

103010

**MÜLLİT ESASLI SERAMİKLERİN
MİKROYAPISAL KARAKTERİZASYONU**

M. Olcay ŞENER
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği
Anabilim Dalı
OCAK 1999

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

M. Olcay Şener'in 'Müllit Esaslı Seramiklerin Mikroyapısal Karakterizasyonu' başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 22.02.1999..... tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez danışmanı) : *Y. Doç. Dr. Ferhat KAYA*

Üye : *Doç. Dr. Hasan NANDAL*

Üye : *Y. Doç. Dr. Aydin Değan*

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24.02.1999 tarih ve 6/6.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MÜLLİT ESASLI SERAMİKLERİN MİKROYAPISAL KARAKTERİZASYONU

M.OLCAY ŞENER

**Anadolu Üniversitesi
Fen bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman:Yrd.Doç.Dr. Ferhat KARA
1999, 47 Sayfa**

Bu çalışmada, stokiometrik müllit bileşiminde sol-jel yöntemiyle alüminyum sülfat ve kolloidal silika ile hazırlanan toz, daha önce başka bir çalışmada yine aynı yöntemle hazırlanmış böhmit ve kolloidal silika karışımına değişen oranlarda karıştırılarak, bu ilavenin malzeme mikroyapısında oluşturduğu değişiklikler incelenmiştir.

Bu amaçla hazırlanan tozlar ön şekillendirilip, belirli basınç altında sıkıştırılıp sinterlemeyi sağlayacak değişik sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Elde edilen numuneler mikroyapısal inceleme için hazırlanarak taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenip fotoğrafları çekilmiştir. Fotoğraflar üzerindeki tane boyutu ölçümleri özel bir yöntemle gerçekleştirilen numunelerin, aynı zamanda yoğunluk ölçümleri ve X-ışınları analizleri gerçekleştirilip, sonuçlar çalışmada sunularak karakterizasyon tamamlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Müllit, mikroyapı karakterizasyonu

ABSTRACT

Master of Science Thesis

MICROSTRUCTURAL CHARACTERISATION OF MULLITE BASED CERAMICS

M.OLCAY ŞENER

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assist.Prof.Dr Ferhat KARA
1999 Pages 47**

In this thesis, a powder, which was prepared from aluminium sulfate and colloidal silica by sol-gel processing in stoichiometric mullite composition was added at different ratios to another powder which was prepared from boehmite and colloidal silica.

After isostatic pressing of powder mixtures, the pellets so obtained were sintered at various temperatures. Sintered densities of resultant samples were measured and microstructural examinations were carried out by scanning electron microscopy. Grain sizes of the samples sintered at various temperatures were measured by linear intercept method. Mullite formation from the mixtures was studied by X-ray diffraction.

Key Words: Mullite, microstructural characterisation

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması sırasında öncelikle bilimsel çalışma mantığını ve kontrollü deney kavramını öğrendim. Bunun yanı sıra çalışma hayatımda oluşturduğum disiplin ve bana kazandırdığı düşüncelerimi mantıkla yönlendirebilme yetisi, tezimin hazırlanmasında önemli etken oldu.

Çalışmanın hazırlanması uzun bir zaman aldı ve bir takım aksaklıklarla da olsa tamamlanabildi. Ülkemizdeki bilimsel altyapı yetersizlikleri bunda önemli bir pay sahibiydi. Özellikle Türkçe literatürdeki yetersizlik ve ulusal bilim politikamızda lisans üstü araştırma yapanların maddi açıdan desteklenmemesi önemli sorunları oluşturdu. Ancak Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği akademik personelinin ve çalışanlarının özverili gayretleri ve destekleri zaman zaman yitirdiğim umudumu tekrar kazandırdı. Özellikle danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr Ferhat Kara, kazandığım özelliklerin ve bu tezin oluşumunda oldukça önemli bir paya sahiptir.

Öğr.gör. Gürsoy Arslan X-ışınlarında, Bülent Turan, Hatice Yıldırım ve Altan Çetinkaya tez yazımında bana yardımcı oldular, onlara ve tabii ki diğer perde arkasındaki beni destekleyen insanlara, aileme, ve üniversiteme de teşekkür borçluyum.

M. Olcay Şener
OCAK 1999

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. Al ₂ O ₃ -SiO ₂ FAZ SİSTEMİ VE MÜLLİT SERAMİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ.....	2
2.1. Müllitin Yokluğunda Yarı Kararlı Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Faz Diyagramı.....	2
2.2. Müllit Seramikleri Özellikleri.....	5
3. MÜLLİT TOZLARININ SİNTERLENMESİ.....	7
3.1. Seramik Tozlarının Sinterlenmesi.....	7
3.1.1. Katı hal sinterlemesi.....	7
3.1.2 Viskoz akış ile sinterleme.....	10
3.1.3. Müllitin sinterlenme davranışı.....	10
3.1.3.1. Kristalin müllit tozlarının sinterlenmesi.....	10
3.1.3.2. Alumina-Silika karışımlarından reaksiyon sinterlemesi yolu ile müllit seramikleri üretimi.....	11
3.1.3.3. Kimyasal yöntemlerle üretilmiş tozların reaksiyon sinterlemesi.....	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
4.1. Müllit bileşiminde Alumina+Silika Karışımlarının Hazırlanması ve Sinterlenmesi.....	23
4.2. Karakterizasyon İşlemleri.....	27
5. SONUÇLAR.....	29
5.1. Sinterleme Davranışı.....	29
5.2. Mikroyapı İncelemeleri.....	30
5.3 Ortalama Tane Boyutlarının Belirlenmesi.....	37
5.4 X- Işınları Difraksiyonu İncelemeleri.....	37
6. YORUM VE ÖNERİLER.....	40
7. KAYNAKLAR.....	42
8. EKLER.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. SiO ₂ -Al ₂ O ₃ kararlı ve yarı kararlı Faz Diyagramı	3
Şekil 2.2. Klug et al, tarafından sunulan Alumina-Silika Faz Diyagramının Müllit Bölgesi	4
Şekil 2.3. Aynı tane boyutuna sahip müllit ve aluminanın sürünme dayanımının kıyaslanması.	6
Şekil 2.4. Çeşitli oksit seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak sertliklerinin değişimi	6
Şekil 3.1. Yüzey difüzyonu ve Tane Sınırı Difüzyonu ile olan sinterleme sonucu tanelerdeki şekil değişimi	7
Şekil 3.2. Birbiri ile temas halindeki iki tanede malzeme taşınımı	8
Şekil 3.3 Ticari kristalin müllit tozlarının sinterlenme davranışı. SM (sinter müllit), FM (ergitme ve kristalleştirme ile elde edilmiş müllit), SGM (sol-jel yöntemi ile elde edilmiş müllit)	11
Şekil 3.4. Alumina-silika karışımlarından reaksiyon sinterlemesi ile müllit oluşumu RSQ: Kuvars+ α -Alumina, RSS:amorf silika+ α -Alumina, RSC: Kristobalit+ α -Alumina	13
Şekil 3.5. Kuvars + α -Alumina karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları	14
Şekil 3.6. Kristobalit+ α -Alumina karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları	15
Şekil 3.7 Alumina+silika karışımlarının reaksiyon sinterleme eğrileri RSQ: Kuvars+ α -Alumina, RSS:amorf silika+ α -Alumina, RSC: Kristobalit+ α -Alumina	16
Şekil 3.8 Alumina+silika karışımlarının reaksiyon sinterlemesi esnasında camsı faz oluşumu. RSQ: Kuvars+ α -Alumina, RSS:amorf silika+ α -Alumina,RSC: Kristobalit+ α -Alumina	17
Şekil 3.9 Al tuzu (Al-sülfat)+ kolloidal silika karışımlarından elde edilmiş tozun reaksiyon sinterleme davranışı	19
Şekil 3.10 AlOOH+kolloidal silika karışımının sinterlenmesine zamanın etkisi (sinterleme sıcaklığı 1250°C)	20
Şekil 3.11 AlOOH+kolloidal silika karışımının sinterlenmesine sıcaklığın etkisi	21
Şekil 3.12 α -Alumina+kolloidal silika karışımlarının yığmsal yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi	21
Şekil 4.1 Al-Sülfat + Kolloidal Silika (Toz B) ve Toz A' dan, Toz C Eldesi Proses Akış Şeması	25-26
Şekil 5.1 Değişik sinterleme sıcaklıklarında elde edilen yığmsal yoğunluk değerleri	29
Şekil 5.2 Yığmsal yoğunluk değerlerinin göreceli yığmsal yoğunluğa dönüştürülmesi ile elde edilen grafik	30
Şekil 5.3 1500°C'de sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları	31-36
Şekil 5.4 (a) ve (b), Ortalama tane boyutlarının, 1500, 1600 ve 1700°C sıcaklıklarında Toz B ilave miktarları ile olan ilişkileri	38
Şekil 5.5 1250°C'de sinterlenmiş numunelerin X-ışınları difraksiyon paternleri	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Müllitin Tipik Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.....	5
--	---

1.GİRİŞ

$Al_2O_3-SiO_2$ sistemi refrakter teknolojisinde en önemli sistemlerden biridir. Bu sistem içinde, normal atmosfer koşullarında kararlı tek faz olan müllit, aluminosilikat malzemelerden yapılan ürünlerde (örneğin kil) yaygın olarak görülür. Ayrıca tek faz müllit, sahip olduğu mekanik, elektronik ve optik özelliklerinden dolayı son yıllarda üzerinde yoğun araştırmalar yapılan önemli bir seramik malzeme olmuştur.

Üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki; müllit, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda düşük sayılabilecek mukavemetine rağmen yüksek sıcaklık uygulamaları için oldukça iyi sürünme direncinden dolayı oldukça gözde bir malzemedir. Sürünme direnci, pek çok malzeme özelliği gibi mikroyapıdan önemli ölçüde etkilenir. Dolayısıyla, mikroyapı kontrolü seramikler için oldukça önemli bir üretim parametresidir. Aynı zamanda çekirdeklenme teorisinin temelleri seramik bünyede elde edilecek tane boyutlarının belirler. Son yıllarda kullanımı gittikçe artan sol-jel yöntemi ve homojen çekirdeklendirme, ince tane boyutlu ve yoğun seramiklerin üretiminde önemli bir yer tutmaktadır.

Müllit, kristallografisi anlaşılmış olmasıyla beraber, değişik bileşim ve sıcaklık koşullarında faz diyagramında görülen belirsizliklere rağmen çekici elektronik, optik ve yüksek sıcaklık mukavemeti gibi özellikleri sayesinde üzerinde çokça araştırma yapılan bir malzeme olmuştur.

Bu çalışmada asıl amaç daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen ve daha yoğun mülliti üretmektir. Müllit sinterlemesine bakıldığında en önemli sorunun -oldukça düşük yayınımlı yüzünden- yüksek yoğunluğa sinterlenebilmesi için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekliliği olduğu görülür. Eğer sinterleme prensipleri dikkatli analiz edilirse malzeme mikroyapısında oluşturulacak gelişmelerin sinterlemeyi kolaylaştıracağı görülebilir. Müllit seramikleri alumina silika karışımlarının kalsine edilmesi yada ergitilip soğutulması sonucu elde edilen kristalin müllit tozlarının sinterlenmesi sonucu yada alumina ve silika karışımlarının preslenip sinterlenmesi sonucu üretilebilir. İkinci metotta, hem alumina silika reaksiyonu sonucunda müllit oluşumu, hem de sinterleme olduğu için reaksiyon sinterlemesi olarak adlandırılır. Reaksiyon ve sinterleme aynı süreçte olduğu için, üretim açısından avantajlar sunar.

Bu çalışmada, ticari olarak mevcut böhmit + amorf silika karışımlarından reaksiyon sinterlemesi yoluyla müllit seramikleri üretilmesi ve bunların mikroyapılarındaki gelişimler çalışılmıştır. Alüminyumsülfat ilavesi ile moleküler düzeyde alumina katkısının mikroyapı ve ondan etkilenen diğer özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. AlOOH-Kolloidal Silika karışımlarının sinterlenmesi sonucunda, yapıda, taneler içinde mikrogözenekler oluşmaktadır. Tane boyutunu küçülterek bu mikrogözeneklerin tane sınırına difüzyonunu kolaylaştırarak yok edilmeleri sağlanabilir ve malzemenin sinterleme davranışı artırılabilir. Tane boyutunu azaltmanın yöntemlerinden biri olarak, daha düşük sıcaklıkta müllit oluşturan Alüminyumsülfat+Kolloidal Silika, AlOOH+Kolloidal Silika karışımına ilave edilmiştir. Bu ilavenin", AlOOH+Kolloidal Silika karışımlarının sinterlenme davranışı ve mikroyapısına olan etkileri incelenmiştir.

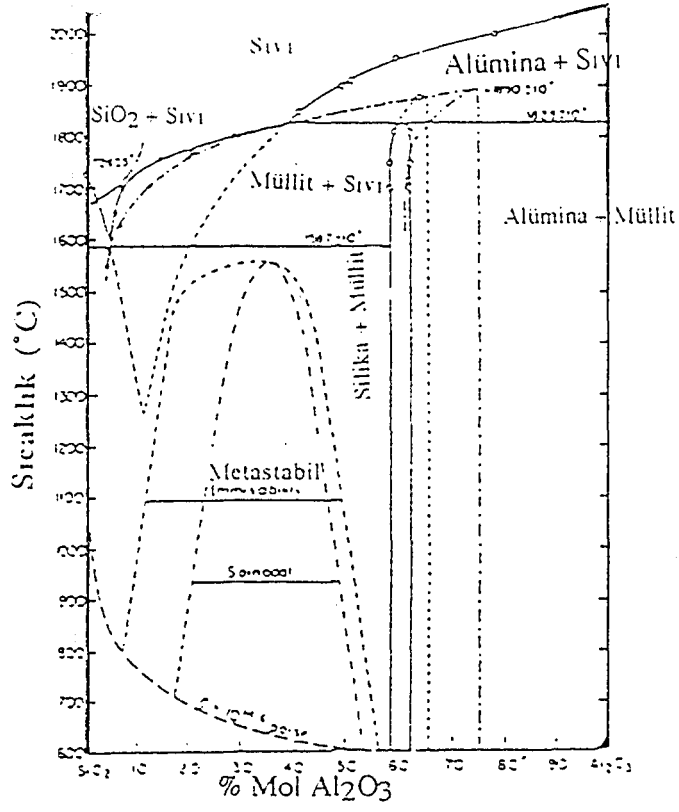
2. Al₂O₃-SiO₂ FAZ SİSTEMİ VE MÜLLİT SERAMİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ

Stokiyometrik müllit (3Al₂O₃.2SiO₂) ağırlıkça %71,8 Al₂O₃ içerir. Ancak normal koşullarda alumina içeriği %70.4 – 74 arasında değişir (Şekil 2.1). Burada normal koşullar olarak nitelenen, alumina ve silikanın karışımından oluşan müllit dir. Fakat alumina ve silika ergitilip soğutulursa , müllitin alumina içeriği %77'ye kadar çıkar.[1]

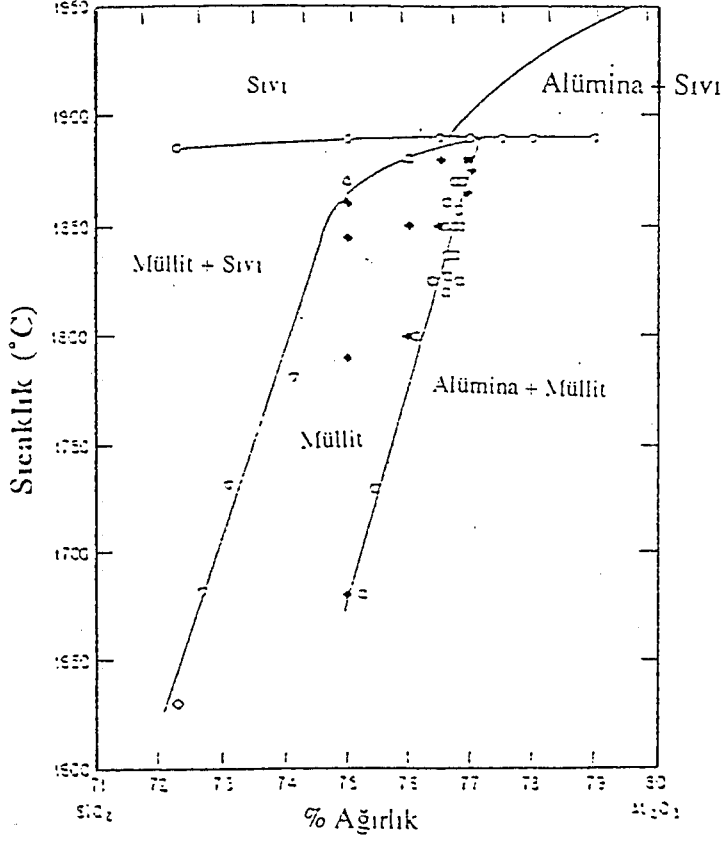
Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, müllitin kararlı katı eriyik aralığı şekil 2.2 den de görülebileceği gibi artan sıcaklıklarda (> 1500°C) sağa doğru eğilmektedir.[2-4]

2.1. Müllitin Yokluğunda Yarı Kararlı Al₂O₃-SiO₂ Faz Diyagramı

Şekil 1'den de görüldüğü gibi normal koşullar altında 1587°C'de ve % 10 alumina bileşiminde ötektik mevcuttur. Whal et al. [5] amorf bir fazın, müllit oluşturmaksızın 1200°C gibi düşük sayılabilecek sıcaklıklarda oluşabileceğini gözlemlemişlerdir. Aynı amorf fazın oluşumu Staley and Brindley tarafından da [6] gözlemlenmiştir. Daha sonraları alumina-silika sisteminde müllit içermeyen yarı kararlı (metastabil) bir faz diyagramının varlığını öne sürmüşlerdir. Bu diyagram Davis ve Pask [7], arkasından da Aksay and Pask [1] tarafından çizilmiştir. Bu durum Şekil 1'de kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Şekil 1'de görülmektedir ki yarı kararlı koşullar altında alumina - silika ötekiği 1587°C' de %10 Al₂O₃ dan, 1260°C' de %18 Al₂O₃'ya değişmektedir. Staley and Brindley [6], müllit oluşumu için amorf aluminosilikat fazının müllit çekirdeklenmesi için şart olduğunu belirtmiştir.



