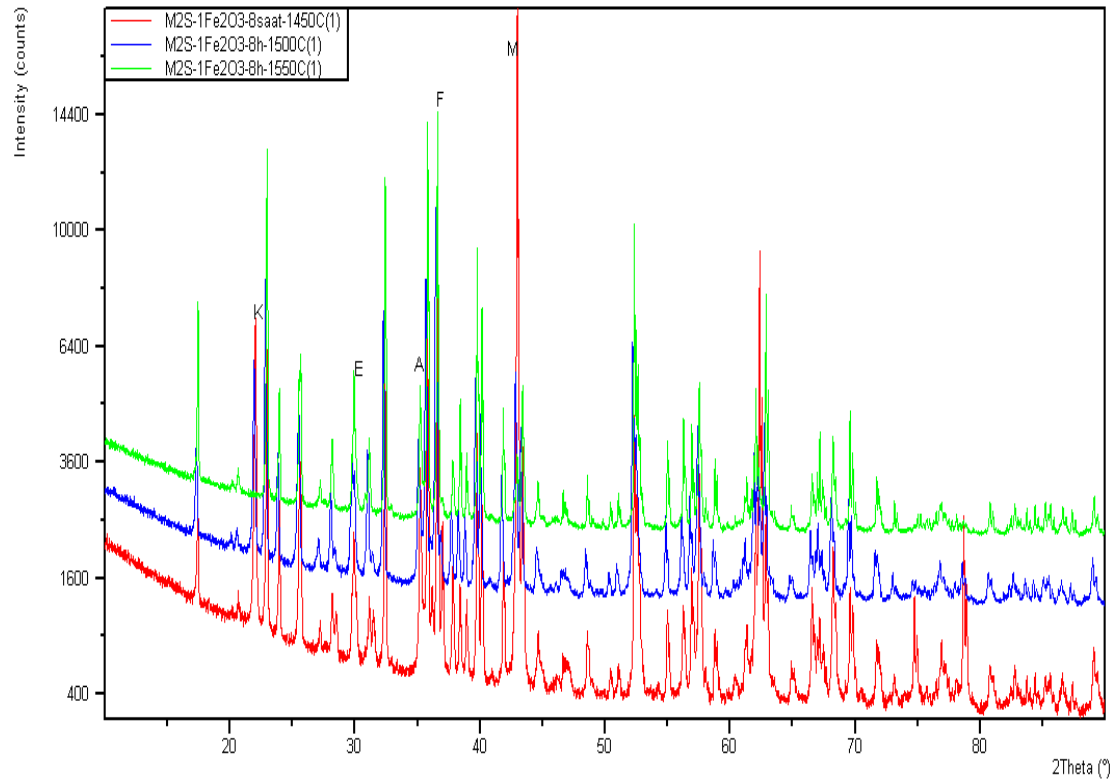
Ek A.9: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 60 dakikalık sinterleme süresinde %1 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



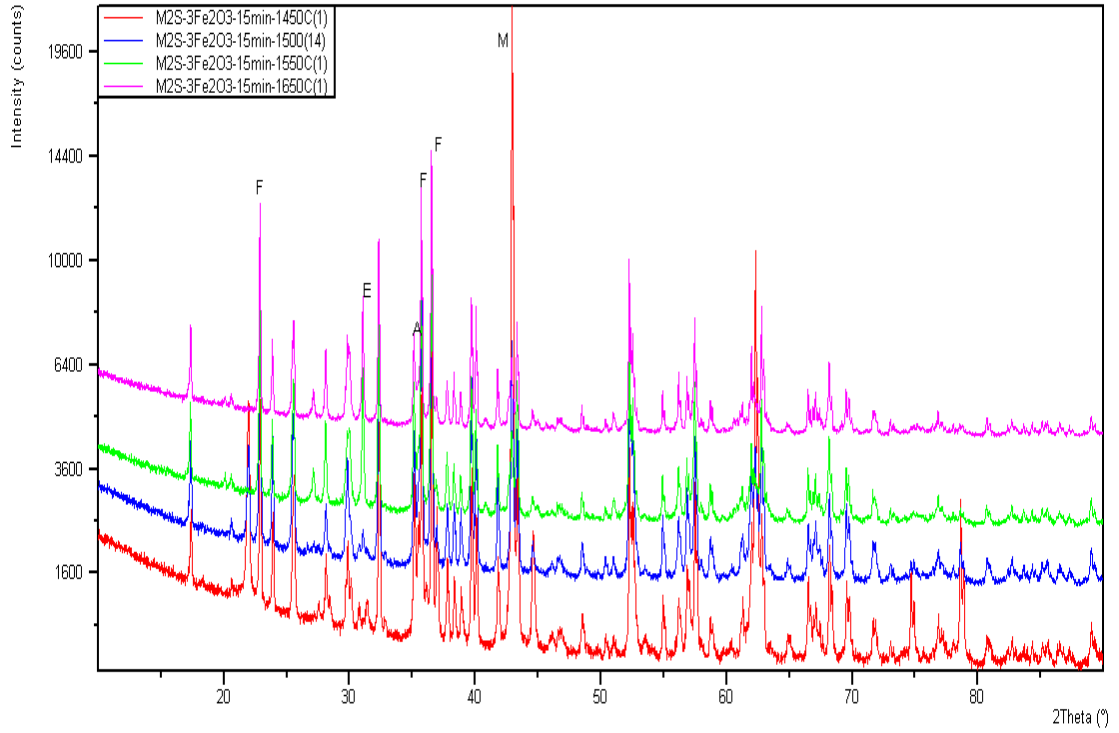
Ek A.10: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 120 dakikalık sinterleme süresinde %1 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



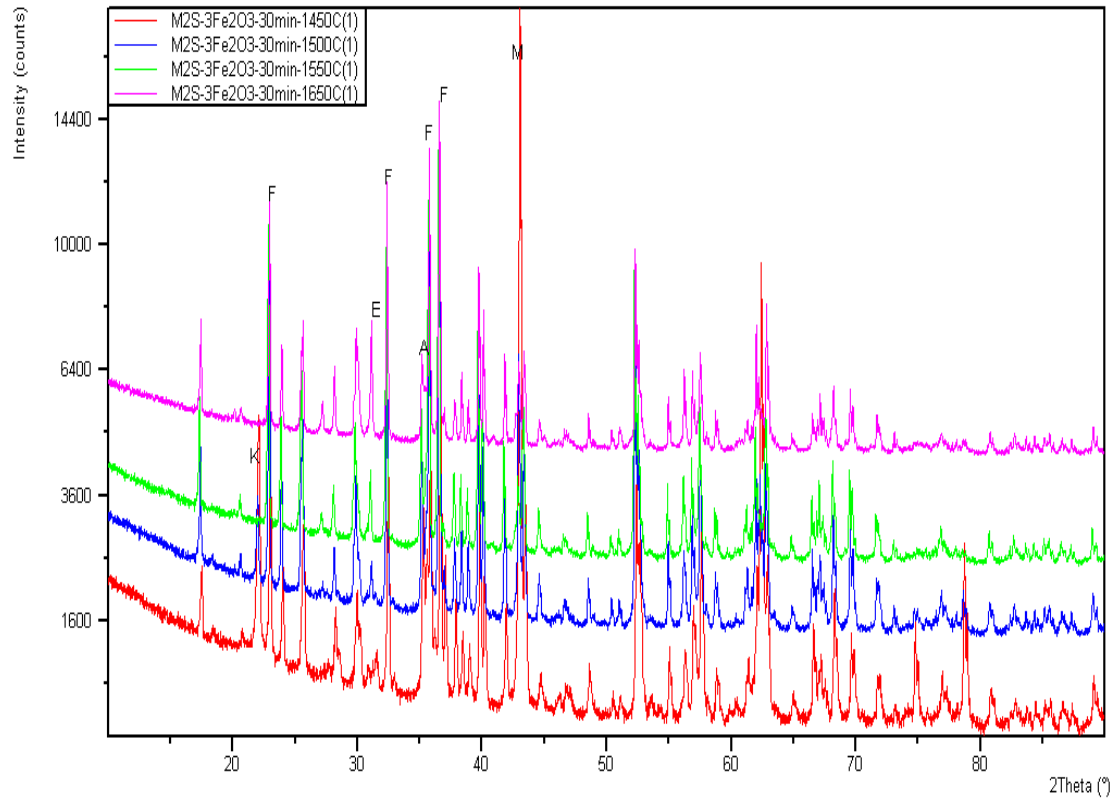
Ek A.11: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 240 dakikalık sinterleme süresinde %1 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



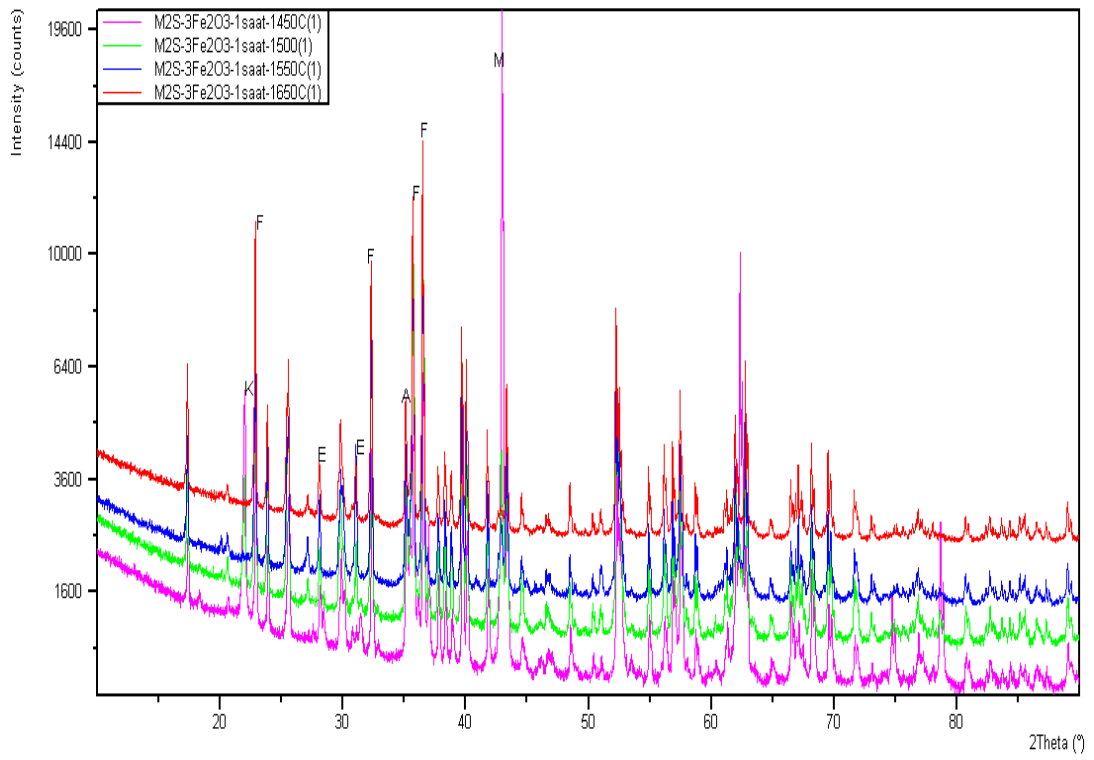
Ek A.12: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 480 dakikalık sinterleme süresinde %1 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



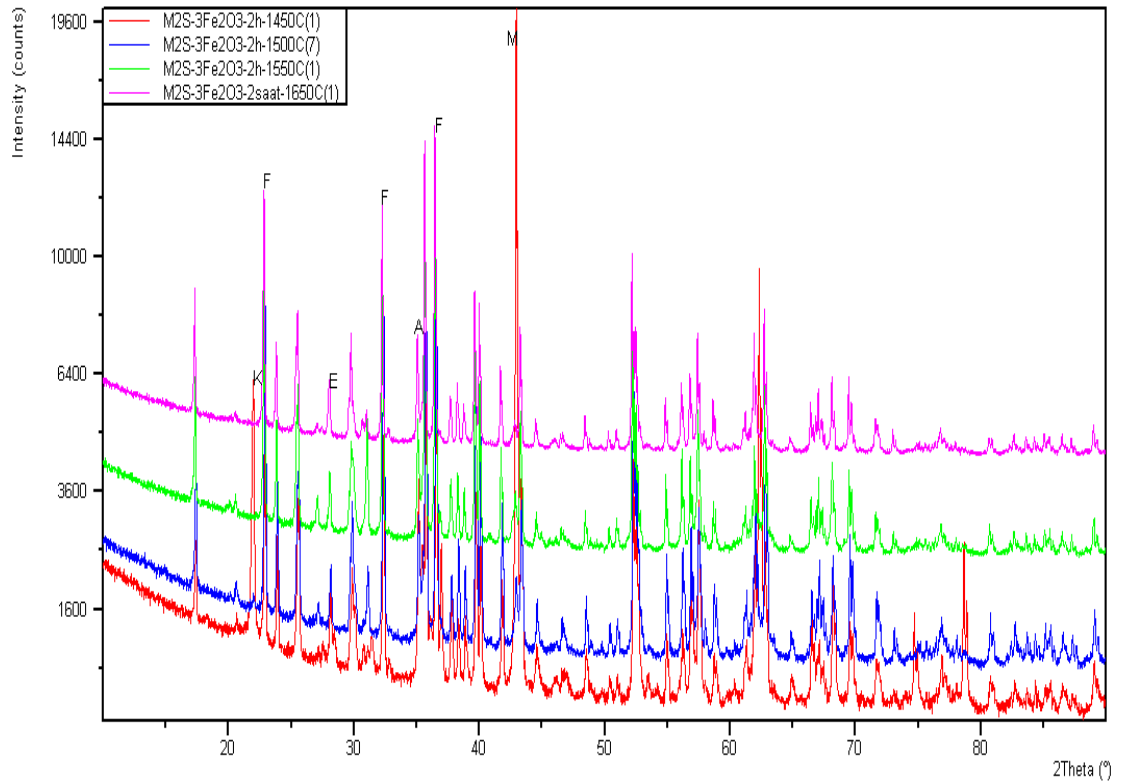
Ek A.13: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 15 dakikalık sinterleme süresinde %3 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



