

75206

**SEYDİŞEHİR ALÜMİNASINDAN KALIPLAMAYLA SERAMİK
MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisi Turan TAMBAŞ

75206

TEZİN ENSTİTÜYE VERİLDİĞİ TARİH : 6 AĞUSTOS 1998
TEZİN SAVUNULDUĞU TARİH : 11 AĞUSTOS 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar ÖZGEN

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail DUMAN
Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU**

[Handwritten signatures of Prof. Dr. Serdar ÖZGEN and Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU]

[Faint stamp: İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ]

AĞUSTOS 1998

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ö. Serdar ÖZGEN'e ve değerli fikirleriyle tezin oluşumuna katkıda bulunan hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında hiç düşünmeden yardımına koşan ve bu tezin her aşamasında değerli fikirleriyle bir çok problemin çözümüne yardımcı olan Metalurji Yüksek Mühendisi Burak ÖZKAL'a bütün içtenliğimle teşekkür ederim.

Bu tezin oluşumunda maddi ve manevi desteğini eksik etmeyerek, değerli fikirleriyle ışık tutan Metalurji Yüksek Mühendisi K. Ahmet TOPAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

İ.T.Ü. dışında gerçekleştirilen çalışmalarda imkanlarını kullanmamıza izin veren METOP ELEKTRİK SANAYİ VE TİCARET LTD. ŞTİ. sayın yöneticilerine ve tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalar esnasında değerli zamanlarını harcayarak tezin oluşumuna büyük katkıları olan Metalurji Yüksek Mühendisi Kürşat KAZMANLI, Metalurji Yüksek Mühendisi Ladin ÇAMCI, Metalurji Yüksek Mühendisi Fahir ARISOY ve Metalurji Mühendisi Engin MAYTALMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalar sırasında aynı laboratuvar ortamını paylaştığım Metalurji Yüksek Mühendisi Cengiz HAMZAÇEBİ'ye ve Dr. Suat YILMAZ'a teşekkür ederim.

Haziran 1998, İSTANBUL

Turan TAMBAŞ

İÇİNDEKİLER

SEMBOL LİSTESİ	V
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
SUMMARY	X
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. ALÜMİNA ÜRETİMİ VE GELİŞMELER	5
2.1. Alüminyum ve Alümina Üretimindeki Gelişmeler	5
2.2. Bayer Prosesi	6
BÖLÜM 3. ALÜMİNANIN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI	13
3.1. Yapısal Özellikler	13
3.2. Mekanik Özellikler	15
3.3. Elektriksel Özellikler	18
3.4. Alüminanın Kullanım Alanları	19
BÖLÜM 4. ALÜMİNA SERAMİKLERİN ÜRETİM SÜREÇLERİ	22
4.1. Öğütme	22
4.1.1. Öğütme Prensipleri	23
4.1.1.1. Serbest Partiküllerin Mukavemeti	23
4.1.1.2. Öğütme Mekanizmaları	24
4.2. Enjeksiyonla Kalıplama	25
4.2.1. Toz Karakteristikleri ve Paketlenme	25
4.2.2. Bağlayıcı Formülasyonu	26
4.2.2.1. Temel Bağlayıcılar İçin Seçim Kriterleri	27
4.2.2.2. Termoplastik Polimerlerin Karakterizasyonu	27
4.2.2.3. Kaydırıcılar ve Plastifiyanlar	27
4.2.2.4. Islatma Karakteristikleri	28
4.2.3. Karıştırma Prosesi	28
4.2.4. Kalıplama Prosesi	29
4.3. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme	33
4.3.1. Bağlayıcı Giderilmesi	33
4.3.2. Sinterleme	35
4.3.2.1. Katı Hal Sinterlemesi	36
4.3.2.2. Sıvı Faz Sinterlemesi	41

SEMBOL LİSTESİ

σ	: Eğme dayanımı
P	: Kırılma yükü
L	: Dayanaklar arası uzaklık
d	: Numune kalınlığı
b	: Numune genişliği
E	: Elastisite modülü
γ	: Kırılma enerjisi
L	: Çatlak uzunluğu
ρ	: Eğrilik yarıçapı
x	: Boyun yarıçapı
η	: Birim alana etkiyen kuvvet
$N - N_0$	: Kimyasal potansiyel farkı
Ω	: Atomik hacim
P, P_0	: Eğri yüzeyindeki ve düz yüzeydeki buhar basıncı

Şekil 4.12. Sinterlemenin 2. ve son aşaması için modelleme.....	37
Şekil 4.13. Çok kristalli katı yapının farklı kenar sayısına sahip taneleri.....	38
Şekil 4.14. Sinterlemede taşınım yolları.....	39
Şekil 4.15. Sıvı faz sinterlemesinin 3 aşamada yoğunlaşma eğrisi.....	41
Şekil 5.1. Sıvı piknometre tekniği.....	44
Şekil 5.2. Seydişehir alüminası SEM fotoğrafı.....	50
Şekil 5.3. Seydişehir alüminası tane boyut dağılımı.....	50
Şekil 5.4. Seydişehir alüminası X-Işınları paterni.....	51
Şekil 5.5. Kalsine Seydişehir alüminasının X-Işınları paterni.....	53
Şekil 5.6. Kalsine Seydişehir alüminasının SEM fotoğrafı.....	54
Şekil 5.7. Öğütme türü ve zamanına bağlı olarak 5 µm altı tane yüzdeleri.....	55
Şekil 5.8. Kalsine edildikten sonra vibrasyonla öğütülen tozların SEM fotoğrafları a)8 saat b)32 saat.....	56
Şekil 5.9. Öğütme türü ve zamana göre öğütücü ortam aşınmasının değişimi.....	57
Şekil 5.10. Kalsinasyon öncesi öğütülen Seydişehir alüminasının elektrokinetik davranışı a)B öğütmesi 8 saat b)C öğütmesi 32 saat.....	58
Şekil 5.11. 1 Numaralı numunenin bağlayıcı giderme rejimleri a) Uçurma b) poröz yatağa akıtma.....	60
Şekil 5.12 1600 °C'de sinterlenen parçaların SEM fotoğrafları a) %100 E8 b) %97 E8 + %3 TiO ₂ c) %97 E8 + %1.2 MgO + %1.8 SiO ₂	65

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Terminolojilerin kıyaslanması.....	2
Tablo 2.1. Seramik değerli Bayer alüminaları.....	12
Tablo 3.1. Alümina fazlarının kristal yapısı ve yoğunlukları.....	14
Tablo 3.2. Alüminanın mekanik özellikleri.....	15
Tablo 4.1. Maksimum paketlenme yoğunluğu üzerine partikül şeklinin etkisi.....	26
Tablo 4.2. Sinterlemede taşınım yolları.....	39
Tablo 5.1. Seydişehir alüminası empürite içerikleri.....	51
Tablo 5.2. Çeşitli ortamlarda yıkamalar sonucu empürite içerikleri.....	52
Tablo 5.3. Öğütme kodları.....	55
Tablo 5.4. Tozların öğütme öncesi ve sonrası görünür yoğunlukları.....	58
Tablo 5.5. Alümina-Bağlayıcı sistemlerinin bileşimleri.....	59
Tablo 5.6. 1 No'lu numunenin sinterlenme yoğunlukları.....	62
Tablo 5.7. B8 ve E8 tozlarının sinterlenme sonuçları.....	62
Tablo 5.8. E8 Tozunun sinter katkılarıyla beraber sinterlenme sonuçları.....	63

ÖZET

Ülkemizde, gelişen seramik sektöründe alümina kullanımı günden güne artmaktadır. Özellikle elektrik seramikleri, tekstil seramikleri, refrakter uygulamaları ve geleneksel seramiklerde kullanımının ciddi boyutlarda olduğu bilinmekle beraber son ürün olarak alümina seramikleri kullanan bir çok sanayi kuruluşunun olduğu bilinmektedir. Bu sektörler için ihtiyaç duyulan alüminanın büyük bir miktarı ne yazık ki ithal edilmektedir.

Bu çalışma, Seydişehir alüminasının seramik değerli alüminaya dönüştürülerek özellikle elektrik seramikleri ve enjeksiyonla kalıplamaya yönelik olarak bu sektörlerde kullanılabilir nitelikteki alümina üretimi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu çerçevede, XRD, SEM, yaş kimyasal analiz, görünür yoğunluk ve tane boyutu çalışmalarıyla Seydişehir alüminası karakterize edildikten sonra ıslah çalışmalarına başlanmıştır.

Alüminanın elektrik seramiklerinde kullanımını engelleyen Na_2O içeriği yıkama çalışmalarıyla kabul edilebilir seviye olan %10 mertebelerine düşürülmüş, 1200 °C'de yapılan kalsinasyon işlemiyle yüksek orandaki geçiş faz alüminalarının kararlı faz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya dönüşümü sağlanmış, vibrasyonlu öğütme işlemiyle de tane boyutu 10 μm 'nin altına düşürülmüştür.

Islah edilen Seydişehir alüminası bu işlemten sonra enjeksiyon kalıplama için hazırlanmıştır. Bunun için çeşitli bağlayıcı sistemleriyle çalışılmış ve ana bağlayıcı olarak polipropilen uygun görülmüştür. Enjeksiyon kalıplama ve çok düşük hızlarda bağlayıcı giderme çalışmalarından sonra sinterleme işlemlerine geçilmiş ve sinter sıcaklığını düşürücü katkılarla 1400 °C'de teorik yoğunluğun %90'ına, 1600 °C'de ise teorik yoğunluğun %95'ine ulaşılmıştır.

Yapılan tüm işlemler sonrası metalurjik değerli Seydişehir alüminası seramik değerli alüminaya dönüştürülerek ülkemiz sanayisinin hizmetine sunulmuştur.

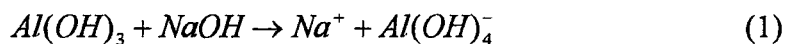
SUMMARY

PRODUCTION OF MOLDED CERAMIC MATERIALS FROM SEYDISEHIR ALUMINA POWDERS

The alumina chemicals industry has become a global enterprise in which most of the world's major aluminum firms participate. Current world production capacity for alumina is almost 40 million tonnes annually. Approximately 92% of this is for smelting to aluminum metal. The remaining 8% is converted to alumina chemicals products.

Today, a wide variety of alumina chemicals products with a broad range of properties is available on the world market from numerous suppliers. These products are used in many commercial applications involving thousands of end products used daily by people all over the world. Products containing alumina chemicals in one form or another include electrical insulators, abrasives, industrial ceramics, electronic substrates, refractories, fine china, glass, cement, coating, airborne ceramics, biomedical ceramics, and many others. Figure 1 traces aluminum oxide from its origin at the bauxite mine through various processing stages to a wide variety of end uses.

Alumina is produced worldwide in tonnage quantities for the aluminum and ceramics industries using the Bayer process. The principal operations in the Bayer process are the physical beneficiation of the bauxite, digestion (in the presence of caustic soda NaOH at an elevated temperature and pressure), clarification, precipitation, and calcination, followed by crushing, milling, and sizing. During the digestion, most of the hydrated alumina goes into solution as sodium aluminate, and insoluble compounds of iron, silicon, and titanium are removed by settling and filtration.



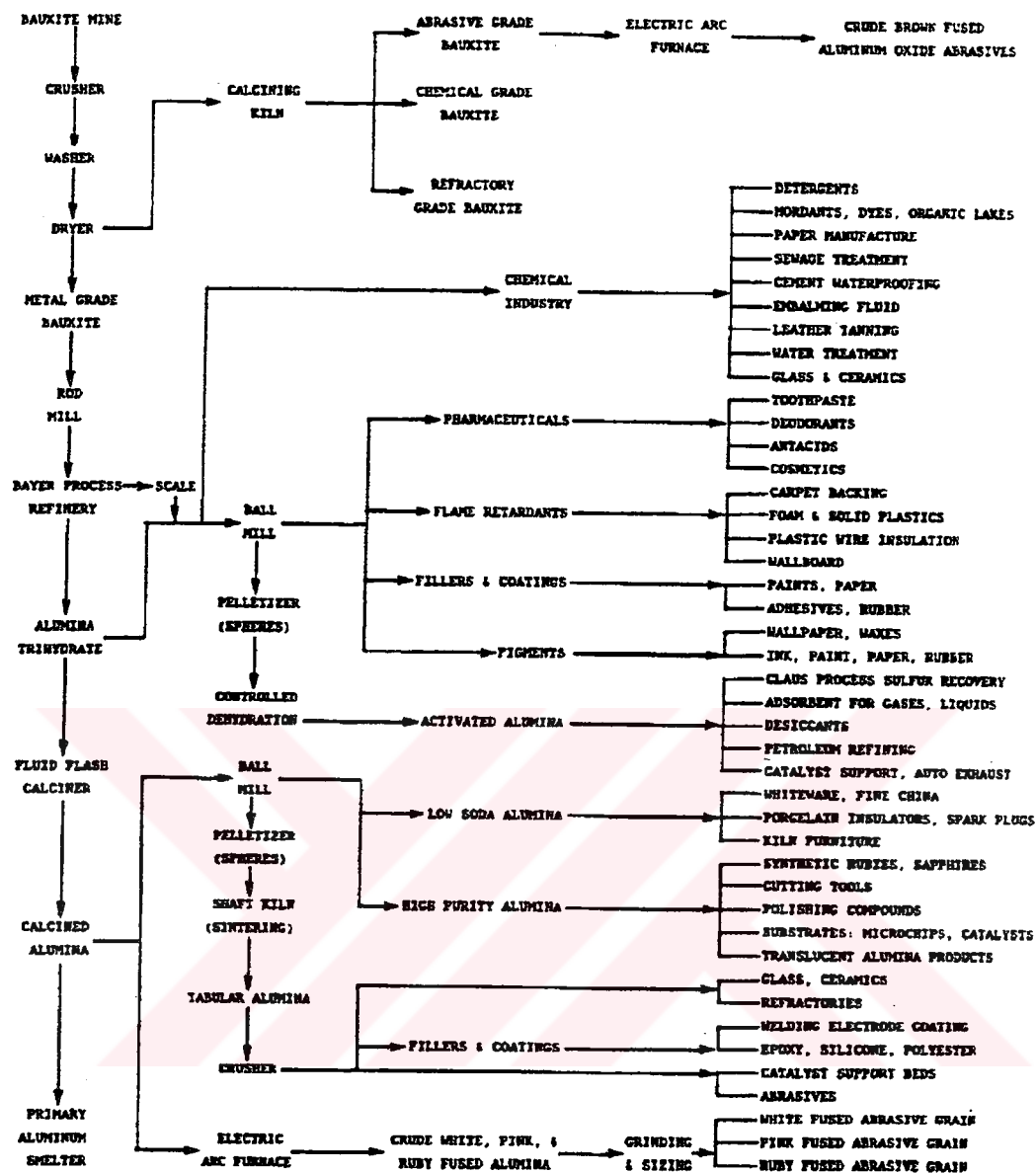


Figure 1. Speciality Alumina Production Flowchart[1,p 7].

After cooling, the filtered sodium aluminate solution is seeded with very fine gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, and at the lower temperature the aluminum hydroxide reforms as the stable phase. The agitation time and temperature are carefully controlled to obtain a consistent gibbsite precipitate. The gibbsite is continuously classified, washed to reduce sodium content, and then calcined at 1100-1200 °C.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ must be calcined at 1150-1200 °C for obtain $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Corundum, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, is the only thermodynamically stable form of aluminum oxide. Its excellent

thermal, mechanical and dielectric properties make it one of the most important ceramic raw materials.

If the calcination temperature lower than 1150 °C thermal decomposition of trihydroxides and oxide hydroxides is not accomplished (except diaspore) and metastable transition phases of alumina (gamma, delta, theta, kappa, chi, eta, rho) occurs. These transition phases have poor sinterability and poor grindability. They are also induce laminations, shrinkage, and distortions in the final ceramic product.

Bayer-processed alumina consists of solid agglomerates rather than individual primary particles. Breaking down the agglomerates by grinding results in many advantages, including denser compacts, lower firing shrinkage, lower firing temperatures, lower tendency for lamination and warpage, and, most important of all, better-fired micro structures.

Several different types of grinding equipment have become available for preparing ceramic materials in the finer sizes for forming operations. These include, vibratory grinding, Attrition, conventional ball milling, and fluid energy milling.

Alumina is a dominant ceramic material not only because of its superior mechanical, thermal, and chemical properties, but also because of outstanding electrical properties that make it excellent low-tension and high-tension insulator. The electrical properties make it adaptable for use in applications ranging from electronic substrates to spark plug insulators. Resistivity is affected by phases present, secondary-phase distribution, alkali content, and temperature. Dielectric strength is a function of temperature, specimen thickness, porosity, and silicate glass- phase concentration and distribution.

Owing to Bayer process (digestion in the presence of caustic soda NaOH) alumina has Na₂O contamination. Presence of Na₂O has significant effect on the conductivity or dielectric losses for alumina dielectrics.

Most commercial electrical insulator compositions in the high-alumina class have been based on the use of Bayer process alumina of reduced alkalinity (below 0.2% Na₂O).

The selection of alumina dielectric forming operation is very dependent on the size, shape, and dimensional tolerances of the product. Forming types of alumina ceramics are pressing, plastic-forming, and casting.

In plastic forming, feed material in a continuous, sectioned, or granular form that exhibits plastic behaviour when compressed is consolidated and deformed into a particular shape.

Injection molding is a major polymer fabrication process used especially for the high-productivity forming of the part with a thin wall and a complex shape. For alumina injection molding, special abrasion-resistant steels must be used in high wear areas. The organic binder system must be formulated to facilitate both flow in forming and burnout during firing.

In Seydişehir, the purpose of the process is production of the metallurgical grade alumina. Owing to this kind of process $\text{Al}(\text{OH})_3$ is calcined at 1000°C for dehydration of aluminum trihydroxide. This is because, Seydişehir alumina powders have metastable transition phases. Bayer-processed Seydişehir alumina powders have coarse particle sizes. Another property of these aluminas is high Na_2O contamination. All of these properties make it non-ceramic grade.

The aim of this study is to find out process conditions for production of injection molded electrical ceramics from Seydişehir alumina powders.

The first step of the process is characterization of Seydişehir aluminas. This step involves: particle size analysis, SEM analysis, chemical analysis, and XRD analysis.

Particle size analysis and SEM analysis show that Bayer-processed Seydişehir alumina powders have broad range of particle size distribution from submicron to higher than $125\ \mu\text{m}$. Chemical analysis shows that these aluminas have high soda contamination about 0.3 percent. Also XRD analysis shows that Bayer-processed Seydişehir alumina powders have both transition and alpha phases.

The second step of the process is improvement of these aluminas. For improvement, these operations are used: calcination (at different temperatures), XRD analysis, washing (in different solutions), chemical analysis, grinding (with different techniques), particle size analysis, and SEM analysis.

With calcination, the XRD results are show that all of the transition phases are converted to corundum at 1200°C . By the help of washing, Na_2O content of Bayer-processed Seydişehir alumina powders is reduced. Chemical analysis shows that Na_2O content of washed in cold water aluminas is 0.11 percent. The last operation

grinding is done by the help of attritory and vibratory grinding in dry and wet conditions before and after calcination. Particle size and SEM analysis show that grinding after calcination is very effective. With 16 hours grinding after calcination is enough for obtain smaller particles than 15 μm .

After all these operations Bayer-processed Seydişehir alumina powders are became ceramic grade alumina, and this alumina can be used for ceramic forming. Owing to purpose of this thesis only injection molding type of forming is achieved.

Before forming, the binder system is prepared by various thermoplastics, waxes and lubricants. Optimum binder composition is consisted of polypropylene and paraffin waxes, and binder-alumina composition is mixed with the screw of the injection molding machine. After the mixing operations plastic forming is done at different binder-alumina ratio.

The forming step is done in the screw type injection molding machine. The molding conditions show that suitable temperature was between 160 $^{\circ}\text{C}$ and 200 $^{\circ}\text{C}$.

Before final sintering, binder phase must be removed from the molded part. Binder removal is a key step for successful ceramic injection molding. In this process binder removal is achieved by two different types of thermal degradation. One of is evaporation and the other is draining through a porous bed. The results of the binder removal show that porous bed method is more effective than the evaporation of binder.

The last step of the process is sintering. Injection molded alumina parts are sintered at different temperatures of 1400 $^{\circ}\text{C}$ to 1600 $^{\circ}\text{C}$. To achieve 80% theoretical density of final product, molded parts must be sintered at 1600 $^{\circ}\text{C}$ for 2 hours.

80% theoretical density is inadequate for electrical alumina ceramics applications. Some additives are used (for example MgO , SiO_2 , TiO_2 , Mn_3O_4 , Cr_2O_3) to enhanced higher density values. The specimens are prepared with pressing. By using Mn_3O_4 and TiO_2 additives 95% theoretical density is achieved.