Şekil 2.1. SiO₂-Al₂O₃ kararlı (sürekli, çizgiler) ve yarı kararlı (kesikli çizgiler) faz diyagramı [1]



Şekil 2.2. Klug et al. [2] tarafından sunulan alumina-silika faz diyagramının müllit bölgesi

2.2. Müllit Seramiklerinin Özellikleri

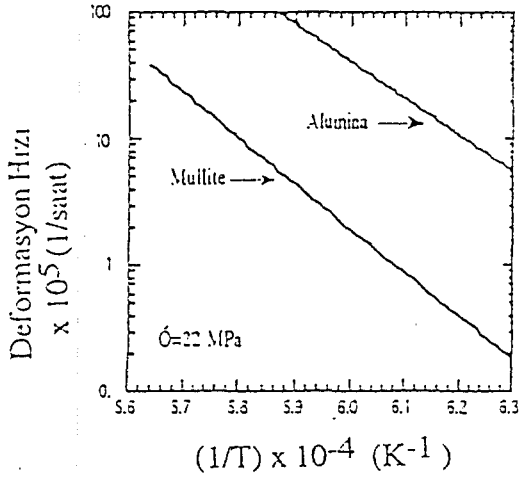
Düşük tokluk ($\approx 2 \text{ MPa m}^{1/2}$) ve diğer seramiklere kıyasla göreceli olarak düşük mukavemetinden dolayı, müllit düşük sıcaklıklarda yüksek mukavemete sahip bir malzeme olarak hiç düşünülmemiştir. Ancak yüksek sıcaklık uygulamaları için, mükemmel sürünme ve termal şok dayanımına sahip bir malzeme olarak uzun zamandır tanınmaktadır. Bunun yanında, oda sıcaklığında sahip olduğu mukavemet değerini 1560°C 'ye kadar korur. Bu özelliğinden ve yüksek sıcaklıklarda oksitlenme problemi olmamasından dolayı müllit, diğer seramiklere kıyasla yüksek sıcaklıklarda hem tek fazlı hem de matris malzemesi olarak kullanılabilir en iyi seramik malzemelerden biridir. Müllitin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.1 'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Müllitin Tipik Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

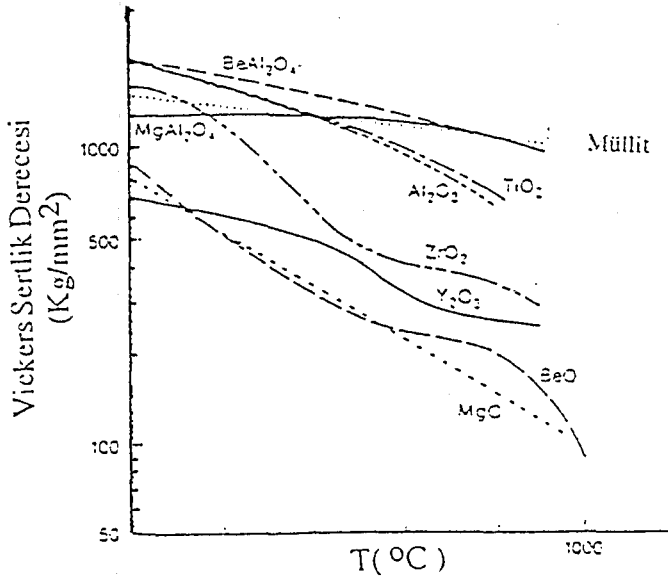
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3.17
ERGİME NOKTASI ($^\circ\text{C}$)	1890
ELASTİK MODÜL (GPa)	220
ISIL GENLEŞME KATSAYISI (RT- 1500°C)($1/^\circ\text{K}$)	5.6×10^{-6}
ISIL İLETKENLİK (W/mK)	6

Müllitin çok yüksek sürünme dayanımına sahip olduğu, 900 MPa ve 1500°C 'de yapılan testte, tek kristal müllitin hiç deformasyon göstermemesi sonucu anlaşılmıştır[8]. Müllit basma mukavemeti 1400°C 'de alüminanın iki katı ve 1500°C 'de silisyum karbür ile aynıdır. Saf müllit alüminaya göre 1450°C 'de 10 kat fazla sürünme dayanımına sahiptir(Şekil 2.3) [8].

Hillig [8] sertliğin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin bir malzemenin yüksek sıcaklık mukavemeti hakkında bilgi verebileceğini öne sürmüştür. Sertlik sıcaklıkla değişim göstermez ise, o malzemenin mekanik özellikleri de sıcaklıktan etkilenmez. Müllitin, sıcaklıkla sertliği en az azalan malzeme olduğu Şekil 2.4'den görülmektedir ve 1000°C üzerinde en yüksek sertliğe sahip seramiklerden biri olan silisyum karbür ile aynı sertliğe sahiptir [9]. Müllitin sıcaklıkla sertliğinin fazla değişmemesinin nedeni kayma sistemlerinin eksikliğine ve böylelikle de test koşullarında dislokasyonların hareketsiz kalmasına bağlanmaktadır [9].



Şekil 2.3. Aynı tane boyutuna sahip müllit ve alüminanın sürünme dayanımının kıyaslanması (Sıcaklık: 1450°C, Gerilme: 22 MPa)



Şekil 2.4. Çeşitli oksit seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak sertliklerinin değişimi.

3. MÜLLİT TOZLARININ SİNERLENMESİ

3.1. Seramik Tozlarının Sinterlenmesi

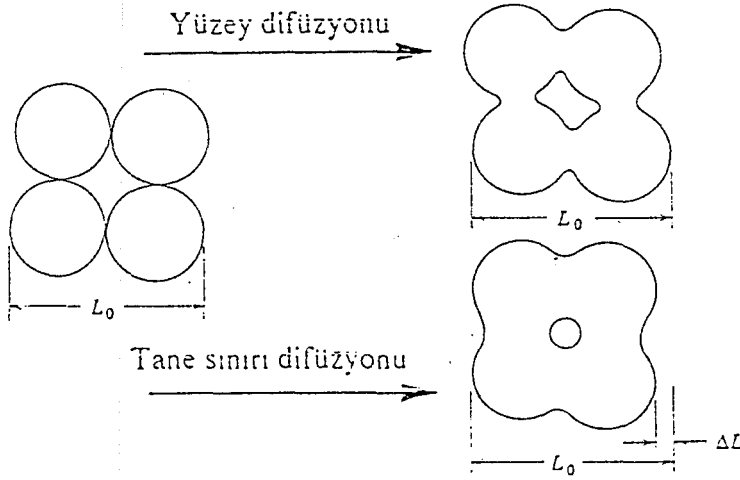
Sinterleme; sıkıştırılmış tozların, toz sistemini oluşturan ana fazın ergime sıcaklığı altında bir sıcaklıkta yoğunlaştırılması olarak tanımlanabilir.

Temelde üç türlü sinterleme vardır;

- Katı halde sinterleme
- Viskoz akış sinterlemesi
- Reaktif bir sıvı mevcudiyetinde yapılan sinterleme

3.1.1. Katı hal sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi yayılım ile malzeme iletimini içerir. Yayılım atom boşluklarından, tane sınırlarından yada içinden olabilir[10]. Yüzey yayılımı çekilme ve gözenekliliğin azalmasına sebep olmaz, sadece gözenek şekli değişir[10]. Malzeme içinden tane sınırları yada latis yollarından oluşan yayılım sonucu çekme gerçekleşir (Şekil 3.1) [10].



Şekil 3.1. Yüzey difüzyonu ve Tane Sınırı Difüzyonu ile olan sinterleme sonucu tanelerdeki şekil değişimi.

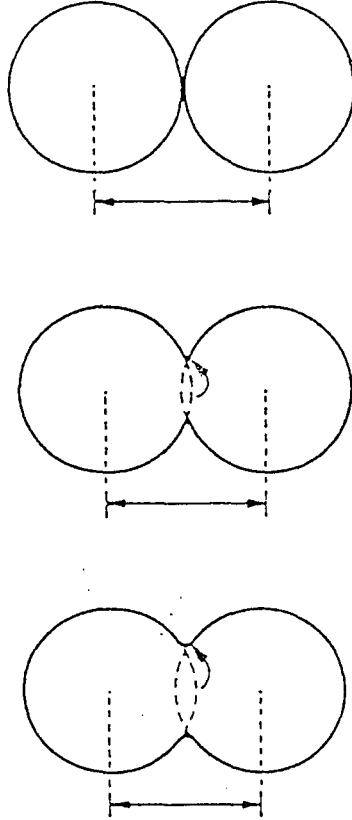
Malzeme içinden yayılım, iki küre modeli şeklinde Şekil 3.2'deki gibi gösterilebilir. Boyun bölgesi ile tane yüzeyi yada iç kısımları arasındaki serbest enerji farkından dolayı, malzeme en hızlı yoldan (tane sınırı yada latis) boyun bölgesine doğru taşınır. Tane sınırlarından yada latisten yayılımın hangisi hızlı ise, sinterlemede o rol oynar.

Sinterleme genellikle üç değişik aşamada meydana gelir;[10,11,12]

I. İlk aşama: Bu aşamada tane yüzeyleri düzgünleşir, tane sınırı ve boyun oluşumu gerçekleşir, gözenekler yuvarlaklaşır. Genelde %10'dan az yoğunlaşma vardır.

II. Ara aşama: Ortalama gözeneklilik miktarı %5-10'a kadar azalır ve yavaş tane büyümesi görülür.

III. Son aşama: Gözenekler izole olur, sinterleme hızı düşer. Bu aşamada sinterleme hızı gözenek geometrisine ve mikroyapıdaki yerine bağlıdır.



Şekil 3.2. Birbiri ile temas halindeki iki tanede malzeme taşınımı

Malzeme taşınımının tanecik temas bölgesinden boyun bölgesine kafes yayılımı ile olduğu durumda doğrusal büzülme miktarı ;

$$\frac{\Delta L}{L} = 3 \left(\frac{20\gamma a^3 D}{\sqrt{2kT}} \right)^{2/5} r^{-6/5} t^{2/5} \quad (3.1)$$

olarak ifade edilir[10]. Burada; $\Delta L / L$ doğrusal büzülme, γ yüzey enerjisi, a^3 yayınıma uğrayan boşluğun atomik hacmi, D yayılım katsayısı, k boltzman sabiti, T mutlak sıcaklık, r tane boyutu ve t ise zamanı göstermektedir. Eşitlikten görülür ki zaman sinterleme için kritik bir değişken değildir. Ancak tane boyutu ve sıcaklık yayılım sabitini üstel olarak arttırdığı için çok önemli iki parametredir. Tane boyutu azaldıkça ve/veya sıcaklık arttıkça sinterleme hızı artar. Malzeme taşınımının kafes yayılımı ile olduğu durumda, belli bir yoğunluk elde etmek için gerekli t zamanı;

$$t \propto \frac{RTr^3}{\gamma^{KG} V_m D_L} \quad (3.2)$$

tane sınırlarında olduğu durumda ise ;

$$t \propto \frac{RTr^4}{\gamma^{KG} V_m D_{ts} w} \quad (3.3)$$

olarak ifade edilir [13]. Burada;

γ^{KG} : katı-gaz ara yüzey enerjisi

V_m : molar hacim

w : tane sınırı enerjisi

D_L : kafes yayılım katsayısı

D_{ts} : tane sınırı yayılım katsayısı

olarak ifade edilir.

3.1.2 Viskoz akış ile sinterleme

Viskoz bir sıvının varlığında yoğunlaştırma , çoğu silikat sistemlerde ve camlarda temel sinterleme yöntemidir. Birbiri ile temas halinde ve r yarıçapında iki cam tanesinin gösterdiği doğrusal çekilme miktarı ($\Delta L/L_0$), eşitlik 3.4 deki Frenkel denklemi ile ifade edilmiştir [11].

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma t}{2\eta r} \quad (3.4)$$

Burada γ sıvı-gaz arayüzey enerjisi, t izotermal sinterlenme zamanı, η sinterlenme sıcaklığındaki camın viskozitesidir. Görülmektedir ki viskoz akış sinterlemesinin hızını belirleyen faktörler yüzey enerjisi, viskozite ve tane boyutudur. Sinterleme eşitliklerinde görülmeyen ancak ürün özelliklerini ve her iki sinterleme hızını etkileyen önemli bir faktör de tanelerin paketlenmesi, tane şekli, tane boyut dağılımı ve topaklanmadır. Yaş üründe homojen olmayan tane paketlenmeleri geniş gözenek boyut dağılımına ve homojen olmayan sinterlemeye sebep olur. Küçük gözeneklerin olduğu bölgeler daha hızlı sinterlenebilecektir [14]. Silika taneciklerinin topaklanmasının, silikanın sinterleme hızını ve ürünün özelliklerini kötü yönde etkilediği görülmüştür [15]. Silika içindeki topaklanmaların yok edilmesiyle sinterleme sıcaklığının 300°C düştüğü görülmüştür. Bundan da görülebilir ki homojen sinterleme için ürünün yaş mikroyapısının iyi bir şekilde kontrolü gerekmektedir.

3.1.3. Müllitin sinterlenme davranışı

Müllit, alumina ve silikadan meydana gelen bir faz olduğu için değişik yöntemlerle üretilebilir. Bunlardan biri, alumina ve silika içeren bileşenleri kalsine edip, müllite dönüştürmek ve elde edilen tozu sinterlemektir. Diğer yöntem ise alumina ve silika içeren bileşenleri müllit bileşiminde karıştırıp şekillendirmek ve pişirmektir. Böylece hem müllit reaksiyonu hem de sinterleme aynı zamanda meydana gelmektedir. Bu yüzden bu yöntem reaksiyon sinterlemesi olarak adlandırılır.

3.1.3.1. Kristalin müllit tozlarının sinterlenmesi

Kristalin müllit tozları, kolaylıkla sinterlenebilen tozlar değildir [16,17]. Bunun sebebi ise müllit sisteminde Al ve Si yayınımasının çok yavaş olmasıdır. Bu yüzden, kristalin müllit tozlarından yoğun müllit seramikleri üretmek için yüksek sıcaklıklar (>1700°C) gerekmektedir.

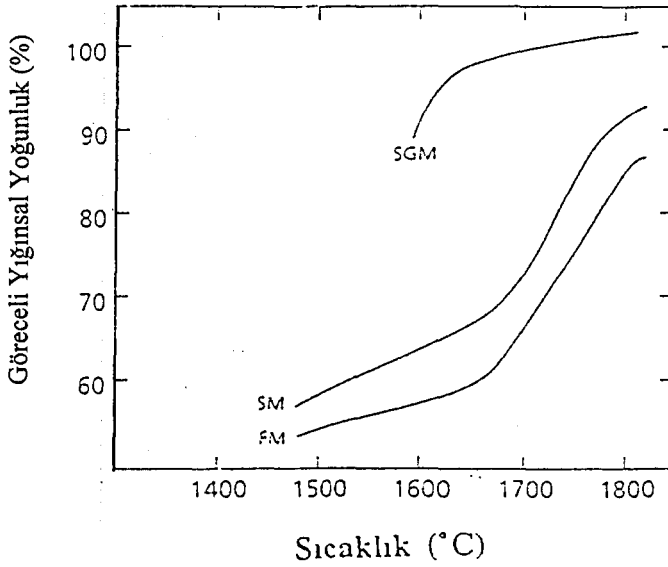
Müllit alumina ve silikanın reaksiyonu sonucu olduğundan, özellikle yetersiz reaksiyon olduğunda silika fazı silikat türü camsı faz oluşturur. Dolayısıyla, bu camsı fazın kristalin müllit tozu içinde var olup olmamasına göre sinterleme davranışı da değişiklik gösterir. Eğer camsı faz mevcut ise bu durumda sinterleme sıcaklığında sıvı faz oluşturacağından sinterleme kolaylaşacaktır.