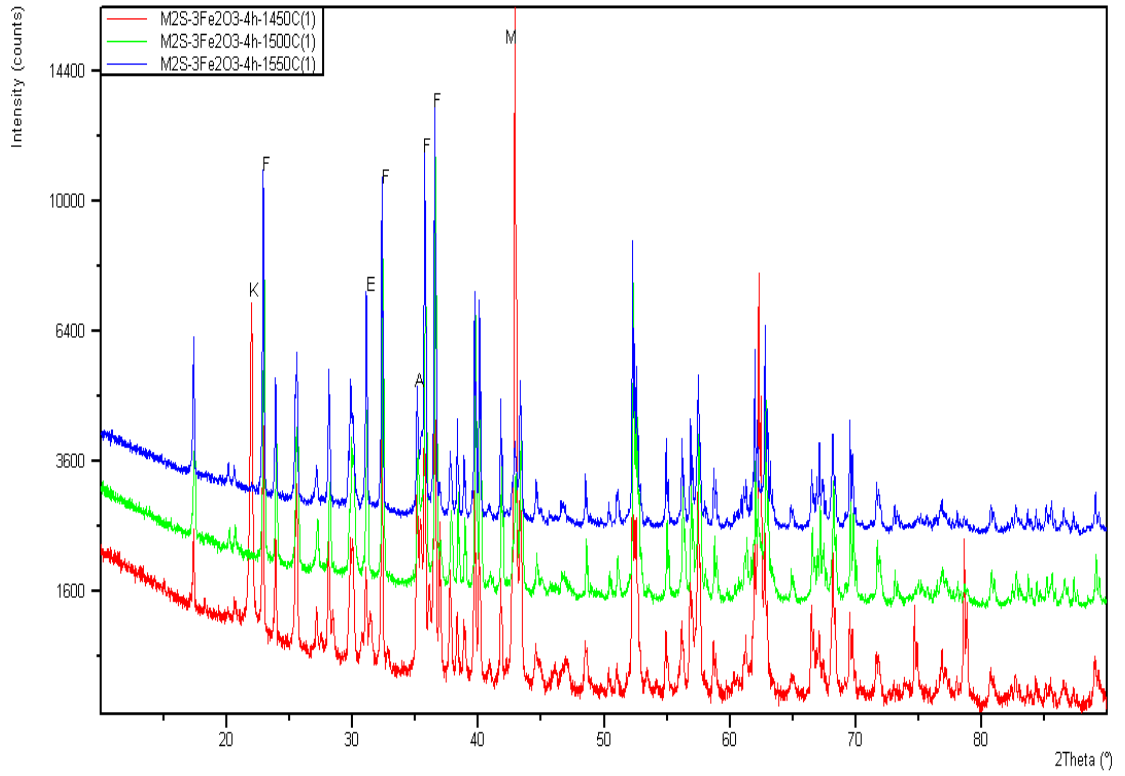
Ek A.14: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 30 dakikalık sinterleme süresinde %3 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



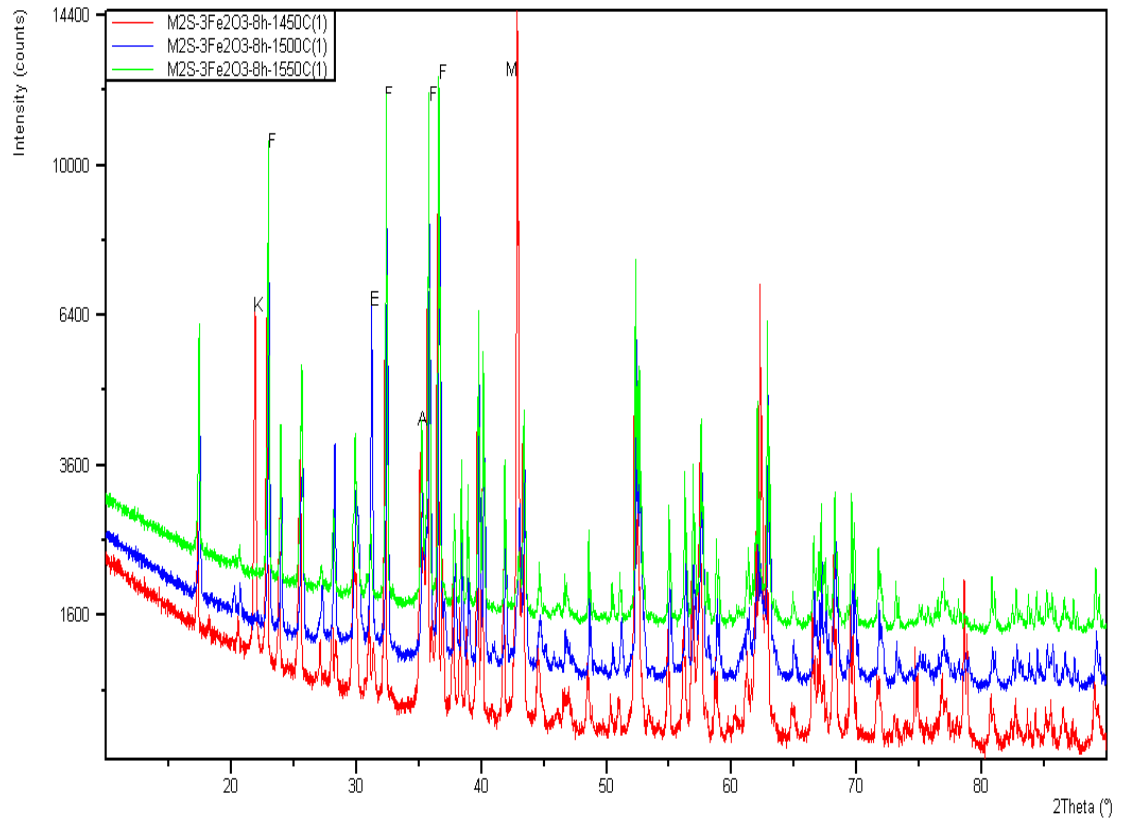
Ek A.15: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 60 dakikalık sinterleme süresinde %3 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



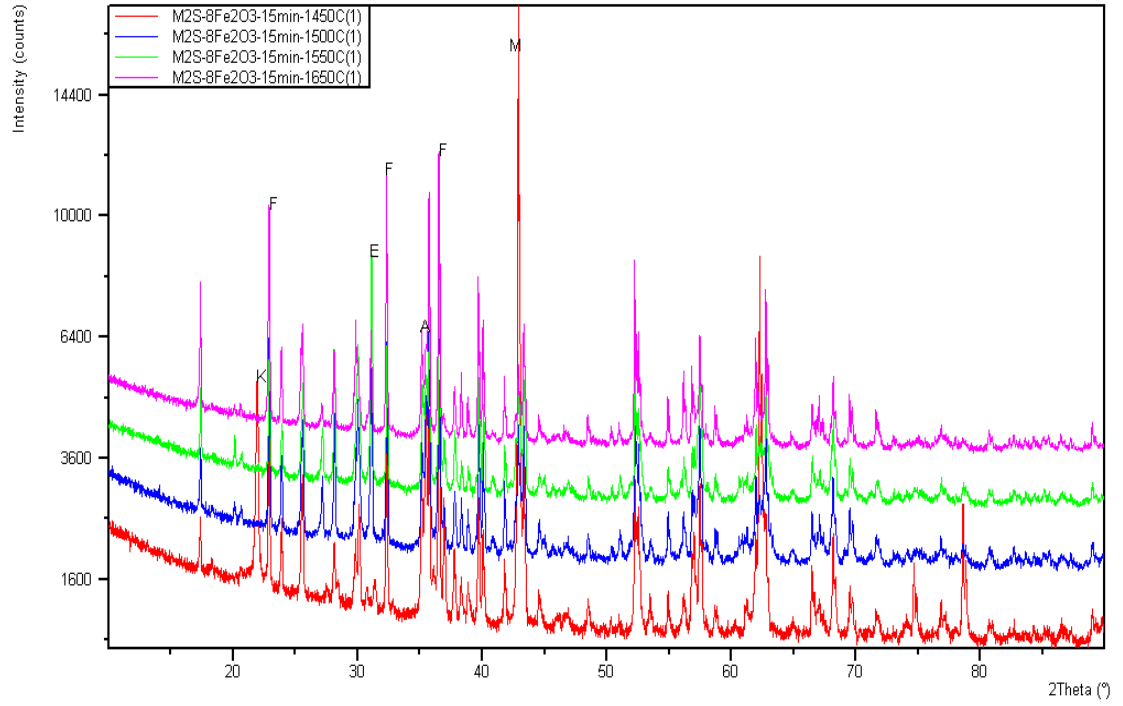
Ek A.16: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 120 dakikalık sinterleme süresinde %3 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



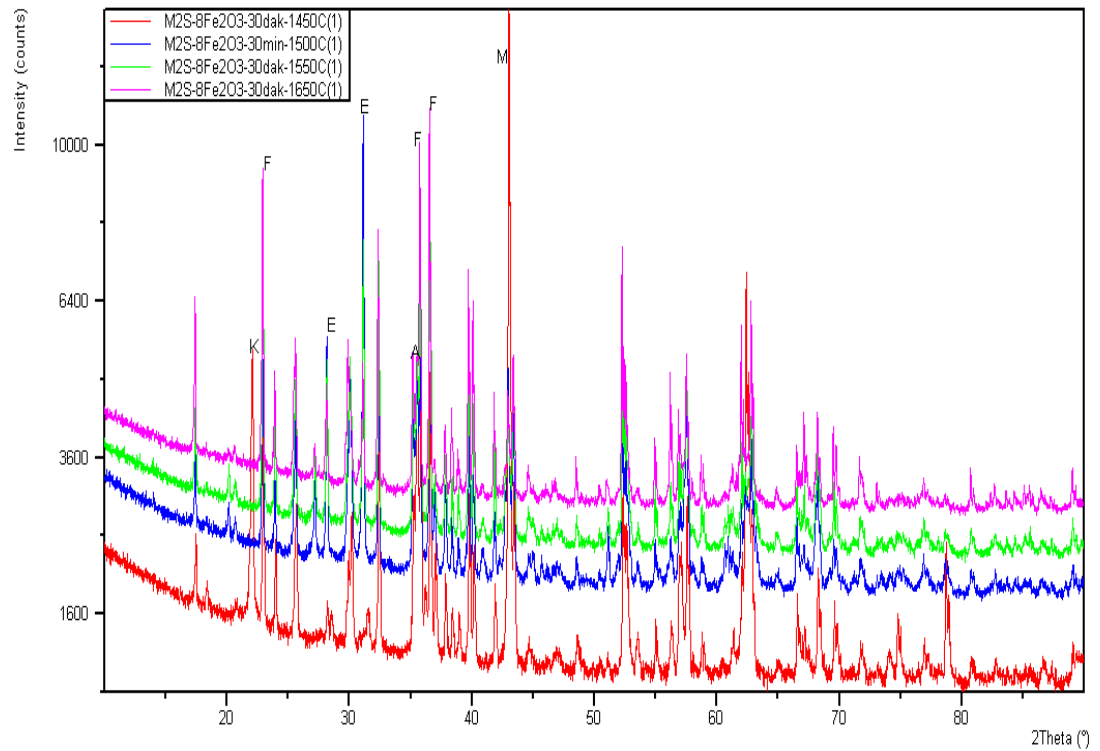
Ek A.17: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 240 dakikalık sinterleme süresinde %3 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



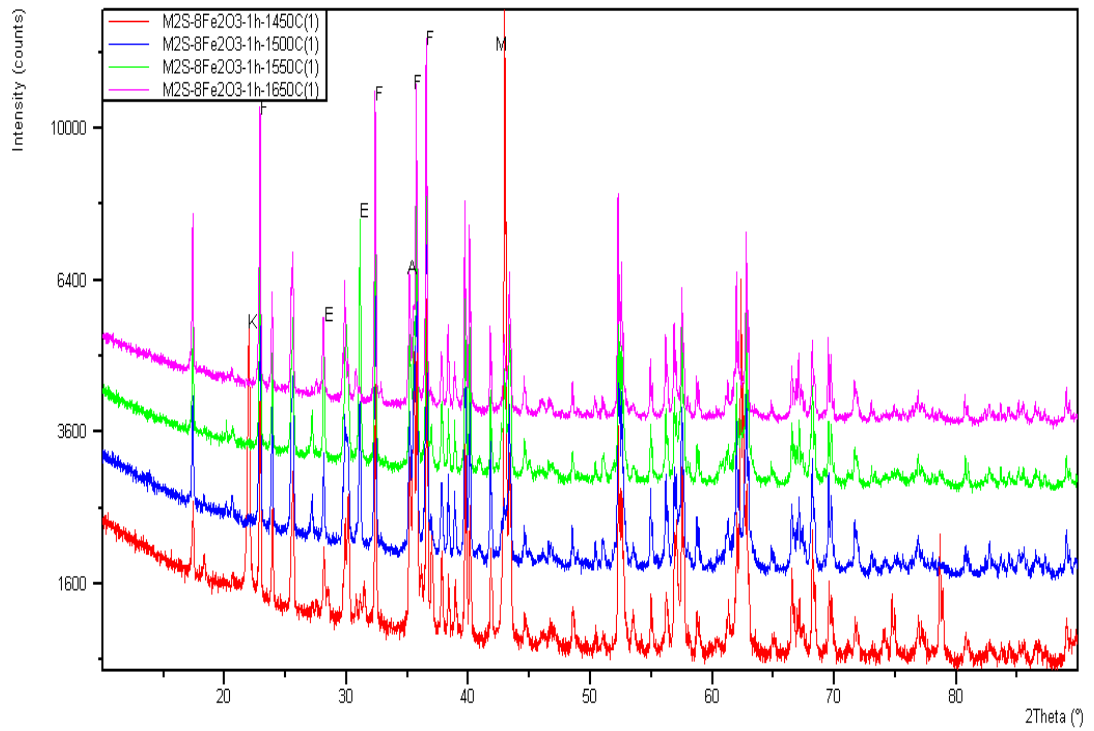
Ek A.18: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 480 dakikalık sinterleme süresinde %3 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



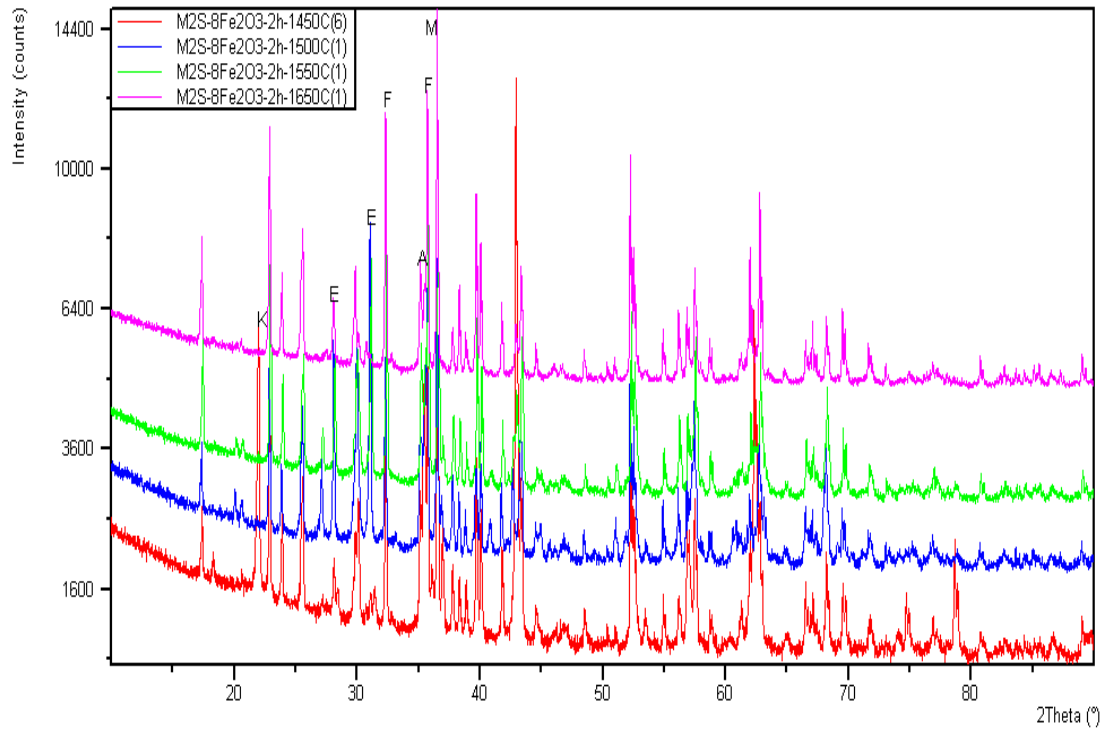
Ek A.19: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 15 dakikalık sinterleme süresinde %8 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