Finally, by the help of improvements of Bayer-processed Seydişehir alumina powders injection molded parts are produced.

In our country, ceramic sector have grown up. Day by day consumption of ceramic grade aluminas are increased. Especially, it is used for electrical ceramics, textile ceramics, ordinary ceramics and refractories but huge quantities of aluminas have been importing.

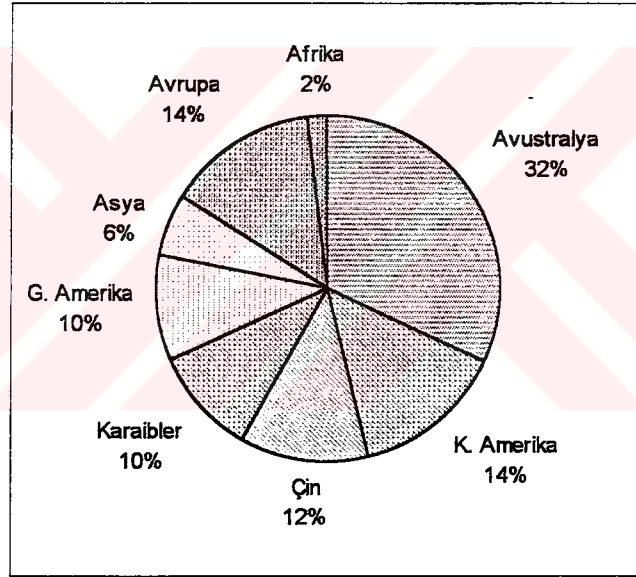
With this thesis, Seydişehir alumina powders are converted to ceramic grade alumina. Thus, these powders can be used for above mentioned ceramic sectors.



BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde alümina kimyasalları dünyanın bir çok bilimsel, teknolojik ve endüstriyel uygulamalarında araştırılmakta ve kullanımı günden güne artmaktadır. Alüminanın dünyadaki üretim miktarı 1996 verilerine göre yıllık 42.7 milyon tondur[1]. Bölgelere göre Dünya alümina üretim yüzdeleri şekil 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Dünya Alümina Üretimine Bölgelere Göre Paylaşımı[2].

Alüminyum, oksijen ve hidrojen, Al_2O_3 , $AlOOH$ ve $Al(OH)_3$ olarak üç kristalin bileşim formundadır. Saf, stokiometrik tanımlanan alüminyum oksit korund ($\alpha-Al_2O_3$) olarak oluşur. $AlOOH$ ise diaspor ($\alpha-AlOOH$) ve böhmite ($\gamma-AlOOH$) olarak; trihidroksitler ise bayerit ($\alpha-Al(OH)_3$), gibsite ($\gamma-Al(OH)_3$) ve nordstrandit olarak mevcuttur[3].

Son yüzyıldan itibaren gipsit, diaspor ve korund mineral olarak bilinmektedir. Bayerit ve böhmit 1920, nordstrandit ise 1956'da üretilen ilk sentetiklerdir[3].

Uluslararası terminolojide kabul edilen ön ekler olarak α , hekzagonal paketli yapıyı isimlendirmek için (örneğin korund, diaspor ve bayerit) kullanılır. Kübik paketli yapı için (gipsit ve böhmit) γ kullanılmalıdır. Moleküler su içermeyen yapılarda trihidrat veya monohidrat tabirlerini kullanmaktan kaçınılmalıdır[3].

Yukarıda bahsedilen terminolojilerin kıyaslanması tablo 1.1.'de verilmiştir.

Alümina seramik alanındaki araştırma, geliştirme ve üretim teknolojisi yıllardır gelişmekte ve sonuç vermektedir. Malzeme maliyeti ve güvenilirliği, malzeme hacmi, kaybolmayacak lider pozisyonu alüminayı güvenilir bir şekilde ürettirmektedir. Alümina doğasındaki çeşitlilik ciddi şekilde kristal formuna, emprüte içeriğine ve partikül çapına bağlıdır. Kullanıma göre arzulanan fiziksel özellikler ayrıca bir çok ticari alümina toz çeşitlerini uygun görmektedir.

Tablo 1.1. Terminolojilerin Kıyaslanması[3].

Mineral İsmi	Kimyasal Kompozisyon	Kristalografik Tanımlama
Gipsit Hidrajilit	Alüminyum Trihidroksit	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$
Bayerit	Alüminyum Trihidroksit	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$
Nordstrandit	Alüminyum Trihidroksit	Al(OH)_3
Böhmit	Alüminyum Oksit Hidroksit	$\gamma\text{-AlOOH}$
Diaspor	Alüminyum Oksit Hidroksit	$\alpha\text{-AlOOH}$
Korund	Alüminyum Oksit	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Günümüzde geniş yelpazeli alümina kimyasalları çeşitli kaynaklardan dünya pazarında sağlanabilmektedir. Bu ürünler dünyanın dört bir tarafındaki insanlar tarafından her gün binlerce ürünü içeren ticari uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları, elektrik izolatörleri, diş macunu, plastik, kağıt, boya, endüstriyel seramikler, elektronik yapılar, refrakterler, sentetik mermer, ince porselen, optik cam, aşındırıcı ve parlaticılar gibi ürünlerdir[3].

Bayer Prosesiyle, seramik endüstrisi ve alüminyum üretimi için elde edilen alümina bu endüstrilerde oldukça fazla kullanım alanına sahiptir.

Ülkemizde Bayer Prosesiyle alümina ve alüminyum üretimi 1973 yılında üretime geçen 200000 ton/yıl alümina, 60000 ton/yıl alüminyum üretim kapasitesi bulunan Etibank Seydişehir Alüminyum Tesislerinde gerçekleştirilmektedir[4].

Alüminyum metalinin temel hammaddesi boksittir. Boksit cevherleri içinde bulunan en önemli mineraller: Gibsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Böhmit (AlOOH) veya Diasporittir ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [5,s 243-244]. Günümüzdeki en yaygın uygulama boksitlerin Bayer prosesinde NaOH çözeltilerinde çözündürülmeleridir.

Bayer Prosesiyle alümina üretiminin başlıca 3 işlem kademesi vardır. Bunlar sırasıyla, çözündürme, çöktürme ve kalsinasyon işlemleridir.

Bu işlemleri takiben Seydişehir’de üretilen Al_2O_3 ’nın metalurjik spesifikasyonlarından dolayı seramik malzeme olarak kullanımı kısıtlanmaktadır. Seydişehir alüminası düşük sıcaklıkta yapılan kalsinasyondan dolayı yüksek oranlarda geçiş faz alüminası içermekte, dolayısıyla kararlı alfa faz yüzdesi düşük seviyelerde kalmaktadır. Çözündürmede kullanılan sodyum hidroksitten dolayı yüksek oranlardaki Na_2O içeriği elektriksel özellikleri etkileyen temel faktör olmaktadır. Seramik değerli alumina özelliklerini etkileyen bir diğer önemli faktörde Seydişehir alüminasının iri tanelerden oluşmasıdır.

Yukarıda bahsedilen spesifikasyonlarından dolayı Seydişehir alüminasının seramik malzeme olarak kullanılabilmesi için özelliklerinin iyileştirilmesi şarttır. Bu çalışmada kalıplama aşamasından önce karakterize edilen tozların özellikleri belirlenmiş ve bu sonuçlara göre proses basamakları saptanmıştır.

Yapılan yaş kimyasal analizde Seydişehir alüminasının empürite içerikleri belirlenmiş ve elektrik yalıtkanlığını olumsuz yönde etkileyen sodyum içeriğinin %0.3 seviyelerinde olduğu saptanmıştır. Tane boyutu ve taramalı elektron mikroskobu analizleriyle Seydişehir alüminasının ince tanelerin yanı sıra $125 \mu\text{m}$ üzerine varan tanelerden oluştuğu görülmüştür. X-Işınları difraksiyon analizleriyle de alfa alüminayla beraber geçiş faz alüminalarının varlığı tespit edilmiştir.

İslah çalışmalarında sodyum içeriğini düşürebilmek için HCl, H₂SO₄ ve saf su ortamlarında yıkama yapılmıştır. Yıkama işlemi 20 ve 75 °C'de gerçekleştirilmiş ve yıkama verimini artırmak için şiddetli karıştırma sağlanmıştır. Yapılan yıkama işlemleri sonrasında yaş kimyasal analiz yapılarak sodyum miktarındaki azalmalar incelenmiştir.

Geçiş faz alüminalarını kararlı α -alüminaya dönüştürebilmek için kalsinasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemleri 1100 ve 1200 °C'de 1 ve 2 saat boyunca gerçekleştirilerek α -alümina dönüşümü incelenmiştir.

Tane boyutunu düşürebilmek için atritör ve vibrasyon öğütmeleri yapılmıştır. Atritör öğütmesi, kuru ve yaş ortamlarda, vibrasyon öğütmesi kuru ortamda gerçekleştirilmiştir. Öğütmeler sonucunda yapılan tane boyut analizi ve taramalı elektron mikroskobu çalışmalarıyla tane boyutları ve şekilleri kıyaslanmıştır.

Öğütülen tozların elektrokinetik davranışlarının değişimlerini inceleyebilmek amacıyla zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Bu işlemler sonrası kalıplama çalışmalarına geçilmiştir. Enjeksiyonla kalıplama için izotaktik polipropilen, parafin ve stearik asit'ten oluşturulan bağlayıcı bileşimiyle çalışılmıştır. Bu bağlayıcı bileşiminin kalsinasyon öncesi ve sonrası öğütülen tozlarla kalıplanabilirliği incelenmiştir.

Enjeksiyonla kalıplama sonrası uçurma ve poröz yatağa akıtma yöntemleriyle bağlayıcı giderme işlemleri gerçekleştirilmiş ve bu iki yöntem kıyaslanmıştır. Bağlayıcısı giderilen parçalar 1400, 1500 ve 1600 °C'de sinterlenerek yoğunlukları ölçülmüştür.

Kuru toz presinde yapılan çalışmalarda SiO₂, TiO₂, MgO, MnO ve Co₃O₄ katkılarının sinterlemeye etkileri incelenmiştir. Kalsinasyon öncesi ve sonrası öğütülen alüminanın bu katkılarla beraber kalıplanmasında polimer esaslı bağlayıcı yerine taneleri birarada tutabilmek için saf su kullanılmıştır. Kalıplanan numuneler 1400, 1500 ve 1600 °C'de sinterlenerek yoğunlukları ölçülmüştür.

BÖLÜM 2

ALÜMİNA ÜRETİMİ VE GELİŞMELER

Modern alüminyum endüstrisi içinde yer alan günümüzün, dünyaca yaygın alümina kimyasalları endüstrisinin başlangıcı 1886'da Amerika'da Charles Martin Hall ve Fransa'da Paul Herault tarafından bulunmuştur. Hall-Herault işlemiyle alüminyum üretmek için büyük miktarlarda saf alüminaya olan ihtiyaç Dr. Karl Joseph Bayer'in boksitten alümina elde etmek için düşük maliyetle bir metod geliştirmesiyle sağlanmıştır[3].

2.1. ALÜMİNYUM VE ALÜMİNA ÜRETİMİNDEKİ GELİŞMELER

Alüminyumun doğal yollarla oluşan bileşenleri yüzyıllardır insanlar tarafından bilinmekte ve kullanılmaktadır. 1786'da de Marveau alüminyum oksidi "aluminae" olarak adlandırmış, ve ingilizceye "alumina" olarak çevrilmiştir. Bu metal Sir Humphry Davy tarafından 1808-1812 yılları arasında önce "aluminum" daha sonra "aluminium" olarak adlandırılmıştır. 1875 yılında Fransız kimyacı Le Chatelier alüminyum tuzlarının termal parçalanması ve boksiti sodayla sinterleyerek saf alümina hazırlamıştır. Berthier 1821'de Güney Fransa'da Les Baux'un küçük bir köyünün yanında boksiti bulmuştur. Küçük ölçekli maden işlemleri 1859'da orada başlatılmıştır[3].

Alüminyumun ekonomik üretimi için araştırmalarda önemli bir gelişme 1886'da meydana gelmiştir. Amerika'da Charles Martin Hall ve Fransa'da Paul Herault kriyolitte çözünen alümina'dan alüminyumun elektrolizle elde edilmesiyle ilgili birbirinden bağımsız benzer patentler yayınlamışlardır[3].

Alüminyumun ticari olarak üretimindeki diğer önemli bir gelişme de boksitten alümina elde etmek için Bayer işlemini geliştiren Dr. Karl Joseph Bayer tarafından gerçekleştirilmiştir. İlk Bayer alüminasının oluşturulması Paul Herault ve Dr. Bayer'in direktifleriyle 1895'de Gardanne, Fransa'da başlatılmıştır. Sonraki on yıl

boyunca İrlanda, Fransa, Rusya, İngiltere, Almanya, İtalya ve Amerika'da yapılandırılmıştır[3].

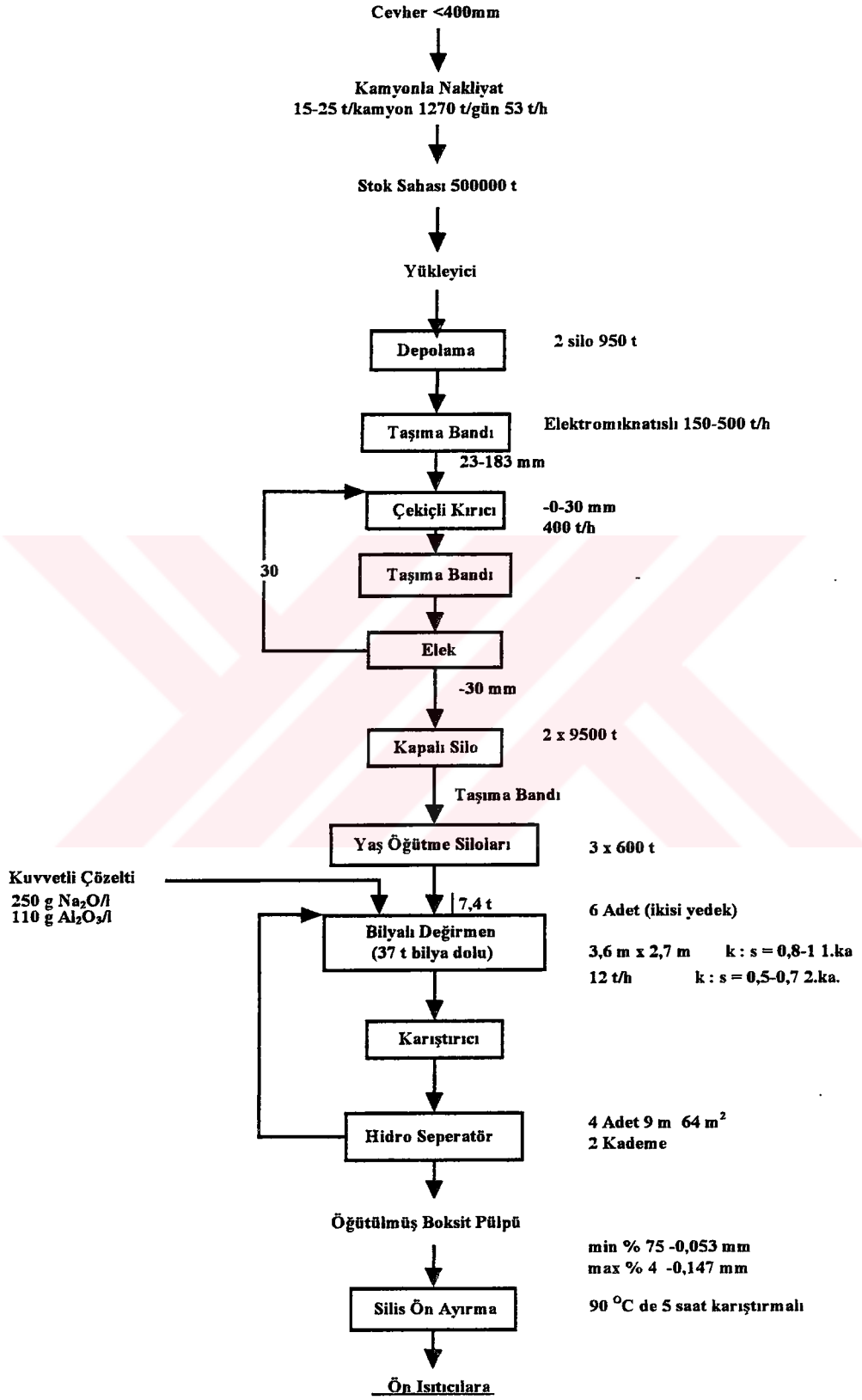
Bayer işlemi, göreceli olarak düşük maliyetli yüksek saflıkta alüminyum hidroksit ve alüminyum oksitleri yüksek miktarlarda üretebilmektedir. Böylelikle karlı Bayer ürünlerinin alüminyum endüstrisi dışında da pazarlanması sağlanmıştır. Yüksek safiyetteki ve ucuz alüminadan dolayı potansiyel müşteriler bu yeni ürün için yapılan uygulamalarla ilgilenmişler ve işbirliği yaparak çalışmaya başlamışlardır.