Müllit tozunun sinterlenmesinin zorluğu Şekil 3.3' de açıkça görülebilir[18].

%90'ın üzerinde yoğunluk elde edebilmek için 1700°C'nin üzerine çıkmak gerekmektedir. Şekil 3.3' de kullanılan SM tozu α -Al₂O₃ ve amorf SiO₂ kalsinasyonu sonucu elde edilmiştir. Sacks and Pask [14] müllit tozlarının sinterlenme mekanizmasının tane sınırı yayınımlı yoluyla olduğunu bildirmişlerdir.

Kristalin müllit tozlarının sinterleme davranışını düzeltmek ve homojen mikroyapılar oluşturmak için izlenen temel yöntem tane boyutunun küçültülmesi olmuştur. Mikronaltı boyutlardaki bu tür müllit tozlarını elde etmek için izlenen yol ise, sol-jel gibi kimyasal yöntemler olmuştur.

Her ne kadar çok ince tane boyutunda müllit tozları (<0.5 μ) bu tür yöntemler ile üretilebilmiş iseler de, bu tozları yüksek yoğunluğa sinterleyebilmek için yine yüksek sıcaklıklara (1600-1650°C) gerek duyulmaktadır [19-22].



Şekil 3.3 Ticari kristalin müllit tozlarının sinterlenme davranışı. SM (sinter müllit), FM (ergitme ve kristalleştirme ile elde edilmiş müllit), SGM (sol-jel yöntemi ile elde edilmiş müllit) [18]

3.1.3.2. Alumina-Silika karışımlarından reaksiyon sinterlemesi yolu ile müllit seramikleri üretimi

Müllit tozlarını yüksek yoğunluğa sinterlemek için gerekli yüksek sıcaklık probleminden kurtulmak için, müllitin reaksiyon sinterlemesi ile eldesi de yaygın olarak çalışılmıştır. Reaksiyon sinterleme yöntemi üzerindeki çalışmaların ana nedeni, alumina-silika sisteminde görülen yarı kararlı ötektik fazın viskoz akışını kullanarak sinterleme hızını arttırmaktır.

Reaksiyon sinterleme için bir çok alumina ve silika kaynakları kullanılmıştır. Bunlar kil-alumina sisteminden, sol-jel karışımlarına kadar uzanmaktadır. Doğal olarak killerin kullanımı, içerdikleri safsızlıklardan dolayı üründe camsı faz oluşumuna neden olmaktadır. Bunu önlemek için daha saf malzemeler; alüminyumoksit-hidroksit ve

silisyumoksit-hidroksit gibi malzemelerin kullanımına gidilmiştir. Boch and Rodrigo [23] α -alumina (0.6 μ) ve amorf silika (0.4 μ) karışımlarının 1600°C' de 10 saat süre ile sinterlenmesi sonucu %97 yoğunluk elde etmişlerdir. Aynı zamanda yaptıkları dilatometre deneyleri ile aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir;

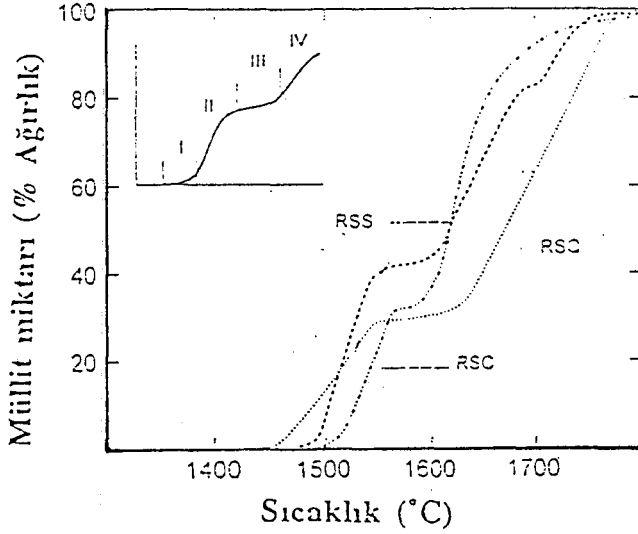
- Amorf silika kristobalite dönüştüğünde yoğunlaşma durmaktadır.
- Sıcaklığın biraz artması ile yoğunlaşma tekrar artmaktadır ki bunun nedeni de yarı kararlı ötektik fazının oluşmasına bağlanmıştır. Nitekim α -alumina-kristobalit karışımlarının 1280°C' de %13 gibi yüksek oranda çekme gösterdikleri görülmüştür.
- Sıcaklığın daha da artması ile müllit oluşmuş ve sinterleme tekrar durmuştur. 1550°C' nin üzerinde ısıtma ile de katı hal yayılım süreçleri ile sinterlenme tamamlanmıştır.

Buradan anlaşılmaktadır ki sinterleme esnasında kristobalit ve müllit oluşumu reaksiyon sinterlemesinde yüksek yoğunluk elde etmeyi engellemektedir. Müllit oluşumunun yoğunlaşmayı durdurduğu, müllit bileşimindeki aluminosilikat camında da gözlenmiştir [24].

Boch et al. [25] reaksiyon sinterleme ile kristobalit ve müllit oluşumu esnasında süreç değişkenlerinin yüksek müllit oluşumu ve yüksek yoğunluk elde etmek için çok iyi ayarlanması gerektiğini belirtmişlerdir. Mikron altı tozların kullanımı ve hızlı ısıtma yoluyla 1600°C' de yüksek yoğunluk ve müllit içeriği elde edilmiştir. Reaksiyon sinterlemesi için hazırlanan karışımlarda, artan alumina miktarı ile yoğunluğun azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi de düşük alumina miktarlarında camsı faz oluşumu ve sinterleşmeye olumlu katkısıdır.

Schnieder et al. [18] α -alumina ile kuvars, kristobalit ve amorf silikayı karıştırıp, bu karışımların müllit oluşumu ve sinterleme davranışlarını incelemişlerdir. Bu karışımlarda müllitin Şekil 3.4'de görüldüğü gibi 4 kademede oluştuğunu saptamışlardır;

- I. Bölge: Müllit çekirdekleşme bölgesi
- II. Bölge: Yüksek müllit oluşum bölgesi
- III. Bölge: Düşük müllit oluşum bölgesi
- IV. Yüksek müllit oluşum bölgesi



Şekil 3.4. Alumina-silika karışımlarından reaksiyon sinterlemesi ile müllit oluşumu
 RSQ: Kuvars+ α -Alumina, RSS:amorf silika+ α -Alumina, RSC: Kristobalit+ α -Alumina

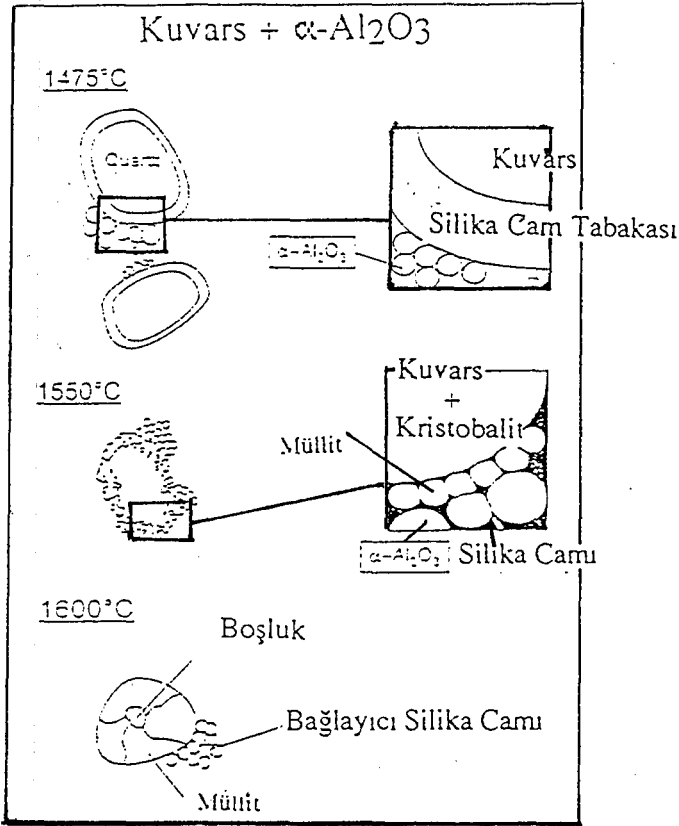
Her ne kadar sıcaklığa bağlı olarak müllit oluşum bölgeleri α -alumina + kuvars, α -alumina + kristobalit ve α -alumina+amorf silika karışımları için benzerse de, müllit oluşum mekanizmalarının çok farklı olduğu görülmüştür[18].

Şekil 3.4' de, müllit oluşumu eğrisinde 1450-1470°C arasında bir çekirdekleşme bölgesi (I.bölge) mevcuttur. Bunu takiben 1470-1530°C arasında müllit oluşumu hızla artmaktadır. Bunun sebebinin silikaca zengin camsı fazın α -alumina toprakları arasına sızması sonucu olduğu ileri sürülmüştür. Böylelikle α -alumina ve silika temas yüzeyi artacağından müllit oluşumu da artacaktır. Sıcaklığın 1530°C' nin üzerine çıkmasıyla (1530-1580 °C arası, kademe III) müllit oluşumu tekrar hızlı bir şekilde düşer. Bunun sebebi ise kristobalit tanelerinin erimesi ve alumina ile reaksiyona girmesi olarak açıklanabilir [18].

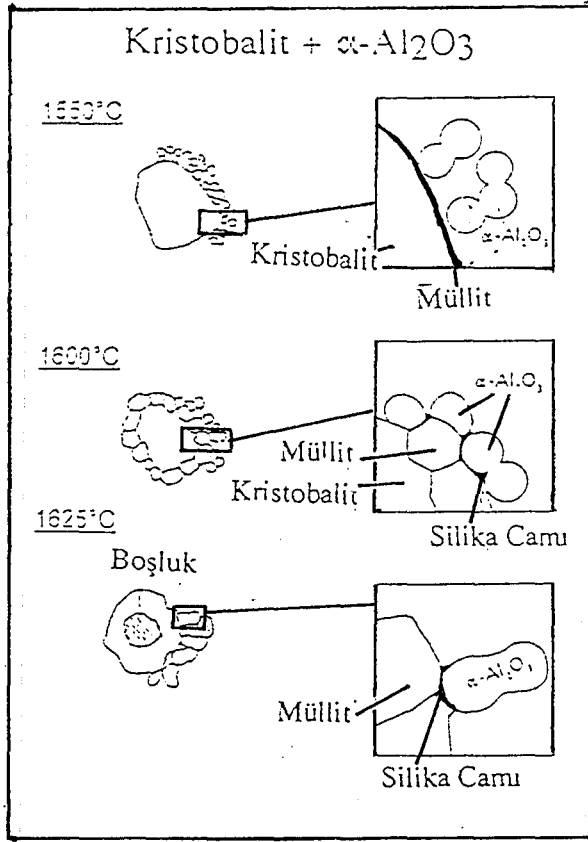
α -alumina + kuvars sisteminde, α -alumina ile kuvarsın reaksiyonu, kuvars tanelerinin dış kısmının erimesi ile 1100°C gibi düşük bir sıcaklıkta başlar. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi kuvars tanelerinin çevresindeki bu kısmi ergime α -alumina ile olan reaksiyon sonucudur. Solidüsün altında böyle bir ötektik oluşumu yarı kararlı denge diyagramı ile açıklanabilir. Kuvarsta bulunan safsızlıkların sistemde mevcut olması ötektiği 1280°C' den 1100°C' lere kadar indirebilir.

Kristobalit + α -alumina karışımlarından müllit oluşum mekanizması kuvars ve α -aluminadan önemli oranda farklıdır[18]. Şekil 3.6'da 1470°C' de müllit çekirdekleri oluşur(kademe I). Bu sıcaklığın üzerinde özellikle kristobalit de bulunan safsızlıkların da yardımıyla oluşan camsı faz, müllit oluşumunu hızlandırır(kademe II). Oluşan bu müllit taneleri α -alumina ve kristobalit arasında bir yayını bariyeri oluşturur ve müllit oluşum hızı düşer(kademe III). Artan sıcaklık ile (>1600°C) bileşenlerin camsı faz oluşturması müllit oluşum hızını tekrar artırır.

Amorf silika+ α -alumina karışımlarından müllit oluşumu, birçok yönden kristobalit+ α -alumina karışımlarına benzer, çünkü amorf silika, müllit oluşumundan önce tamamen kristobalite dönüşür[18]. Bu demektir ki düşük sıcaklıklarda müllit oluşumu (I ve II. kademeler) α -alumina ve amorf silika değil de α -alumina-kristobalit arasında oluşur. Kademe II' de α -alumina+amorf silika karışımlarında müllit oluşumu α -alumina+kristobalit karışımlarına göre daha fazladır. Bunun nedeni ise amorf silika+ α -alumina karışımlarının viskoz akış ile bir miktar sinterlenmesi sonucu silika-alumina temas yüzeyinin artmasıdır.

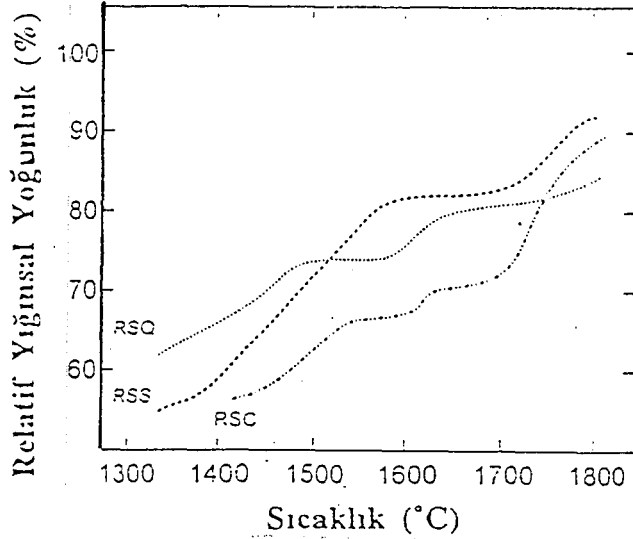


Şekil 3.5. Kuvars + α -Alumina karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları.



Şekil 3.6. Kristobalit+ α -Alumina karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları.

Kuvars+ α -alumina, kristobalit+ α -alumina ve amorf silika+ α -alumina karışımlarının sinterlenme eğrileri de Şekil 3.7'de görülmektedir[18].



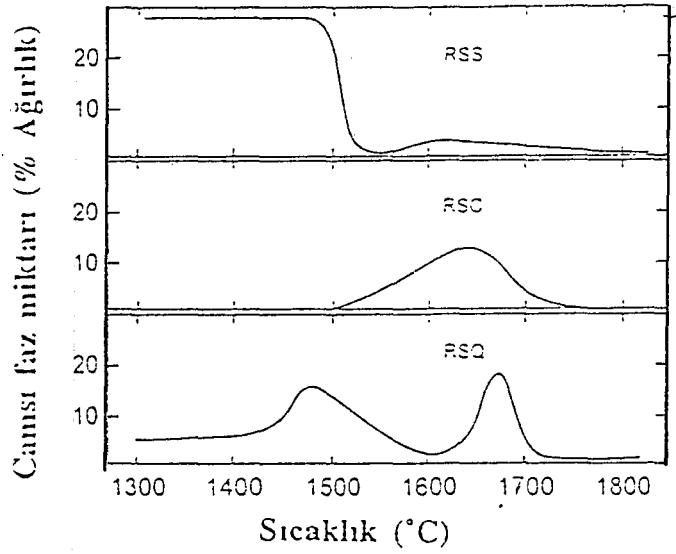
Şekil 3.7 Alumina+silika karışımlarının reaksiyon sinterleme eğrileri RSQ: Kuvars+ α -Alumina, RSS:amorf silika+ α -Alumina, RSC: Kristobalit+ α -Alumina

Kuvars+ α -alumina karışımı 1000-1400°C arasında önemli oranda çekilme göstermektedir. Kuvars taneleri etrafındaki bu çekilme, kuvars tanelerinin çevresinde oluşan sıvının geçici sıvı faz yoğunlaşmasına neden olmasından dolayıdır. 1520°C'nin üzerinde çekilmenin neredeyse sıfıra yaklaştığı görülmektedir ki bunun sebebi, müllit oluşumu sonucu oluşan hacimsel genişlemedir. Ve müllitin yoğunluğu (3.17 g/cm³), kuvars+ α -alumina karışımından daha düşüktür. Yaklaşık 1600°C üzerinde yoğunlaşma tekrar sıvı faz sinterlemesi sonucu artmaktadır. Çünkü kristobalit+ α -alumina reaksiyonu sonucu bu sıcaklığın üzerinde camsı faz oluşmaktadır. Şekil 3.8'de camsı faz miktarındaki değişim görülmektedir.