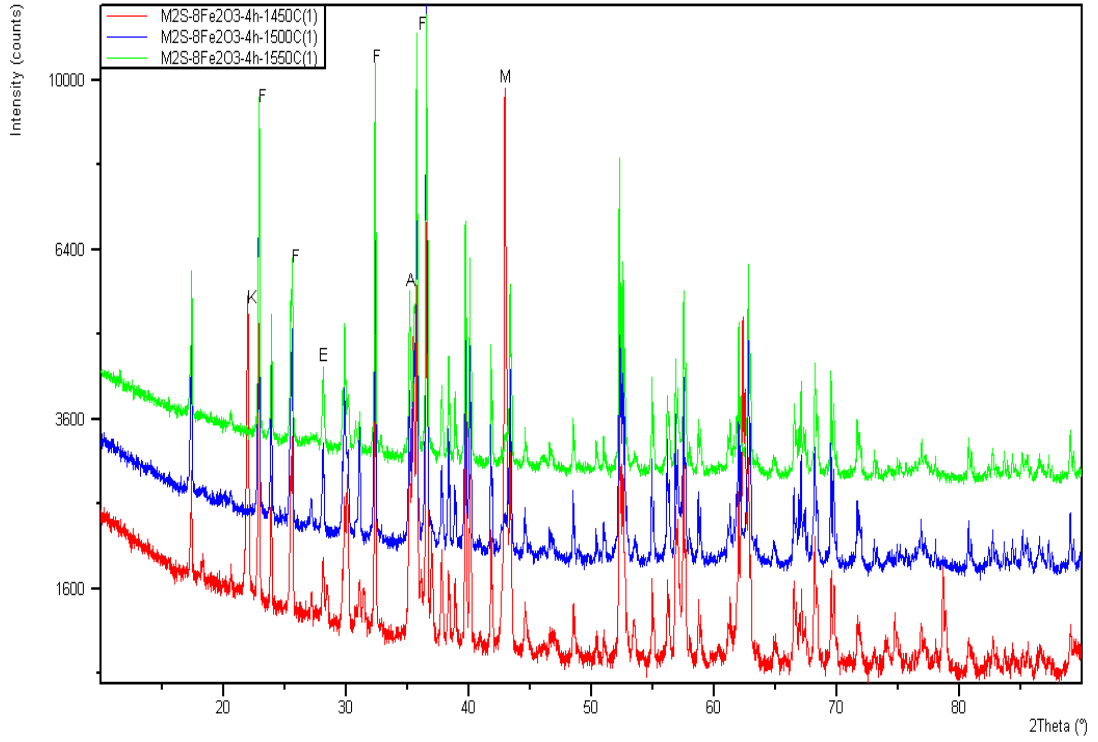
Ek A.20: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 30 dakikalık sinterleme süresinde %8 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



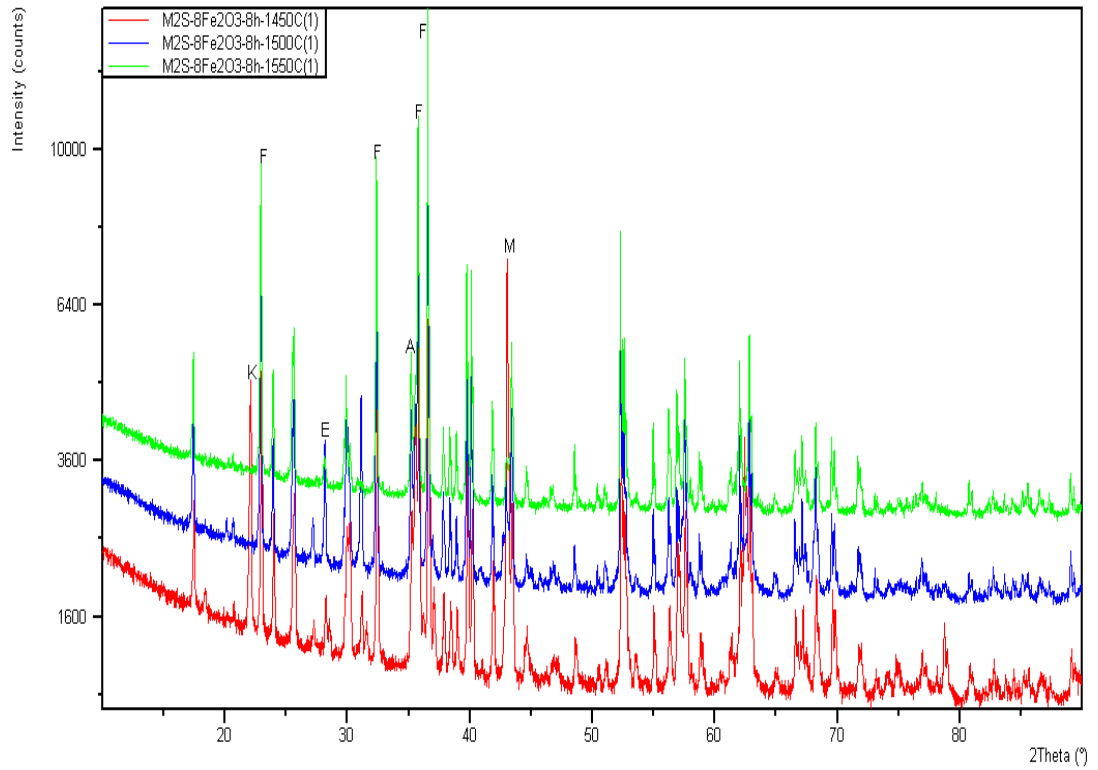
Ek A.21: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 60 dakikalık sinterleme süresinde %8 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi



Ek A.22: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 120 dakikalık sinterleme süresinde %8 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi

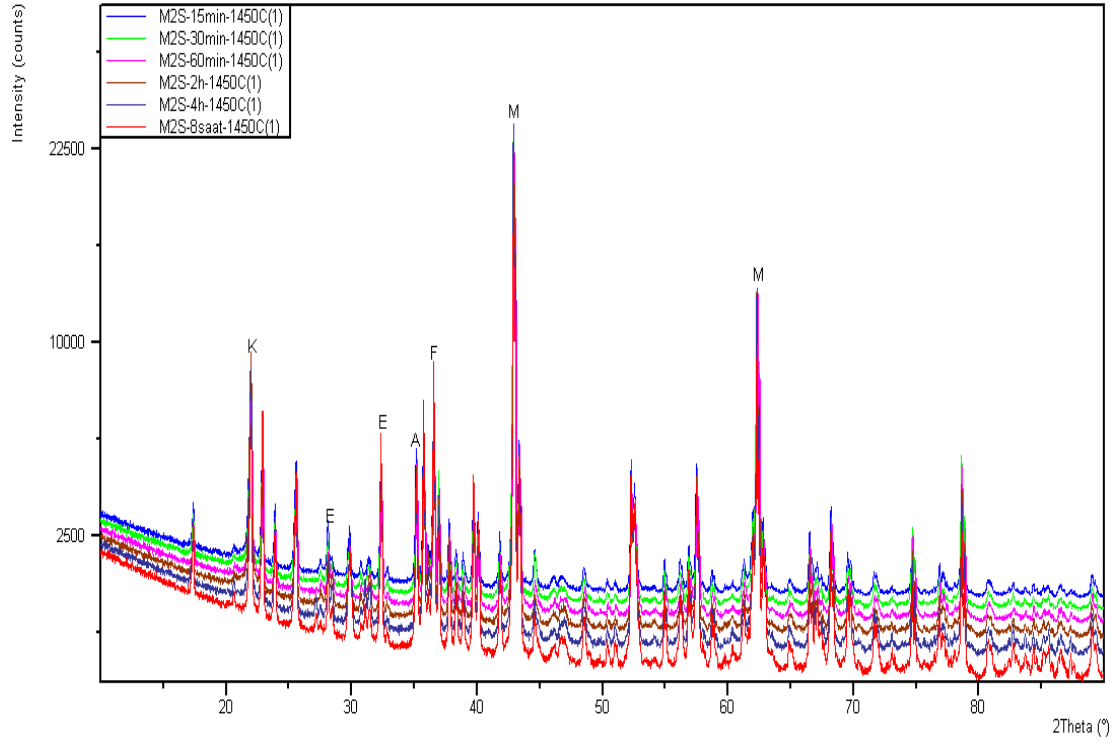


Ek A.23: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 240 dakikalık sinterleme süresinde %8 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi

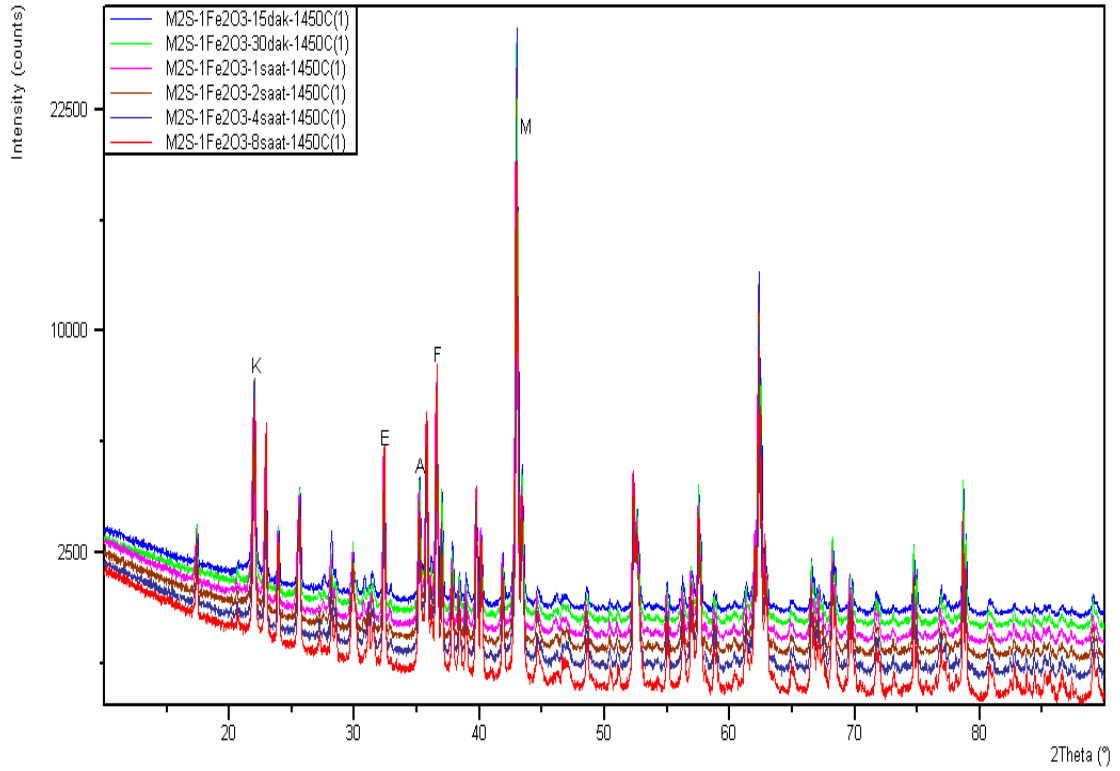


Ek A.24: Değişik pişirme sıcaklıklarında ve 480 dakikalık sinterleme süresinde %8 FeO katkısının Forsterit oluşumuna etkisi

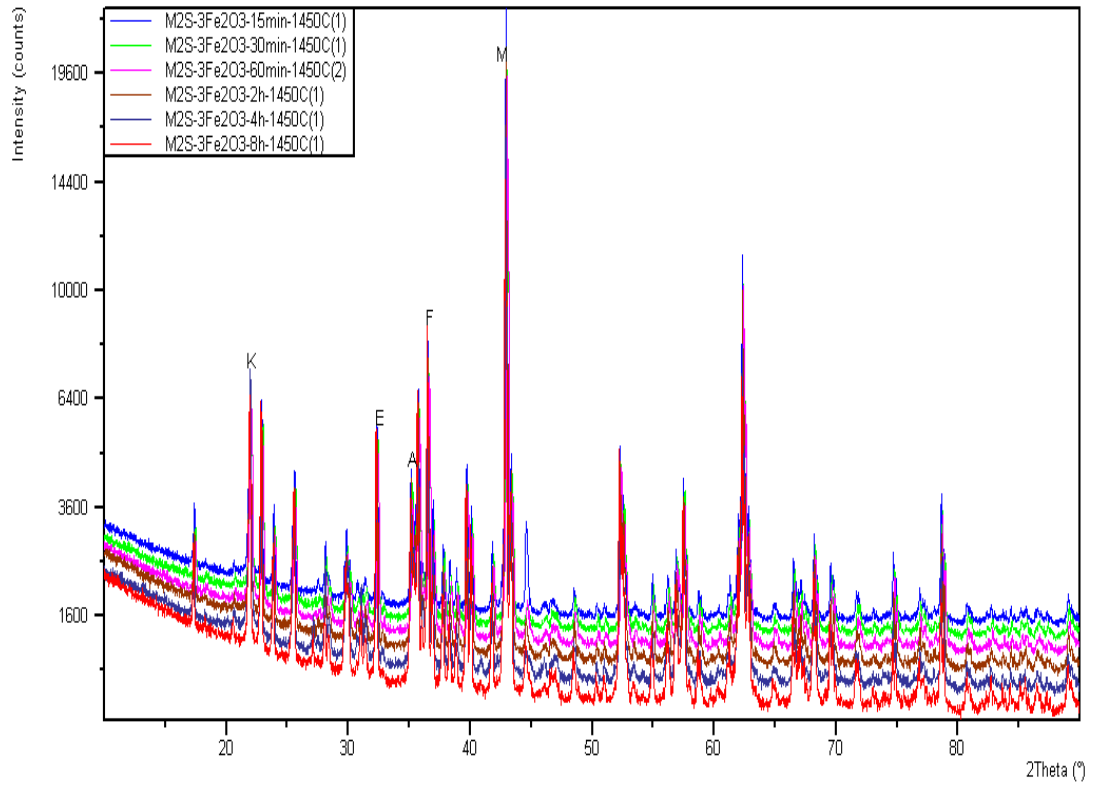
EK B



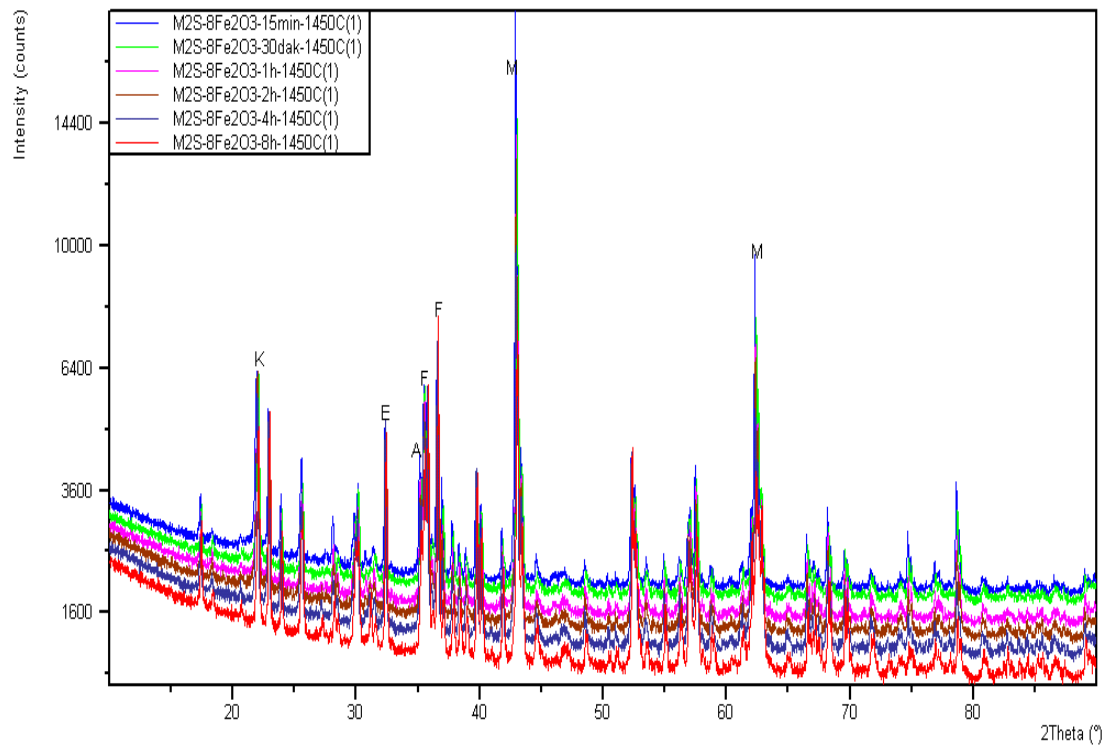
Ek B.1: 1450 °C’de değişik pişirme sürelerinin Forsterit oluşumuna etkisi