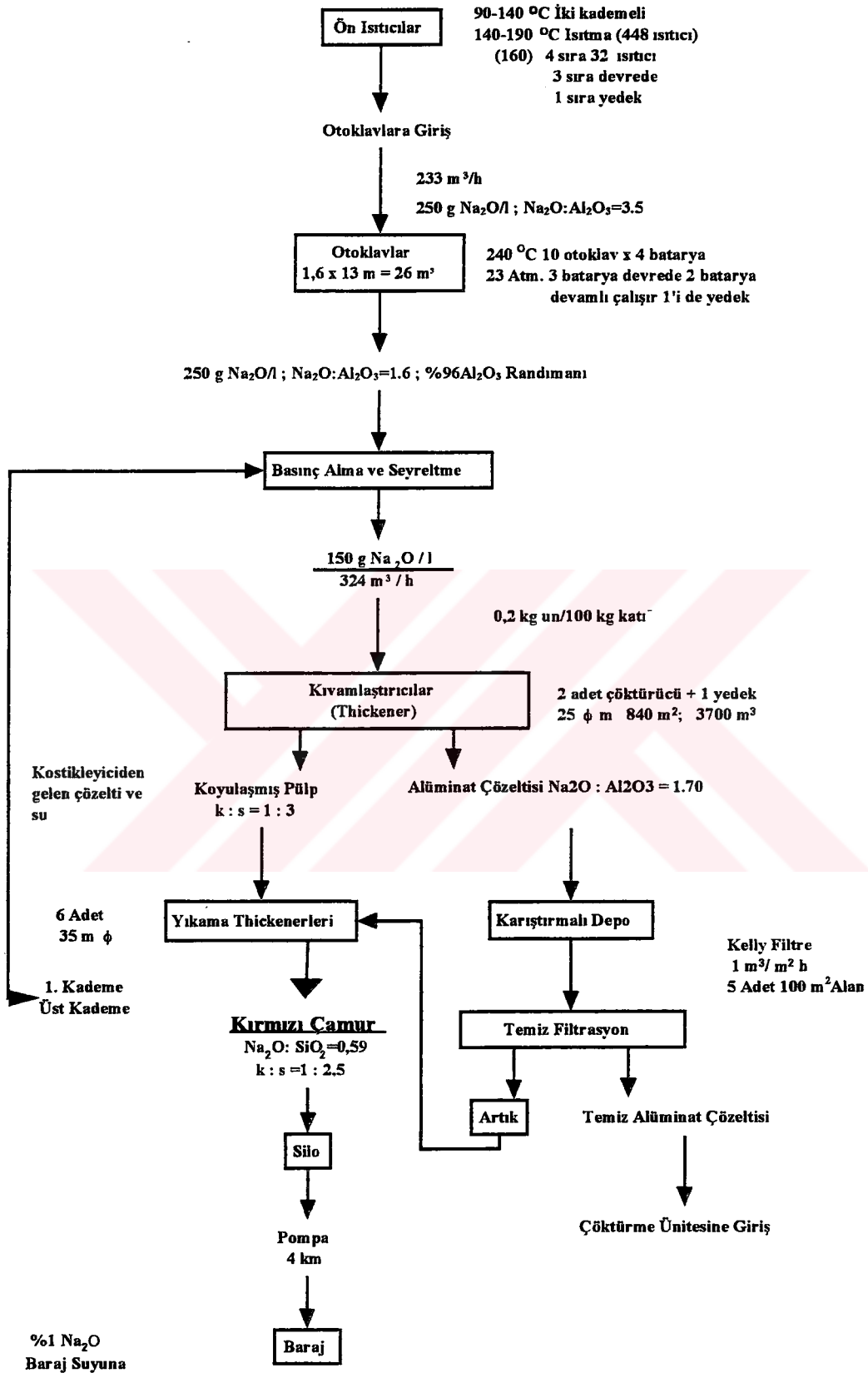
2.2. BAYER PROSESİ

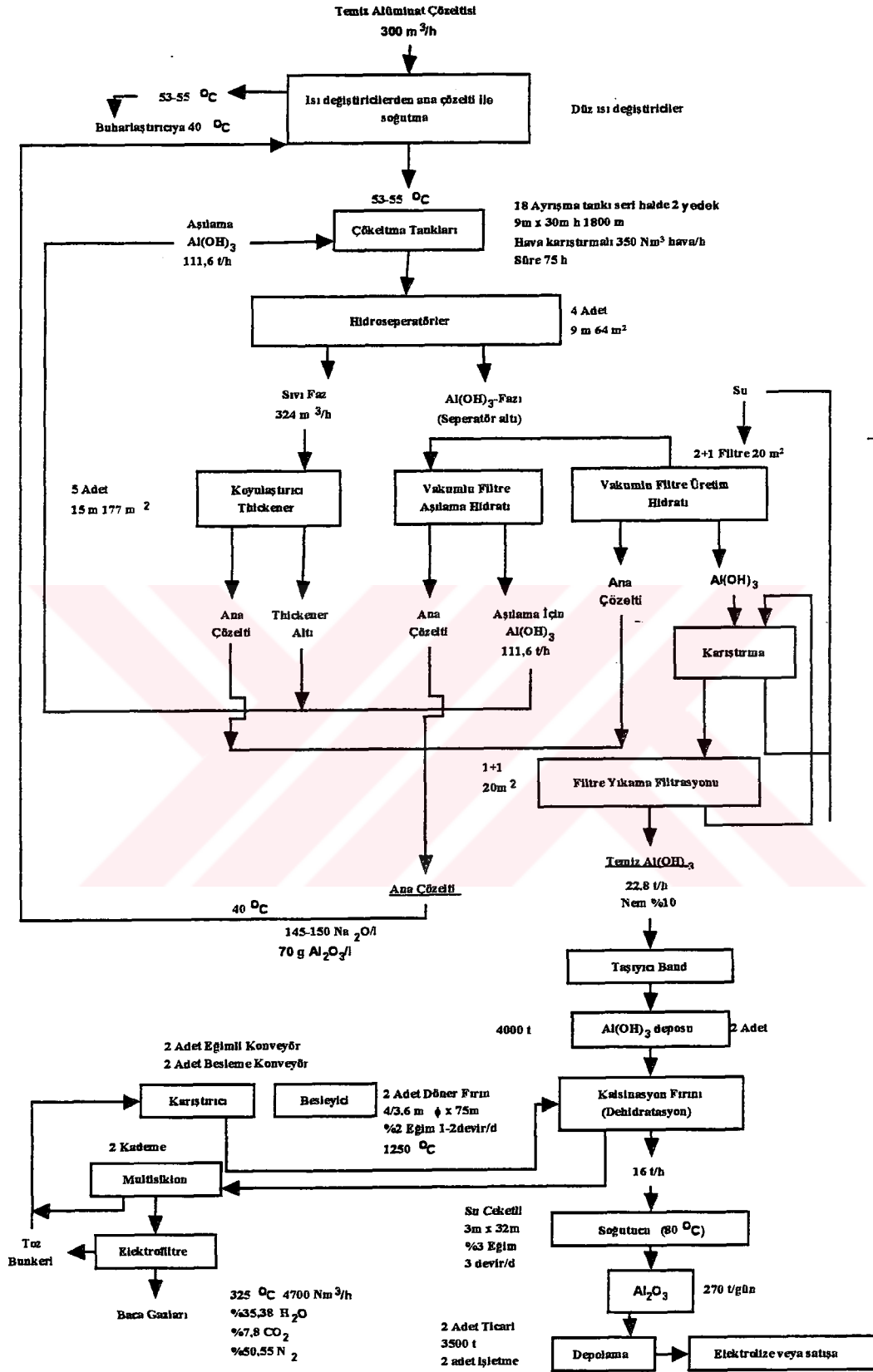
Bayer prosesiyle, seramik endüstrisi ve alüminyum üretimi için elde edilen alümina bu endüstrilerde oldukça fazla kullanım alanına sahiptir.

Alüminyum metalinin temel hammaddesi boksittir. Boksit cevherleri içinde bulunan en önemli mineraller: Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Böhmit (AlOOH) veya Diasporittir ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [5]. Günümüzdeki en yaygın uygulama boksitlerin Bayer prosesinde NaOH çözeltilerinde çözündürülmeleridir.

Bayer prosesiyle alümina üretiminin başlıca 3 işlem kademesi vardır. Bunlar sırasıyla, çözündürme, çöktürme ve kalsinasyon işlemleridir. Bayer prosesiyle alümina üretimi yapan Seydişehir Alüminyum Tesislerinin alümina üretiminin akım şeması şekil. 2.1.'de verilmiştir.







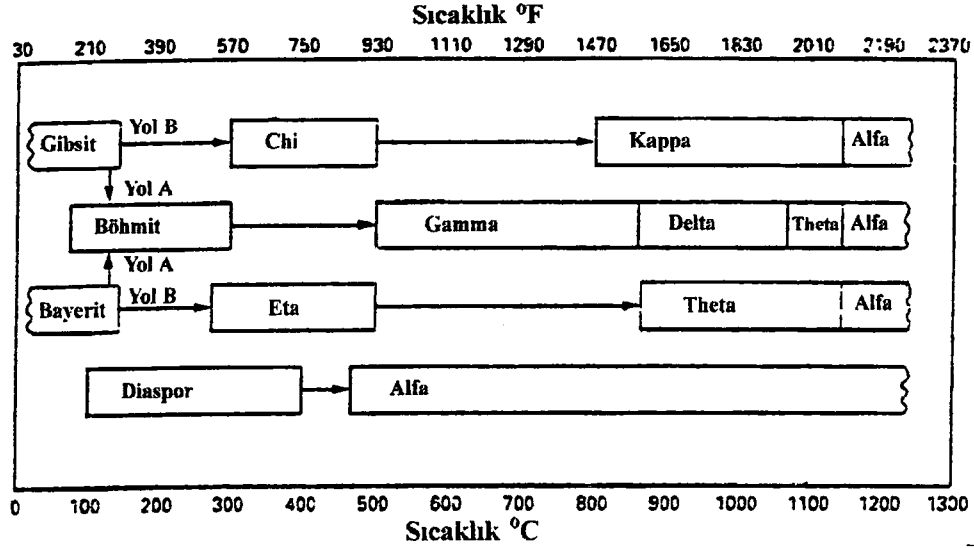
Şekil. 2.1. Seydişehir Alüminyum Tesisleri Alümina Üretimi[4].

Alümina üretiminin en son aşaması olan kalsinasyon kademesinde $\text{Al}(\text{OH})_3$ yüksek sıcaklıkta (1000°C) kalsinasyona tabi tutularak fiziksel ve kristal suyu uçurulur. Metalurjik değerli kalsinede şu özellikler aranmaktadır:

Al_2O_3 'ün ergimiş kriyolit banyosu içerisinde çözünme hızı mümkün olduğunca yüksek olmalıdır. Alüminanın değişik poliformaları için relatif çözünme süreleri $\alpha:\beta:\gamma = 6,2:1,0:2,7$ şeklindedir. Kalsinasyon sırasında bunkerlerde tıkanma yapmaması için akışkanlık özelliğinin iyi olması lazımdır. Toz kayıplarını azaltmak için partikül boyutu çok ince olmamalıdır. Kalsinede alüminanın boyutu üzerinde boksit minerallerinin cinsinin dahi önemi vardır. Gibsitten hareketle üretilen $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün kalsinasyonunda iri boyutlu kumsu Al_2O_3 üretilirken, Böhmitten hareketle üretilen $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün kalsinasyonunda ince boyutlu unumsu Al_2O_3 üretilmektedir[4].

Alümina direkt olarak kararlı hekzagonal korund (α -alümina) yapısına dönüşmek yerine, bir çok alümina tuzları bir veya daha fazla geçiş fazlarına parçalanırlar. Bu geçiş alüminaları kararsız fazlardır ve genellikle zayıf kristalize çok ince tozlar olarak gözlemlenirler. Bayerit (Bayer prosesinde çöken), böhmit, gibsit ve diasporun şekil 2.2.'de geçiş sırasıyla faz sıralanmasını tamamlaması gösterilmiştir. Geçiş alüminalarında aşırı farklılıklar vardır. Alüminyum trihidrattan ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve monohidrattan (AlOOH) oluşan geçiş alüminaları Bayer prosesinin temeli olmasından ve katalizör olarak kullanımından dolayı önemli bir konuma sahiptir[6].

Sadece diasporun doğrudan α -alüminaya parçalanması dikkat çekicidir. Çünkü monohidrat diaspor, AlOOH , zaten sıkı paket hekzagonal oksijen formundadır ve doğrudan korund'a parçalanır. Hidrotermal koşullar altında gibsit ve bayeritin ilk parçalanma yolu AlOOH böhmit formudur (şekil 2.2., A yolu) ardından, γ , δ , ve alüminanın θ formuna parçalanır. Son dönüşüm ise α -alüminadır. Hidrotermal benzeri koşullar, su buhar basıncı koşullarının yüksek veya fazlar arasından su uzaklaşmasının güç olduğu ortamlarda hakim olmaktadır. Son durum, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün $100\ \mu\text{m}$ 'dan büyük partikül boyutlarında ortaya çıkmaktadır. Böhmit formu, kuru koşullarda veya küçük $\text{Al}(\text{OH})_3$ partikül durumlarında oluşmamaktadır. Böylelikle parçalanma yolu, gibsit formlarının χ -alümina fazı, κ -alümina ve ardından α -alüminayı izleyen B yolu olmaktadır[6].



Şekil 2.2. Alüminyum Hidroksitlerin Faz Dönüşüm Sıralanışı[6].

Bayar proses alüminalarının sınıflandırılmasının amacı seramik proseslenebilirliği ve son karakter için hammadde prosesidir. Dağılım aralığını ve kantitatif karakterizasyonu daraltmak ve uygulamada yerine kullanılabilecek bir başka alümina tipinin seçimine katkıda bulunmak önemli olan bir diğer amaçtır.

Alümina çeşitleri 4 ana grupta sınıflandırılmıştır.

- 1.Reaktif olmayan, yüksek safiyet
- 2.Reaktif olmayan, düşük safiyet
- 3.Reaktif, yüksek safiyet
- 4.Reaktif, düşük safiyet

Alcan (C), Alcoa (A) ve Reynolds (RC) tarafından üretilen seramik değerli alüminaların bazı özellikleri tablo 2.1.'de verilmiştir. Bu bölümde alümina çeşitleri reaktivitesine, aglomere yapısına ve faz içeriğine göre sınıflandırılmıştır. Yüzey alanları, soda içerikleri ve ortalama partikül boyut dağılımında yer verilmiştir.

Tablo 2.1. Seramik Değerli Bayer Alüminaları[7].

Ürün Tipi	%Na ₂ O	Ortalama Partikül Boyutu (µm)	Sinterlenmiş Yoğunluk (gr/cm ³)	Yüzey Alanı (m ² /g)
RC-20	0.40	2.7	3.37*	0.87
RC-24	0.23	2.9	3.50*	0.53
RC-25	0.31	2.6	3.52*	0.95
RC-122	0.03	2.6	3.46*	0.35
C-70	0.50	2.5	3.18*	0.66
C-71	0.75	2.2	3.33*	0.71
C-72	0.03	1.61	3.58*	1.28 -
C-73	0.02	3.1	2.99*	0.34
C-75	0.01	2.8	2.97*	0.49
A-2	0.46	3.25	3.22*	-
A-5	0.35	4.7	3.07*	-
A-12	0.24	-	-	0.5
A-14	0.06	-	-	0.6
A-10	0.06	-	-	0.2
A-3	0.36	0.63	3.64*	9.0
A-15	0.07	-	-	-
A-16	0.06	0.6	-	6.5
XA-139	0.008	0.42	3.90**	6.5
RC-23	0.30	0.6	3.86*	7.5
RC-152	0.05	1.5	3.46*	2.6
RC-172	0.04	0.6	3.94**	4.0
ERC-HP	0.008	0.55	3.95**	7.4
*1620 °C 1 Saat **1510 °C 2 Saat				

Tablo 2.1.'den de görüleceği üzere seramik değerli Bayer alüminalarında Na₂O içeriği %0.01-0.75 arasında değişmektedir. Ortalama partikül boyutu ise en fazla 4.7 µm'dur. Yüzey alanı 0.2-9 m²/g arasında değişirken, bazı ürün tiplerinde 3.90 gr/cm³ üzerinde sinterlenmiş yoğunluk değerlerine ulaşabilmektedir.

BÖLÜM 3

ALÜMİNANIN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulan seramik değerli alüminanın neden bu kadar tercih edilen bir kimyasal olduğunu anlayabilmek için öncelikle hangi özelliklere sahip olduğunu tanımlamak gereklidir. Alüminanın sahip olduğu özellikleri yapısal, mekanik, elektriksel, termal, manyetik, optik, kimyasal ve kolloidal özellikler altında toplamak mümkündür.

3.1.YAPISAL ÖZELLİKLER

Alümina fazlarının kristal yapısı ve yoğunlukları tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Gibsitin vakum altında ısıtılmasıyla elde edilen rho alümina tamamıyla amorfudur. X-ışınları paterni sadece birkaç difüze bağıları 1.4 Å° mesafesinde belirgin olarak bulunduğunu göstermektedir. [8].

Gibsitin hava veya nitrojen ortamında en yavaş geçiş fazı olan chi alüminada difüze paterne sahiptir. Fakat bu fazı diğer düşük sıcaklıklarından ayıran 2.11 Å° mesafesidir. Spinel olmayan kübik yapıya sahiptir. [8].

Gibsitin üretilen gamma alümina tetragonal hücre yapısındadır. Yavaş dehidrasyon düzenli tetragonal forma neden olurken, hızlı ısı işlem ve iyi olmayan başlangıç malzemesi kübik form vermektedir. Bütün gamma alüminaları hidroksil iyonları olarak güçlü su bağlarına sahiptir. Gamma alümina $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya HAl_5O_8 formülüyle hidrojen spinele, zeta alümina spineldekine (LiAl_5O_8) benzer olarak, sahiptir. Gamma alüminada alüminyum atomları muhtemel olarak spinelin oktahedral bölgelerine yerleşmişlerdir[8].

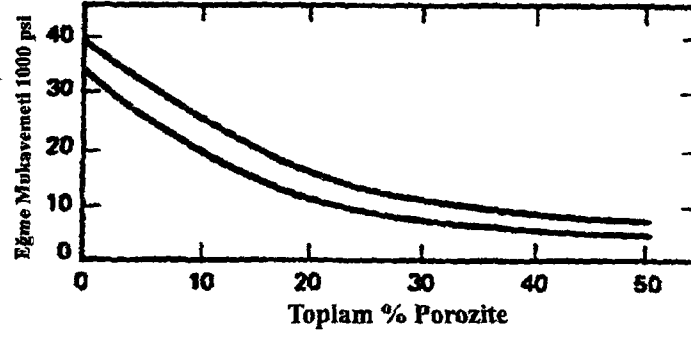
Tablo 3.1. Alümina Fazlarının Kristal Yapısı ve Yoğunlukları[8].

Faz	Formül	Yoğunluk (g/cm ³)	Kristal Sistem	Hücre Parametresi Angström		
				a	b	c
Geçiş Alüminaları						
Chi		3.0	Kübik	7.95		
Eta		2.5	Kübik	7.90		
Gamma		3.2	Tetragonal	7.95	7.95	7.79
Delta		3.2	Tetragonal	7.967	7.96	23.47
Theta		3.5	Monoklinik	5.63	2.95	11.86
Kappa		3.3	Ortorombik	8.49	12.7	13.39
Korund	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.98	Hekzagonal	4.758		12.991
Beta Alüminaları	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	3.25	Hekzagonal	5.58		22.45
	$\text{K}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	3.33	Hekzagonal	5.58		22.67
	$\text{MgO}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	3.7	Hekzagonal	5.56		22.55
	$\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	3.73	Hekzagonal	5.54		21.83
	$\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	3.69	Hekzagonal	5.58		22.67
Zeta Alümina	$\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	3.61	Kübik	7.90		

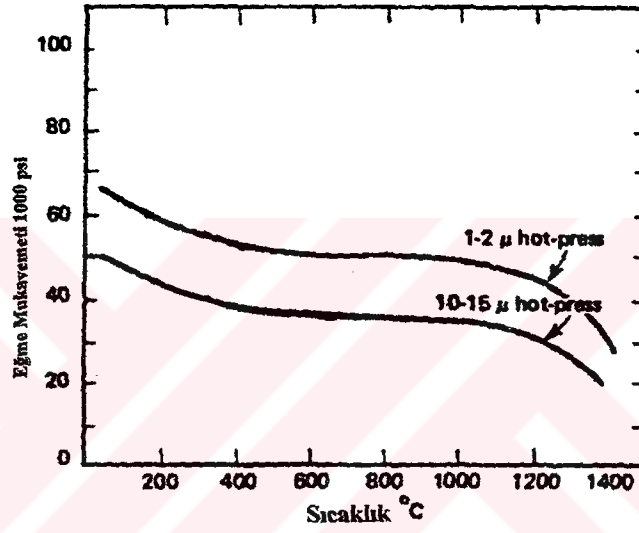
Theta alümina monoklinikdir. Spinel latisin tersine alüminyum atomları tercihli olarak tetragonal pozisyonlarda yer alır. Theta alümina, spinel latisiyle kübik oksijen düzeni arasındaki yapısal geçişte yer alır. Korund latisiyle yoğun hekzagonal oksijen düzeni ve alüminyum atomları oktahedral pozisyon dışında kalır[8].

Kappa alümina ortorombik kristal yapısındadır. Gamma, theta ve chi alüminalarına benzer olarak, kristallerinin tercihli yönelmesinden dolayı kalsinasyonda gipsit latisleri tamamıyla yok edilememekte fakat özel yönelmeler oluşmaktadır[8].

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristalleri hekzagonal sistemdedir. Hücre Sabitlerine göre hesaplanan teorik yoğunluğu 3.987 g/ml'dir. Latis yapısı oksijen iyonlarının sıkı paket hekzagonal yapısını sunmaktadır. Her Al iyonu altı oksijenle oktahedral koordinelidir[3]. Şekil 3.1.'de korund'un ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Polikristalin Alüminanın %Poroziteye Göre Eğme Dayanımı Eğrisi[8].



Şekil 3.3. Polikristalin Alüminanın Sıcaklığa Göre Eğme Dayanımı Eğrisi[8].

Refrakterlik, yüksek mekanik mukavemet, sertlik veya termal şok dayanımı isteyen seri üretimlerde mekanik özellikler oldukça önemlidir.

Teorik mukavemet, atomik düzlemlerin kırılması sonucu yeni yüzey formları için iş ihtiyacı miktarıyla tanımlanabilir. Dikkatli hazırlama koşullarında, özellikle yüzey kusurlarının eliminasyonu ile ilgili olarak tek kristal seramiklerin mukavemetine teorik bir yaklaşım $E/10$ 'dur. E, young modülüdür. En yüksek mukavemet değerleri, yüksek yoğunluk, ince kristal boyutu ve genellikle yüksek safiyetteki tek fazlı yapıyla elde edilebilir[8].

Seramik malzemelerin eğilme dayanımları eğme yükü altında ölçülmektedir. Dikdörtgenel veya silindirik kesite sahip numunelerin dayanaklar arasına oturtulup

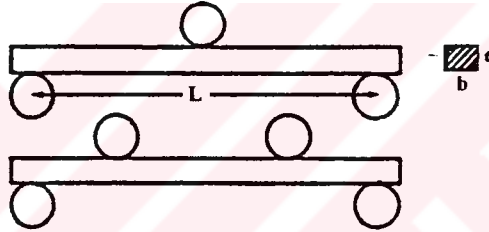
üstten yük uygulamasıyla numunelerin eğme dayanımları ölçülmektedir. 3 nokta veya 4 nokta yüklemesi olarak iki ayrı şekilde yapılabilmektedir.

ASTM C 1161 standardına göre yükleme sonrası eğme dayanımı, 3 nokta yüklemesi için formül 3.1., 4 nokta yüklemesi içinde formül 3.2. yardımıyla hesaplanır.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (\text{formül 3.1.})$$

$$\sigma = \frac{3PL}{4bd^2} \quad (\text{formül 3.2.})$$

burada, σ eğme mukavemeti, P test çubuğunun kırıldığı yük, L dayanaklar arası uzaklık, b ve d sırasıyla şekil 3.4.'de gösterildiği gibi test çubuğunun genişliği ve kalınlığıdır.