Kristobalit+ α -alumina sisteminde 1450'lere kadar önemli bir yoğunlaşma olmamaktadır. 1450°C'nin üzerinde 1520°C'ye kadar olan bölgede çekilme artmaktadır. Buradaki çekilme muhtemelen katı hal yayınması ile olmaktadır. Çünkü, Şekil 3.7' den de görüldüğü gibi herhangi bir camsı faz bu sıcaklık aralığında bulunmamaktadır. 1520°C'nin üzerinde, kuvars+ α -alumina karışımında olduğu gibi çekilme neredeyse sıfıra yakındır ki bunun sebebi müllit oluşumudur. 1650°C üzerinde, kristobalitin ergimesinden dolayı oluşan sıvı faz sonucu göreceli yığınsal yoğunluk artmaktadır. Kuvars+ α -alumina sisteminden farklı olarak, kristobalit+ α -alumina sistemi, müllit oluşumundan önce çok daha az bir sinterleşme göstermektedir.

Amorf silika + α -alumina karışımlarına bakıldığında yoğunlaşma hızının daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 3.7). Bunun sebebi yumuşak silika tanelerinin viskoz akışıdır. 1450-1520°C arasında amorf silika kristobalite dönüştüğünden, camsı faz miktarı azalmaktadır ve bu sıcaklığın üzerindeki yoğunlaşma davranışı diğer iki sistem ile aynı özellikleri göstermektedir.

Reaksiyon sinterleme çalışmalarından görülmektedir ki özellikle sistemde bulunan sıvı fazın viskoz akışı yardımı ile yoğunlaşmanın önemli bir kısmı müllit oluşumundan önce gerçekleşmektedir(kuvars+ α -alumina ve amorf silika + α -alumina karışımlarında olduğu gibi). Eğer sinterleme mekanizması katı hal yayınması ise (kristobalit+ α -alumina karışımı gibi) müllit oluşumundan önce az miktarda yoğunlaşma görülür ve yoğunlaşmanın ana kısmı müllit oluşumu ile beraber meydana gelmektedir ki müllitin varlığında sinterleşme çok yavaş olmaktadır. Bu yüzden kristobalit+ α -alumina karışımlarının reaksiyon sinterlemesi çoğu zaman kuvars+ α -alumina ve amorf silika+ α -alumina karışımlarına göre daha az yoğunlukla müllit elde edilmesine yol açar. Buradan anlaşılmaktadır ki silika ve alumina çeşidi reaksiyon sinterlemesinde yoğunlaşma hızını kontrol eden bir değişkendir. Yine görülmektedir ki müllit oluşumundan önce ne kadar çok sinterleme sağlanabilirse o kadar çok yoğun malzeme elde edilebilmektedir. Müllit öncesi sinterlemeyi kontrol eden en önemli değişken ise viskoz bir sıvı faz oluşumu ve bu fazın mümkün olduğunca geç kristalleşmesidir.



Şekil 3.8 Alumina+silika karışımlarının reaksiyon sinterlemesi esnasında camsı faz oluşumu. RSQ: Kuvars+ α -Alumina, RSS:amorf silika+ α -Alumina,RSC: Kristobalit+ α -Alumina [18]

3.1.3.3. Kimyasal yöntemlerle üretilmiş tozların reaksiyon sinterlemesi

Kimyasal yöntemlerle (sol-jel, çöktürme vb.) hazırlanmış tozların reaksiyon sinterleme davranışlarına literatürde yaygın olarak rastlanmaktadır.

Üretim esnasındaki süreç koşullarına göre kimyasal yöntemlerle elde edilen tozlar 980°C' de ya da 1200°C'nin üzerinde müllite dönüşürler. Eğer Al ve Si içeren başlangıç malzemeleri (Al ve Si tuzları, alkoksitleri) atomik mertebede homojen bir şekilde karıştırılmış ise müllit oluşumu 980°C' de olur[27-34]. Eğer karıştırma sonucu Al ve Si nanometre mertebesinde segregasyona uğrar ise bu durumda müllit oluşumu

1200°C 'lere kadar gecikir[29]. Segregasyon derecesine bağılı olarak da bu sıcaklık 1300°C' lere kadar çıkabilir[35].

Daha önce de belirtildiği gibi reaksiyon sinterlemesi esnasında müllit oluşumu sinterlemeyi yavaşlatır. Reaksiyon sinterlemesi esnasında istenen, mümkün olduğunca kristal fazların (müllit, kristobalit gibi) oluşumunu geciktirmektir. Atomik mertebede karıştırılmış Al ve Si başlangıç malzemeleri 980°C' de müllit oluşturdukları için bu karışımların sinterlenme davranışları hiç iyi değildir. Çünkü müllit oluşumu sonucu sinterlemeyi sağlayan silikaca zengin viskoz faz yapıda kalmamıştır. Bu karışımları sinterleyebilmek için 1600°C üzerine çıkmak gerekir ki bu durumda sinterlenme müllitin katı halde yayınması sonucu olur.

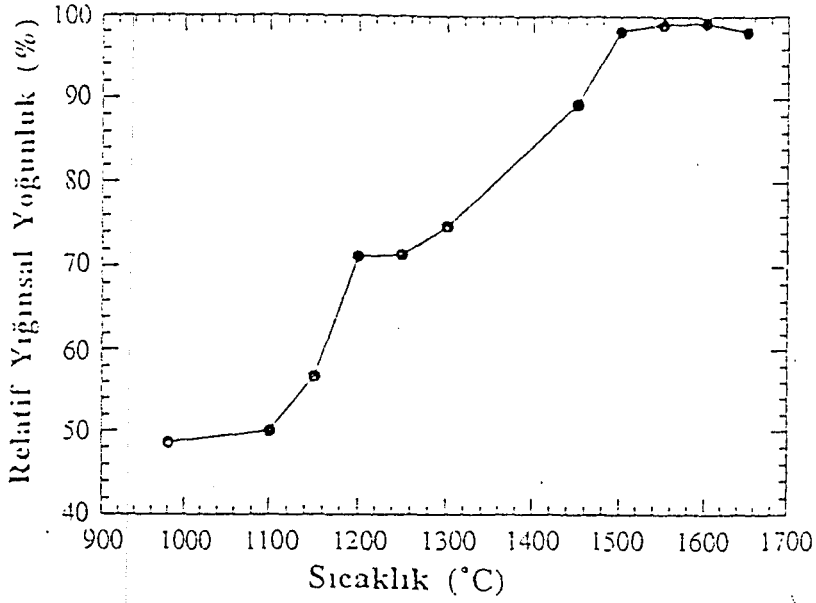
Ancak ilk defa Yoldaş [36] tarafından gösterilmiştir ki böhmit ve amorf silika karışımları (10-50nm mertebesinde) düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 1250°C) yüksek yoğunluğa sinterlenebilir. Bunun sebebi bu karışımlarda müllit (ve/veya kristobalit) 1250-1300°C' ye kadar oluşmaz, amorf silika ve alumina arasındaki reaksiyon sonucu oluşan yarı kararlı viskoz faz sayesinde yoğunlaşma gerçekleşir.

Nanometre mertebesinde alumina silika karışımlarından müllit oluşum kinetiği, alumina bileşenin tane boyutuna bağlıdır[4]. Eğer alumina tane boyutu küçük ise müllit oluşumu 1200°C civarında olur. Bu tür karışımlar, örneğin bir alüminyum tuzu ile kolloidal silikanın karışımından elde edilebilir. Bu durumda alumina tane boyutu birkaç nanometre mertebesinde[37]. Aynı şekilde segregasyona uğramış atomik mertebedeki karışımlarda da 1200°C civarında müllit oluşur. Bu tür karışımlarda müllit oluşumundan önce bir miktar viskoz akış sinterlemesi oluşur(Şekil 3.9). Daha sonra 1200°C' de müllit oluşumundan dolayı sinterlenme durur ve 1300°C'nin üzerinde tekrar sinterlenme başlar ki burada sinterlenme mekanizması katı hal yayınmasıdır. Bir miktar viskoz akış sinterlenmesi sonucu mikroyapıda bir düzenlenme olduğundan müllit oluşumu sonrası %98'in üzerinde yoğunluğa 1550°C' lere erişilebilir.

Alumina bileşenin tane boyutunun artması (10-50 nm civarında) müllit oluşum sıcaklığını 1250-1300°C' lere itmektedir[37]. Müllit oluşumunun bu sıcaklıklara itilmesi viskoz akış sinterlenmesi açısından iki avantaj sağlar;

- Sıcaklığın artması amorf fazın viskozitesini üstel olarak düşürür,
- Daha fazla alumina, silika içinde çözünme fırsatı bulur ki buda viskoziteyi düşürür[38].

Komarneni et al.[39] ve Sonuparlak [40] kolloidal böhmit (AlOOH) ve tetraetilortosilikat (TEOS) karışımlarından hazırladıkları jelleri sinterlediklerinde 1250°C' de 1 saat sinterleme sonucu %94-96 yoğunluk elde etmişlerdir. Bu derece yüksek yoğunluk müllit oluşumundan önce sağlanabilmiştir. Daha sonra 1300°C civarında bir ısıl işlem ile alumina silika karışımı olan bu yoğun yapı müllite dönüşmektedir. Saf ve mikronaltı kristalin müllit tozlarının sinterlenmesi için 1600°C' nin üzerinde ve kuvars, silika+ α -alumina tozlarının sinterlenebilmesi için 1700-1800°C sıcaklıklara ihtiyaç olduğu düşünüldüğünde kolloidal alumina-silika karışımlarının reaksiyon sinterlemesi yolu ile müllit elde edilmesinin avantajı ortaya çıkmaktadır. Homojen bir mikroyapı elde edilmesi de diğer bir avantajıdır.

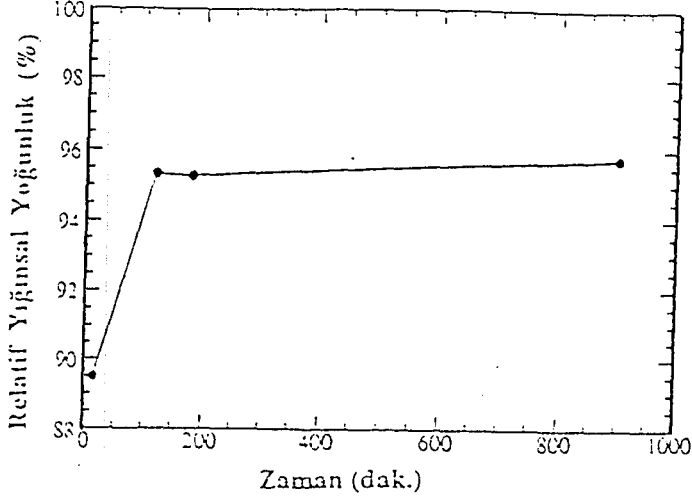


Şekil 3.9 Al tuzu (Al-sülfat)+ koloidal silika karışımlarından elde edilmiş tozun reaksiyon sinterleme davranışı[37].

Jeng and Rahaman [41] Al ve Si alkoksitlerden hazırladıkları jelleri 1250°C' de %98 yoğunluğa sinterleyebilmişler ve sinterlenme kinetiğinin viskoz akış sinterlenme kinetiği ile aynı olduğunu göstermişlerdir.

Fahrenholtz and Smith [42] AlOOH tane boyutunu (50 nm) sabit tutup koloidal silikanın tane boyutunu değiştirerek sinterlemeye olan etkisini çalışmışlardır. Silika tane boyutu aluminadan küçük ise karıştırmadan sonra silika taneleri alumina tanelerini çevreler, büyük ise tersi olur. Silika tanelerinin alumina tanelerini çevrelediği durumda %92 yoğunluk (1250°C' de 2 saat sinterleme sonucu) elde edilirken, tersi durumda ancak %79 yoğunluk elde edilebilmiştir. Görülmektedir ki sinterleme esnasında viskoz fazın sürekliliği yüksek yoğunluk elde etmek için gereklidir.

Kara[37] AlOOH+koloidal silika karışımlarında sinterlemenin çok hızlı olduğunu ve sinterlemenin ilk 15 dakikasında bu karışımların %90 yoğunluğa sinterlendiğini (1250°C' de) göstermiştir. Şekil 3.10' da sinterleme süresinin 15 saate çıkarılmasının yoğunluğu fazla etkilemediği görülmektedir.

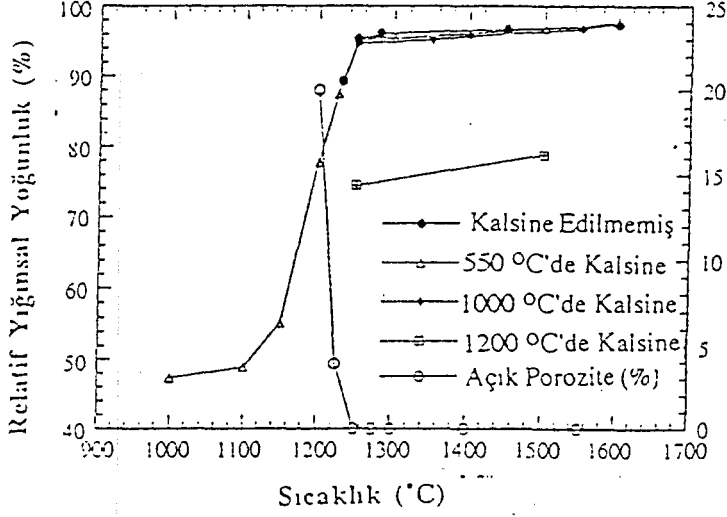


Şekil 3.10 AlOOH+kolloidal silika karışımının sinterlenmesine zamanın etkisi (sinterleme sıcaklığı 1250°C) [37]

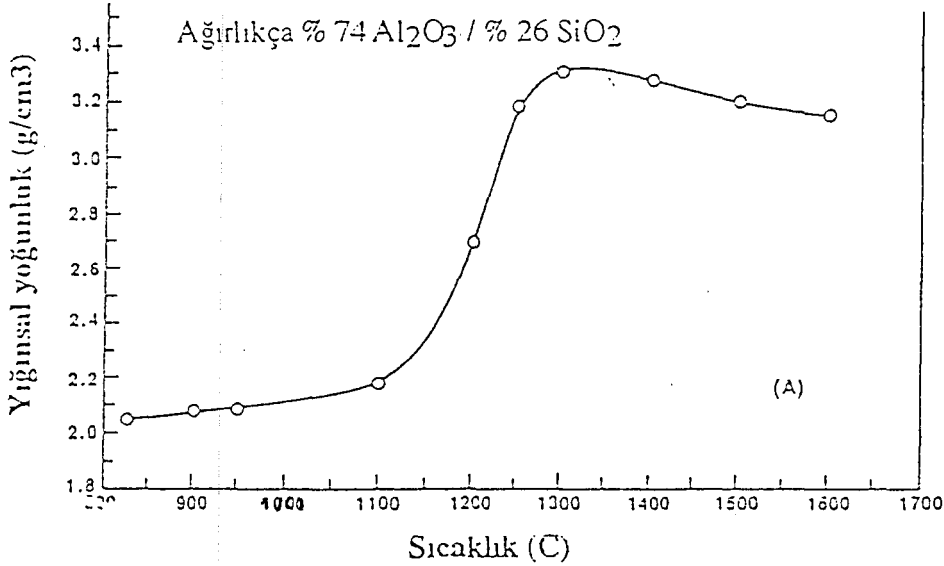
Kara [37] ayrıca, etkin viskoz akış sinterlemesinin 1200°C üzerinde aniden oluştuğunu ve müllit oluşur oluşmaz sinterlemenin durduğunu gözlemlemiştir. Şekil 3.11'de 1250°C' de 2 saat sinterleme sonucu %95 olan yoğunluk, 1600°C' ye kadar yapılan sinterleme sonucu ancak %97'ye çıkmaktadır.

Ha and Chavla [43], az miktarda (ağırlıkça % 0.5) Na₂O ilavesinin sinterleme davranışını arttırdığını gözlemlemiştir. Na₂O ilavesinin bu etkisini, müllit ve kristobalit oluşumunu engellediğine ve amorf fazın viskozitesini düşürdüğüne bağlamışlardır. Ancak yapıda Na₂O olması cam oluşumuna yol açtığı için müllitin yüksek sıcaklık özelliklerini kötü yönde etkileyecektir.

Son zamanlarda viskoz akış sinterlemesi yöntemi ile müllit üretiminde yeni bir yöntemde alumina kaynağı olarak böhmit yerine α-alumina kullanılmasıdır[44]. Bu yöntemde ince (<0.5µ) α-alumina tozları amorf silika ile kaplanır. Silika kaynağı olarak da TEOS ya da kolloidal silika kullanılır.