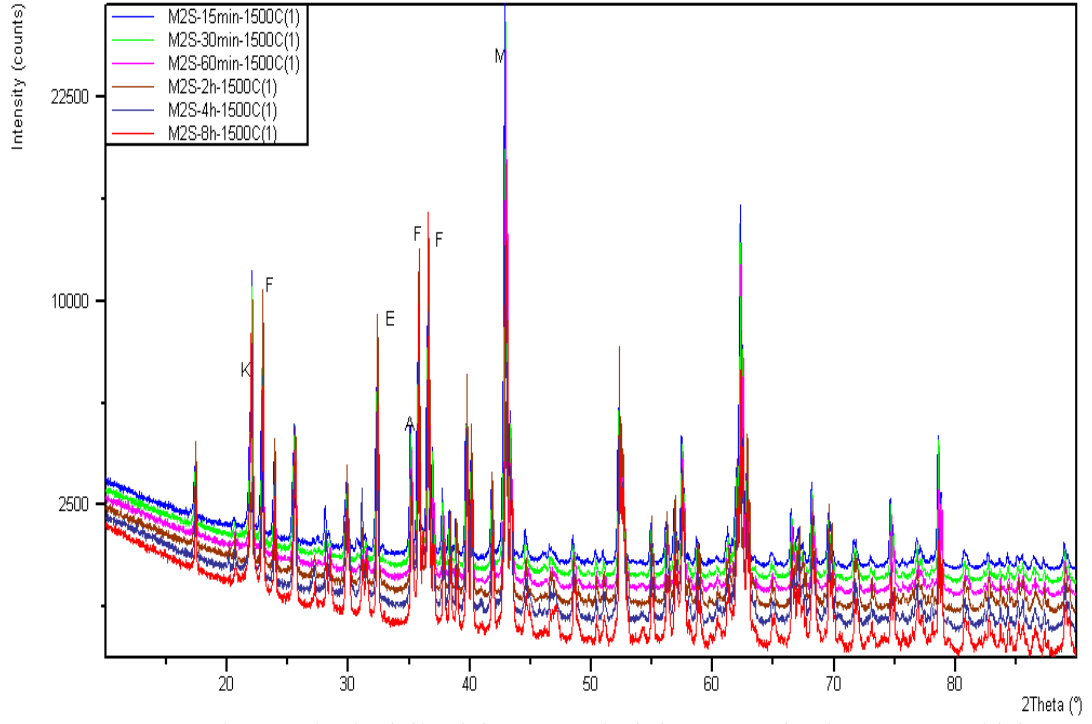
Ek B.2: 1450 °C’de değişik pişirme sürelerinde %1 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi



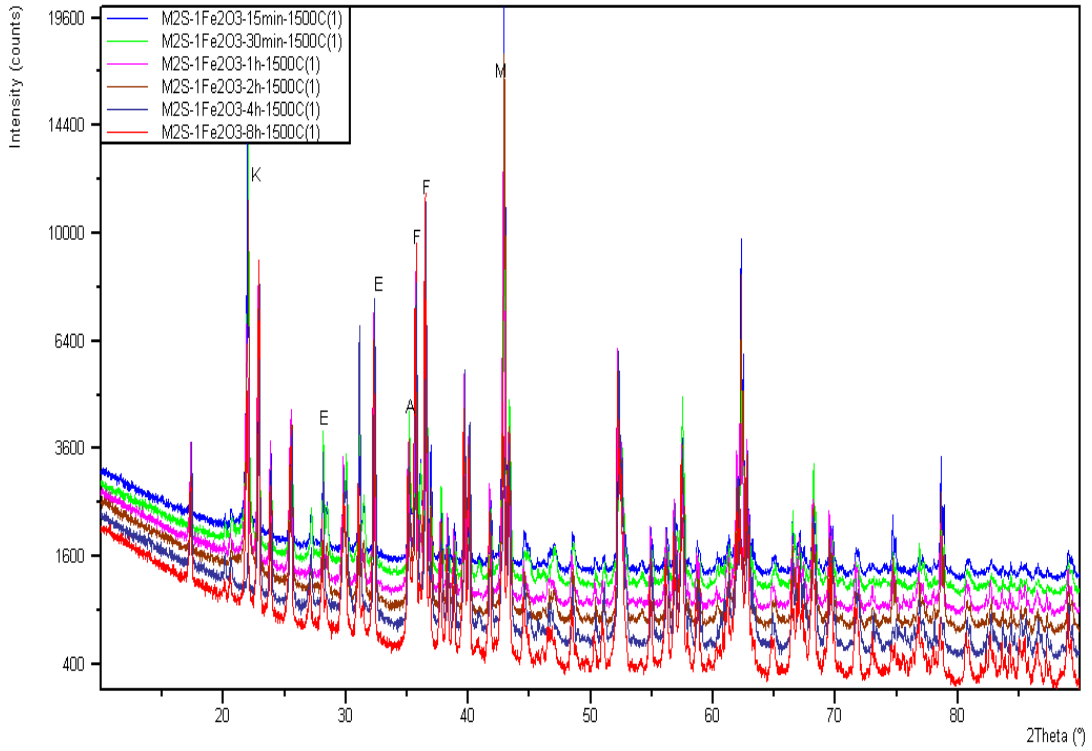
Ek B.3: 1450 °C’de değişik pişirme sürelerinde %3 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi



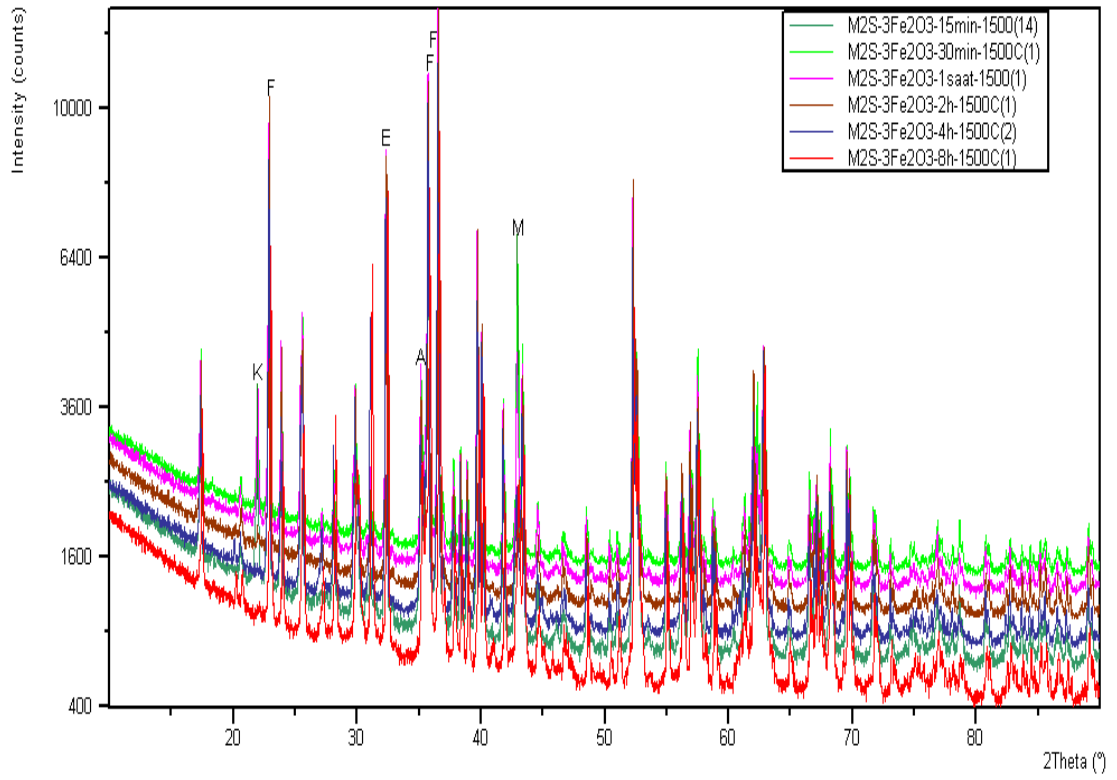
Ek B.4: 1450 °C’de değişik pişirme sürelerinde %8 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi



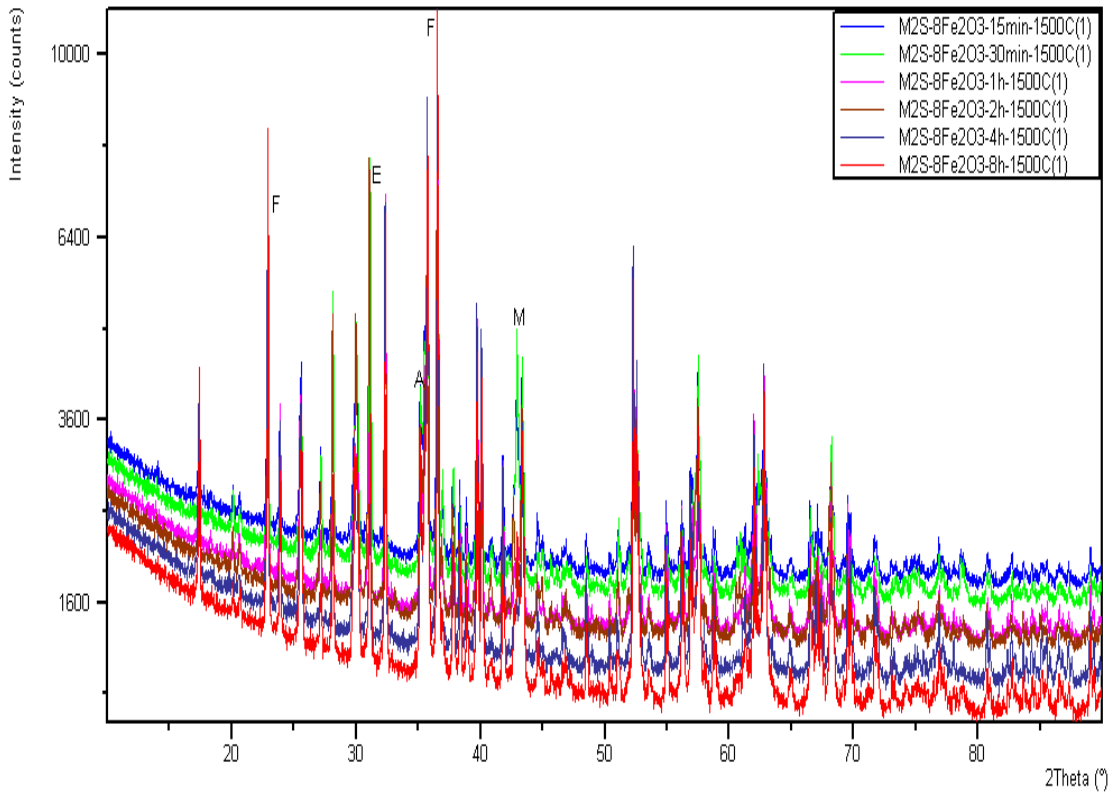
Ek B.5: 1500 °C’de değişik pişirme sürelerinin Forsterit oluşumuna etkisi



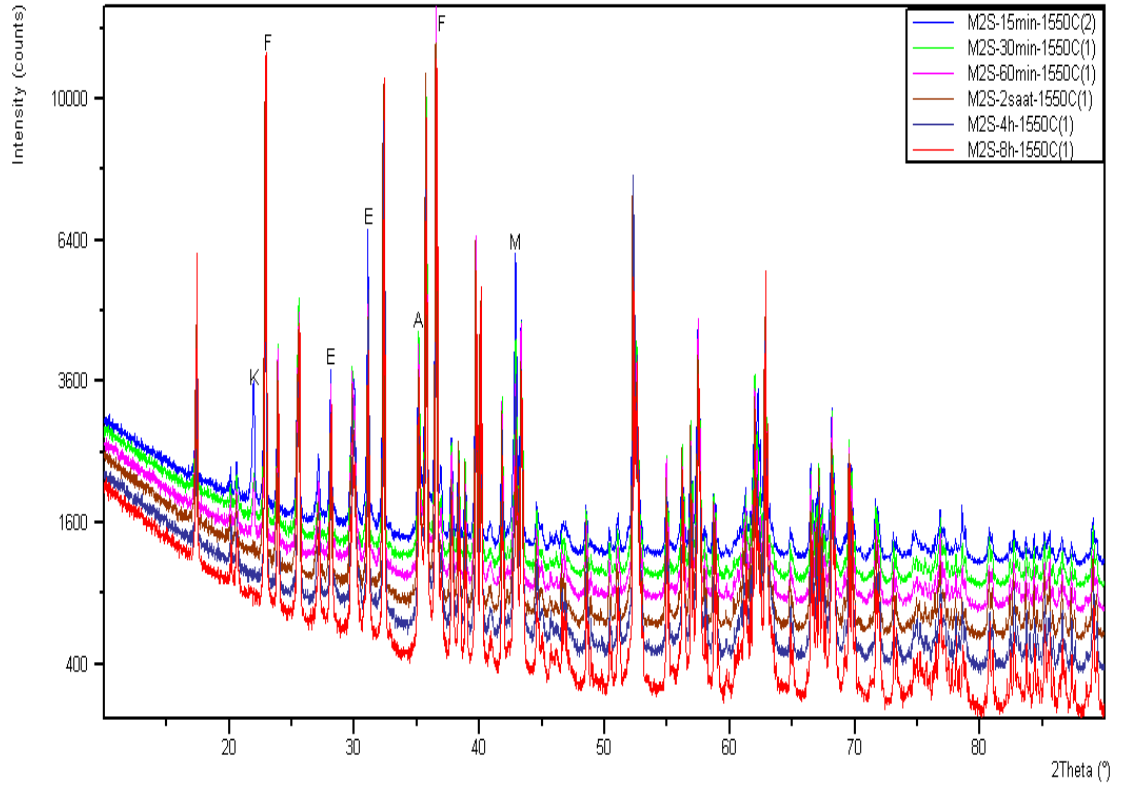
Ek B.6: 1500 °C’de değişik pişirme sürelerinde %1 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi



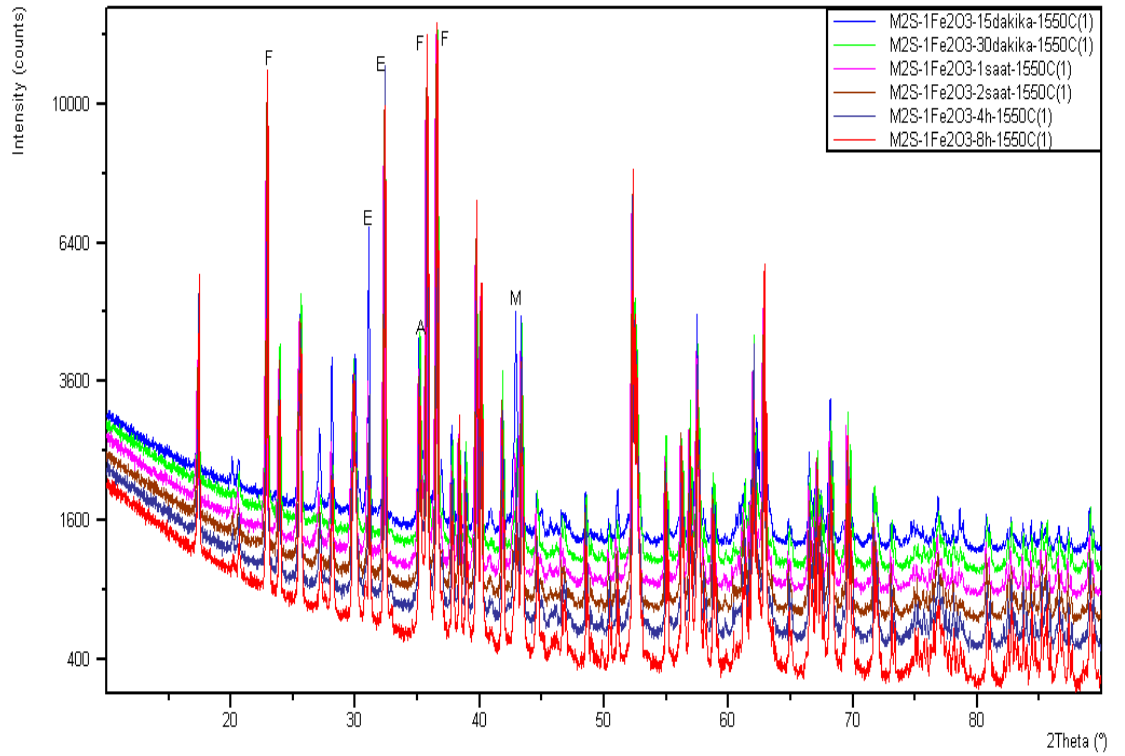
Ek B.7: 1500 °C’de değişik pişirme sürelerinde %3 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi



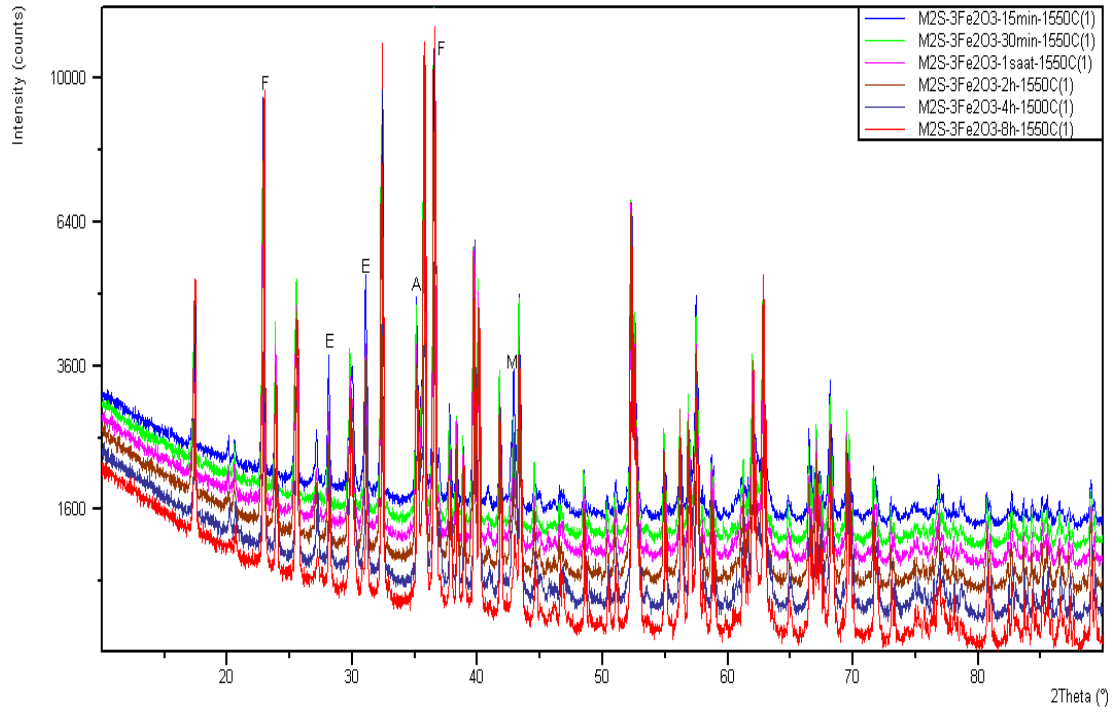
Ek B.8: 1500 °C’de değişik pişirme sürelerinde %8 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi



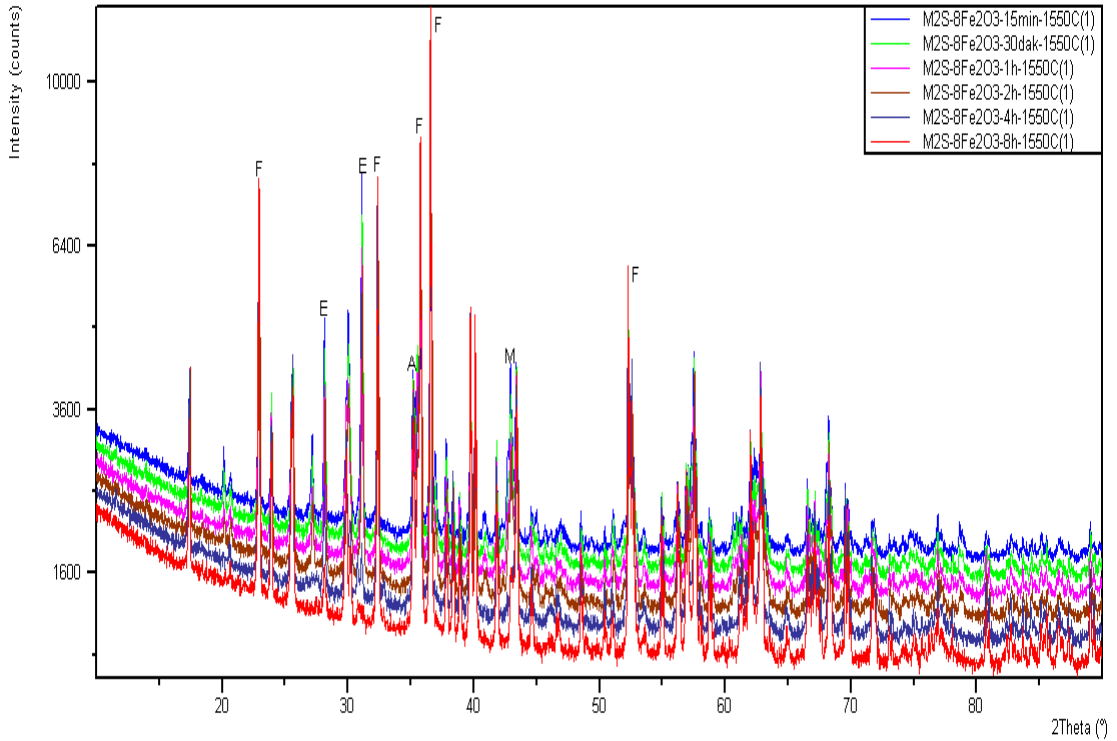
Ek B.9: 1550 °C’de değişik pişirme sürelerinin Forsterit oluşumuna etkisi



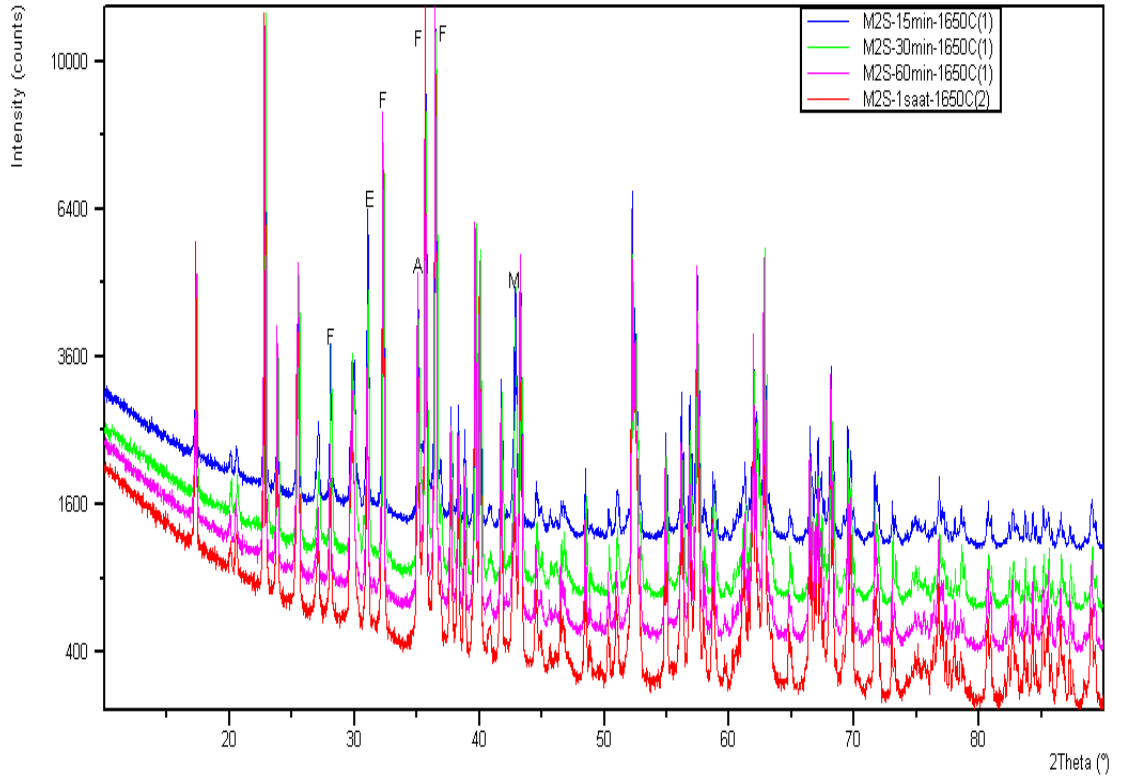
Ek B.10: 1550 °C’de değişik pişirme sürelerinde %1 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi



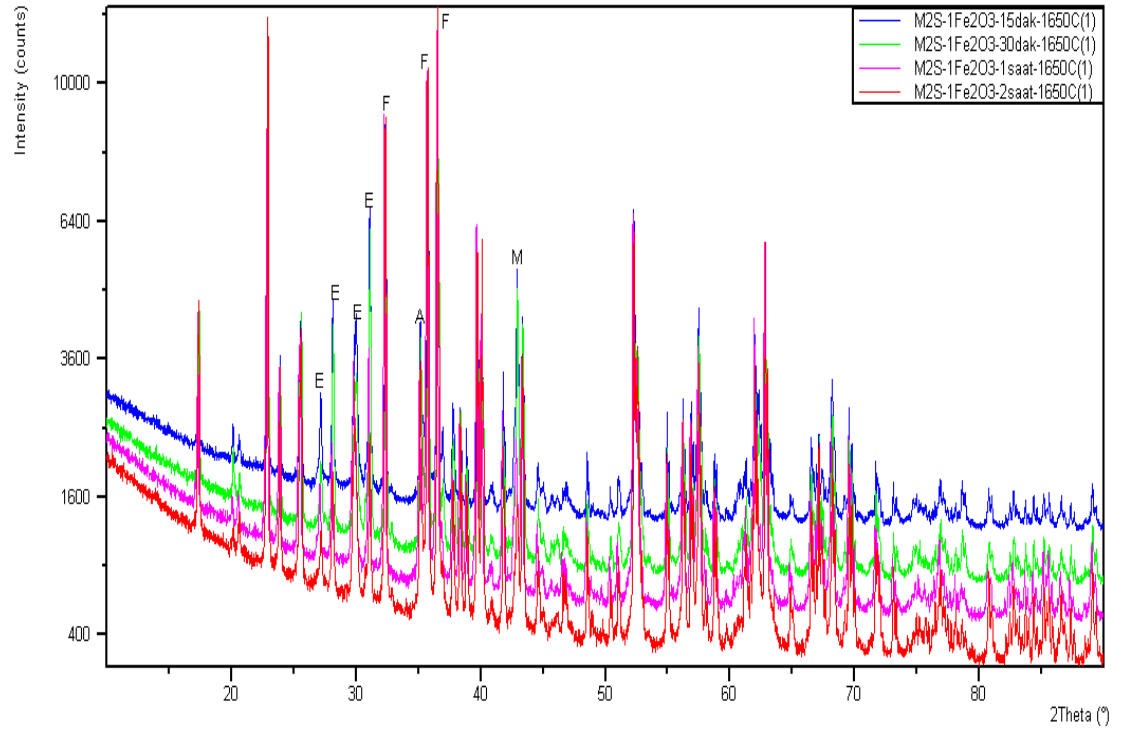
Ek B.11: 1550°C’de değişik pişirme sürelerinde %3 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi



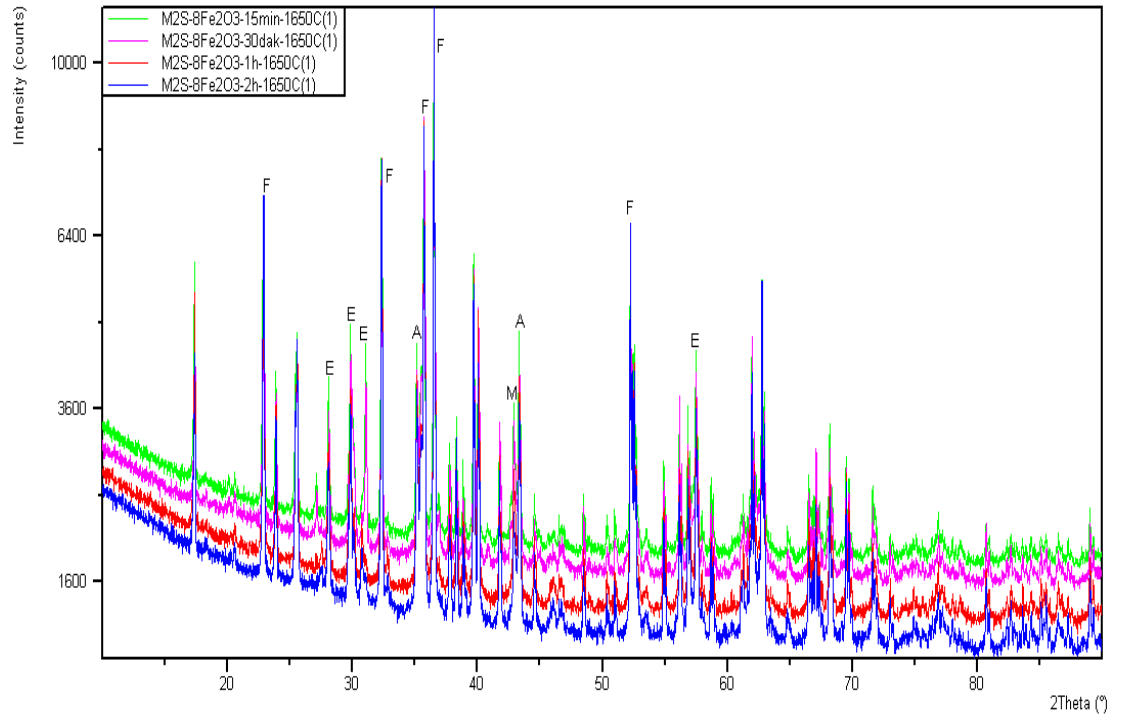
Ek B.12: 1550°C’de değişik pişirme sürelerinde %8 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi



Ek B.13: 1650°C’de değişik pişirme sũrelerinin Forsterit oluşumuna etkisi

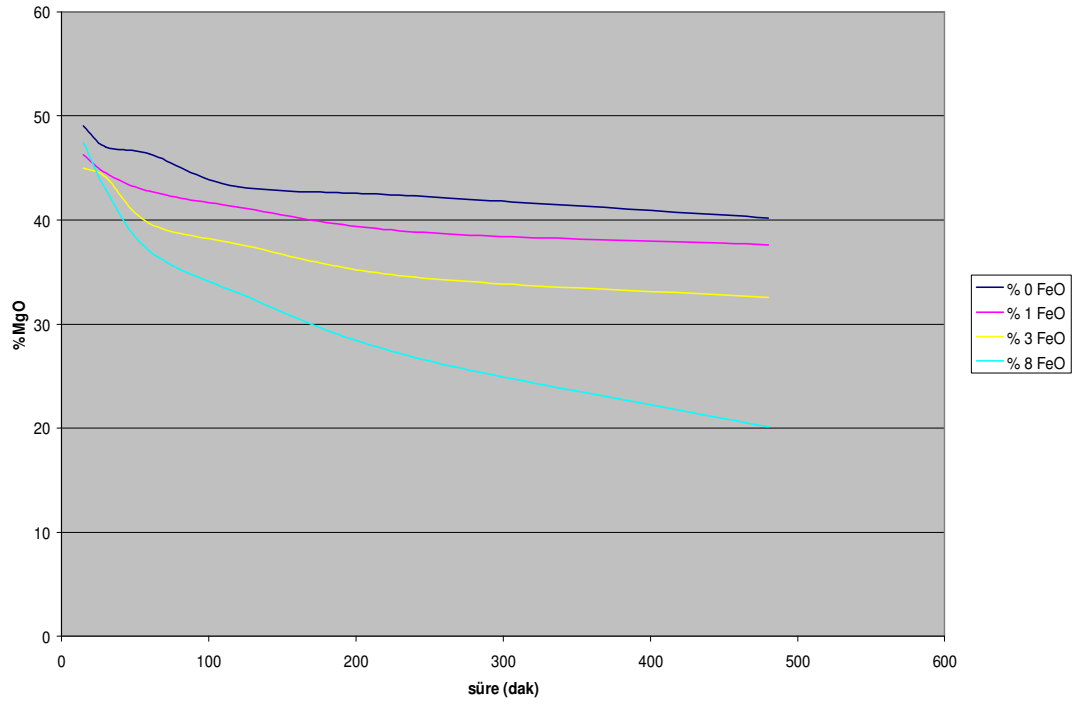


Ek B.14: 1650°C’de değişik pişirme sũrelerinde %1 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi

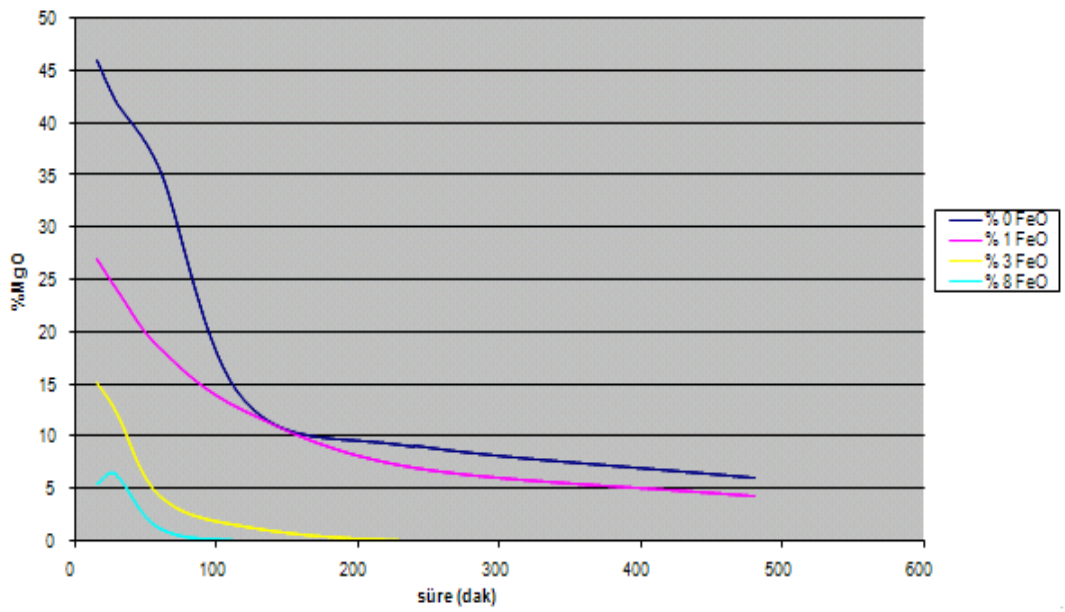


Ek B.15: 1650°C’de değişik pişirme sürelerinde %8 FeO ilavesinin Forsterit oluşumuna etkisi

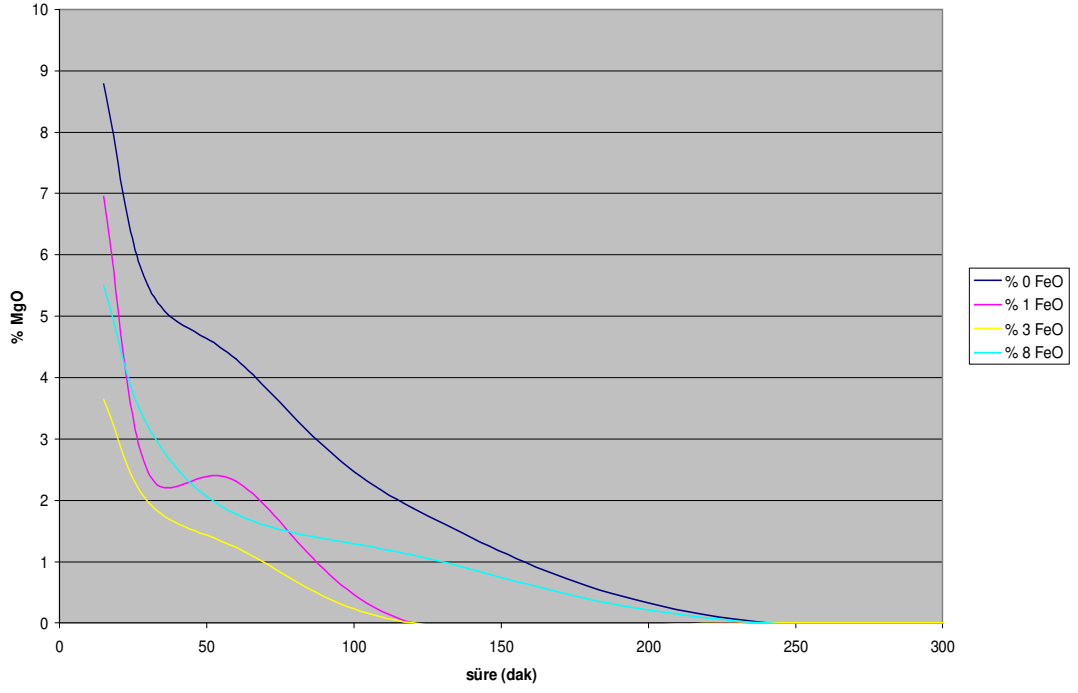
EK C



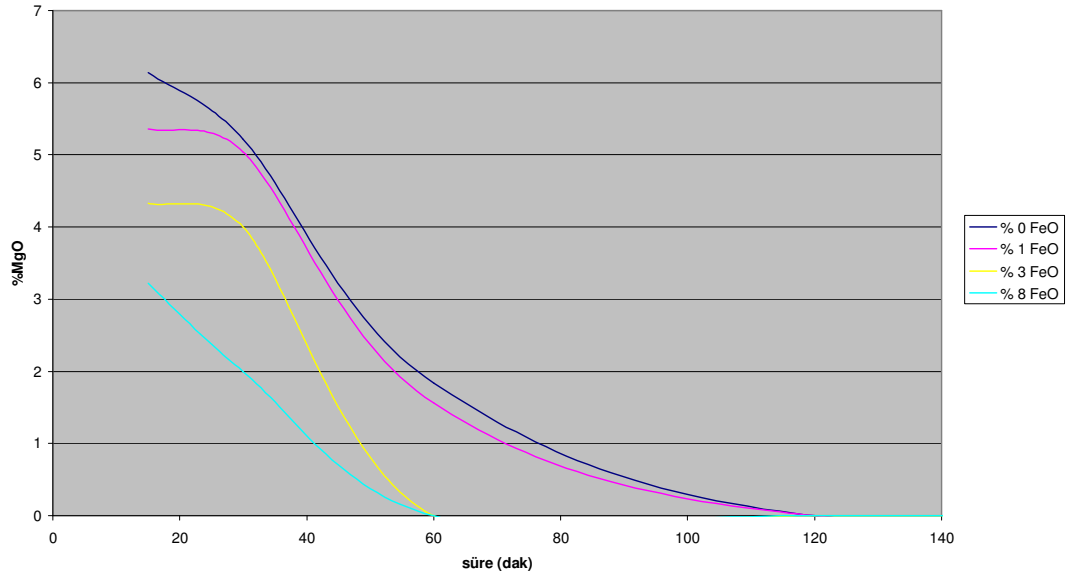
Ek C.1: 1450 °C’de değişik sinterleme sürelerinde yapıdaki FeO miktarının kalıntı MgO üzerindeki etkisi



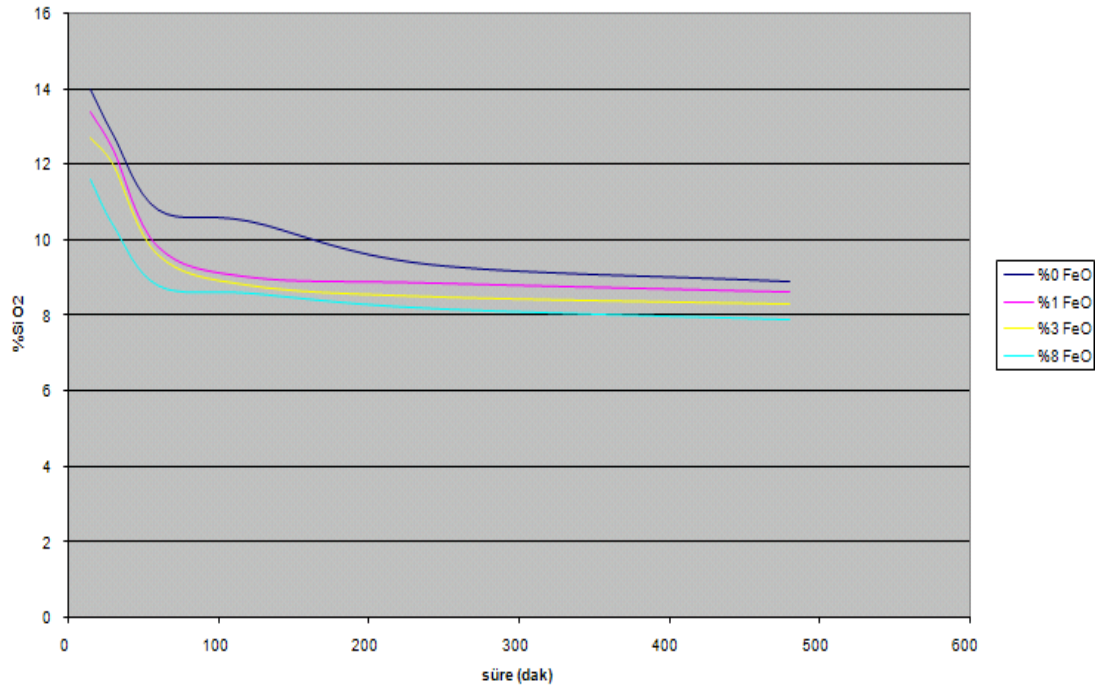
Ek C.2: 1500 °C’de değişik sinterleme sürelerinde yapıdaki FeO miktarının kalıntı MgO üzerindeki etkisi