Şekil 3.4. Üç Nokta ve Dört Nokta Eğme Dayanımının Şematik Gösterimi.

%10 seviyesindeki porozite mukavemeti %50 kadar düşürür. Tamamıyla gevrek çok kristalli malzemelerin kırılma mukavemeti azalan tane boyutu ve poroziteyle artar. Bu ilişki $\sigma_f = K_x d^{-a} e^{-bP}$ formülüyle ifade edilmektedir[8]. Burada, d tane çapı, P porozite, K_x bir faktör ve a ile b ise sırasıyla tane boyutu ve porozite katsayılarıdır.

Sinterlenmiş alüminanın eğme mukavemeti kristal boyutundan etkilenir. Daha ince kristalinli alümina daha yüksek mukavemete sahiptir. Bu testte mukavemeti düşüren en önemli faktör porozitedir. Bunun yanında mukavemeti çok azda olsa düşüren bir diğer etken ise tane büyümesidir[8].

Gerilimin hızla düştüğü yüksek sıcaklıklarda transkristalinden interkristaline kırılmanın doğası değişir. Düşük safiyetli alüminalarda muhtemelen tane sınırlarında yoğunlaşan emprüteler, deformasyon ve kırılma sıcaklığını düşürürler[8].

3.3. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER

Alümina geniş sıcaklık skalasında yüksek elektrik direncine sahiptir. %95'lik alümina kompozisyonunun elektrik direnci oda sıcaklığında $>10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ değerinde iken 1000°C 'de yaklaşık $7\times 10^5\Omega\cdot\text{cm}$ seviyesine düşer. Seramik malzemenin alümina içeriği dirençlilik üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Alümina, üstün elektriksel özelliklerinden dolayı düşük gerilim ve yüksek gerilim izolatörleri olarak kullanılmaktadır. Alüminanın elektriksel direnci, ana faz, ikinci faz dağılımı, alkali içeriği ve sıcaklıktan etkilenmektedir[3].

Direncin bağımlı olduğu en önemli etkenlerden birisi safiyettir. Alkali, demir ve titan emprüteleri en etkili olanlarıdır. Ticari kalsine alüminalarda Fe_2O_3 içeriği %0.05'den ve Na_2O içeriği ise %0.10'dan düşüktür. Bu emprüte seviyeleri bir çok ticari uygulamalar için iletkenlik veya dielektrik kayıplar üzerinde önemli bir etki yapabilmek için oldukça düşüktür[3].

Alüminanın yüksek elektrik direncine karşılık β -alüminaları yüksek iyonik iletkenlik göstermektedirler. β -alüminaları, tek değerlikli gezici iyon A (örneğin Na veya K) ve üç değerlikli iyon M (normalde Al) ile yaklaşık $\text{AM}_{11}\text{O}_{17}$ kompozisyonlarıyla hekzagonal yapı göstermekte olup oldukça yüksek iletkenliğe sahiptirler[3].

Dielektrik, doğrusal elektrik akımının iletilmediği malzemelerdir[1, s585]. Dielektrikler genellikle dielektrik sabitleri 12'nin altında olduğu zaman izolatör, 12'nin üzerinde olduğu zaman ise kapasitör olarak sınıflandırılırlar. Alümina, 1 MHz'deki 8.8 dielektrik sabitiyle izolatör bölgesine girer[3].

Alüminaların dielektrik veya elektriksel bozunum mukavemetleri, normal ortam ve yüksek sıcaklıkta yüksek gerilim izolatörü olarak kullanılan bu seramikler için anahtar roldedir. Dielektrik mukavemet, uygulanan elektrik alanı altındaki izolatörün dielektrik bozunumudur[3].

Alümina seramiklerin dielektrik mukavemetleri bir kaç yolla etkili bir şekilde artırılabilir. %90 alüminalı seramiklerin dielektrik mukavemetleri normal olgunlaşma sıcaklığı civarındaki yeniden ısıtma sonrası hızlı soğutmayla %32 oranında artırılmıştır. Benzer artış fiziksel mukavemette de görülmektedir. Yeniden ısıtma ve hızlı soğutma camı bölgedeki cam fazı artırır, tane sınırlarındaki gerilimi minimize eder. Çok kristalli alüminalarda cam fazının artışıyla dielektrik mukavemette artar[3].

3.4. ALÜMİNANIN KULLANIM ALANLARI

Alümina seramik alanındaki araştırma, geliştirme ve üretim teknolojisi yıllardır gelişmekte ve sonuç vermektedir. Malzeme maliyeti ve güvenilirliği, malzeme hacmi, kaybolmayacak lider pozisyonu alüminayı güvenilir bir şekilde ürettirmektedir. Alümina doğasındaki çeşitlilik ciddi şekilde kristal formuna, emprüte içeriğine ve partikül çapına bağlıdır. Kullanıma göre arzulanan fiziksel özellikler ayrıca bir çok ticari alümina toz çeşitlerini uygun görmektedir[10].

Düşük sodalı tabular alüminalar buji imalatçıları tarafından en çok kullanılan alümina tipleridir. Alümina seramik dielektriklerin güç iletim servislerinde kullanım avantajları üstün elektriksel özellikler, yüksek mekanik mukavemet, çevresel değişimlerde üstün dayanım gibi özelliklerdir[8].

Alüminanın izolatör olarak kullanımının yanında iletken malzeme olarak kullanıldığı alanlarda vardır. Beta alüminadaki sodyum iyonlarının üstün iyonik iletimlerinden dolayı sodyum beta alüminaları sodyum-sülfür (NAS) bataryalarında kullanılmaktadırlar. 1992 yılı ihtiyaçlarına göre sadece NAS bataryalarında $2-3 \times 10^6$ ton alümina kullanılmıştır[3].

Refrakter alümina nötr veya amfoter refrakter olarak sınıflandırılır[4]. Alümina hem oksitleyici hem de redükleyici atmosferlerde en kararlı oksitlerden biridir. Ucuzluğu, ergime noktası, sağlığa zarar vermeyişi ve uygulanabilirliği kolaylıkla refrakter safiyetinde bulunabilirliği alüminayı refrakter uygulamalarda üstün özellikli kılmaktadır[8].

Alümina, ticari derecelerde ($>1800^\circ\text{C}$) kullanılabilen saf refrakter oksitlerden birisidir. Alümina refrakterler,

- Yüksek Alüminalı,
- Fused Döküm Alümina Refrakterleri,
- Mullit Refrakterleri,
- Spinel ve Alümina-Kromit Refrakterleri

olarak sınıflandırılırlar[8].

Aşındırıcı uygulamalarda en önemli özellik sertliktir. Sertlik, bünyenin sınırlandırılmış bir alanında konsantre olmuş dış mekanik güçlerin etkisi altındaki penetrasyona bünyenin yüzey katmanlarının direnci olarak tanımlanabilir[8].

Minerallerin sertlik değişimleri Mohs skalasından kolaylıkla anlaşılabılır. Bu skalada korund 9, elmas ise 10 değerindedir[8].

Genel kaynaklardan elde edilen α -alüminanın sertliği malzemeleri şekillendirmede, metalleri ve seramikleri parlatma ve öğütmede kullanılan bir niteliktedir. Kalsine edilip sinterlenmiş Bayer alüminalarının aşındırıcı uygulamaları vardır. Kalsine edilmiş boksitler yaklaşık %80 Al_2O_3 gereksinimi için uygundur. SiO_2 ve FeO %8'den, TiO_2 ise %3.5'dan az olmalıdır[8].

Kristalin α -alüminada disperse edilmiş titanyum karbidin ince kristallerinin ağırlığıyla %10'dan %50'ye kadar olan fused aşındırıcı hazırlanabilir[8].

Alüminanın aşındırıcı uygulamaları oldukça fazladır. İnce gevşek taneli aşındırıcılar optik cilalama, ince öğütme ve camın cilalanmasında, kullanılır. Kaba taneli olanlar ise granit ve mermer kesilmesinde, yol kompozitleri gibi alanlarda kullanılır[8].

Alümina portlant çimentolarında düşük seviyede bulunur. Alümina, kalsiyum-alümina çimentolarında ana bileşendir. Alümina çimentolar, yüksek alüminalı çimento ve kalsiyum-alümina olarak en genel şekilde sınıflandırılırlar[8].

Çok yüksek safiyetteki çimento Bayer alüminalarından yapılmaktadır. Bu çimentolar %70-80 Al_2O_3 , %0.5'den az Fe_2O_3 ve daha az miktarlarda SiO_2 ve TiO_2 içermektedir. Bu, bazı durumlarda 1800 °C yüksekliğine kadar olan refrakter uygulamaları için gereklidir[8].

Yüksek alüminalı çimentolardaki katkılar, hidrolik bağın büyük ölçüde tahrip edildiği ve seramik bağın gelişmediği 800 °C civarındaki zayıf dökülebilirliğin değişimindeki gücü artırmak için temeldir[8].

Alümina cam kompozisyonlarına bir çok yolla girmektedir. Bunlar kum, alüminyum hidrat, boksit, kil ve feldspatik kayalardır. Hidrate alümina muhtemelen cam endüstrisinde en çok kullanılan Bayer kaynaklı alüminanın en geniş kısmını teşkil eder. Gerçekte camın üretiminde gerekli olan refrakterlerin yapımında kullanılan alüminalardan kalsine Bayer alüminaları ve öğütölmüş tabular alüminada cam üretimi içine girer. Safılaştırılmış Bayer alüminaları doğal alümina kaynaklarından daha değerli olduğundan bunların kullanımının ana nedeni FeO gibi safsızlıklardan kaçınmaktır[8].

Cam endüstrisindeki ana gruplar, konteyner camları, düz camlar, şişirilmiş camlar ve cam fiberlerdir. Üretilen cam çeşitlerinin %90'ı en azından %2 Al_2O_3 içermektedir. Silika-soda-lime camları, borasilikat camları ve kurşun camı %3'e kadar Al_2O_3 içerir[8].

Alümina, metaller, seramikler, camsı sırlar, emayeler ve kimyasal kaplamalar gibi diğer malzemelerde kaplama olarak uygulama alanı bulur. Kaplamanın bir çok sebebi vardır. Bunlar, dekorasyon, korozyonun önlenmesi, açık porların kapatılması ve erozyona, aşınmaya, ısınmaya ve mekanik etkilere karşı korumadır. Kaplamalar yüksek ısıli kullanımlarda, jet motorlarında ve roket motorlarında ilgi alanı bulmaktadır[8].

2. Dünya Savaşıyla sinterlenmiş alüminalar hava sanayisinde ilgi çekici olmaya başlamıştır. 1200 °C yüksekliğindeki sıcaklıklarda alüminanın kullanımı özellikle türbin bıçakları ve jet itici aksesuarlarındaki seramiklerde uygulanmaktadır[8].

Alümina seramiklerin tıbbi amaçlı uygulamaları son 10 yılda görülmektedir. Daha önceki ilgisizliğin nedeni seramik parçaların kırılgan karakteridir. Kemik plaka veya ortopedik kalça gibi parçalar kırılmaya karşı dirençli olmalıdır. Sonuçta metaller ve plastikler bu alanda egemen olmuşlardır. Seramik uygulamalarında ilk kabullerden birisi suni kalp kapakçıklarındaki pirolitik karbonun uygulanmasıdır. Yüksek aşınma dirençleri ve inertlikleri kalp hastası olan bir çok hastanın ömrünü uzatmıştır. Uygun poroziteye sahip alümina, hidroksilapatit, trikalsiyum fosfat gibi seramiklerde kemik dokusunun geliştirilmesi keşfi yeni kullanımlar oluşturmuştur[3].

Bunların en önemlisi olağan polimetilmetakrilat çimentoya ihtiyaç duymaksızın, gelişmekte olan kemiğin içinden sabitliliği sağlayan poröz bir seramik malzeme ile kaplanmış suni bir kalça veya diş implantasyonu muhtemelliğidir. Polimer çimento bazı durumlarda başarısız olacağı için bunun belirli bir avantajı vardır. Kemik sırtları şekil veya uzunluk açısından tekrar oluşturulabilir, öyleki takma dişler yeniden takılabilir. Seramik ve polimerlerin kompozitleri doku artırması ve kemik yeniden yapılanması için yeni imkanlara sebep verirler. Alümina bütün bu gelişmeler içinde ana rol oynamaktadır ve oynamaya devam edecektir[3].

BÖLÜM 4

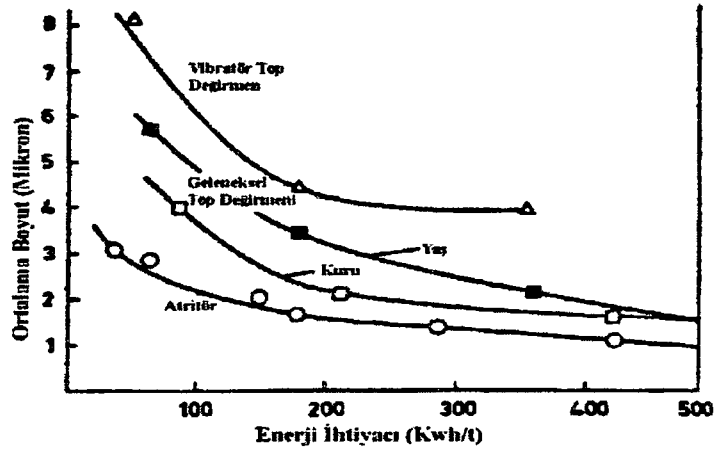
ALÜMİNA SERAMİKLERİN ÜRETİM SÜREÇLERİ

4.1. ÖĞÜTME

Bayer proses alüminaları birincil tek partiküller yerine katı aglomereler içerirler. Aglomerelerin öğütmeye kırılması daha yoğun kompakt, düşük sinterleme çekmesi, düşük sinter sıcaklığı, laminasyon ve çarpılma için düşük ihtimal ve hepsinden önemlisi daha iyi sinterlenmiş mikroyapı gibi bir çok avantaj doğurur. Öğütmeye birincil partiküller kırılmaz fakat kırılma yerine aglomereler tek veya bir kaç birincil tek partiküllerin kombinasyonunu oluşturur[7].

Seramiklerin üretim süreçlerinde çok küçük boyutlu seramik toz üretimi en önemli kademelerden birini oluşturur. Günümüz seramik endüstrisinde öğütme, top değirmen, atritör değirmen ve vibratör değirmen yöntemleriyle yapılır[11].

Şekil 4.1.'de kalkopirit tozları için farklı öğütme yöntemlerinin kıyaslanması verilmiştir.



Şekil 4.1. Kalkopirit Tozları İçin Farklı Öğütme Yöntemlerinin Verimlilik Karşılaştırması[12].

Alümina öğütülmesinde muhtemel en önemli başlıkları tartışmak için giren malzemeden alümina karakteristikleri bilinmelidir. Hacim yoğunluğu, tozun teçhizatla kullanımı ve öğütme yüklemesi açısından fikir verir. Akış kabiliyeti, tozun öğütme sırasında nasıl akacağına ve nasıl partikül dağılımı vereceğine işaret eder[7].

Öğütmede bir diğer önemli faktörde öğütücü ortamdır. Alümina öğütülmesinde kullanılan öğütücüler ZrO_2 , Al_2O_3 ve SiC bilya veya silindirlerdir. Beckers ve Correia[13] yukarıda adı geçen bilya çeşitleriyle yaptıkları çalışmalarda %23 oranında 1 μm 'dan büyük partikül içeren Alcoa A-16 SG alüminasını ZrO_2 bilyalarla 24 saatlik attritör öğütmesi sonucu %100 oranında submikronize etmişlerdir.

4.1.1. Öğütme Prensipleri

Seramiklerin ince öğütülmesi bilimi teknolojik ilerlemelerde ciddi bir şekilde geri kalmıştır. Öğütmedeki büyük enerji ve ekonomik ihtiyaçların tartışılmasıyla, öğütülmüş tozların boyutunun ve boyut dağılımının önemi öğütme mekanizmasını ve kinetiğini çözmeye yardımcı olacaktır. Bu faktörler mineral prosesindeki alanda dikkati çekmektedir[7].

4.1.1.1. Serbest Partiküllerin Mukavemeti

Partikül kırılması, partikülde bulunan veya başlayan çatlakın büyümesiyle gerçekleşir. Kırılma için gerekli olan gerilim (σ) Griffith ilişkisiyle verilmiştir.

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{L}} \quad (\text{formül 4.1.})$$

Burada, E young modülü; γ kırılma enerjisi, L çatlak uzunluğudur[7].

Gevrek malzemeler için γ , 10^3 ve 10^4 erg/cm² arasındadır. Plastik deformasyonla γ , 10^4 erg/cm²'den çok daha büyük olacaktır[7].

Bir partikül defalarca kez kırıldığı zaman her yeni partikül (kırık parça) daha güçlü olma eğilimindedir. Orjinal partikülde bulunan büyük çatlaklar ilk önce büyür ve yeni partikül içinde yerini ince çatlaklara bırakır. Verilen minimum kırılma geriliminde kusur bulma oranı düşer. Kırık parçaların kırılmasıyla (fragmentasyon), kırılma gerilimi muhtemel plastik deformasyondan dolayı artabilir. Plastik deformasyonun doğmasıyla partikül daha fazla öğütülemez, sonuç olarak, partikül inceliği limiti öğütmede oluşur[7].

Kırılma çevresinin sıcaklığındaki artışın plastik deformasyondaki artışa neden olması beklenebilir. Bu ilişkiyle düşük sıcaklık koşulları altındaki olay ilgi çekicidir; çatlak başı büyümesi yanındaki sıcaklık, ısı formu içindeki yüksek miktarlı enerjinin serbest bırakılmasından dolayı çok yüksek olabilir. Bu enerjinin büyüklüğü, kırılma için yüzey enerjisi miktarından $10-10^5$ kat daha fazladır. Bu koşullar altındaki çatlak başındaki sıcaklık ergime derecesinin üstünde dahi olabilir[7].

4.1.1.2.Öğütme Mekanizmaları

Öğütme esnasında bir kaç partikül, eş zamanlı ve tekrarlı olarak öğütme bölgesindeki gerilim uygulamasına maruz kalırlar. Her gerilim uygulamasıyla her partikülde bir kaç kırılma meydana gelebilir. Yukarıda tartışılan çatlak başlaması ve büyümesi teorileri, sonuç olarak partikül içindeki hataların etkileşimi, ikincil kırılmalar, partiküllerin birbiri ve kabın yüzeyiyle etkileşimi, partiküller ve öğütücü ortamla ikincil etkileşimler ve partiküllerle öğütme çevresi arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimler bir bileşke oluşturur. İlâveten, malzemenin öğütme bölgesine taşınım tipi ve boyut sınıflandırması elde edilecek ürünün doğasını öğütme sırasında ayrıca etkileyecektir[7].

Çatlakların dağılımı ve etkileşimleriyle büyüme esnasındaki kırılma esnasında elde edilen tek partiküllerin boyut dağılımının belirlenmesi temeldir. Hareketsiz çatlaklı çatlak büyümesi etkileşimi, büyümeyi hızlandırabilir, yavaşlatabilir veya yok edebilir [7].

Yeterli kinetik enerjiye sahip olan kırılma kırıkları kabın duvarlarında çarpma ile daha fazla fragmentasyona maruz kalırlar. Öğütme esnasında önemli miktardaki ikincil kırılmalar, birincil kırıkların öğütme ortamı ve kap duvarıyla, diğer partiküllerle olduğu kadar çarpışması sonucudur[7].

Öğütme sırasındaki boyut sınıflandırması, partiküllerin boyutu, relatif sertlik ve öğütme meknizmasına bağlı olarak partiküller arası etkileşim önemli olabilir. Partiküller birbirini koparabilir ve o civarda kırıntılar taşınarak elastik gerilimin büyük miktarı serbest kalabilir. Sonraki parçalanma olayının etkisi ile değişecek olan aşınmayla şekillerini değiştirirler. En önemlisi ince partiküllerin öğütmedeki varlığı, bu partikül yatağının ürettiği rahatlama etkisinden dolayı öğütme verimliliğini düşürebilir. İnce partikül yatağının akış ve deformasyonu ile enerji boşa harcanır. Yukarıdaki etki yaş öğütme koşullarından daha fazla kuru öğütme koşullarında belirgindir[7].

Çarpışma tipli parçalanma normal boyut dağılımlı kırıklar üretecek iken, diğer partiküllerin veya öğütücü ortamın koparmasıyla üretilecek diğer partiküller daha kaba partiküllü dağılım verir. Ayrıca aşınma, çok daha fazla ultra ince partikül dağılımı üretir [7].

4.2. ENJEKSİYONLA KALIPLAMA

Enjeksiyonla kalıplama, seramik-bağlayıcı karışımının yumuşayana kadar ısıtıldığı ve itildiği kalıp içinde katılaşarak şekil aldığı çevrimsel bir prosestir. Başarılı bir seramik enjeksiyonu prosesi aşağıda verilen proses basamaklarına bağlıdır[6].