Şekil 3.11 AlOOH+kolloidal silika karışımının sinterlenmesine sıcaklığın etkisi (sinterleme zamanı 2 saat) [37]. (AlOOH+Kolloidal Silika karışımları değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiştir)



Şekil 3.12 α-Alumina+kolloidal silika karışımlarının yığımsal yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi[44]

Bu karışım 1300°C' de %100 yoğunluğa sinterlenebilmiştir(Şekil 3.12). Daha sonra 1500-1600°C' lerde yapılan ısı işlem ile yapı müllite kristallendirilmektedir. Bu sistemde yoğunlaşma, yine amorf silikanın kristobalit ve müllit oluşturmadan önce viskoz akışı ile olmaktadır. α -alumina+kolloidal silika sisteminin böhmite+kolloidal silika sistemine göre avantajı, kurutma ve sinterleme esnasında daha az ağırlık kaybı ve sinterleme çekilmesidir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Müllit bileşiminde Alumina+Silika Karışımlarının Hazırlanması ve Sinterlenmesi

Bu çalışmada üretilen toz, daha önceden üretilmiş, Kara'nın [37]' doktora tez çalışması sırasında kullandığı ve sol-jel yöntemiyle ürettiği, camsı faz oluşumunun mümkün olduğunca az gerçekleşeceği müllit bileşimindeki (Toz A) (Böhmit+kolloidal silika) karışımına, bu tez çalışması sırasında hazırlanan yine camsı faz oluşumunun az gerçekleşeceği müllit bileşiminde (yaklaşık %72,5 Al₂O₃, %27,5 SiO₂) Al-Sülfat+kolloidal silika (Toz B). karışımının %1, %5 ve %10 oranlarında karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen karışımlara "Toz C" ismi verilmiştir. Sonuçta tümü müllit bileşiminde dört karışım elde edilmiştir. Bunlar;

1.Karışım: Toz A (%0 Toz B), Sadece böhmit ve kolloidal silika karışımından oluşmaktadır.

2.Karışım: Toz C₁ (%1 Toz B), Böhmit +kolloidal silika karışımına %1 oranında Al-sülfat+ kolloidal silika karışımının ilave edilmesiyle elde edilmiştir.

3.Karışım: Toz C₅ (%5 Toz B), Böhmit +kolloidal silika karışımına %5 oranında Al-sülfat+ kolloidal silika karışımının ilave edilmesiyle elde edilmiştir.

4.Karışım: Toz C₁₀ (%10 Toz B), Böhmit +kolloidal silika karışımına %10 oranında Al-sülfat+ kolloidal silika karışımının ilave edilmesiyle elde edilmiştir.

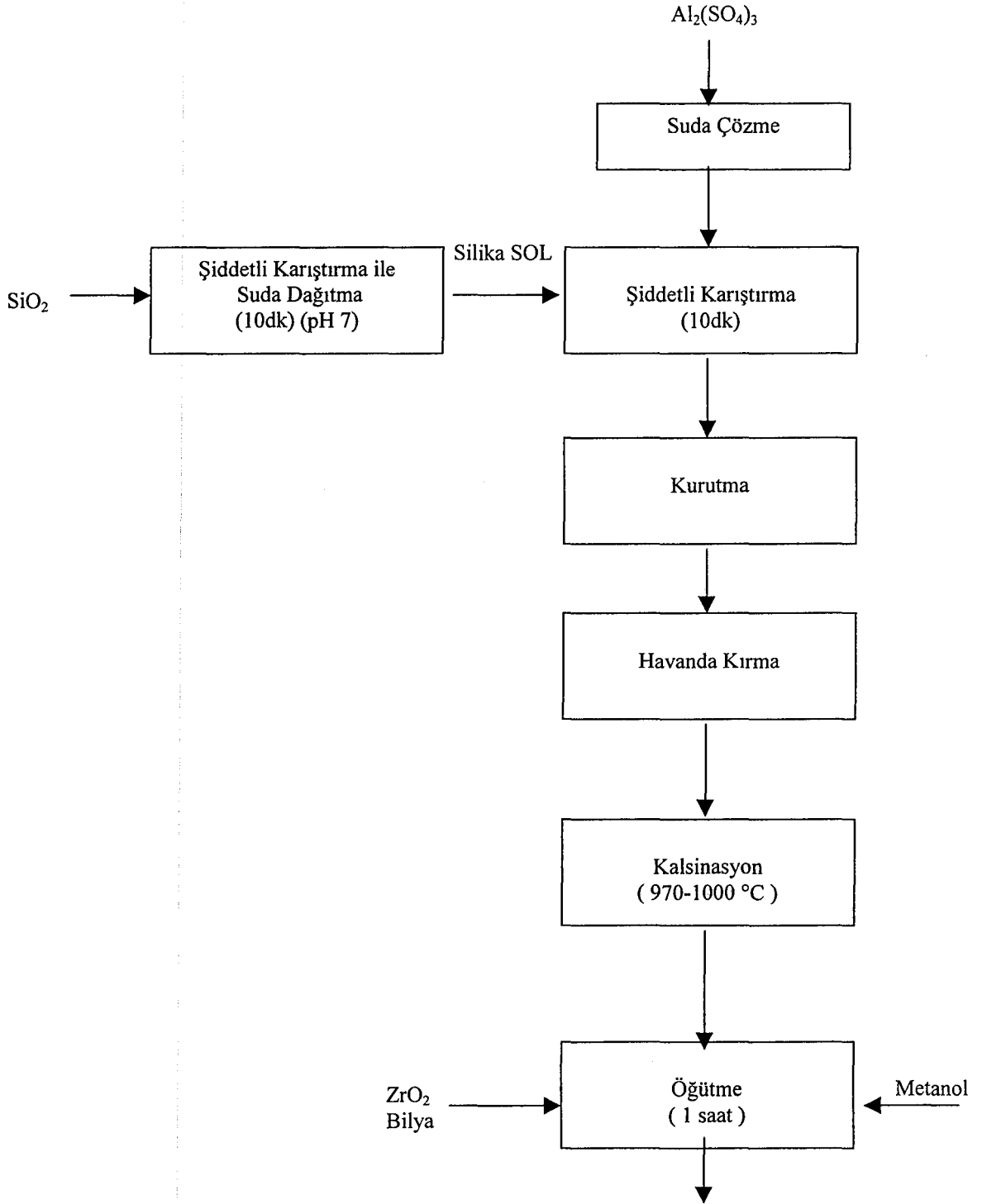
Karışımlar hazırlanırken izlenen süreç akım şeması Şekil 4.1'de verilmektedir.

Müllit bileşimi verecek miktarlarda Al-Sülfat (%99,94) su içerisinde karıştırılarak çözülmüş ve bu çözelti, yine müllit bileşiminde ince tane boyutlu silika tozunun (fumed) hızlı karıştırma ortamında pH7'de yarım saat suda dağıtılması ile hazırlanan "silika sol"unun içerisine yavaşça karıştırılmıştır. Oluşan "sol" ısıtıcılı karıştırıcıda viskoz hale gelinceye kadar karıştırılmış ve bir etüvde 80°C' de jelleşmesi ve kuruması sağlanmıştır. Kuruyan kütlelerin büyük parçaları bir havanda ezilmiş ve elde edilen toz, kül fırınında 970-1000°C sıcaklıkta sülfat bileşenlerinin uzaklaştırılması amacıyla kalsine edilmiş ve arkasından motorlu bir değirmende, polietilen bir kap içerisinde, ağırlıkça sırasıyla 1 : 1,5 : 6 toz, metanol, bilya öğütme ortamında -herhangi bir kirlenme yaratmadığı Kara [37] tarafından gösterilen- ZrO₂ bilyalar ile 1 saat öğütülmüştür.

Elde edilen karışım (Toz B) yine şiddetli karıştırma ortamında daha önceden hazırlanan Toz A ile sırasıyla %1(TozC₁), %5 (TozC₅) ve %10 (TozC₁₀) oranlarında karıştırılmış ve bilyalı değirmende 3 saat boyunca öğütülmüştür.

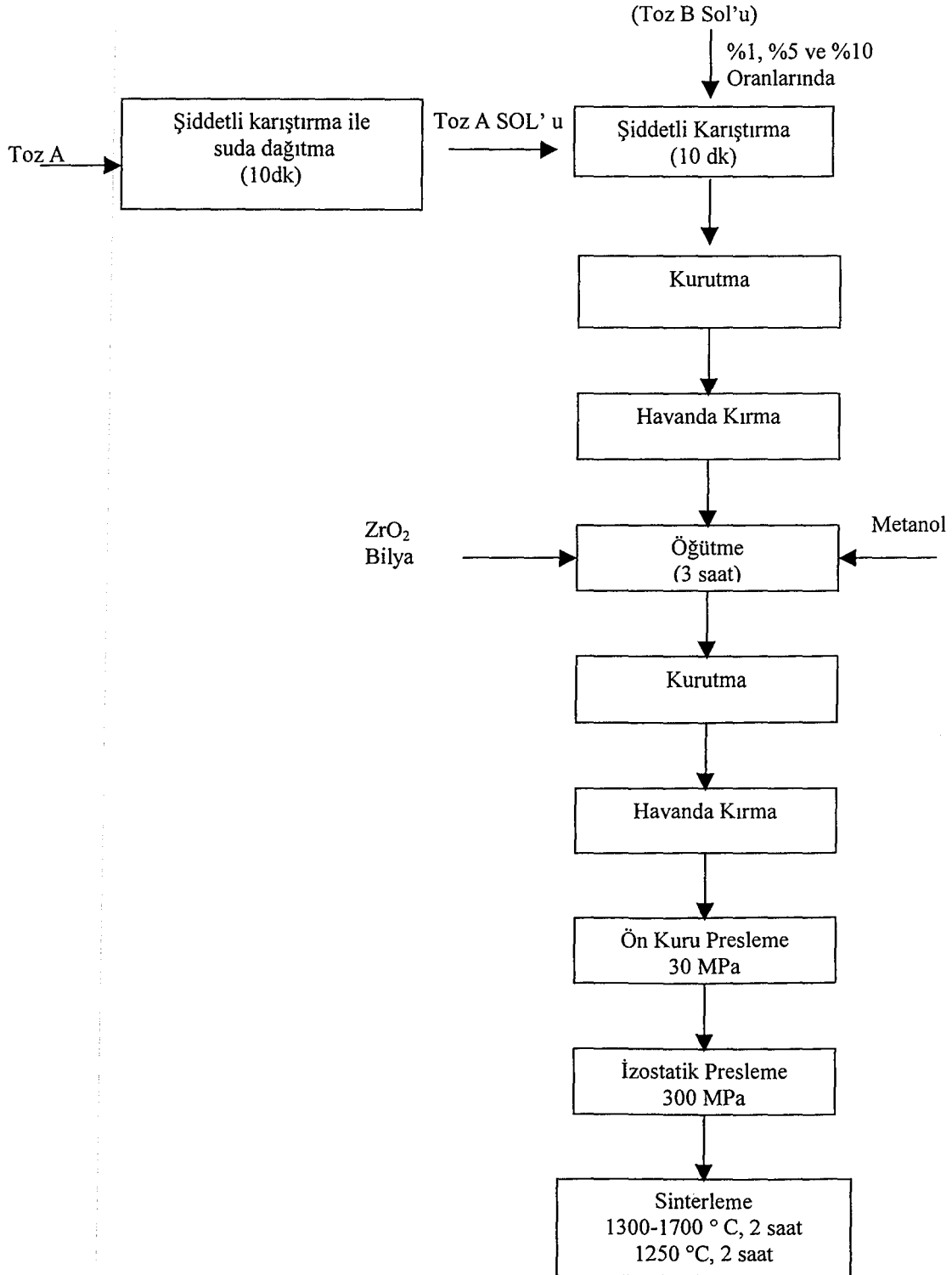
Yine kurutulup havanda topakları kırılan tozlar 100µ'luk elekten elenip, 13 mm delik çapında dairesel bir kalıpta yaklaşık 30 MPa basınç altında 2-3 mm kalınlığında peletler halinde şekillendirilmiştir.

Ön şekillendirilmiş bu peletler plastik balonlar içerisine vakum altında sızdırmaz halde yerleştirilmiş ve soğuk izostatik pres (STANSTED-FluidPower (UK)) cihazında 300 MPa'da preslenmişlerdir. Sinterleme deneyleri, peletlerin MoSi₂ ısıtıcı elemanlı fırında; 1250, 1300, 1400, 1500, 1600 ve 1700°C 'de 2 saat tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sinterleme esnasında uygulanan ısıtma ve soğutma hızı 5°C/dakika dır.



Şekil 4.1 Al-Sülfat + Kolloidal Silika (Toz B) ve Toz A' dan, Toz C Eldesi Proses Akış Şeması

(Akış Şeması Devamı)



Şekil 4.1 Al-Sülfat + Kolloidal Silika (Toz B) ve Toz A' dan, Toz C Eldesi Proses Akış Şeması

4.2. Karakterizasyon İşlemleri

Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları Archimedes yöntemi ile ölçülmüştür. Bu amaçla numunelerin önce 0.1 mg hassasiyetli terazide kuru halde tartımları yapılmıştır (W_a). Daha sonra açık gözeneklerinin yoğunluk ölçümlerini etkilememesi amacıyla su dolmasını sağlamak için dört saat su içinde kaynatılan peletler, yine su içinde bekletilip soğutulduktan sonra su içinde asılı halde tartılmışlardır (W_b). Son olarak, kağıt mendille yüzeyindeki suyu temizlenen peletler tekrar tartılarak (W_c), peletlerin yığınsal (bulk) yoğunluğu aşağıdaki formülle hesaplanmıştır;

$$\text{Yığınsal yoğunluk} = \frac{W_a}{W_c - W_b} \times \rho_{H_2O} \quad (4.1)$$

Burada ρ_{H_2O} suyun ölçüm sıcaklığındaki yoğunluğudur. Her bir deney seti için en az üç peletin yoğunluk ölçümü yapıp bu üç yoğunluğun ortalaması alınmıştır. Açık gözeneklilik miktarı ise;

$$\% \text{ Açık porozite} = \frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \times 100 \quad (4.2)$$

formülü ile hesaplanır.

Mikroyapı incelemeleri için reçine kalıba alınan numunelerin yüzeyleri, otomatik parlatma cihazında sırasıyla 40, 30 ve 20 mikronluk elmas diskler kullanılarak yapılan ön parlatma işleminden sonra, 1 mikronluk elmas pasta ve yağ ile son parlatmaları yapılmıştır. Ardından kalıplardan çıkarılan numuneler, $MoSi_2$ ısıtıcı elemanlı fırında daha önce uygulanan sinterleme sıcaklıklarının 50-100°C altında 0,5 saat tutularak dağlanmışlardır.

İletken karbon bantla numune tutucuya yapıştırılan numuneler altın ile kaplandıktan sonra CamScan S4 (Cambridge, UK) Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) mikroyapıları incelenmiş ve değişik büyütmelerde fotoğrafları çekilmiştir.

1500, 1600 ve 1700°C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin çekilen fotoğraflarında, birbirine yakın büyütmeler üzerinde ortalama tane büyüklüğünü saptamak amacıyla ölçümler yapılmıştır (Linear Intercept Measurements [48]). Bu ölçümlerde fotoğraf üzerine rasgele uzunlukta 10 çizgi çizilmiş ve bu çizgiler üzerinde çakışan tane sayıları çizgi uzunluğuna oranlanmıştır. Bu değerlerin ortalaması alınmış ve bulunan değerler fotoğraf üzerindeki mikronbar uzunluğu ile oranlanıp, ortalama tane boyutu değerleri mikron ölçüsünde bulunmuştur. Bu değerler de 1.56 düzeltme

faktörü ile çarpılıp sonuçlar tablo halinde düzenlenmiştir(EK1).

Ve son olarak 1250°C' de 2 saat sinterlenen her gruba ait numuneye Rigaku-Tokyo (Japan) cihazında X-ışınları difraksiyonu uygulanmış ve difraksiyon paternleri elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR

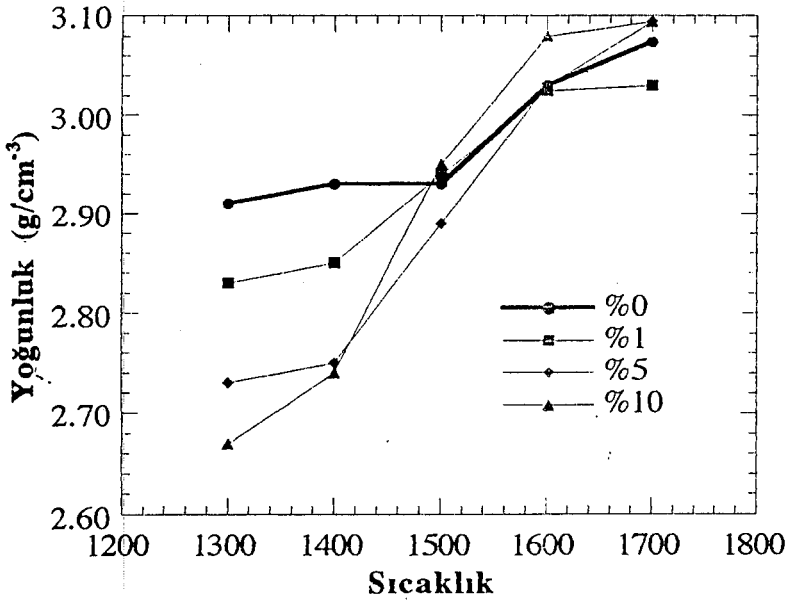
5.1. Sinterleme Davranışı

Elde edilen yığınsal yoğunlukla birlikte bunların teorik müllit yoğunluğuna oranlanmasıyla elde edilen göreceli yığınsal yoğunluk değerlerinin her numune grubu için sinterleme sıcaklığı ile değişim grafikleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 de verilmektedir.