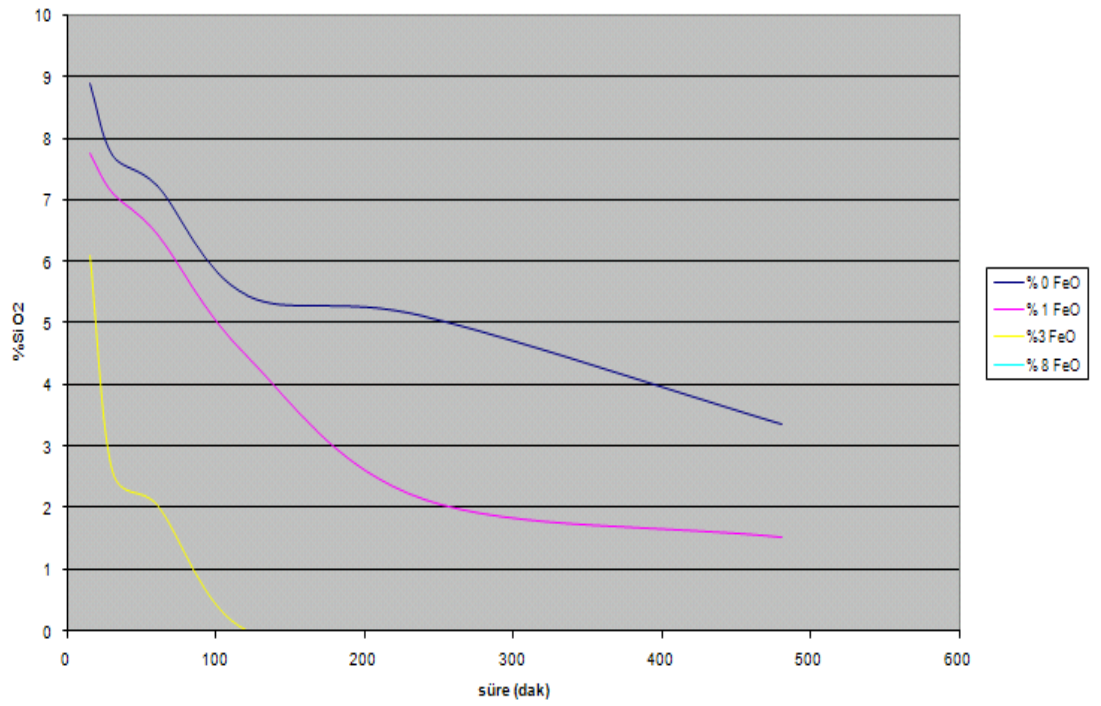
Ek C.3: 1550°C’de değişik sinterleme sürelerinde yapıdaki FeO miktarının kalıntı MgO üzerindeki etkisi



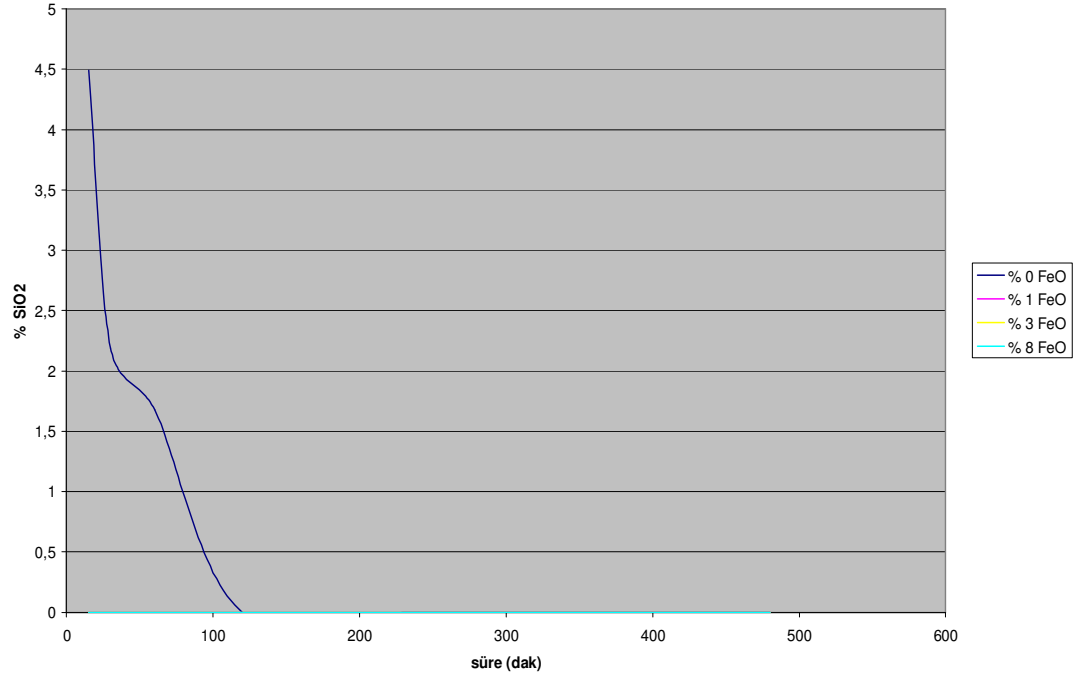
Ek C.4: 1650°C’de değişik sinterleme sürelerinde yapıdaki FeO miktarının kalıntı MgO üzerindeki etkisi



Ek C.5: 1450°C'de değişik sinterleme sürelerinde yapıdaki FeO miktarının kalıntı SiO₂ üzerindeki etkisi

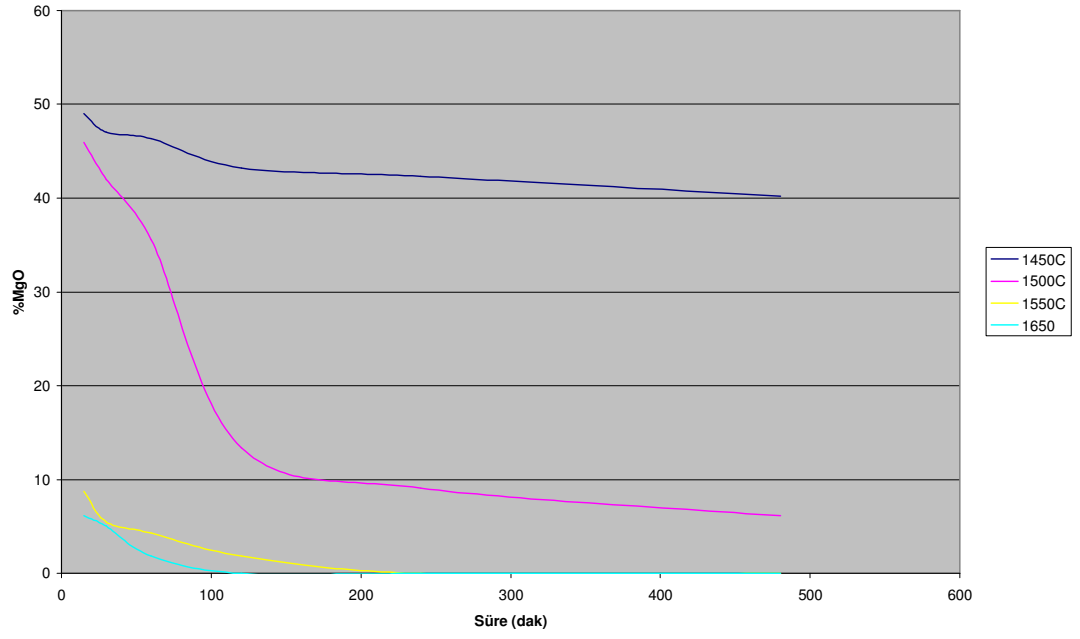


Ek C.6: 1500°C'de değişik sinterleme sürelerinde yapıdaki FeO miktarının kalıntı SiO₂ üzerindeki etkisi

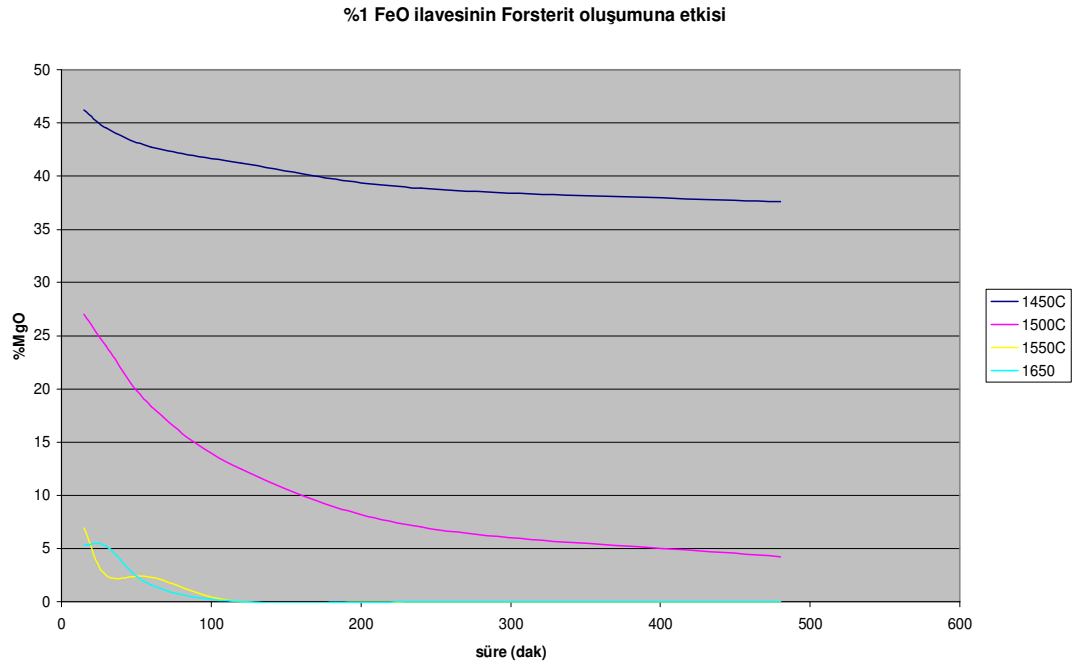


Ek C.7: 1550°C’de değişik sinterleme sürelerinde yapıdaki FeO miktarının kalıntı SiO₂ üzerindeki etkisi

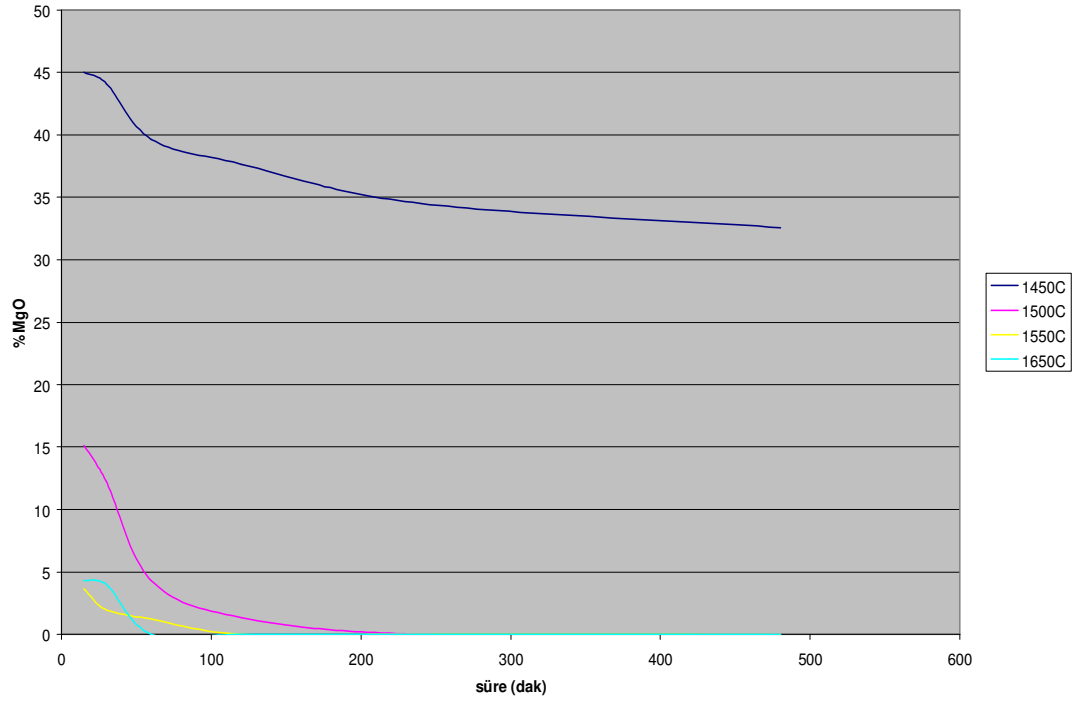
EK D



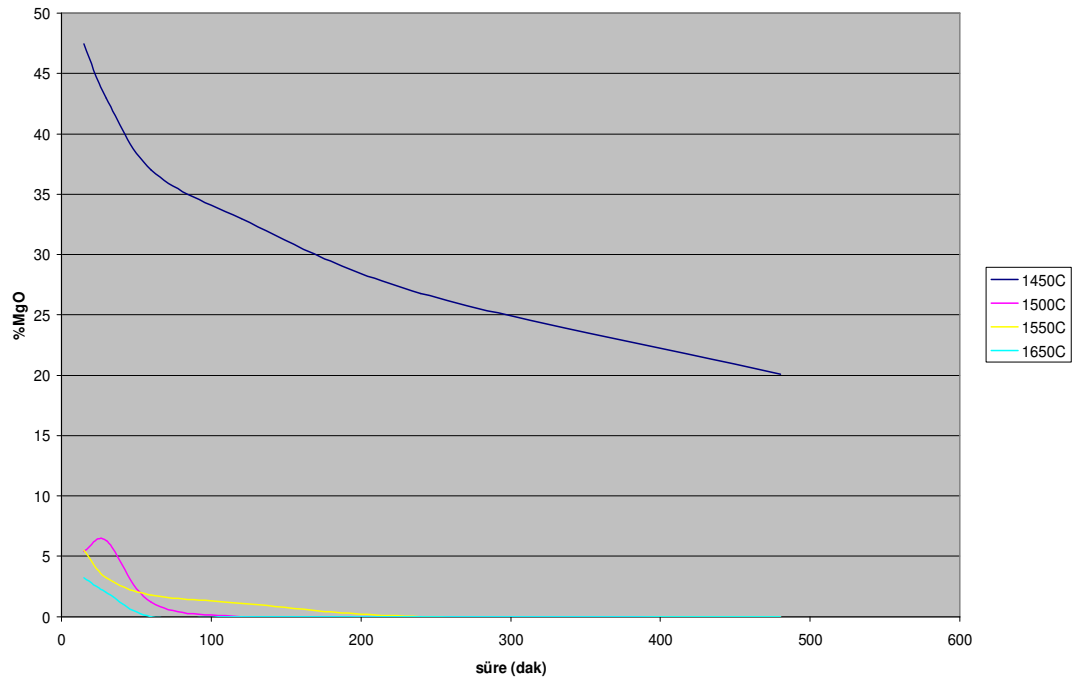
Ek D.1: Değişik sinterleme sıcaklıklarının yapıdaki kalıntı MgO miktarına etkisi