- 1.Seramik tozun hazırlanması.
- 2.Bağlayıcı formülasyonunun geliştirilmesi.
- 3.Homojen seramik-bağlayıcı karışımının hazırlanması.
- 4.Bağlayıcıların giderilme prosesi.
- 5.Parçaların yoğunlaştırılması.

4.2.1. Toz Karakteristikleri ve Paketlenme

Bağlayıcı matriksine yüksek yaş yoğunluk ve yüksek boyutsal kararlılık için katılan seramik tozlarının bu özellikleri paketlenme karakteristiklerine bağlıdır. İyi özelliklerdeki son ürün ve düşük sinter sıcaklığı ve zamanı için seramik endüstrisinin şu anki yaklaşımı yüksek reaktiviteli ve ince partikül boyutlu toz kullanımıdır. Bu tür tozların kullanımı aglomerasyondan dolayı bazı problemleride beraberinde getirmektedir. Partikül boyutunun düşmesiyle yüzey alanı-hacim oranı artar ve yüzey etkileri partikül davranışını etkilemeye başlar. Adsorbe nemden hidrojen bağlanmaları, van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetler, küçük partiküllerin aglomerasyonuna bu da serbest partiküllerin arasına girmeye olan direnç neden olur. Bu aglomerelerdeki yüksek porozite, düşük paketlenme yoğunluğuyla sonuçlanır. Yüksek miktarda küresel partikül içeren aglomerelerin gelişigüzel dağılımıyla maksimum paketlenme yoğunluğu düşer. Partikül paketlenmesi ve enjeksiyon karışımına toz yüklenmesi, sinterlenmiş parçaların boyut toleransları için ana faktörlerden birisidir. Bu faktörler boyutsal kararlılığı kontrol için çekmeyi ve yaş yoğunluğu etkilemektedir. [6].

Seramik tozlarının bağlayıcı matriksiyle birleşerek yüksek yaş yoğunluklu ve kararlı boyutta sinterleme öncesinde şekillendirilebilmesi, paketlenme

karakteristiklerine bağlıdır. Bu nedenle enjeksiyon kalıplama esnasında partikül paketlenmesini anlayabilmek oldukça önemlidir.

Partiküller küresel, eş eksenli, silindirik veya plaka şeklinde olabilirler. Her şeklin değişik paketlenme karakteristikleri vardır. Küresel partiküller, tablo 4.1.'de gösterildiği gibi en yüksek paketlenme yoğunluğuna sahiptir. Öğütme işlemiyle partikül yüzeylerindeki pürüzlülüğün azalmasıyla daha yüksek paketlenme yoğunluklarına ulaşılır[14].

Tablo 4.1. Maksimum Paketlenme Yoğunluğu Üzerine Partikül Şeklinin Etkisi[14].

Partikül Şekli	Maksimum Paketlenme Yoğunluğu (%Hacim)
Küresel	63.7
İzotropik Düzensiz Partiküller	63.0
Silindirik ($L/D=5$)	52.0
İğnesel Fiberler	33.0

Geniş partikül dağılımına sahip sistemlerde daha yüksek paketlenme yoğunluğuna ulaşılabilir. Bu sistemler ince partiküllerin iri partiküller arasındaki boşlukları doldurması açısından uygundur[14].

4.2.2. Bağlayıcı Formülasyonu

Bağlayıcı miktarı, üretilecek olan parçanın özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Düşük miktardaki bağlayıcı, bağlayıcı giderme esnasında daha az strese ve bağlayıcının çok daha kısa sürelerde giderilebilmesine imkan vermektedir[15]. Bağlayıcı oranı arttıkça bağlayıcısı giderilen parçalardaki porozitenin artacağı, sinterlenme sonrası yoğunluğun, eğme ve basma mukavemetlerinin düşeceği bilinmektedir[16]. Optimum sonuç için minimum seviyede bağlayıcı kullanılmalıdır. Maliyeti, bağlayıcı giderme süresini, sinterleme esnasındaki çekmeyi azaltmak ve yüksek sinter yoğunluğuna ulaşmak için bazı katkıları kullanılabilir[14].

Enjeksiyon kalıplamada, düşük moleküler ağırlıklı polietilen, polistiren, polipropilen, etilen vinil asetat, etilen etil akrilat, parafin, mikro kristalin kaydırıcılar ve yağlayıcı olarak stearik asit en çok kullanılan bağlayıcı türleridir[6].

Suda çözünen bağlayıcı kullanımı da enjeksiyon kalıplamada tercih edilebilmektedir. Bu bağlayıcılar genellikle selüloz türevi bağlayıcılardır. En çok kullanılanları soğuk suda çözünebilen metilselüloz polimerleridir[17].

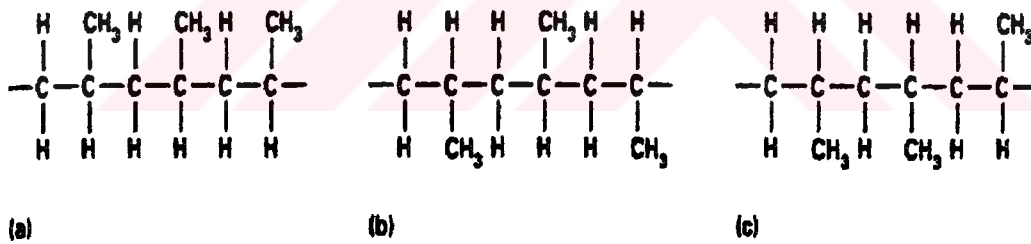
4.2.2.1. Temel Bağlayıcılar İçin Seçim Kriterleri

Nemli ve kalıplama esnasında buharlaşan bağlayıcı, bağlayıcının giderilmesi aşamasında kusur yaratacağı için istenmez. Kalıplama esnasında aşırı hareketli bağlayıcı da kabuk etkisi ve kalıplama esnasında delaminasyon (iç çatlak) yaratır. Yüksek viskoziteli bağlayıcılar içinde seramik tozu iyi disperse olur ve sürtünme etkisiyle etkili karışım sağlanır. Viskozitenin çok yüksek olması karışımın kalıp boşluklarına akışını engeller[14].

4.2.2.2. Termoplastik Polimerlerin Karakterizasyonu

Termoplastik polimerler yarıkristalin (örneğin, polietilen, polipropilen, naylon) veya camsı (örneğin, polistiren, polivinilklorid) olabilirler. Yarıkristalin polimerler ergitildiğinde viskoz sıvı hale gelirken, camsı polimerler cam geçiş sıcaklığı, T_g , üzerine ısıtıldıklarında hamur benzeri akış gösterirler[14].

Şekil 4.2.'de polipropilenin yapısı verilmiştir.



Şekil 4.2. Polipropilenin yapısı. (a)İzotaktik. (b)Sindiotaktik. (c)Ataktik[18].

4.2.2.3. Kaydırıcılar ve Plastifiyanlar

Seramik endüstrisinin başlangıcından beri, kaydırıcılar şekillendirmede kullanılmaktadır. Ana bağlayıcı olarak kullanılmaları, düşük plastisite ve dar ergime sıcaklık aralıklarından dolayı kısıtlanmaktadır. Zayıf plastisite, karışımın kalıplama çevrimini, dar ergime aralığı ise kontrol edilemeyen soğutmaya ve bunlarda kalıplanmış parçada aşırı gerilmelere neden olmaktadır. Dar ergime aralığının bir diğer etkisinde bağlayıcı giderme esnasında parçada çarpılmalara sebebiyet vermesidir.

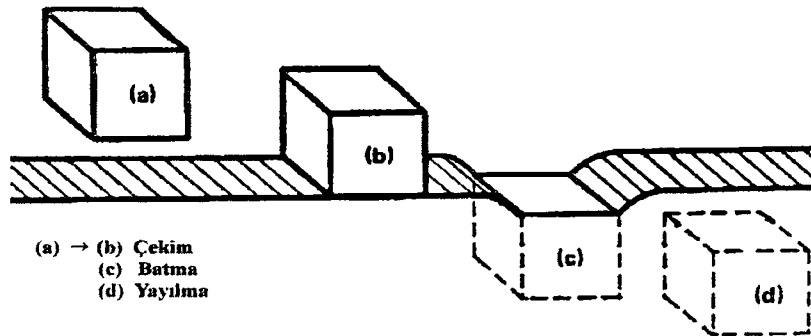
Fakat kaydırıcıların bu kusurları, ergime aralıklarını ve plastisiteyi artıran düzenleyici ajanların ilavesiyle elimine edilebilmektedir. Kaydırıcılar, parafin kaydırıcıları, mikrokristalin kaydırıcılar, sentetik hidrokarbon kaydırıcılar ve oksidize polietilen kaydırıcılar olmak üzere 4 gruba sınıflandırılabilirler[14].

Kaydırıcıların dar ergime aralıkları bağlayıcı formülasyonunun geliştirilmesiyle iyileştirilebilir. Alümina toz yüzeyine adsorbe olarak karışımın akış özelliklerini değiştiren stearik asit, polipropilen-parafin bağlayıcı sistemiyle birlikte kullanıldığı zaman artırılan konsantrasyonlarında bağlayıcı piroliz sıcaklık aralığını genişleterek kaydırıcılığına ilave olarak bağlayıcı giderilmesinde kolaylaştırmaktadır[19].

Plastifiyanlar kararlı, reaktif olmayan ve polimerlere esnekliği artırmak için katılan malzemelerdir. Plastifiyanların molekülleri polimer molekülleri arasına girdiği zaman kütle birleşimiyle polimeri tek başına sahip olduğundan daha elastik yapar. Polipropilen, polistiren ve akrilikler için kullanılan plastifiyanlar, phatalat, adipat, laurat, oleat ve stearatlardır[14].

4.2.2.4. Islatma Karakteristikleri

Seramik tozun kaydırıcı ve polimer içindeki dispersiyonu üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar, seramik toz yüzeyinin ıslatılması, partiküllerin dağılması ve dispersiyonun kararlılık aşamasıdır[14]. Islatma prosesi esnasındaki bu basamaklar şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Sıvı İçindeki Partikül İçin Islatma Prosesinin Gösterimi[14].

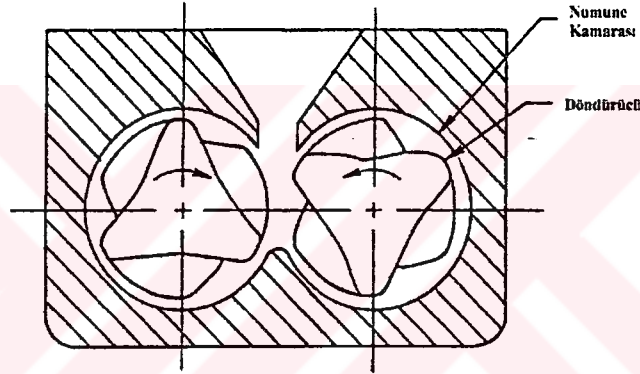
4.2.3. Karıştırma Prosesi

Karıştırma prosesi, aglomere içermeyen optimum bağlayıcı-seramik bileşimi ve homojen karışım için anahtar rolündedir. Yüksek kaliteli kalıplanmış seramik

parçalar için oldukça büyük öneme sahiptir[14]. Karıştırma prosesinde, nihai bağlayıcı bütününde karakteristik değişimler olmaksızın düşük miktarlardaki bağlayıcıyla yüksek miktarlardaki seramik tozunu homojen karıştırmak esastır[6].

Şekil 4.4.'de tipik bir internal karıştırıcı görülmektedir. Karıştırma işlemini takip eden aşama tork reometresidir. Tork reometresi, uniform karıştırmayı kontrol etmektedir. Tork kararlı bir duruma ulaştığı zaman karışımın viskozitesi sabit bir değerdedir ve karıştırma sonuçlandırılabilir[14].

Karıştırma işlemi için tek ve çift vidalı ekstrüderlerde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle çift vidalı olan daha yaygındır. Kanal geometrisinin varyasyonları vida ekstrüderlerinin en belirgin özelliklerindendir. Kanal geometrilerindeki değişimlerle karışım ve akış karakteristikleri de değişmektedir[6].



Şekil 4.4. Tipik Bir Internal Karıştırıcının Kesiti[14].

İyi disperse edilmemiş homojen olmayan karışımların temel nedeni karıştırılan tozların aglomere olmasıdır. İnce partiküllerde elektrostatik kuvvetler, van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve adsorbe su aglomerasyona neden olmaktadır. Bu nedenle ilk aşama olarak partiküllerin neminin giderilmesi oldukça önemlidir[14].

Oleik asit, stearik asit ve menhaden, kemamid E veya W-910 gibi yağlı asitlerin öğütme esnasında sisteme katılmasıyla aglomerelerin kırılması oldukça etkin bir düzeye çıkmaktadır. Bunların karıştırma esnasında katılımının fazla bir etkisi yoktur[14].

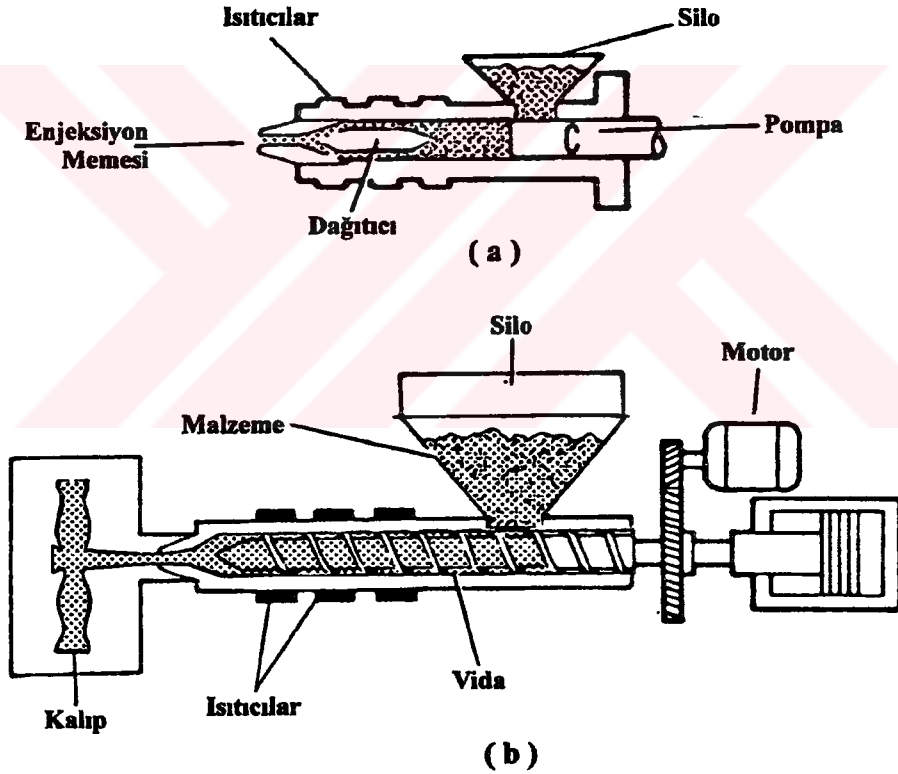
4.2.4. Kalıplama Prosesi

Enjeksiyon makinalarında malzemenin tutulduğu bölüm (silo), malzemeyi kalıba itecek bir güç (enjeksiyon ünitesi) ve kalıbın açılıp kapanmasını sağlayacak bir

ünite (kilitleme silindiri) ile birlikte sıcaklık, basınç ve zamanı kontrol eden mekanizmalar bulunmalıdır[14].

Kalıplamaya geçmeden önce makina seçimiyle beraber, kalıplama koşulları, malzeme ve kalıp dizaynı etkin ve en ekonomik enjeksiyon için tanımlanmalıdır.

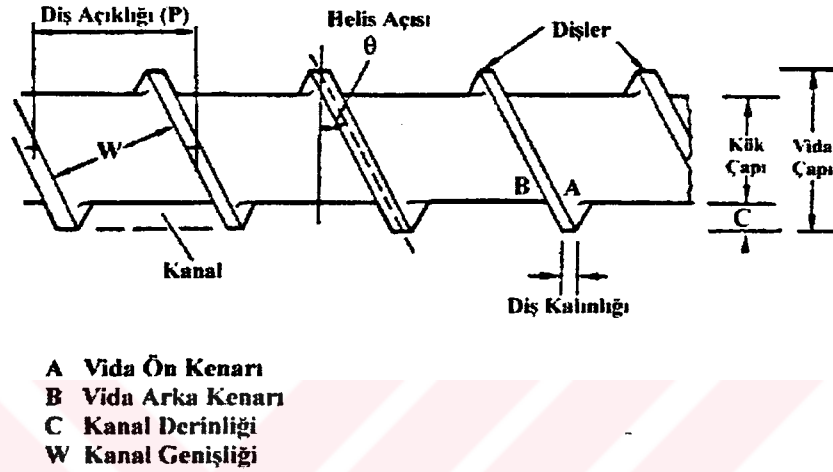
Enjeksiyon makinaları vida ve pompa tipli olmak üzere Şekil 4.5.'de gösterildiği gibi iki tiptedir. Bu iki tip, malzemenin iletimi ve plastikleştirilmesi açısından farklılıklar gösterir. Pompa tipliler, malzemeleri temas ve konveksiyonla ısıtırken, vida tiplilerde ısınn büyük bir bölümü silindir, vida ve malzeme arasındaki sürtünme kuvvetlerinden sağlanır. Pompa tiplilerde basınç silindir içinde kaybolur ve bu da memedeki basıncı etkiler. Vidalı makinalarda ise koç ve meme basınçları eşittir[6].



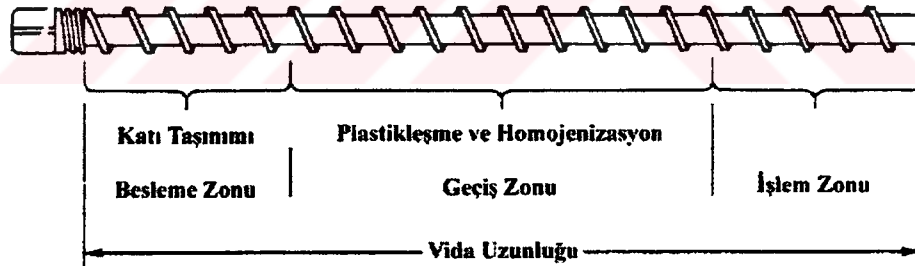
Şekil 4.5. Enjeksiyon Makina Tipleri. (a) Pompa Tipli. (b) Vida Tipli[14].

Vida tipli makinalarda vida dizaynı oldukça önemlidir. Şekil 4.6.'da temel vida dizaynları gösterilmiştir. Şu anki vida dizaynı uygulamaları şekil 4.7.'de gösterildiği gibi 3 zona ayrılmaktadır. Bunlar, besleme zonu, geçiş zonu ve işlem zonudur[14].

Eşit vida dişi derinliğindeki 5-9 diş içeren besleme bölümünün fonksiyonu yumuşayan malzemeyi geçiş zonuna nakletmektir. Geçiş bölgesinde malzeme yumuşar, karışır ve sıkıştırılır. Bu bölümdaki vida dişi derinliği işlem bölümüne doğru uniform düşer. İşlem bölümü homojen derinlikte 4-8 vida dişi içerir. Bu bölümün görevi, karışım sıcaklığında maksimum homojenizasyonla yumuşama ve karışımın tamamlanarak kalıp boşluğuna itilmesini sağlamaktır[14].



Şekil 4.6. Konvansiyonel Ekstrüderlerden Adapte Edilen Temel Vida Dizaynı[14].



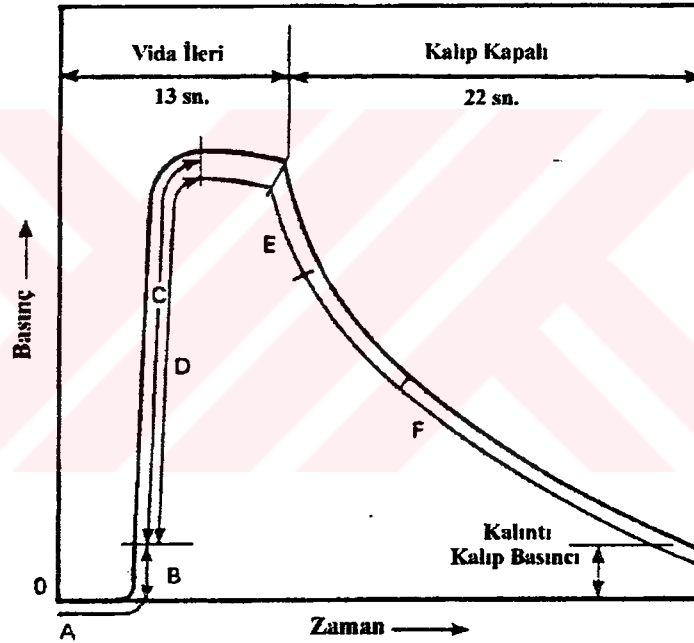
Şekil 4.7. Vida Zonlarının Şematik Gösterimi[14].