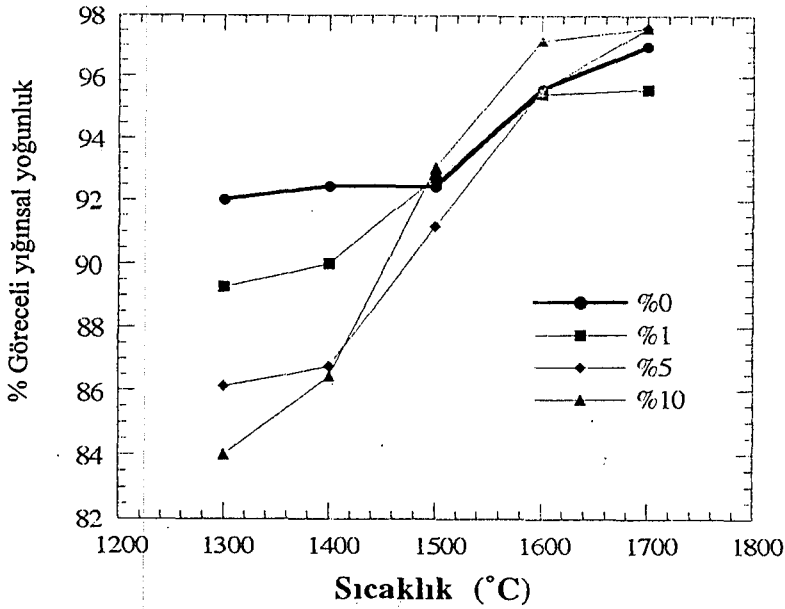
Şekil 5.1 de görülmektedir ki Toz B ilavesinin yapıldığı her sıcaklık değerinde sinterlenme davranışı gelişmektedir. Toz B ilavesinin olmadığı (%0) durumda başlangıç yoğunluklarının yüksek olması, ilave yapılan durumlarda homojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi ile beraber müllitin daha düşük sıcaklıklarda oluşması ve dolayısıyla gözeneklerin yok edilmesinin yavaşlamasından ve daha ince boyutta ,daha çok müllit oluşumuyla beraber sıvı faz sinterlemesini sağlayan camsı aluminosilikat fazının azalmasıyla ilişkilidir. Bu beklenen sonuçtur.

Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise -çekirdeklenmenin sağlanması ile birlikte- tane incelmesinin sinterlemeye olumlu etkisi her iki şekilden de görülebilir. Ayrıca artan oranda ilave ile daha yüksek yoğunluklar elde edilmiştir. Göreceli yığınsal yoğunluk değişimlerini gösteren Şekil 5.2 den de görülebileceği gibi %10 Toz B ilavesinin yapıldığı durumda göreceli yoğunluk 1500°C'de, hiç ilave olmayan durumdan fazla, 1600°C'de yaklaşık %97, 1700°C'de ise yaklaşık %98'e çıkmıştır.

Sonuçta artan Toz B ilavesi, özellikle 1500°C ve üzerinde malzemenin sinterlenme davranışını geliştirmektedir.



Şekil 5.1 Değişik sinterleme sıcaklıklarında elde edilen yığınsal yoğunluk değerleri



Şekil 5.2 Yığımsal yoğunluk değerlerinin göreceli yığımsal yoğunluğa dönüştürülmesi ile elde edilen grafik

5.2. Mikroyapı İncelemeleri

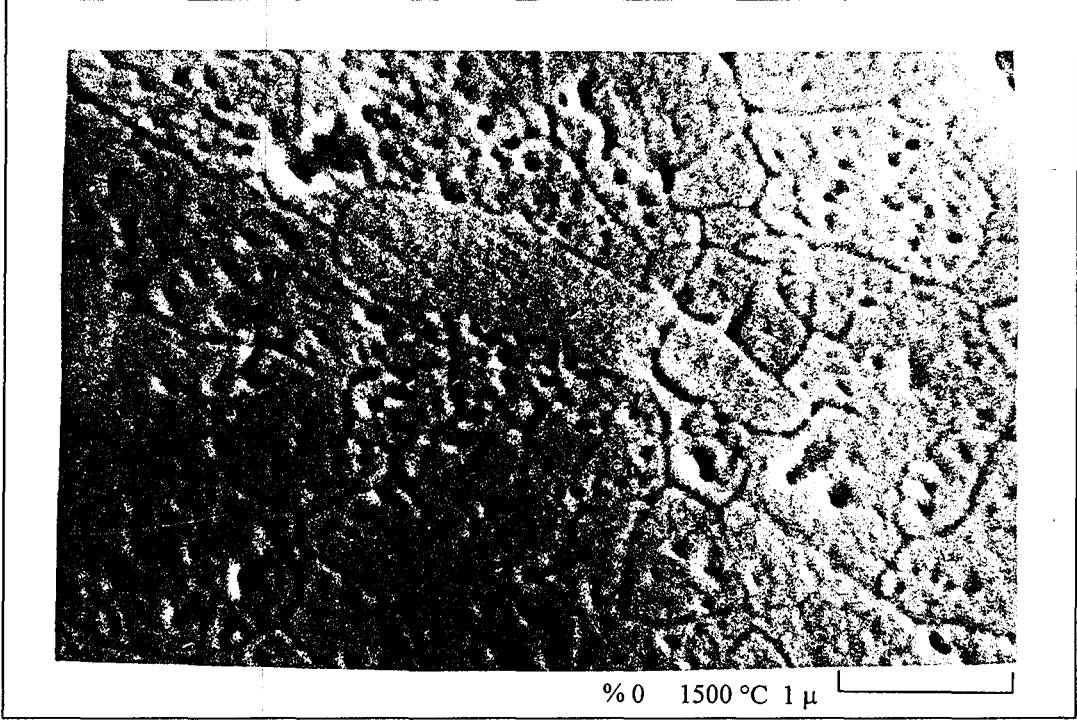
Her grubun 1500, 1600 ve 1700°C sıcaklıklarda sinterlenmiş ve parlatılmış numunelerinin çekilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 5.3 a₁-c₂' de verilmektedir.

1500°C serisindeki (a serisi) fotoğraflar incelendiğinde aşağıdakiler görülebilir;

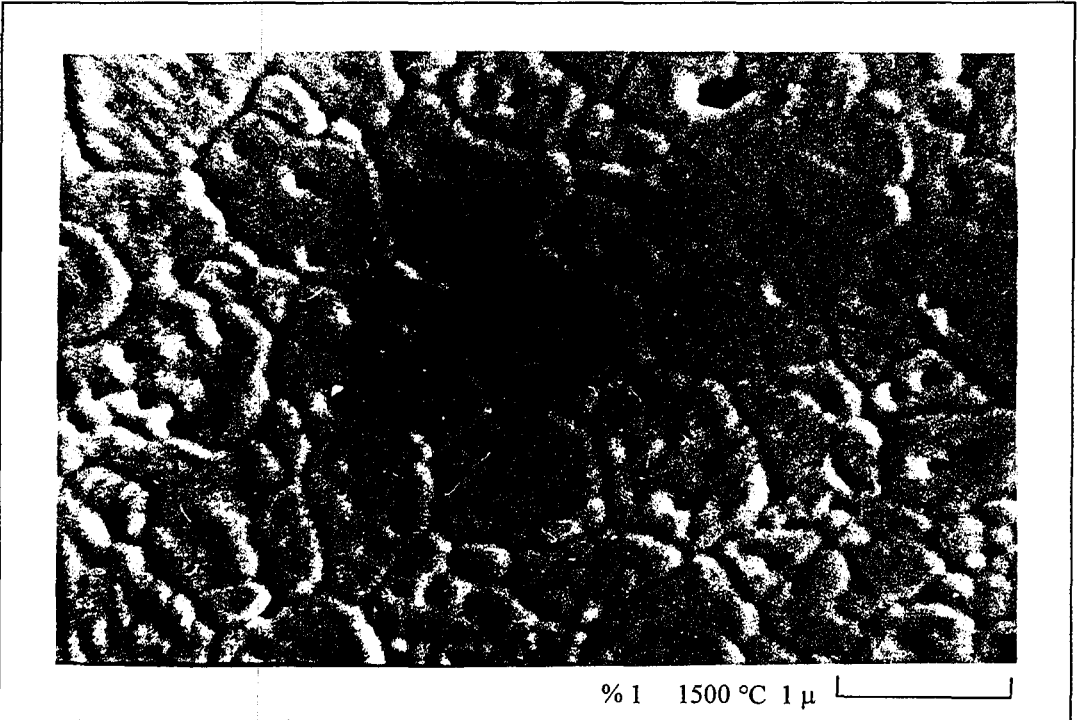
a₁' de görüldüğü gibi mikroyapıda bir iki tane çubuksu tane dışında taneler genelde yaklaşık eş eksenli ve büyük ve küçük taneler bir aradadır. Ancak yapıda göze çarpan en önemli unsur taneler içerisindeki gözeneklerdir. Müllit yayınının düşük oluşu gözeneklerin tane sınırlarına ulaşmasını zorlaştırmakta ve gözenekler yapıda hapis kalmaktadır.

a₂' de taneler içindeki gözenek sayısında azalma açıkça görülmektedir. Tane boyutundaki küçülme de belirgin olmasa da görülmektedir. Aynı zamanda çubuksu tane yapısı bu ve bundan sonraki fotoğraflarda görülmemektedir, bu durum aynı zamanda çekirdeklendirmedeki başarının bir göstergesidir.

a₃ ve a₄ mikroyapılarında da ilave miktarındaki artışla tane içi gözeneklerdeki büyük miktarda azalma ve tane küçülmesi açıkça görülebilmektedir.

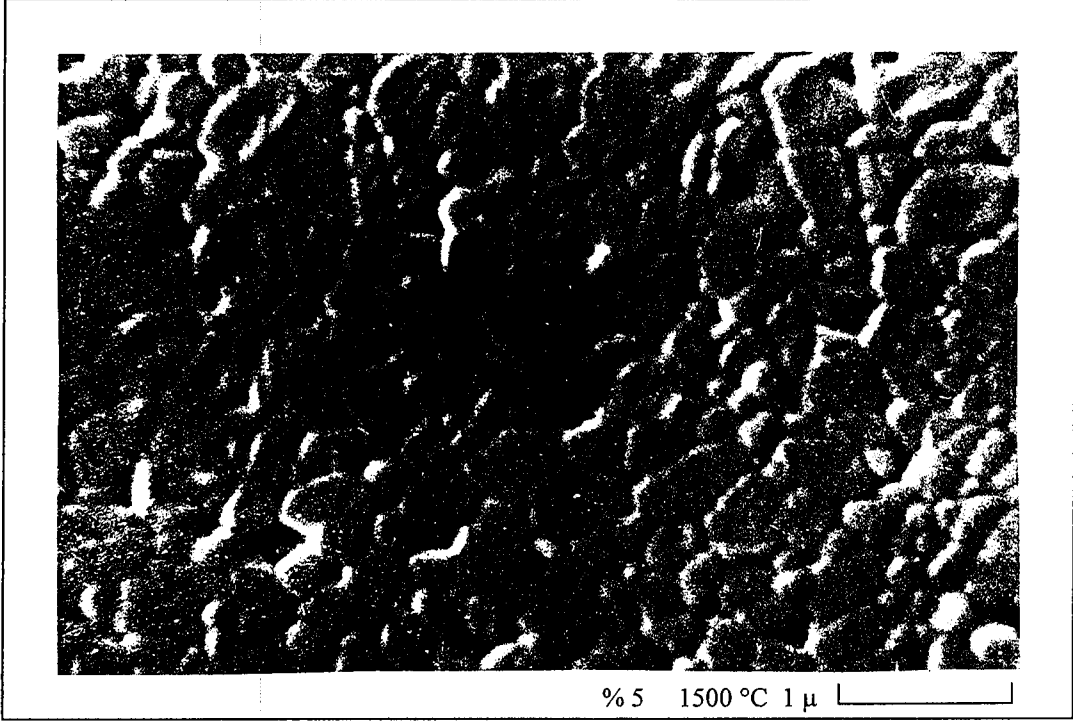


(a₁)

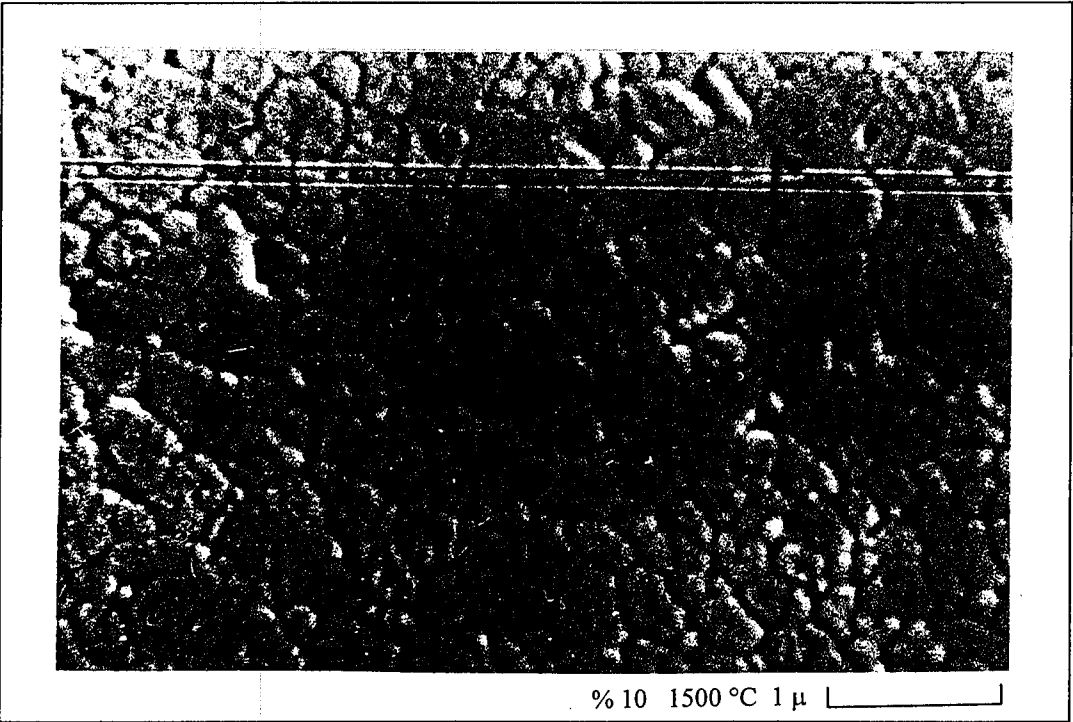


(a₂)

Şekil 5.3 1500°C’de sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları; (a₁):%0 Toz B, (a₂):%1 Toz B



(a₃)



(a₄)

Şekil 5.3 1500°C’de sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları; (a₃):%5 Toz B, (a₄):%10 Toz B

1600°C serisindeki (b serisi) fotoğraflar incelendiğinde;

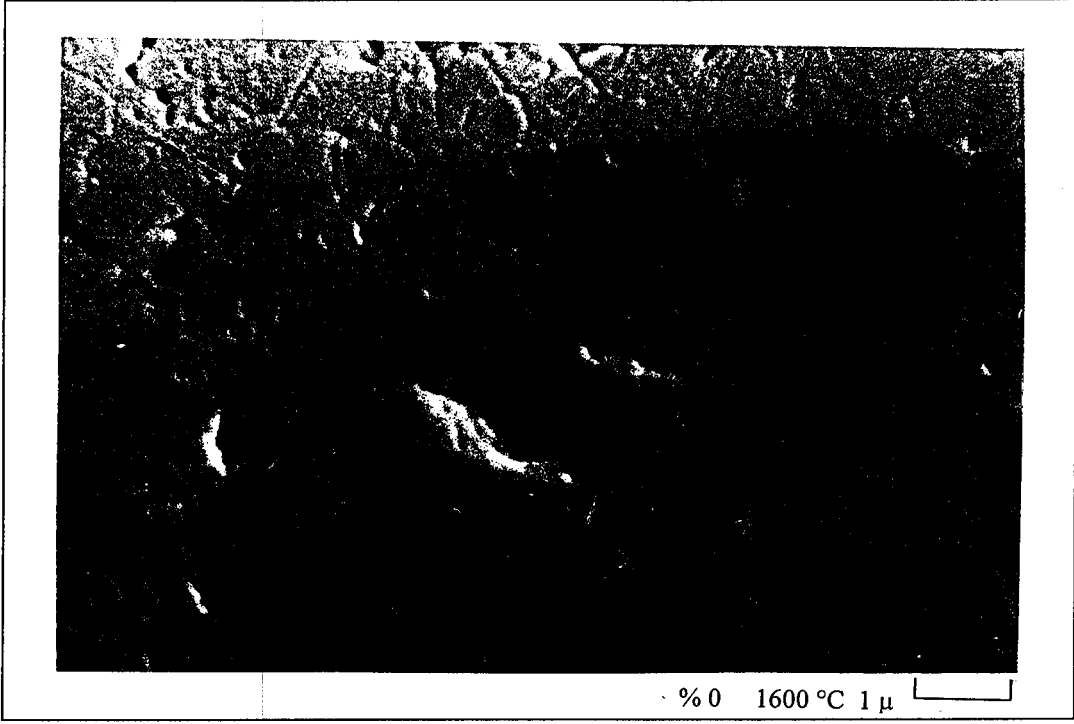
b₁' de (daha düşük büyütmede görülen yapı) a₁ yapısına benzemekte, ancak sıcaklık artışının getirdiği tane içlerindeki gözenek miktarında azalma görülmektedir.

b₂, b₃ ve b₄ incelendiğinde ise artan ilave miktarı ile belirgin tane küçülmesi ve gözeneklerin yok olmasıyla beraber, var olanlarında tane sınırlarına kaydığı açıkça görülmektedir.