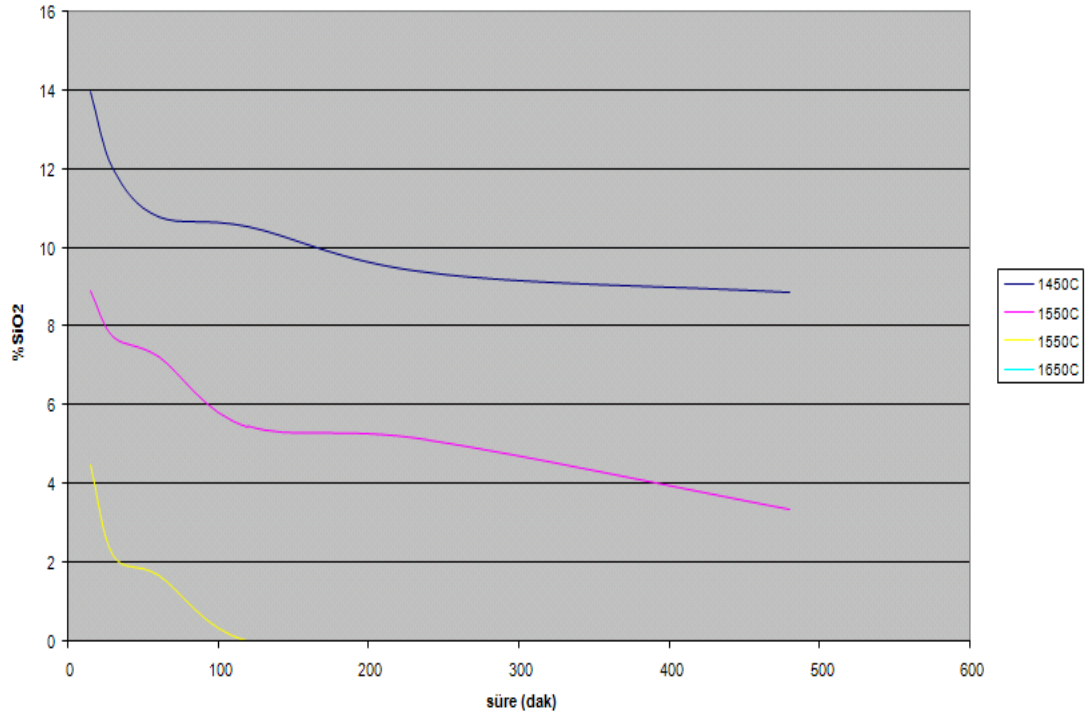
Ek D.2: Değişik sinterleme sıcaklıklarının ağırlıkça %1 FeO bulunan yapıdaki kalıntı MgO miktarına etkisi



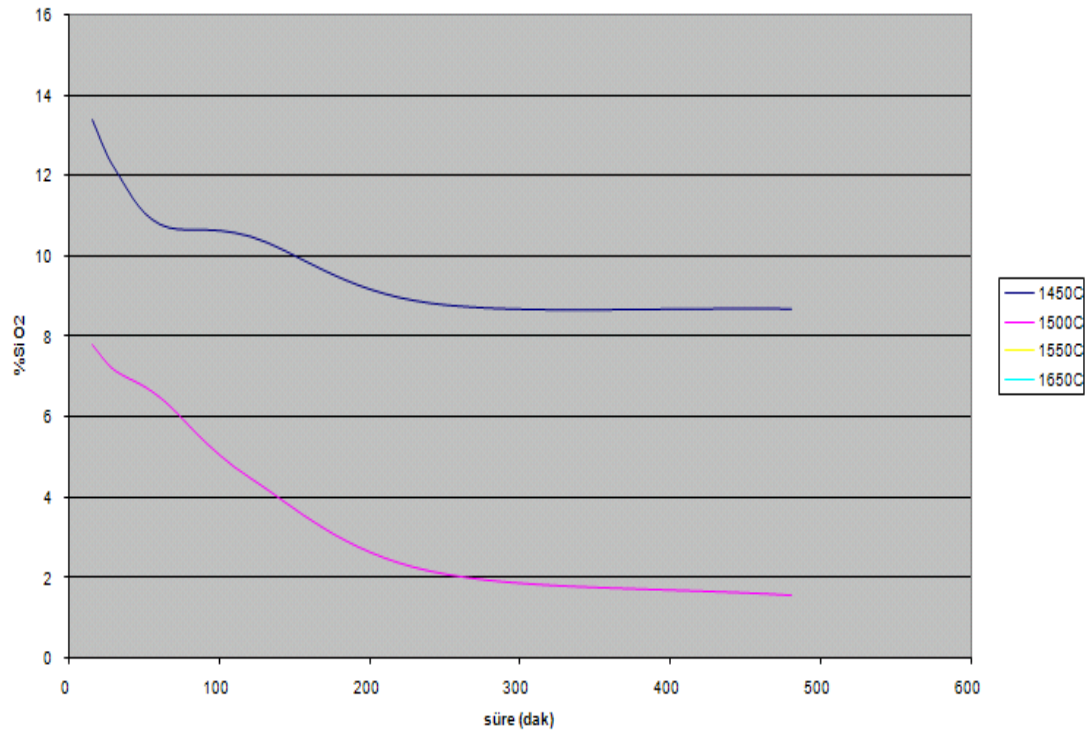
Ek D.3: Değişik sinterleme sıcaklıklarının ağırlıkça %3 FeO bulunan yapıdaki kalıntı MgO miktarına etkisi



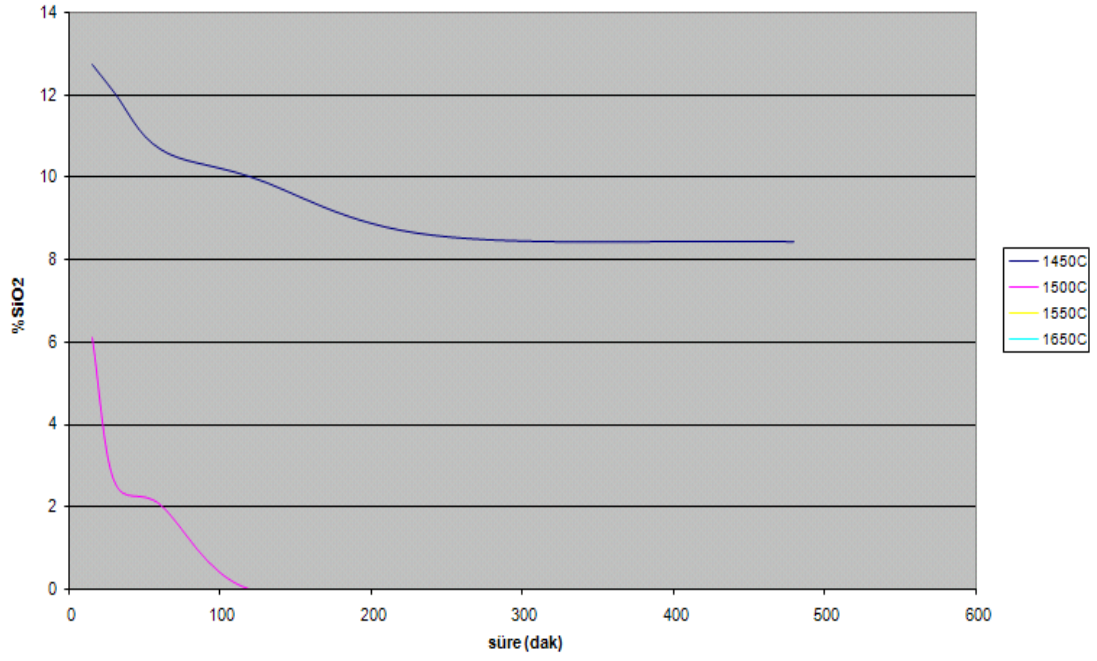
Ek D.4: Değişik sinterleme sıcaklıklarının ağırlıkça %8 FeO bulunan yapıdaki kalıntı MgO miktarına etkisi



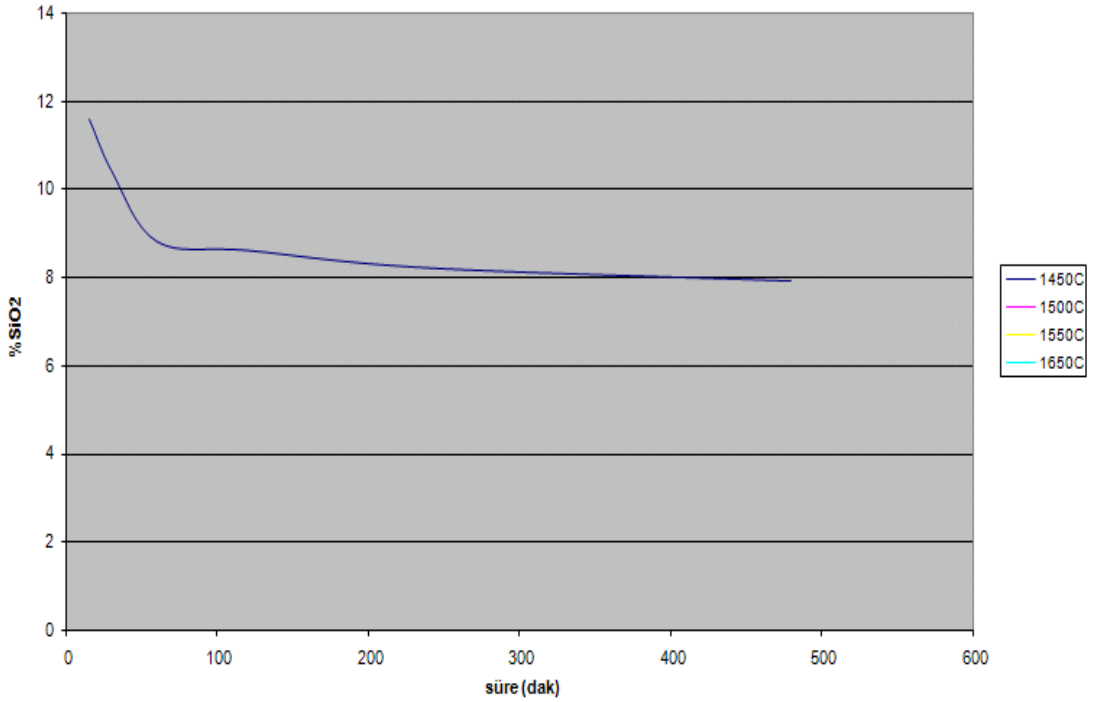
Ek D.5: Değişik sinterleme sıcaklıklarının yapıdaki kalıntı SiO_2 miktarına etkisi



Ek D.6: Değişik sinterleme sıcaklıklarının ağırlıkça %1 FeO bulunan yapıdaki kalıntı SiO_2 miktarına etkisi



Ek D.7: Değişik sinterleme sıcaklıklarının ağırlıkça %3 FeO bulunan yapıdaki kalıntı SiO₂ miktarına etkisi



Ek D.8: Değişik sinterleme sıcaklıklarının ağırlıkça %8 FeO bulunan yapıdaki kalıntı SiO₂ miktarına etkisi

REFERANSLAR

- [1] Türkiye Bilimler Akademisi Alphan Sennaroğlu Konuşması Özeti, <<http://www.tuba.gov.tr/userfiles/image/haber/kurumdan/AlphanSennaroglu.doc>>. Erişim 4 Mayıs 2008.
- [2] **Qiwu, Z., Filio J. M., Nikaido, M., Wantae, K.,** 2000. Effets of Grinding and Starting Materials on Synthesis of Forsterite, *Sigen to Sozai*, **116**, 119 – 123.
- [3] **M.T.A. Genel Müdürlüğü,** Madenlerin Kullanım Alanları Olivin, http://www.mta.gov.tr/etut/madenler/kullanim_alanlari.htm>. Erişim 04. Mayıs.2008.
- [4] **Goldschmidt, V. M.,** Olivin and Forsterite Refractories in Europe, *Industrial & Engineering Chemistry*, **30**, 32 – 33.
- [5] **Devlet Planlama Teşkilatı,** 2006. Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu(Refrakter), 9. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.
- [6] **Dombaycı, A.,** 2007. Alümina – Spinel – Zirkonya ile çimentosuz kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Gökçe A. S.,** 2003. Antioksidan katkıların magnezya – karbon refrakterlerin oksidasyon davranışına etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Şeşen, K.,** 2006. Refrakter malzemeler ve endüstriyel fırın ders notları, İstanbul.
- [9] **İça, M.,** 1991. Refrakter Malzemelerin Tanımı ve Çimento Döner Fırınlarında Refrakterlerin Kullanımı, Çitosan Krom – Manyezit Tuğla A.Ş., Konya.
- [10] **Gilchrist, J. D.,** 1970. Yakıtlar ve Refrakter Malzemeler, *Makina Mühendisleri Odası Yayınları*, No:51, Ankara.
- [11] **Demirkesen, E.,** 2005. Toz Metalurjisi ders notları, İstanbul.
- [12] **Yaman, C.,** 2003. Refrakter malzemeler ders notları, YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [13] **Geçkinli, A. E.,** 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, İTÜ Matbaası, İstanbul.

- [14] **Hiroshi, K.**, 2003. Natural and Synthetic Forsterite, *Gemmology Queensland*, **4**, 1.
- [15] **Dana, E. S.**, 2001. Dana's system of mineralogy, Forsterit Mineral Data Publishing, USA.
- [16] Forsterite Mineral Data, <<http://webmineral.com/data/Forsterite.shtml>>. Erişim 04 Mayıs 2007.
- [17] Forsterite Mineral Data, <<http://www.surfacenet.de/produkt/forsterite.htm>>. Erişim 04 Mayıs 2007.
- [18] **Ohsato, H., Tsunooka, T.**, 2006. Forsterite Ceramics for milimeterwave dielectrics, *J. Electroceramics*, **17**, 445 – 450.
- [19] **Thomas, R. Green.**, 1994. Phase Equilibria Diagrams Database, American Ceramic Society, Ohio.
- [20] **Raymond, E. B., Fred, A. H.**, 1935. Forsterite and other magnesium silicates as refractories, *Journal of the American Ceramic Society*, **18**, 176 – 192.
- [21] **Adrianov N. T., Strel'nikova, S. S., Diyagilets S. M.**, 2004. Forsterite ceramics based on sol – gel powders, *Glass and Ceramics*, **1**, 15 – 17.
- [22] **Mitchell, B. D. M., Jackson, D., James, P. F.**, 2003. Low density Forsterite Powders prepared from modified alkoxides, tetrachloride, *Journal of Sol – Gel Science and Technology*, **26**, 211 – 219.
- [23] **Mitchell, B. D. M., Jackson, D., James, P. F.**, 1999. Preperation of Forsterite Powders via an aqueous route using magnesium salts and silicon tetrachloride, *Journal of Sol – Gel Science and Technology*, **15**, 211 – 219.
- [24] **Will, G.**, 2006. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two – Stage Method, Springer, New York.
- [25] **Cullity, B. D.**, 1966. X – ışınları difraksiyonu, İTÜ Matbaası, İstanbul.
- [26] **Demirkesen, E.**, 2005, Malzeme Karakterizasyonu ders notları, İstanbul.
- [27] **Zevin, L. S., Kimmel, G.**, 1995. Quantitative X – Ray Diffractometry, *Springer*, New York.
- [28] Joint Committee on Powder Diffraction Standarts, JCPDS Kartları, No:23 – 383
- [29] Philips XRD Course Crystallography Application Course Material, Almelo, The Netherlands.
- [30] **Rietveld, H. M.**, 1968. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, Petten (N-H.), The Netherlands.

- [31] **Young, R. A.**, 1993. The Rietveld Method, Oxford University Press, U.K.
- [32] The Rietveld Method, < <http://home.planet.nl/~rietv025/>> Erişim 4 Mayıs 2008

ÖZGEÇMİŞ

24.08.1983 tarihinde Bursa’da doğdum. İlköğrenimimi Bursa Dörtçelik İlköğretim Okulu’nda, orta ve lise öğrenimimi Bursa Gazi Anadolu Lisesi’nde tamamladım. 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimime başladım ve 2006 yılında aynı bölümden mezun oldum. Lisans eğitimimin ardından yüksek lisans eğitimi için İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği programına kaydımı yaptırdım. Aynı yıl itibariyle İ.T.Ü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Malzeme Anabilim Dalı’na araştırma görevlisi olarak kabul edildim ve bu görevimi halen sürdürmekteyim.