Vida uzunluğu, uzunluk : çap oranından ($L : D$) etkilenir. Yüksek $L : D$ oranları, kalıplanan malzeme performansında düşük hassasiyete neden olur. Orta ve derin olmayan vida tiplerinde bu oran 13 iken, derin tiplerde 9'dur[14].

Diş derinliği, çıktı oranı ve homojenizasyon için önemli bir faktördür. Derinlik arttıkça hacim büyüyecek ve çıktı artacaktır. Fakat kanal derinliği optimize

edilmelidir. Genellikle fazla akışkan olmayan malzemeler için derin olmayan kanallar kullanılırken daha viskoz olanlar için derin kanallar kullanılmaktadır[14].

Kalıplama periyodu için şekil 4.8. oldukça kullanışlıdır. Burada A periyodu ölü periyottur. Kalıbın kapanıp vidanın ileri hareketiyle malzemenin taşınımının başlamasına kadar geçen zamandır. B periyodu malzemenin kalıbı doldurduğu kalıp dolum zamanına kadar olan periyottur. C periyodu malzemenin kalıbı doldurup donmaya başladığı andaki basıncın korunum zamanıdır. D periyodu C periyodunda içerir ve enjeksiyonun bitip vidanın geri çekildiği paketlenme periyodudur. E periyodu basıncın sıfır olduğu malzemenin yollukta hala sıvı olduğu ve geri akabileceği deşarj periyodudur. F periyodu malzemenin tamamıyla kalıpta donduğu periyottur[14].



Şekil 4.8. Kalıplama Çevrimi[14].

Kalıplama prosesinde, enjeksiyon basıncı, tutma basıncı ve kalıp basıncı olmak üzere 3 farklı basınç vardır. Enjeksiyon basıncı, vidanın pompa gibi davrandığı vida önündeki eriyik üzerine yansıyan basınçtır. Tutma basıncı parça üzerine uygulanan ve boyutsal kararlılıkta önemli olan basınçtır. Tutma basıncı, basıncın akış yollarında kaybolmasından dolayı noktadan noktaya farklıdır. Soğuma esnasında hacimsel değişikliklerden dolayı ilave malzeme kalıba itilmelidir. Bu itilmeyle oluşan basınç

kalıp veya paketlenme basıncı olarak bilinir. Bu basınç çatlama gibi malzeme kusurlarının olmaması için uniform olmalıdır[14].

Eriyik sıcaklığı enjeksiyon kalıplamada oldukça kritiktir. Kalıplanmış parçanın özelliklerini ve boyutsal kararlılığını etkiler. Yumuşamış malzemelerin viskozite ve spesifik hacim gibi özellikleri sıcaklıkla değişir. Viskozitenin değişimi, kalıplanmış parçanın özelliklerini önemli oranda etkiler. Kalıp sıcaklığı, parça kalitesi ve verimlilik açısından oldukça önemlidir. Kalıp yüzeyindeki farklı sıcaklık gradyanları kalıplanmış parçada termal gerilmelere neden olur[14].

4.3. BAĞLAYICI GİDERME VE SİNERLEME

4.3.1. Bağlayıcı Giderilmesi

Seramik enjeksiyonun başarıyla sonuçlanabilmesi için bağlayıcı giderilmesi anahtar rolü oynamaktadır. Bağlayıcı sistemleri farklı organiklerden meydana gelmekte ve bunlar da farklı viskozite ve parçalanma karakteristikleri sunmaktadır[14].

Kullanılan bağlayıcı sistemine göre çeşitli bağlayıcı giderme yöntemleri vardır. Termoplastik bağlayıcı sistemleri için kapiler emme ve süper kritik ekstraksiyon, cila bazlı bağlayıcı sistemleri için hava atmosferinde oksitleme, cila-yağ-polimer sistemleri için çözücü ekstraksiyonu ve su bazlı bağlayıcı sistemleri için vakumda giderme en çok kullanılan yöntemlerdir[20].

Bağlayıcı sistemindeki bazı bileşimler bazı sıcaklıklarda sıvılaşır, bazıları buharlaşır ve bazıları da çok viskoz hale gelir. Bütün bunlar eş zamanlı oluşabileceğinden dolayı termodinamik hesaplamalarla tüm sistemin termal parçalanma verileri hesaplanamaz[14].

Çok düşük ısıtma hızlarında oksidasyon ve buharlaşma yöntemiyle bağlayıcının giderildiği sistemler uygulanabilirliğin kolaylığı ve bağlayıcı giderme sonrası aynı yerde yapılan sinterleme nedeniyle en çok tercih edilen prosestir. Termal bozunumun başlaması öncesinde oldukça viskoz hale gelen bağlayıcı, geçiş sıcaklığına yakın bölgelerde hızlı ısınmaya maruz kalırsa parçada kusurlara neden olur[14].

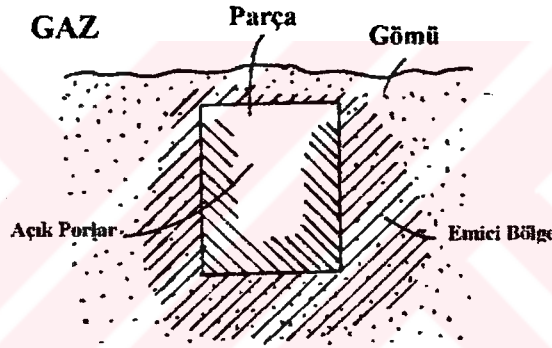
Vakum altında bağlayıcı giderilmesi bir diğer yöntemdir. Bu yöntemin temel avantajları, bağlayıcı ile hava veya oksijen arasındaki ekzotermik reaksiyonların eliminasyonu ve buharlaşmanın kontrollü difüzyonuyla iç gaz basınçlarının

minimizasyonudur. Vakum ekstraksiyonu kısıtlayan etmenler ise, zayıf ısı transferi ve sıcaklık kontrolünün zorluğudur[14].

Poröz yatak içine gömülen parçadan kapiler etkiyle bağlayıcı giderilmesi ise diğer bir yöntemdir. Poröz yatağın temel avantajları daha iyi termal dağılım, parça yüzeyindeki kısmi gaz basıncının düşüşü ve bağlayıcının parça dışına homojen taşınımıdır[14].

Poröz yatağa akıtma tekniğinin bir diğer avantajıda parçanın şeklini korumaya yardım edecek mekanik destek olmasıdır. Eğer poröz yatak için kullanılacak olma tozların tane boyutu parçayı oluşturan tanelerden küçük olacak şekilde seçilecek olursa ayrışma işlemi daha hızlı olabilmektedir[21].

Şekil 4.9.'da poröz yatağa akıtma prensibi gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Poröz Yatağa Akıtma Prensibi[21].

Gaz türü solvent içinde bağlayıcı çözünürlüğünün yüksek seviyelerde olduğu durumlarda bağlayıcı giderilmesi için solvent ekstraksiyon kullanılmaktadır. Viskozitenin düşük, difüzyonun yüksek ve yüzey geriliminin minimal olması uygundur. Seramik parça solvent içine yerleştirildiğinde bağlayıcı giderilmesi için rol oynayan tek güç bileşimin değişimi olduğundan giderilme hızı yavaş olur. Bu proses solvent yıkaması ve kurutma zonundan oluşan bir bant sistemiyle otomatize edilebilir[6].

Suda çözünebilir bağlayıcı sistemlerinde de solvent ekstraksiyon tercih edilmektedir. Polietilen Glikolün (PEG) kullanıldığı bağlayıcı sistemleriyle yapılan enjeksiyon kalıplama çalışmalarında aseton içinde 3 saatte, destile su içindeyse 4

saatte PEG'in %80'inin çözüldüğü ve kalıplanan parçada bağlayıcı giderilme işlemi sonunda hiç bir kusura rastlanmadığı görülmüştür[22].

Bağlayıcısı giderilmiş parçada en çok rastlanan kusurlar kabuk formasyonu, akış çizgileri, çatlaklar, delaminasyon, blisterler ve pinhollerdir[6].

Kabuk formasyonuna neden olan temel etki farklı bağlayıcılar ve seramik tozunun uygunsuzluğudur. Kabuk yapısı ayrıca kalıplama prosesinde oluşabilir. Ölçüsüz kalıp boşluğundaki basınçlar, çok düşük veya çok yüksek kalıp sıcaklığı bunların nedeni olabilir[6].

Akış çizgileri, kalıplama esnasında iki ayrı akışın buluşmasıyla oluşan kusurlardır. Yolluk dizaynı, kötü akış özellikleri, kalıplama koşulları ve yanlış kalıp dizaynı bu kusurlara neden olmaktadır[6].

Parça şeklinin kompleksliğiyle artmakta olan çatlakların sebebinin kalıplama esnasında kötü paketlenme, parça geometrisi, uniform olmayan çekme gibi sebeplerden dolayı oluşan bölgesel stresler olduğuna inanılmaktadır. Stres, her kalıplama çevriminden önce kullanılacak olan kalıp-parça çekimini düşürecek ajanlarla azaltılabilir. Sabit kalıp sıcaklığında bir diğer etkidir. Parça içindeki yoğunluk farklılıklarında çatlak oluşumuna neden olan ana etkenlerden birisidir[6].

Delaminasyon veya iç çatlaklar H_2 , O_2 , CO_2 ve CO gibi bağlayıcı giderme esnasında üretilen gazların iç basınçlarından dolayı oluşan ve bağlayıcı giderme esnasında en sık karşılaşılan kusurlardan birisidir. Bağlayıcı giderilmesi esnasında parçanın kısmen yoğunlaşarak partiküllerin kapiler kuvvetle çekilmeside bu kusurun bir başka nedenidir. Bu kusuru önleyebilmek için alınacak temel önlem karışımdan veya kalıptan havanın uzaklaştırılmasıdır. Basıncın azaltılması ve ısıtma hızının düşürülmeside önerilen bir diğer önlemdir[14].

Homojen olmayan karışım ve kontrolsüz ısıtma, bağlayıcı giderilmesi esnasında pinhol ve blister oluşumunun temel nedenidir[6].

4.3.2. Sinterleme

Sinterleme, genel olarak parçada partiküller arasında bağ oluşturarak mukavemetin ve yoğunluğun artmasını, porozitenin azalmasını sağlayan bir ısı işlemi olarak tanımlanabilir[23].

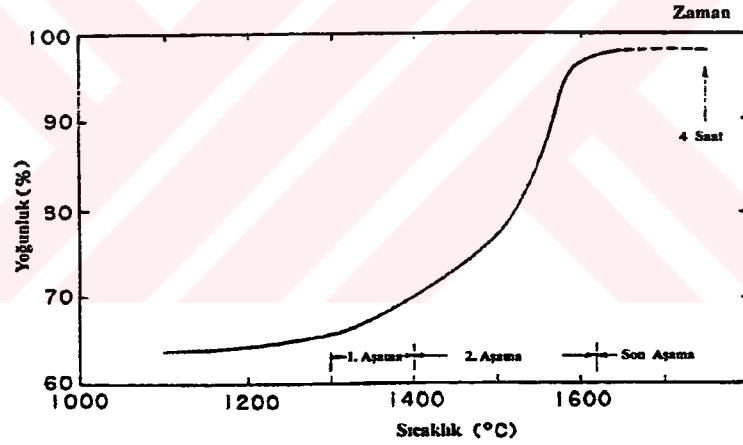
Alümina ile yapılan çalışmalarda sinterlenmenin 3. aşamasına 1600 °C civarında gelindiği görülmektedir. Bu sıcaklığı düşürmek amacıyla çeşitli katkıları kullanılabilmektedir. Bu katılardan en çok kullanılanları MnO, TiO₂, MgO, Cr₂O₃, Co₃O₄, Fe₂O₃, SiO₂, CaO, kil ve feldspattır[8].

Alümina sinterlenmesinde en önemli faktörlerden birisi de tane boyutudur. Tane boyutu 1 µm'dan itibaren artan alüminada teorik yoğunluğa ulaşabilmek için gerekli sıcaklık giderek artarken 1 µm'dan daha küçük tozlarla yapılan çalışmalarda sıcaklık 1400 °C civarlarına düşürülebilmektedir[24].

Sinterleme, sıvı faz oluşumunun olmadığı katı hal sinterlemesi, ve bir sıvı fazın olduğu sıvı faz sinterlemesi olarak sınıflandırılabilir.

4.3.2.1. Katı Hal Sinterlemesi

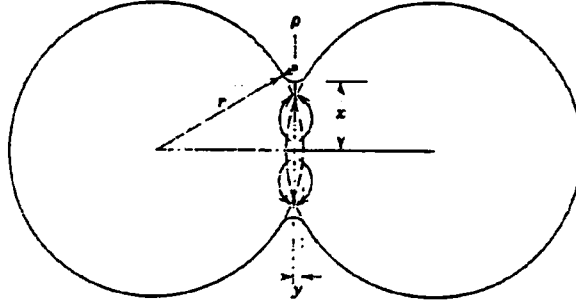
Sinterleme gelişimi 1. aşama, 2. Aşama ve son aşama olarak incelenebilir. Bu aşamaların reaktif alümina sinterlemesi için gösterimi şekil 4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Şekillendirilmiş Reaktif Alüminanın Yoğunlaşma Davranışı[25]

Sinterlemenin ilk aşamasında toz partikülleri arasındaki temas alanı artar, yapıdaki mevcut porlar küreselleşir, partiküllerin merkezleri arasındaki mesafe azalır ve bunun sonucunda parçada çekilme meydana gelerek yoğunluk artar. Sinterlemenin ilk aşaması süresince porların şekil değişimi devam eder. Daha sonraki aşamada porların birbiriyle birleşmesi son bulur ve izole porlar oluşur. Yapıda malzeme taşınımı ile porların boyutları küçülür, tane büyümesi meydana gelir[23]

Sinterlemenin ilk aşamasındaki tane sınırlarından malzeme transferiyle, tane sınırlarında küresel iki partikülün boyun oluşturmaları şekil 4.11.'de gösterilmiştir.



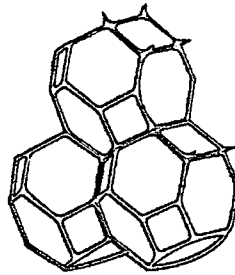
Şekil 4.11. Sinterlemenin 1. Aşaması için Modelleme[14].

Tane boyutu için çekmeyle ilişkili olan eşitlik formül 4.2.'de verilmiştir[14].

$$\frac{y}{r} \approx \frac{x^2}{4r} \quad (\text{formül 4.2.})$$

Burada, y eğrilik yarıçapı ρ 'ya eşit kabul edilir, r partikül yarıçapıdır ve x ise boyun yarıçapıdır.

Sinterlemenin ikinci ve son aşaması şekil 4.12.'de verilmiştir. Taneler, hacim merkezinde kesilmiş altıgen olarak yığılmaktadır. Sinterlemenin ikinci aşamasında üçlü tane sınırlarında silindirik porlar, son aşamada ise dörtlü tane sınırlarında küresel porlar yer alır.



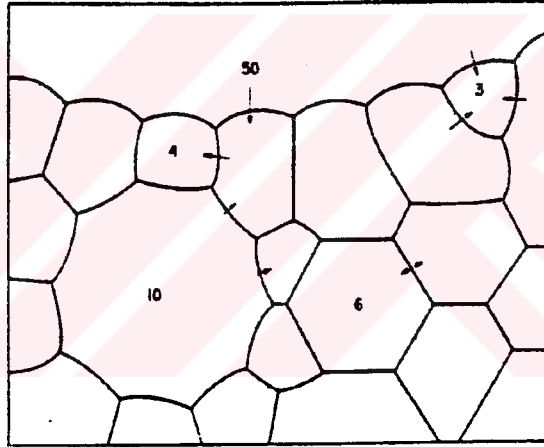
Şekil 4.12. Sinterlemenin 2. ve Son Aşaması için Modelleme[14].

Sinterleme için itici güç sistemin serbest enerjisinin düşürülmesidir. Tanelerin büyümesi, toplam tane sınırı alanının azalması serbest enerjide düşmeye neden olur.

Atomların ve sınırın hareketine etki eden önemli bir faktör sıcaklıktır. Sıcaklığın artması atom yayılımını hızlandırır. Tane sınırlarının hareketi sonucu küçük taneler kaybolurken büyük taneler oluşurlar. Tane sınırı hareketi için birim alana etkiyen kuvvet,

$$\eta = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{formül 4.3.})$$

formülüyle verilir. Burada, η kuvvet, γ tane sınırının yüzey gerilimi ve r eğrilik yarıçapıdır. Buna göre eğriliği olmayan (düz) bir sınırın hareketi için itici güç yoktur ve tane büyümesi meydana gelmez. Sınırlar düzleştikçe enerjileri azalır. Serbest enerjideki bu azalma tane büyümesi için itici gücü oluşturur. Eğer tüm tane sınırları eşit enerjide olursa birbiri ile 120° 'lik açı oluşturur ve altıgen şekilli partiküller meydana gelir. Altıdan fazla kenarlı taneler büyüme, daha az sayıda kenarlılar ise küçülme eğilimindedirler[23]. Bu olay şekil 4.13.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Çok Kristalli Katı Yapının Farklı Kenar Sayısına Sahip Taneleri(Oklar sınır hareketinin yönünü göstermektedir)[25].

Tane büyümesinde itici güç başlangıç tane boyutu ile ters orantılıdır. Boyut küçüldükçe büyüme hızı artar[23].

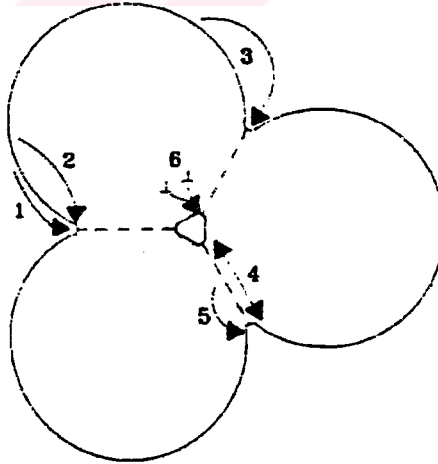
Sinterleme sırasında meydana gelen boyutsal değişimler (çekilme), porların şekil ve boyutlarının değişimi, tane büyümesi gibi olaylar yapı içindeki sıcaklıkla aktive edilen atomsal taşınım mekanizmasıyla gerçekleşir. Taşınımın en önemli mekanizma difüzyonla taşınımdır. Bunun yanı sıra buharlaşma ve yoğunlaşma, viskoz akma ve plastik akma taşınımına katkıda bulunabilir[23].

Sinterleme sırasında iki partikül arasında bir boyun oluşur ve büyür. Boyun bölgesinin büyümesi ve bunun sonucu partiküller arası temasın artması bu bölgeye malzeme transferiyle olur. Boyun bölgesine malzeme transferi yüzeylerde buharlaşan fazın boyun bölgesinde yoğunlaşması, hacim ve yüzey difüzyonu ve plastik akma ile meydana gelir. Kristalin yapıli katılarda dislokasyonların hareketi ile (dislokasyon tırmanması) meydana gelen plastik akmanın taşınımına olan etkisi yüksek değildir. Çekilmeyi etkileyen esas faktör hacimsel difüzyondur[23].

Sinterlemenin başlangıç aşamasında taşınım değişik şekillerde meydana gelebilir. Muhtemel taşınım yolları tablo 4.2.'de ve şekil 4.14.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Sinterlemede Taşınım Yolları[23].

Taşınım Yolu	Malzeme Kaynağı
1. Yüzey Difüzyonu	Yüzey
2. Latis Difüzyonu	Yüzey
3. Buhar Taşınımı	Yüzey
4. Sınır Difüzyonu	Tane Sınırı
5. Latis Difüzyonu	Tane Sınırı
6. Latis Difüzyonu	Dislokasyonlar ve Kristal Sınırları



Şekil 4.14. Sinterlemede Taşınım Yolları[14].

Küresel şekilli partiküller gözönüne alındığında eğrilik yarıçapı ρ olan konveks bir yüzey ile buna komşu olan düz bir yüzey arasındaki $N-N_0$ değerindeki bir kimyasal potansiyel farkı vardır. Bu potansiyel farkı,

$$N - N_0 = - \frac{\gamma \Omega}{\rho} = R T (\ln P - \ln P_0) \quad (\text{formül 4.4.})$$

değerinde bir basınç farkı doğurur[11, s42]. Burada, γ yüzey gerilimi, Ω atomik hacim, P eğri yüzeyindeki buhar basıncı, P_0 düz yüzeydeki buhar basıncı, R gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır.