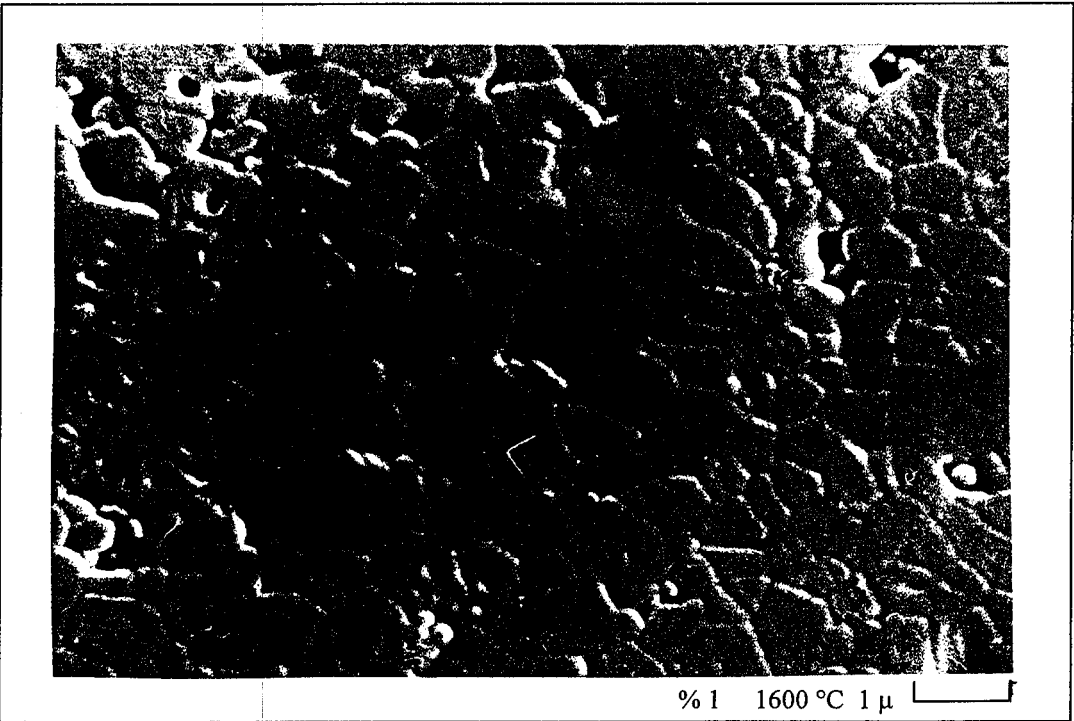
1700°C serisindeki fotoğraflar incelendiğinde de ;

c₁ ve c₂ ' de ise artan sıcaklığın oluşturduğu aşırı tane büyümeleri ve tane içi gözeneklerin tamamen yok edildiği açıkça görülmektedir. Artık artan ilave miktarı ile tane boyutundaki azalma belirginliğini kaybetmiştir.

Sonuçta, mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde, artan Toz B miktarı ile tane boyutundaki küçülme ile gözeneklerin tane sınırına olan mesafesi azalmakta ve gözeneğin tane sınırına, oradan da yüzeye ulaşması, yani yok olması daha kolay olmaktadır.



(b₁)

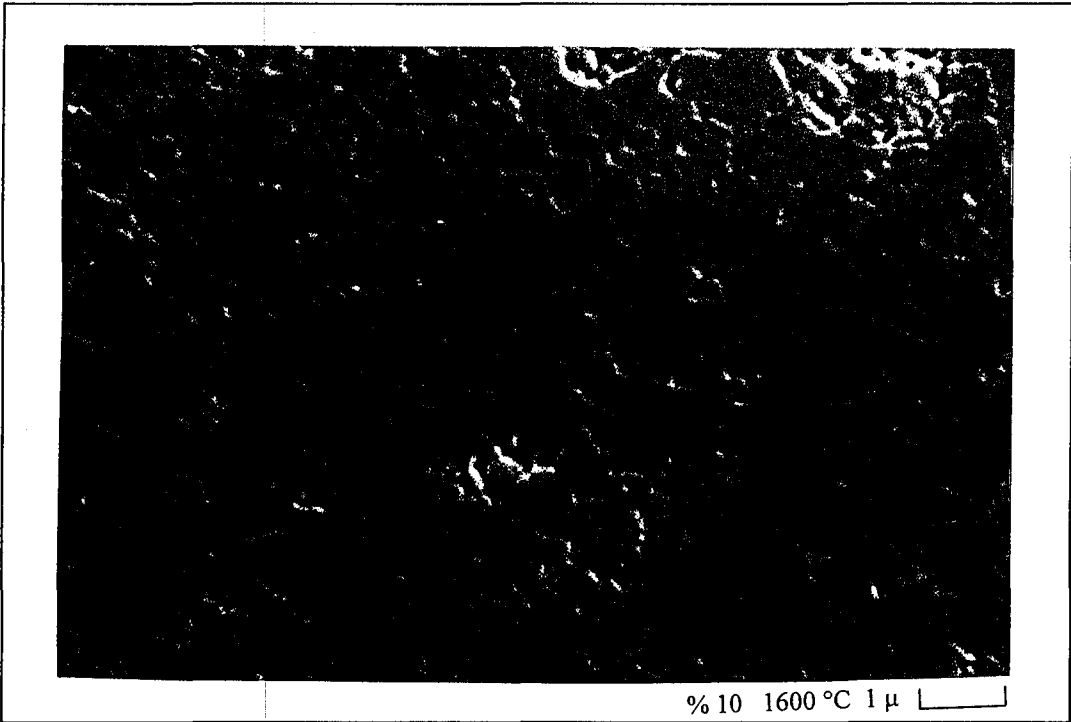


(b₂)

Şekil 5.3 1600°C’de sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları; (b₁):%0 Toz B, (b₂):%1 Toz B



(b₃)

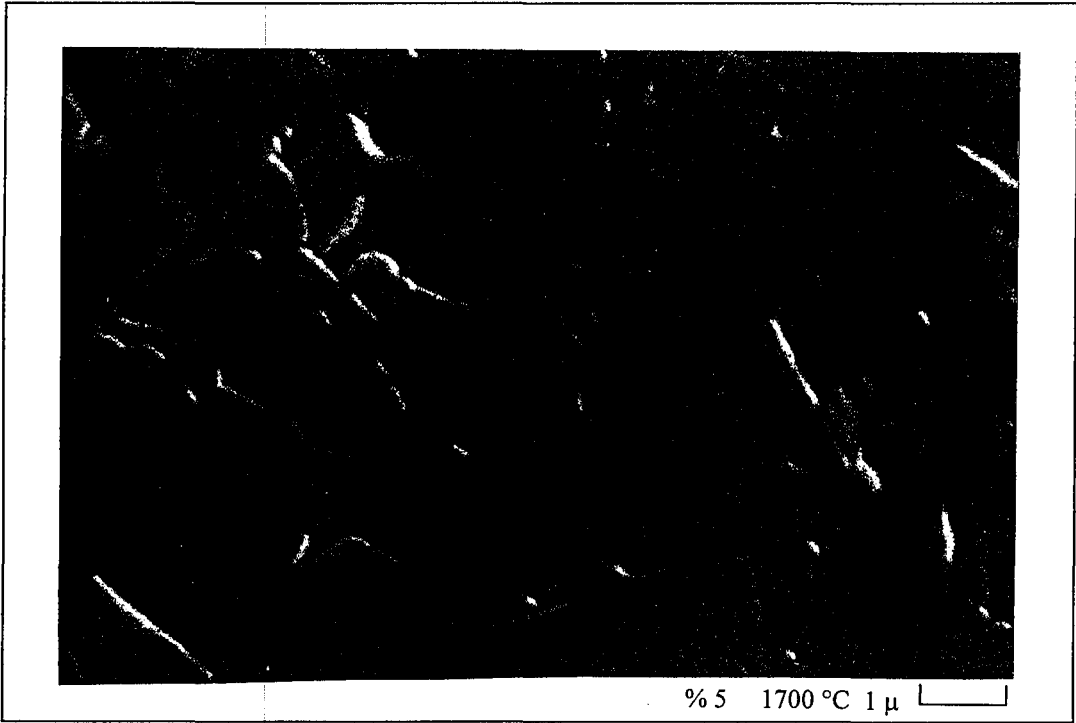


(b₄)

Şekil 5.3 1600°C’de sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları; (b₃):%5 Toz B, (b₄):%10 Toz B



(c₁)



(c₂)

Şekil 5.3 1700°C'de sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları; (c₁):%1 Toz B, (c₂):%5 Toz B

5.3 Ortalama Tane Boyutlarının Belirlenmesi

Fotoğraflar üzerinde yapılan incelemelerden elde edilen ortalama tane boyutlarının ilave miktarları ile ilişkileri 1500,1600 ve 1700°C sıcaklıkları için sırasıyla Şekil 5.4 (a) ve (b) ' de verilmiştir. (Grafiklerin değerleri aldığı tablo, EK 1'de görülebilir).

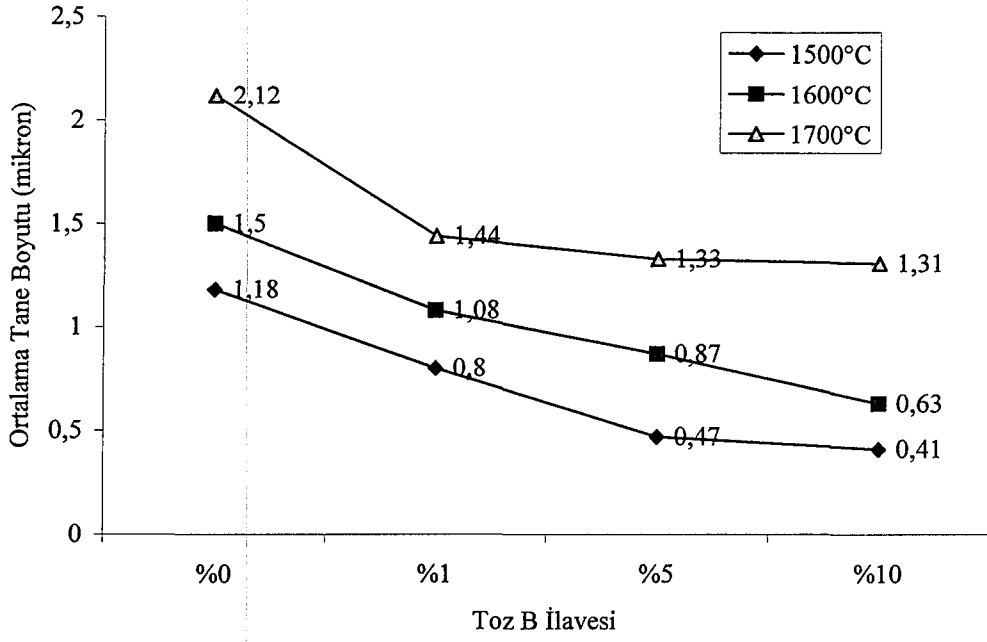
Bütün sıcaklık değerlerinde artan ilave miktarı ile tane boyutundaki azalma açıkça görülmektedir ve belirli sıcaklıklar için ortalama tane boyutları azalan şekilde %0, %1, %5, %10 sırasını takip etmektedir.

Şekil 5.4 (a) dan görülebileceği gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça, Toz B ilavesinin ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi azalmaktadır. Ayrıca grafiğin aldığı eğime bakılırsa %10 ilave değerinden sonra tane boyutunun fazla değişmeyeceği öne sürülebilir. Dolayısıyla %10 değeri optimum değer olarak kabul edilebilir.

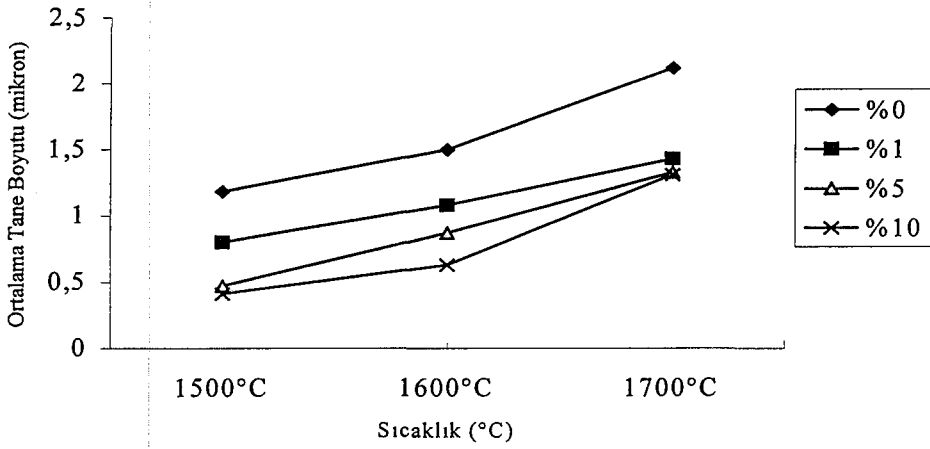
Şekil 5.4 (b) de ise -normal olarak- sinterleme sıcaklığının artırılması ile ortalama tane boyutunun arttığı görülebilir.

5.4 X- Işınları Difraksiyonu İncelemeleri

Her numune grubuna 1250°C sıcaklıkta 2 saat süreyle yapılan sinterleme deneylerinden çıkan numunelerin X-Işınları difraksiyon paternleri Şekil 5.5' de görülebilir. Patern'ler incelendiğinde öne sürüldüğü gibi Toz B ilavesindeki artışla müllit pikleri şiddetlerinin artışı görülebilir.

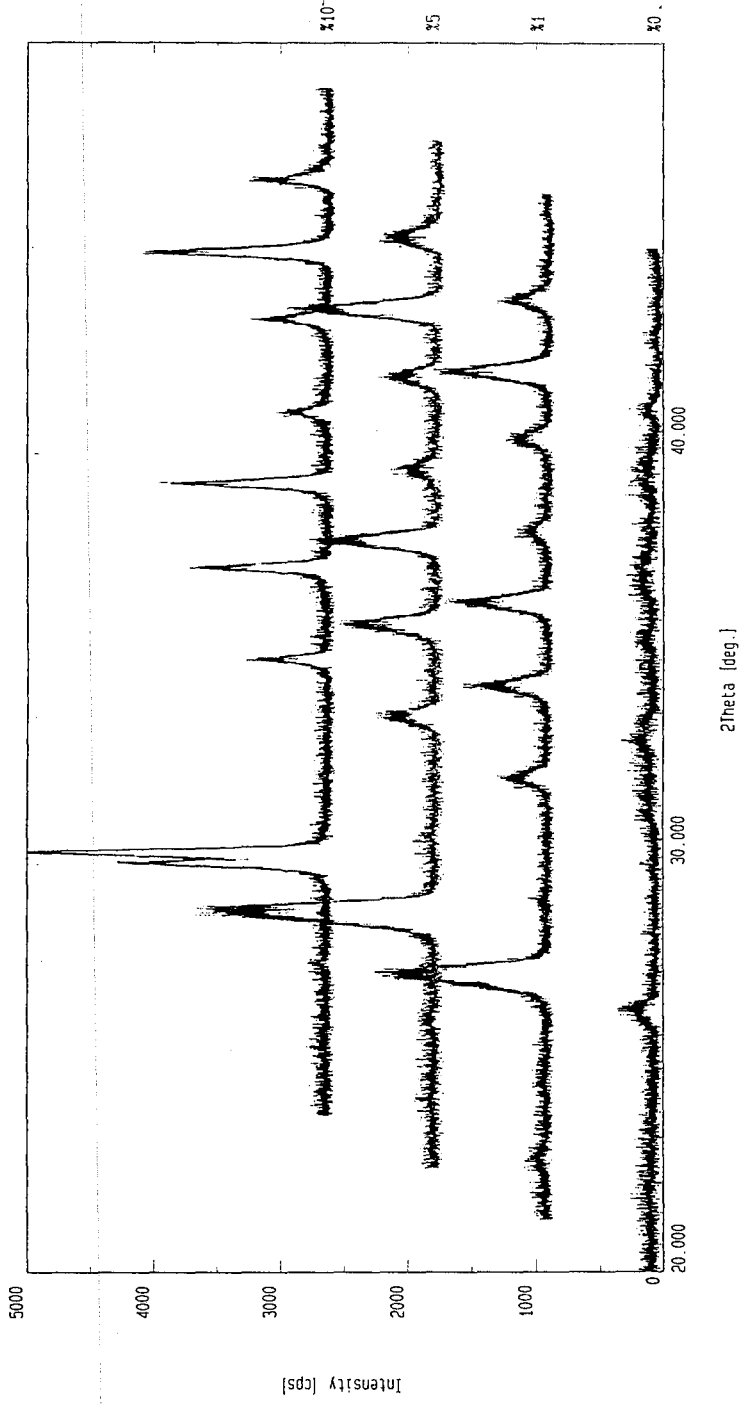


(a)



(b)

Şekil 5.4 (a) ve (b), Ortalama tane boyutlarının, 1500, 1600 ve 1700°C sıcaklıklarında Toz B ilave miktarları ile olan ilişkileri



Şekil 5.5 1250°C’de sinterlenmiş numunelerin X-ışınları difraksiyon paternleri (Paternler karşılaştırma amacı ile yanyana gösterilmiştir.)