Buhar basınçlarındaki fark, malzemenin yüzeyden buharlaşıp boyun bölgesinde yoğunlaşmasına neden olur. Bu tür taşınımı buhar faz taşınımı tanımlar[23].

Viskoz akma ile taşınım, kristalin malzemelerde sinterleşme üzerine etkili değildir[23].

Difüzyon mekanizması ile meydana gelen taşınımı esas olarak boşluk mekanizmasıyla olur. Boşluk konsantrasyonu ise sıcaklığın, kimyasal potansiyelin veya malzemeye uygulanan gerilimlerin fonksiyonudur. Eğri bir yüzey ile düz bir yüzey arasındaki kimyasal potansiyel farkı,

$$N - N_0 = - \frac{\gamma \Omega}{\rho} = R T (\ln C - \ln C_0) \quad (\text{formül 4.5.})$$

olup C_0 düz yüzeydeki, C ise eğri yüzeydeki boşluk konsantrasyonudur[23]. $C-C_0$ konsantrasyon farkı boşlukların boyun bölgesinden (eğri yüzeyden) düz yüzeye doğru akışını sağlarken, buna ters olan yönde atom akışı olur. Yani düz yüzeyden eğri yüzeye atomlar transfer edilir. Bu akış sonucu boyun bölgesi büyürken taneler arası temas alanı büyür[23].

Sinterlemenin sonraki aşamalarında tane büyümesi meydana gelir. Küçük tanelerin kaybolup büyük tanelerin oluşması ile toplam tane sınırı alanındaki azalma büyüme için itici gücü oluşturur. Büyüme hızı atomların tane sınırını geçme hızlarına bağlıdır ve sıcaklıkla üssel olarak artar[23].

Çok saf malzemelerde bile çözünen atomlar tane sınırlarında toplanma eğilimi gösterirler. Bu emprüteler sınırın hareket hızını düşürürler. Aynı etkiyi yapıdaki inklüzyonlarda gösterir. Inklüzyonların bu etkisi boyutlarının küçük olması oranında artar. Tane büyümesini sınırlayan diğer etkenler ise yapıdaki porozite ve sıvı fazın

varlığıdır. Sinterlemenin ilk aşamalarında tane büyümesi için itici güç büyük iken tane sınırları porları aşıp geçebilirler. Daha sonraki aşamalarda tane boyutu arttığında sınır hareketi için itici güç azalır ve porlar sınır hareketini engelleyebilirler. Tane sınırlarında sinterleme koşullarında oluşan sıvı faz sınır hareketini azaltma eğilimi gösterir. Başlangıç tane boyutunun küçük olması büyüme hızını artırır. Küçük taneler, daha büyük taneler için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Difüzyon hızı artar. Bunun sonucu sinterleşme hızı yükselir. Tane boyutu küçüldükçe çekilme miktarı artar[23].

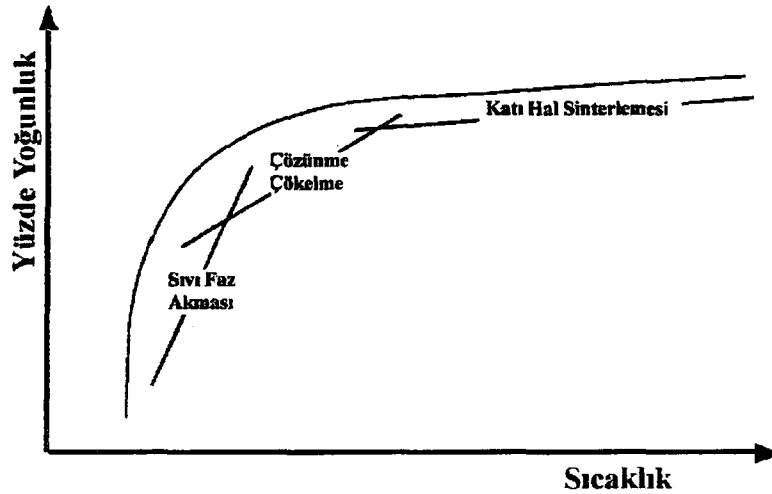
Tozun iyi paketlenerek yüksek yaşı yoğunluklu parça eldesi sonrasında partiküller arasında daha iyi bir temas olur ve bunun sonucunda difüzyon mesafesi azaldığından difüzyon ve sinterleşme hızı artar[23].

Yüksek sıcaklıklardaki yoğunluk artışı, düşük sıcaklıklarda uzun sinterleme sürelerinde elde edilen artıştan daha büyüktür[23].

4.3.2.2. Sıvı Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesi 3 ana karakteristiğe sahiptir. Bunlar sıvı fazın akması ve katı partiküllerin yeniden düzenlenmesi, çözünme ve yeniden çökme ve son olarak katı hal sinterlemesidir.

Şekil 4.15.'de sıvı faz sinterlemesinin 3 aşaması gösterilmektedir.



Şekil 4.15. Sıvı Faz Sinterlemesinin 3 Aşamada Yoğunlaşma Eğrisi[14].

Birinci aşamada sıvı faz oluşur ve katı partiküllerin birbiri üzerinde kayma hareketleri ve kapiler etki ile sıvı faz partiküller arasında akar ve katı partiküller yeniden düzenlenir. İkinci aşamada küçük boyutlu partiküller sıvı faz içinde çözünür ve büyük boyutlu partiküller üzerinde yeniden çökelirler. Üçüncü aşamada ise kompakt, katı partiküllerin birlikte büyümesi sonucunda yavaş bir şekilde yoğunlaşır[14].

Katı partiküllerin sıvı faz içinde belirli bir çözünürlüğü vardır. Küçük ve büyük boyutlu partiküllerin çözünme hızları farklıdır. Küçük boyutlu partiküller daha kolay çözünürler. Çözünme ve yeniden çökme kinetiği her bir sistemde farklı olup katı-sıvı ara yüzeyindeki reaksiyon hızı ile kontrol edilir. Çözünme ve yeniden çökme reaksiyonu yoğunlaşmayla birlikte tane büyümesine neden olur. Sinterlemenin birinci ve ikinci aşamalarında benzer bir taşınım mekanizması vardır. Bu aşamaların kesin sınırlarla birbirinden ayırt edilmesi genellikle mümkün değildir. Ancak bazı sistemlerde sinterleme sıcaklığında katı partiküllerin sıvı faz içinde çözünürlükleri yoktur. Bu nedenle çözünme-yeniden çökme aşaması mevcut değildir[23].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Seydişehir alüminasından enjeksiyon kalıplamayla elektrik seramiklerini üretebilmek amacıyla aşağıda verilen 4 aşamada çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

1. Hammadde karakterizasyon çalışmaları
2. Hammadde hazırlama (ıslah) çalışmaları
3. Enjeksiyon ve bağlayıcı giderme çalışmaları
4. Sinterleme çalışmaları

Karakterizasyon çalışmalarında yaş kimyasal analiz, tane boyutu analizi, görünür yoğunluk, yığın yoğunluğu, X-Işınları difraksiyon (XRD) çalışması ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Islah çalışmalarında yıkama, kalsinasyon ve öğütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Enjeksiyon ve bağlayıcı giderme çalışmalarında, bağlayıcı formülasyonunun geliştirilmesi, kalıplama ve bağlayıcı giderme rejiminin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme çalışmalarında ise sinterleme sıcaklığını düşürmeye yönelik katkılar incelenmiştir.

5.1. HAMMADDE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

5.1.1. Yaş Kimyasal Analiz

Seydişehir alüminası numunelerine geleneksel yaş kimyasal analiz metodu uygulanmıştır. Bu yöntemle yapılan elementer analiz sonrası belirlenen elementler oksijenle girdikleri reaksiyona göre oksitlerine çevrilerek %ağırlık cinsinden empürite içerikleri bulunmuştur.

5.1.2. Tane Boyutu Analizleri

Seydişehir alüminasının ve öğütülen Seydişehir alüminalarının tane boyut dağılımları Shimadzu SA-CP₂ marka sedimentasyon ve santrifüjlü yöntemle tane boyutu ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir.

Sedimentasyon analizinde partikül etkileşiminden dolayı çökmenin engellenmesi muhtemel hata kaynağıdır. Çökme sırasındaki tamamlanmamış dispersiyon ve aglomerasyon, boyut verilerini etkileyebilir. Ultrasonik dispersiyon ve ilave deflokülan karışımı genellikle nihai boyut analizi için kullanılır[25].

Öğütülen tozlardaki aglomereleri parçalamak amacıyla öğütülen tozlar ultrasonik karıştırıcıda 1 saat boyunca bekletilmiş ve daha sonra cihazla tane boyutu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

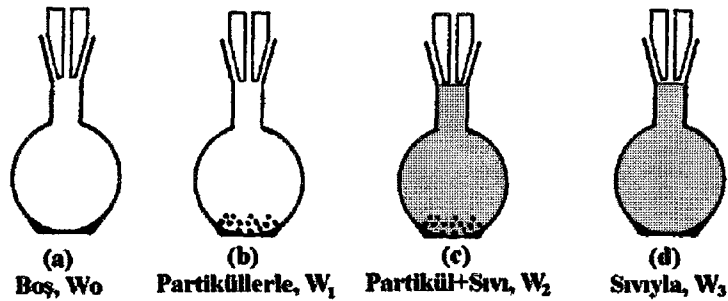
5.1.3. Zeta Potansiyel Ölçümleri

Sıvı süspansiyon içindeki alüminanın yüzey yükleri, flokülasyonu, dispersiyonu ve süspansiyon viskozitesini etkilemektedir. Bu özellikler döküm yöntemiyle şekillendirme gibi süspansiyon formundan alümina şekillendirme karakterini etkilemektedir.

Öğütülen Seydişehir alüminasının elektrokinetik davranışları Zeta-Meter System 3.0+ marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

5.1.4. Görünür Yoğunluk

Seydişehir alüminasının görünür yoğunluğu sıvı piknometre tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Bu işlem için gerekli kademeler şekil 5.1'de verilmiştir. Yoğunluk hesaplaması formül 5.1 yardımıyla yapılmaktadır.



Şekil 5.1. Sıvı Piknometre Tekniği[25].

$$D_a = \left[\frac{W_1 - W_0}{(W_3 - W_0) - (W_2 - W_1)} \right] (D_L - D_A) + D_A \quad (\text{formül 5.1})$$

Burada, D_a görünür yoğunluk, D_A havanın yoğunluğu (ihmal edilmiştir), D_L sıvının (su kullanılmıştır) yoğunluğu, W_0 boş piknometre ağırlığı, W_1 partikülün piknometreyle beraber ağırlığı, W_2 piknometrenin sıvı ve partikülle beraber ağırlığı, W_3 piknometrenin sıvıyla beraber ağırlığıdır.

5.1.5. Yığın Yoğunluğu

Seydişehir alüminasının yığın yoğunluğu 50 ml'lik büretlerde ölçülmüştür. 50 ml'lik hacimdeki ağırlığıyla formül 5.2. gereği hacim yoğunluğu bulunmuştur.

$$d = \frac{M}{V} \quad (\text{formül 5.2})$$

Burada, d yoğunluk, M ağırlık, V ise hacimdir.

5.1.6. X-Işınları Difraksiyon (XRD) Analizleri

Seydişehir alüminasının kalsinasyon öncesi ve sonrası faz içeriğini saptamak amacıyla yapılan analizler Philips marka XRD cihazında $1.79 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip kobalt tüp kullanılarak 10° - 90° aralığında yapılmıştır.

5.1.7. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Çalışmaları

Tezin çeşitli aşamalarında yapılan SEM çalışmaları JEOL 5410 markalı taramalı elektron mikroskopunun kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüsü alabilmek amacıyla silindirik prinç bloklar üzerine etil alkol kullanımıyla yapıştırılan tozlar ve bakalite alınan sinterlenmiş şekilli parçalar karbonla kaplanmıştır.

5.2. ALÜMİNA ISLAH ÇALIŞMALARI

5.2.1. Yıkama

Seydişehir alüminasının sodyum içeriğini azaltmak için yapılan yıkama işlemleri 20°C ve 75°C olmak üzere iki ayrı sıcaklıkta 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Yıkama sıvısı olarak saf su, H_2SO_4 ve HCl kullanılmıştır. Asidik ortamda 450 cc saf su, 50 cc asit ve 50 gr Al_2O_3 kompozisyonunda, su ortamındaysa 500 cc saf su ve 50 gr Al_2O_3 kompozisyonunda çalışılmıştır. Karıştırma işlemleri ısıtıcısı bulunan manyetik karıştırıcıyla gerçekleştirilmiştir. Yıkama sonrası vakum altında süzülen

kek saf suyla yıkanmıştır. 80 °C'de etüvde kurutulan keke yaş kimyasal analiz uygulanmıştır.

5.2.2. Kalsinasyon

Bölüm 2.2.'de açıklandığı üzere geçiş fazlarının α -Al₂O₃'ya dönüşüm sıcaklığı literatürde 1150 °C olarak belirtilmektedir. Geçiş fazı alüminaları içeren Seydişehir alüminasında %100 korund (α -Al₂O₃) elde etmek amacıyla 1200 °C'de Naber HT 16/17 markalı fırında kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Numuneler oda sıcaklığından itibaren 10 °C/dk ısıtma hızında 1200 °C sıcaklığına çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan fırından alınan numunelere XRD analizi yapılarak kararlı korund yapısına dönüşüm seviyesi tespit edilmiştir.

5.2.3. Öğütme

Seydişehir alüminasının tane boyutunu düşürmek amacıyla öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Öğütmelerde Union Process Szegvari Attritor System 01 HT atritör ve Akal marka vibrasyonlu öğütücü kullanılmıştır. Atritör öğütmeleri kuru ve yaş öğütme olarak, vibrasyon öğütmesiye sadece kuru ortamda yapılmıştır.

Atritörde yaş öğütme kalsine edilmemiş ve kalsine edilmiş tozlara, 8 saat boyunca 250 devir/dk çevrim hızı ile uygulamıştır. Yükleme miktarı olarak toz:bilya:saf su = ağırlıkça 2:2:3 oranı seçilmiştir. Öğütücü ortam olarak 6.5 mm çapında alümina bilya kullanılmış, öğütücü haznesi olarak ise teflon kap seçilmiştir. Kuru öğütme, öğütme koşullarının olumsuzluğundan dolayı sadece kalsine edilmemiş toza 8 saat boyunca 450 devir/dk çevrim hızı ile uygulanabilmiştir. Yükleme miktarı olarak bilya:toz oranı ağırlıkça 2:1 dir. Öğütücü ortam yaş öğütmeye aynı iken öğütücü haznesi olarak çelik kap kullanılmıştır.

Vibrasyonlu öğütme kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş tozlara 32 saat boyunca kuru olarak uygulanmıştır. Vibrasyon genişliği 3 mm ve frekans 20 1/sn'dir. Öğütücü ortam olarak 4 mm çapında 14 mm yüksekliğinde alümina silindirler kullanılmıştır. Yükleme miktarı olarak silindir:toz ağırlıkça 2:1 oranı seçilmiştir. Öğütücü haznesi kauçuk kaplıdır.

Atritör öğütmeleri sonucunda 4 ve 8 saatlik öğütmelerde bilya aşınmasıyla 4 ve 8 saat için tane boyutu dağılımı incelenmiştir.

Vibrasyonlu öğütme sonucunda 4, 8, 16, 24 ve 32 saat sonundaki silindir aşınmasına ve tane boyut dağılımı incelenmiştir.

5.3. ENJEKSİYON VE BAĞLAYICI GİDERME ÇALIŞMALARI

5.3.1. Bağlayıcı-Alümina Sisteminin Hazırlanması

Enjeksiyonla kalıplama için bağlayıcı bileşenleri, Bölüm 4.2.2.3.'de nedenleri ile açıklandığı üzere izotaktik polipropilen, parafin ve stearik asit olarak seçilmiştir.

Parafin katı bloklar halinde, polipropilen ise küçük taneler halinde form oluşturduğundan bu bağlayıcıların bu şekilde sisteme katılmaları uygun değildir.

Parafin 75 °C'de ergitildikten sonra vakum atomizasyon yöntemiyle atomize edilerek partiküler forma getirilmiştir. Polipropilen ise atomize edilen parafin ve düşük oranlarda katılan alüminayla beraber enjeksiyon makinası vidasında 180 °C'de yumuşatılarak dispersif karışım sağlanmış ve oluşan karışım katılaştıktan sonra öğütülerek granüle edilmiştir. Karışıma daha sonra yapılan alümina ilavesiyle istenilen oranlar sağlanmış, karıştırma işlemi mekanik olarak yapılmıştır.

Enjeksiyonla kalıplama için kullanılan alümina daha önceden vibrasyonlu öğütücüyle öğütülerek elde edilen alüminadır. Enjeksiyon denemeleri, kalsinasyonun etkisini inceleyebilmek amacıyla kalsine edilmeden öğütülen ve kalsine edildikten sonra öğütülen alümina tozlarıyla gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Kalıplama

Enjeksiyonla kalıplama işlemi vidalı tip yüksek basınç enjeksiyon makinasıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm baskılar 250 devir/dk vida çevrimi, 80 Bar koç basıncı ve 180 °C hazne sıcaklığında alınmıştır. Kalıp olarak paslanmaz çelik malzemeli kalıp kullanılmıştır.

5.3.3. Bağlayıcı Giderme Çalışmaları

Kalıplanmış parçaların bağlayıcı giderme çalışmaları uçurma ve poröz yatağa akıtma olarak iki ayrı teknikle gerçekleştirilmiştir. Her iki teknikte de sıcaklığı artırmak için elle kontrol edilen etüv kullanılmıştır.

Bağlayıcı uçurma tekniğinde, alümina refrakter plaka üzerine konan parçalara 250 °C'ye kadar çeşitli rejimlerde sıcaklık artırımı uygulanmıştır. Artırılan

sıcaklıklarda etüvün gözlem deliğinden yapılan incelemelerde yüksek sıcaklıkla birlikte numunede ne tür değişimler meydana geldiği saptanmıştır. Böylece çeşitli kusurların oluşumunun uygulanacak daha sonraki ısıtma rejiminde önüne geçilmeye çalışılmıştır.

Poröz yatağa akıtma tekniğinde ise parçalar Seydişehir alüminasıyla doldurulmuş küçük kaplara gömülmüştür ve 250 °C'ye kadar çeşitli rejimlerde sıcaklık artırımı uygulanmıştır. Bu yöntemde, uçurma yönteminde olduğu gibi gözlem yapılamamış fakat uçurma yönteminin sonuçlarına dayanarak ısıtma rejimi belirlenmiştir.

Bağlayıcısı uçurulan numunelerde kusur ve çatlak varlığı gözle incelenmiş, bağlayıcı giderilme oranı ise tartım yoluyla tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre yeni bağlayıcı giderme rejimleri belirlenmiştir.

5.4. SİNERLEME

5.4.1. Sinterleme Sıcaklığının Saptanması

Enjeksiyonla kalıplandıktan sonra bağlayıcısı uçurulan numunelere yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi uygulanmış ve farklı sinter sıcaklıkları için parçaların yoğunlukları ölçülmüştür. Yoğunluk ölçümleri sıvı yağ içinde Archimed prensibine göre formül 5.3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$d = \frac{M_o \times d_L}{M_o - M_A} \quad (\text{formül 5.3.})$$

Burada, d numunenin sinter yoğunluğu, d_L sıvı yoğunluğu, M_o parçanın havada ağırlığı ve M_A ise numunenin sıvı içindeki askı ağırlığıdır.

Sinterleme işlemleri 10 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak 1400, 1500 ve 1600 °C olmak üzere üç ayrı sıcaklıkta yapılmış, her bir sıcaklıkta numuneler 2 saat süreyle bekletilmiştir.

5.4.2. Sinterleme Katkıları

Bölüm 4.3.2.'de açıklandığı üzere literatürden alümina malzemelerin sinterleme sıcaklığını düşürmek amacıyla çeşitli oksit esaslı katkıların kullanıldığı bilinmektedir.

Sinterleme sıcaklığını düşürmek için alümina numunelere CaO , SiO_2 , Co_3O_4 , MgO , MnO ve TiO_2 oksit katkıları ilave edilmiştir. Bu katkıların miktarları %1'den %5'e kadar değiştirilmiş, karıştırma işlemi mekanik olarak gerçekleştirilmiştir.

Kalsine edildikten sonra atritörde 8 saat yaş öğütülmüş alümina tozları ilave katkılarıyla beraber tek eksenli hidrolik preste 20 kg/mm^2 yük altında şekillendirilmişlerdir. Kalıplama işleminde 12 mm çapında kalıp kullanılmıştır. Harmanlara bağlayıcı katılmayıp, kalıplama işlemine yardımcı olarak %25 oranında saf su sisteme ilave edilmiştir.