6. YORUM VE ÖNERİLER

Bu çalışma Kara'nın [37] doktora çalışmasının devamı niteliğindedir ve müllit stokiometrisindeki Al-sülfat+kolloidal silika karışımından, sol-jel yöntemi ile elde edilen tozun, Kara'nın [37] doktora çalışmasında elde ettiği ve aynı yöntemle, böhmit+kolloidal silika karışımından ürettiği toz ile değişen oranlarda karıştırılması yoluyla üretilen müllitin, reaksiyon sinterlenmesinde ve mikroyapısında oluşan değişiklikler incelenerek aşağıdaki sonuç, yorum ve öneriler elde edilmiştir;

Şekil 5.1 ve 5.2' den görülmektedir ki, Toz B ilavesi ile düşük sıcaklıklarda, hiç ilave olmayan duruma göre daha düşük yoğunluklar elde edilmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü Toz B ilavesinin olduğu durumda sisteme Al-sülfat' dan gelen moleküler boyutta Al_2O_3 ilavesi söz konusudur. Bu durumda müllit daha küçük taneciklerle çekirdeklenmekte çünkü alumina taneleri kendisinden daha büyük silika taneleri etrafını daha fazla sarabilmektedir. Bu durum daha fazla müllit oluşumuyla sonuçlanır. Daha fazla müllit oluşumu ise daha az camsı aluminosilikat fazı oluşumu demektir. Bu durumda camsı fazın yaratacağı sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşmanın azalmasıyla birlikte -müllitin sinterlenmesi katı hal tane sınırı yayınması ile gerçekleştiğinden[14]- daha fazla müllit, daha fazla katı hal yayınması demektir. Müllitin oldukça düşük yayınma sabitine sahip olduğu ise literatür çalışmalarından bilinmektedir.

Müllit oluşumunun artması X-ışınları difraksiyon paternlerinde de açıkça görülmektedir. Böylelikle düşük sıcaklıklarda daha düşük yoğunluklar elde edilmektedir. Bununla beraber, $1500^{\circ}C$ gibi daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında Toz B katkısıyla oluşturulan çekirdeklenmenin olumlu etkileri görülmeye başlanmakta ve bu sıcaklıkta hiç ilave olmayan durumda elde edilen yoğunluk değeri üstüne çıkılmakta ve daha yüksek sıcaklıklarla beraber yaklaşık %98 göreceli yığınsal yoğunluk(Şekil 5.2) değerlerine ulaşmaktadır.

Taramalı elektron mikroskopisi fotoğrafları da yukarıda sayılan sonuçları doğrulamaktadır. Şekil 5.3' ün değişik fotoğraflarında Toz B ilavesinin tane yapısını incelttiği ve ilave yapılmayan durumda (%0) yapıda açıkça görülen (a_1) müllitin düşük yayınma sabitinden kaynaklanan tane içi gözeneklerin nasıl tane sınırlarına doğru ilerleyip yok olduğu ilerleyen fotoğraflarda açıkça görülebilir.

Bu durumu netleştirmek için mikroyapı fotoğraflarına uygulanan, ortalama tane boyutu ölçümleri (Linear intercept measurements [48]) de aynı sonuçları vermektedir. Şekil 5.4 (a)' da görülebileceği gibi $1500^{\circ}C$ 'de, %0 Toz B ilavesi durumunda yaklaşık 1.2 mikron, %10 Toz B ilavesi durumunda da yaklaşık 0.4 mikron tane boyutu değeri elde edilmiştir. En optimum sonuçlarda zaten $1500^{\circ}C$ sıcaklıkta sinterlenen numunelerden elde edilmiştir.

Sonuçta; Daha önce yapılan çalışmalarda daha düşük sıcaklıklarda daha düşük tane boyutları elde edilmesine rağmen [37], müllitin reaksiyon sinterlemesinde, alüminyum-sülfat+kolloidal silika' dan elde edilen tozun, çekirdeklendirici olarak kullanımıyla taneleri küçülterek tane içi gözenekleri yok etme amaçlı kullanımı başarıya ulaşmış, homojen ve ince bir mikroyapı elde edilmiştir. Bununla beraber Toz B' nin %10'dan daha yüksek oranlarda kullanımı denenebilir ancak 1600°C ve üzerinde sinterleme sıcaklıklarının bu başarıya daha fazla katkıda bulunacağı düşünülmemektedir. Ancak, müllitin sinterlenmesi müllit oluşumundan önce tamamlanabilirse, teorik yoğunluğa daha fazla yaklaşmak mümkün olabilir.

İlerleyen çalışmalarda bunu gerçekleştirmek amacıyla değişik sıcaklıklarda ısıtma işlemleri denenebilir. Ek bir çalışma ile de yapılan ilave miktarı optimize edilebilir. Ayrıca yine ilerleyen çalışmalarda, mikroyapıda sağlanan bu gelişimin malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini nasıl etkilediği araştırılabilir.

7. KAYNAKLAR

1. I.A. Aksay, J.A. Pask, "Stable and Metastable Equilibrium in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 58 [11-12], 507-12 (1975)
2. F.J. Klug, S. Prochazka, R.H. Doremus, " $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System in the Mullite Region", J. Am. Ceram. Soc., 70 [10], 750-59, (1987).
3. J.A. Pask, X.W. Zhang, A.P. Tomsia and B.E. Yoldas, "Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibrium in the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System" J. Am. Ceram. Soc., 70[10] 704-07, (1987).
4. K. Okada and N. Otsuka, "Change in Chemical Composition of Mullite Formed from $2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$ Xerogels During the Formation Process", J. Am. Ceram. Soc., C245-C247, (1987).
5. F.M. Whal, R.E. Grim and R.B. Graf, "Phase Transformations in Silica-Alumina Mixtures as Examined by Continuous X-ray Diffraction", Amer. Miner., 46, 1064, (1961).
6. J.A. Pask, "Stable and Metastable Phase Equilibrium and reactions in the $\text{SiO}_2\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ " Ceram. Int., 9[4], 107-13, (1983).
7. W.M. Kriven and J.A. Pask, "Solid Solution Range and Microstructures of Melt Grown Mullite", J. Am. Ceram. Soc., 66[9], 649-654, (1983).
8. H. Morikawa, S. Miwa, M. Miyake, F. Marumo and T. Sata, "Structural Analysis of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 65[1], 78 (1982).
9. W.G. Staley and G.W. Brindley, "Development of Non-crystalline Material in Subsolidus Reactions Between Silica and Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 52[11], 616-19, (1969).
10. R.F. Davis and J.A. Pask, "Diffusion and Reaction Studies in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., 55[10], 525-31, (1972).
- 11a. P.C. Dokka, J.A. Pask and K.S. Mazdizyasin, "High Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression" J. Am. Ceram. Soc., 60[3-4], 150-55, (1977).
- 11b. P.A. Lessing, R.S. Gordon and K.S. Mazdizyasin, "Creep of Polycrystalline Mullite" J. Am. Ceram. Soc., 58[3-4], 149, (1975).
- 11c. W. Hillig, "A Methodology for Estimating the Mechanical Properties of Oxides at High Temperatures", J. Am. Ceram. Soc., 76[1], 129-38, (1993).

12. W.Kollenberg and H.Schneider, "Microhardness of Mullite at Temperatures to 1000°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[9], 1739-40, (1989).
13. W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Wiley Interscience, New York, 1976
14. J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, Wiley Interscience, New York, 1988.
15. D.W.Richerson, *Modern Ceramic Engineering: Processing, Properties and Use in Design*, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
16. Riley, F., "Principle of Ceramic Processing Lecture Notes", School of Materials, University of Leeds.
17. M.D.Sacks and J.A.Pask, "Sintering of Mullite Containing Materials: II, Effect of Agglomeration", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65[2], 70-77, (1982).
18. W.J.Clegg, N. McN.Alford, J.D.Birchal and K.Kendal, "Improved Process for Making Dense Vitreous Silica from Submicrometer Particles by Sintering Near 1000°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[3], 432-36, (1989).
19. Y.Nurishi, J.A.Pask, "Sintering of α -Al₂O₃-Amorphous Silica Compacts", *Ceramics Int.* 8, 57-59 (1982).
20. P.O.D.Rodrigo, P.Boch "High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering", *Int. J. High. Tech. Ceram.*, 1, 3-30 (1985).
21. H.Schneider, K.Okada, J.A.Pask, "Mullite and Mullite Ceramics", John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
22. H.Ohnishi, K.Maeda, T.Nakamura and T.Kawanama, "High Temperature Mechanical Properties of Mullite Ceramics", pp. 605-12 in *Ceramic Transactions*, Vol. 6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
23. M.G.M.U.Ismail, Z.Nakai and S.Somiya, "Sintering of Mullite Prepared by Sol-Gel Method" pp. 231-41 in *Ceramic Transactions*, Vol.6. *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
24. S.Mitachi, M.Matsuzawa, K.Kaneko, S.Kanzaki and H.Tabata, "Characterisation of SiO₂-Al₂O₃ Powders Prepared from Metal Alkoxides", pp. 274-85 in *Ceramic Transactions*, Vol.6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

25. T.Kumazawa, S.Ohata, S.Kanzaki and H.Tabata, "Influence of Powder Characterisation on Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Ceramics", pp.401-11 in Ceramic Transactions, Vol.6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S.Somiya, R.F.Davis and J.A.Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
26. P.Boch, J.Chartier, P.D.D.Rodrigo, "High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering", pp. 353-74 in Ceramic Transactions, Vol.6, *Mullite and Matrix Composites*. Ed. S.Somiya, R.F.Davis and J.A.Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
27. M.S.J.Gani and R.McPherson, "Crystallisation of Mullite from Al₂O₃-SiO₂ glasses", J.Aust. Ceram. Soc., 13[3], 21-23, (1977).
28. P. Boch, J.Chartier, P.D.D.Rodrigo, "High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering", pp. 353-74 in Ceramic Transactions, Vol.6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S.Somiya, R.F.Davis and J.A.Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
29. B.Saruhan, W.Albers, H.Schneider, "Reaction Sintering of Quartz, Kristobalit and Silika Glass with α -Al₂O₃ to Mullite: Mechanics and Kinetics" in "Mullite Mullite Ceramics", Ed.by Schneider, H.,Okada, K.,Pask, J.A., John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
30. S.Kanzaki and H.Tabata, "Sintering and Mechanical properties of Stoichiometric Mullite", J.Am. Ceram. Soc., 68[1], C6-C7, (1985).
31. K.Okada and N.Otsuka, "Characterisation of the Spinel Phase from SiO₂-Al₂O₃ Xerogles and the Formation Process of Mullite", J.Am. Ceram. Soc., 69[9], 652-56, (1986).
32. Y.Hirata, K.Sakeda, Y.Matsushita, K.Shimada and Y.Ishihara, "Characterisation and Sintering Behaviour of Alkoxide-Derived Aluminosilicate Powders", J.Am. Ceram. Soc., 72[6], 995-1002, (1989).
33. B.E.Yoldas, "Mullite Formation from Aluminum and Silicon Alkoxides", pp. 255-261 in Ceramic Transactions, Vol.6, *Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S.Somiya, R.F.Davis and J.A.Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
34. D.X.Li and W.J.Thomson, "Mullite Formation Kinetics of a Single Phase Gel", J.Am. Ceram. Soc., 73[4], 964-69, (1990).
35. D.X.Li and W.J.Thomson, "Tetragonal to Orthorhombic Transformation Duering Mullite Formation", J.Mater. Sci., 6[4], 819-24, (1991).

36. B.E.Yoldas, "Effect of Ultrastructure on Crystallisation of Mullite", J.Mater. Sci., 27,6667-72, (1992).
37. H.Schneider, L.Merwin and A.Sebald, "Mullite Formation from Non-Crystalline Precursors", J.Mater. Sci., 27, 805-12 (1992).
38. M.J.Hyatt and N.P.Bansal, "Phase Transformation in Xerogels of Mullite Composition", J.Mater. Sci., 25, 2815-21, (1990).
39. B.E.Yoldas, "Microstructure of Monolithic Materials Formed by Heat Treatment of Chemically Polymerised Precursors in the Al_2O_3 - SiO_2 Binary", Bull. Am. Ceram. Soc., 59[4], 479-83, (1980).
40. F.Kara, "Processing and Characterisation of Mullite Based Ceramics", PhD Thesis, University of Cambridge, 1994.
41. N.P.Bansal and R.H.Doremus, "Handbook of Glass Properties", Academic Press Inc., Orlando, 1986.
42. S.Komarneni, Y.Suwa and R.Roy, "Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification: The System Al_2O_3 - SiO_2 ", J.Am. Ceram. Soc., 69[7], C155-C156, (1984).
43. B.Sonuparlak, "Tailoring the Microstructure of Ceramics and Ceramic Matrix Composites Through Processing", Comp. Sci. Tech., 37, 299-312, (1990).
44. D.Y.Jeng and M.N.Rahaman, "Sintering and Crystallisation of Mullite Powder Prepared by Sol-Gel Processing", J.Mater. Sci., 28, 4904-09, (1993).
45. W.L.Fahrenholtz, D.M.Smith and J.Cesarano III, "Effect of Precursor Particle Size on the Densification and Crystallisation Behaviour of Mullite", J.Am. Ceram. Soc., 76[2], 433-37, (1993).
46. J-H Ha and K.K.Chawla, "The Effect of Precursor Characterisations on the Crystallisation and Densification of Diphasic Mullite Gels", Ceram. Int., 19, 299-305, (1993).
47. M.D.Sacks, N.Bozkurt and G.W Scheiffele, "Fabrication of Mullite and Mullite Matrix Composite by Transient Viscous Sintering of Composite Powders ", J.Am. Ceram. Soc., 74[10], 2428-37, (1991).
48. W.E. Lee D Phil. and W.M.Rainforth PhD, "Ceramic Microstructures", Pub. By Chapman and Hall, p:220, (1994)

EKLER

SEM FOTOGRAF ÖLÇÜMLERİ (LINEAR INTERCEPT MEASUREMENTS)												
NUMUNE TANIMI	%0 1500	%0 1600	%0 1700	%1 1500	%1 1600	%1 1700	%5 1500	%5 1600	%5 1700	%10 1500	%10 1600	%10 1700
L1	13,8	17,14	18,57	10,14	12,9	13	5,19	6,47	9,23	4,89	6,66	10,28
L2	12,3	7,14	14,44	8,8	12	10,83	6,75	6,1	9,61	4,65	6,19	10,23
L3	16,6	11,11	16,42	8,92	11,7	10,41	4,42	6,94	10,9	5,62	7,17	10,9
L4	18,4	11,25	18,57	11,87	11,8	13,5	5,41	7,62	8,87	5	8,92	10
L5	13,8	10,55	14,28	8,66	15	11,81	6,5	6,45	12,1	4,62	5,83	8
L6	10,83	13	11,42	10,83	15	9,11	5,69	5,74	9,64	4,29	7,33	12,22
L7	15	10	25	9	12,5	9,44	5	5,13	10	4,89	5,71	8,92
L8	11,8	12,22	11,42	7,5	10,5	10,9	5	7,68	9,44	4,21	7,3	8,21
L9	12,3	11	12,5	7,76	10	7,7	6,08	8,12	7,75	5	6,05	8,92
L10	11,8	11,66	20,83	9,28	12,7	9,44	4,68	7	10,71	4,31	7,05	9,16
S.SAPMA	2,393816	2,52168	4,423669	1,339637	1,641442	1,799149	0,772454	0,932526	1,199326	0,427494	0,960526	1,295876
Lort (mm)	13,663	11,507	16,345	9,276	12,41	10,614	5,472	6,725	9,825	4,748	6,821	9,684
Lort*Mikronbar oranı	0,759056	0,958917	1,362083	0,515333	0,689444	0,922957	0,304	0,560417	0,854348	0,263778	0,401235	0,842087
ORTA TANE BOYUTU (mikron)	1,184127	1,49591	2,12485	0,80392	1,075533	1,439812	0,47424	0,87425	1,332783	0,411493	0,625927	1,313656

**Referansa göre; Ortalama Tane Boyutu= Lort(mikron) * 1,56

EK 1. ORTALAMA TANE BOYUTU ÖLÇÜMLERİNİN DEĞERLERİ ALDIĞI TABLO