Kalıplanan numuneler 1400, 1500 ve 1600 °C olmak üzere üç ayrı sıcaklıkta sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığında 1 ve 2 saat bekletilen numuneler oda sıcaklığına soğutulmuştur.

5.5. DENEY SONUÇLARI

Bölüm başında da ifade edildiği üzere hammadde karakterizasyonu, hammadde hazırlaması (ıslah), enjeksiyon ve bağlayıcı giderme ile sinterleme çalışmaları olmak üzere dört ana başlık altında yapılan deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda verilmiştir.

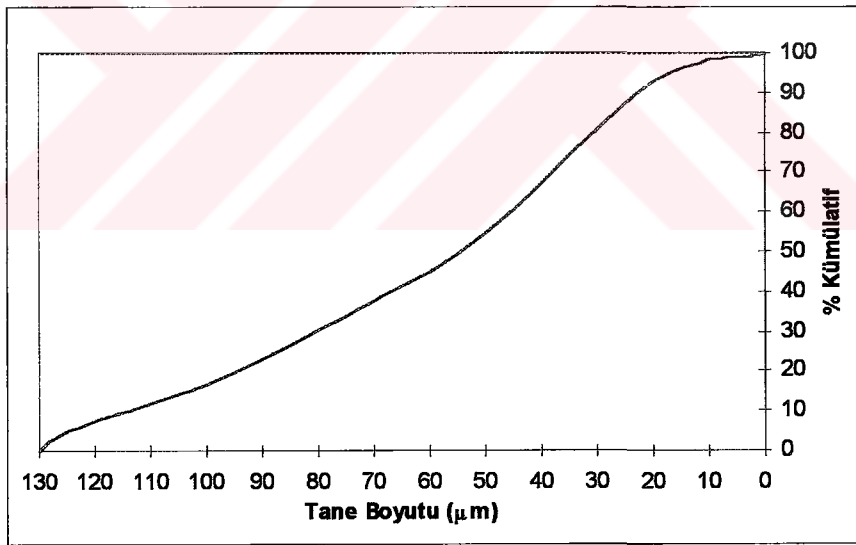
5.5.1. Hammadde Karakterizasyonu

Yığın yoğunluğu 1.22 gr/cm^3 ve görünür yoğunluğu 2.66 gr/cm^3 olarak bulunan orjinal haldeki Seydişehir alüminasının tipik bir SEM fotoğrafı şekil 5.2.'de verilmiştir.

Seydişehir alüminasının kimyasal analizi tablo 5.1.'de, tane boyutu analizi şekil 5.3.'de ve XRD analiz sonucu ise şekil 5.4.'de verilmektedir.



Şekil 5.2. Seydişehir Alüminası SEM Fotoğrafi



Şekil 5.3. Seydişehir Alüminası Tane Boyut Dağılımı

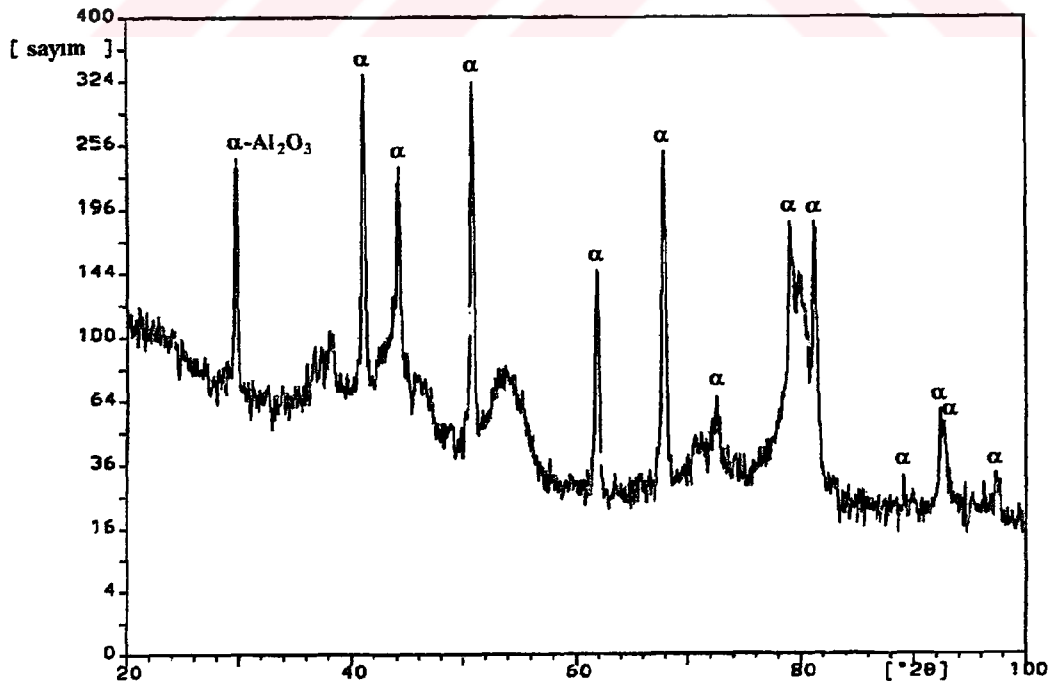
Şekil 5.2.'den görülebileceği gibi Seydişehir alüminası küresel şekle yakın tanelerden oluşmaktadır. 100 μm 'dan büyük iri taneler ve 1 μm 'dan küçük ince tanelerle birlikte oldukça geniş bir tane boyut dağılımına sahiptir. Şekil 5.3.'de verilen tane boyutu analiz sonuçlarına bakılacak olursa bu dağılım daha iyi

görülebilmekte ve 100 μm üstü tanelerin %16.8, 1 μm altı tanelerin ise %1.8'lik bölümü oluşturdıkları görülmektedir.

Tablo 5.1. Seydişehir Alüminası Empürite İçerikleri

Empürite	% Ağırlık
C	0.07
S	0.46
Na ₂ O	0.32
MgO	0.30
CaO	<0.001
SiO ₂	0.58
Fe ₂ O ₃	0.17

Tablo 5.1.'de verilen yaş kimyasal analiz sonuçlarına göre Seydişehir alüminası ortalama %1.9 oranında empürite içermektedir. Elektrik seramikleri için en önemli empürite olan Na₂O içeriğinin ise %0.32 gibi oldukça yüksek bir oranda olduğu görülmektedir.



Şekil 5.4. Seydişehir Alüminası X-Işınları Paterni

Yapılan XRD analizi sonucunda (şekil 5.4.) Seydişehir alüminasının tamamıyla α - Al_2O_3 'dan oluşmadığı görülmektedir. Bölüm 2.2.'de de açıklandığı üzere 1000 °C civarında yapılan kalsinasyonla Al_2O_3 'nın tamamıyla α - Al_2O_3 'ya dönüşmesi engellenir (α - Al_2O_3 faz dönüşümü 1150 °C'de gerçekleşmektedir).

Şekil 5.4.'deki Seydişehir alüminası X-ışınları paternindeki α - Al_2O_3 pikleri dışındaki pikler geçiş alüminalarının (kappa, gamma, delta, theta) piklerini vermektedir. Fakat bu piklere ait 2 θ değerlerinin birbirlerine girişim yapacak derecede çok yakın olmasından dolayı bu pikleri birbirlerinden ayırabilmek oldukça güçtür.

5.5.2. Hammadde Hazırlama (İslah)

Yapılan karakterizasyon işlemleri sonrasında Seydişehir alüminasını seramik esası hammadde haline getirebilmek için aşağıdaki ıslah kademeleri gerçekleştirilmiştir.

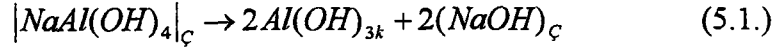
1. Na_2O içeriğinin azaltılması (yıkama)
2. α -faz içeriğinin artırılması (kalsinasyon)
3. Tane boyutunun düşürülmesi (öğütme)

Tablo 5.2.'de çeşitli ortam ve sıcaklıklarda yapılan yıkama işlemi sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.2. Çeşitli Ortamlarda Yıkamalar Sonucu Empürite İçerikleri

Empürite	Orjinal	20 °C Su	75 °C Su	20 °C H_2SO_4	75 °C H_2SO_4	20 °C HCl	75 °C HCl
C	0.07	0.065	0.067	0.014	0.011	0.017	0.015
S	0.46	0.013	0.004	0.55	0.58	0.17	0.17
Na_2O	0.32	0.11	0.15	0.31	0.16	0.15	0.11
MgO	0.30	0.22	0.24	0.29	0.26	0.30	0.27
CaO	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
SiO_2	0.58	0.50	0.48	0.52	0.55	0.50	0.42
Fe_2O_3	0.17	0.14	0.10	0.14	0.11	0.13	0.17

Bayer prosesindeki $Al(OH)_3$ çöktürmesi aşağıdaki 5.1 nolu reaksiyonla meydana gelmektedir.

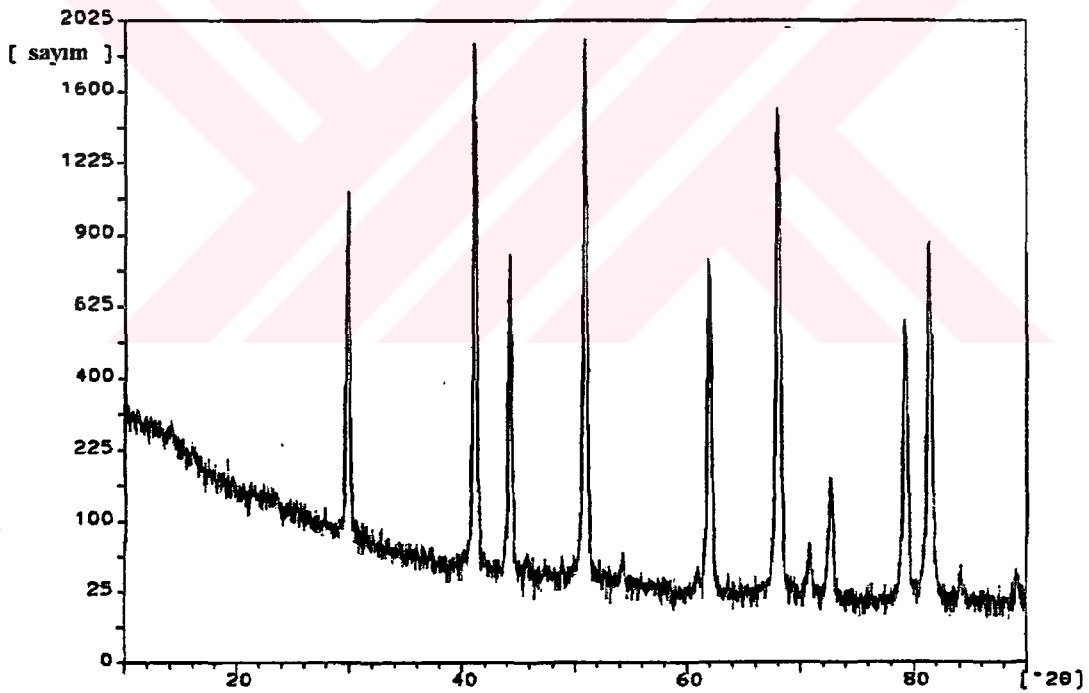


Bu reaksiyon sonrası $Al(OH)_3$ yüzeyine mekanik olarak yapışan $NaOH$, kalsinasyon esnasında dehidrate olup Na_2O 'yu oluşturarak oluşan Al_2O_3 taneleri yüzeyine fiziksel bağlarla tutunmaktadır. Saf suda karıştırarak yıkama esnasında bu fiziksel bağlar kırılarak Na_2O reaksiyon 5.2 uyarınca çözeltiye geçer.



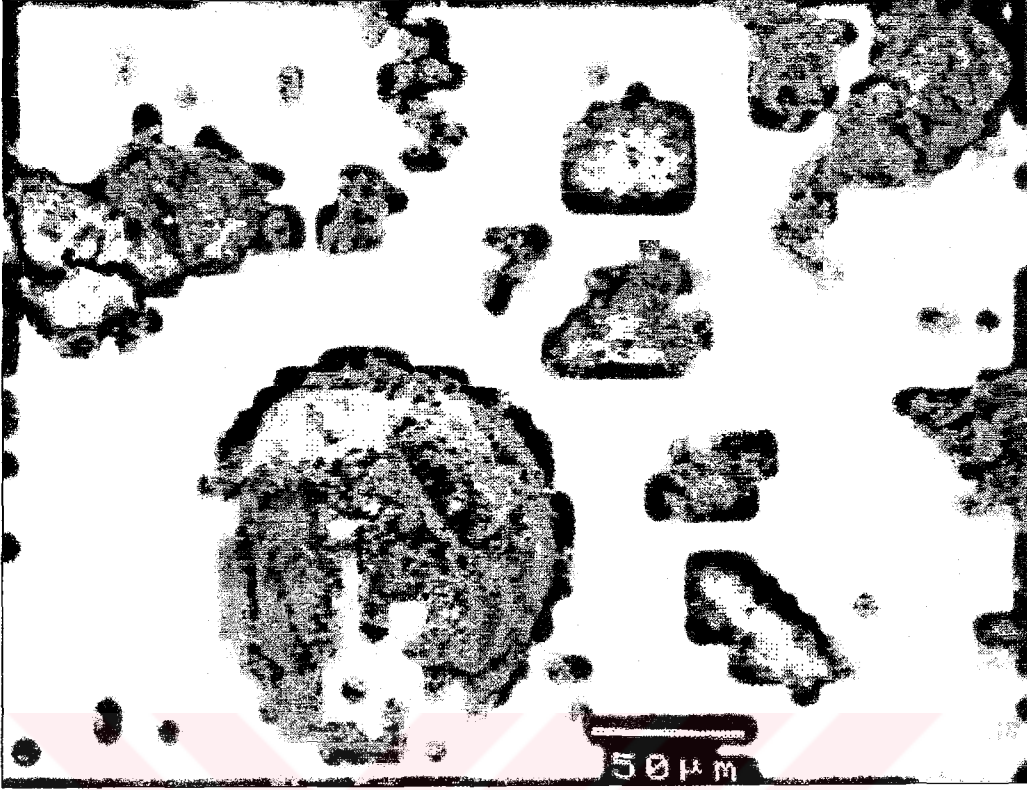
Bu reaksiyon sonucunda Al_2O_3 'den sodyum uzaklaştırılmış olur.

Şekil 5.5.'de yıkama sonrası yapılan kalsinasyon sonucunda elde edilen X-ışınları paterni verilmiştir.



Şekil 5.5. Kalsine Seydişehir Alüminasının X-Işınları Paterni

Şekil 5.6.'da kalsine edilen Seydişehir alüminasının SEM fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 5.6. Kalsine Seydişehir Alüminasının SEM Fotoğrafi

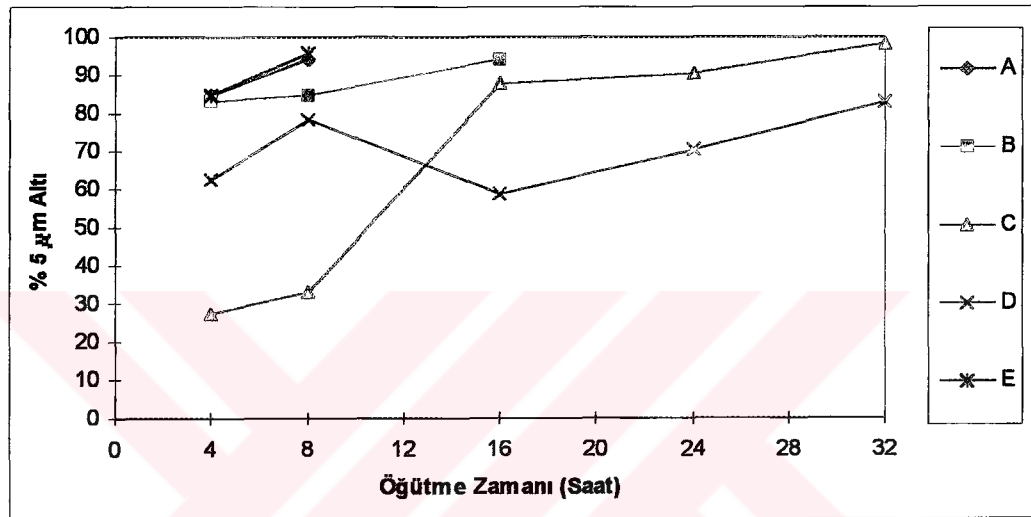
Şekil 5.6.'da kalsinasyon sonrasında bir çok tanenin oluşturduğu küresel şekilli Bayer proses partikülleri kolaylıkla görülebilmektedir.

Yıkama sonrası yapılan bu kalsinasyon işlemiyle Seydişehir alüminasındaki geçiş fazlarının tamamen α - Al_2O_3 'ya dönüştüğü görülmüş ve tüm piklerin α - Al_2O_3 'ya ait olduğu saptanmıştır.

Kalsinasyon öncesi ve sonrası yapılan öğütme türlerinin kodları tablo 5.3.'de, öğütme sonucunda 5 μm altında elde edilen tozların %miktarları şekil 5.7.'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Öğütme Kodları

Kod	A	B	C	D	E
Yöntem	Atritör (Kuru)	Atritör (Yaş)	Vibrasyon	Vibrasyon	Atritör (Yaş)
Kalsinasyon	Öncesi	Öncesi	Öncesi	Sonrası	Sonrası



Şekil 5.7. Öğütme Türü ve Zamanına Bağlı Olarak 5 µm Altı Tane Yüzdeleri

Şekil 5.7. incelenecek olursa atritör öğütmesinin vibrasyon öğütmesine göre daha etkili olduğu görülmektedir. Bunun nedeni bilyaların çarpışma yoğunluğunun fazla oluşu, dolayısıyla bilya-bilya, bilya-atritör çeperi ve bilya-çevirme kolu arasına sıkışan tozun parçalandıktan sonra bu parçaların tekrar aynı bölgelerde sıkışana kadar geçen zamanın vibrasyon öğütmesine göre daha kısa oluşudur.

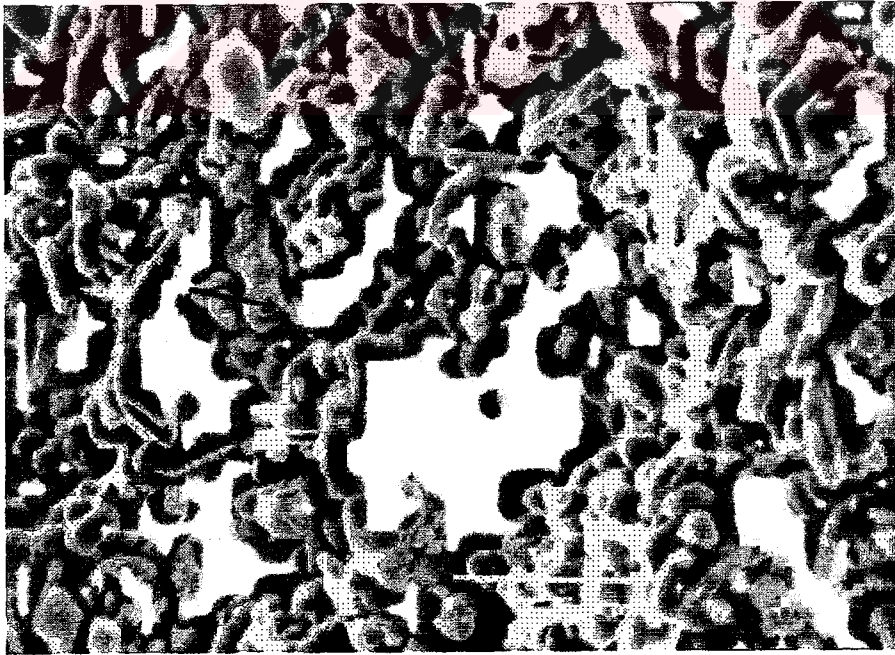
D öğütmesinde 8 saatten sonra 5 µm altı tane yüzdesinde bir azalma görülmektedir. Bunun nedeni, kalsinasyon sonrasında geçiş fazlarının dönüşümüyle oluşan α -alümina'dır. Geçiş fazlarının α -alümina'ya dönüşümüyle yüzey alanında azalma olmaktadır[8]. Başlangıçta düşük yüzey alanından dolayı yüzey kuvvetlerinin düşük olması aglomere oluşum eğilimini azaltmakta fakat 8 saatten sonra yüzey

hareketlerinin fazla olduđu tane boyut limitine gelindikçe aglomerasyonun gerçekleřtiđi dűřűnűlmektedir. Bu durum, yapılan SEM alıřmasıylada gűsterilmiřtir.

řekil 5.8.'de D űđűtmesiyle 8 saat ve 32 sonrası elde edilen tozların SEM fotođrafları verilmiřtir.



(a)

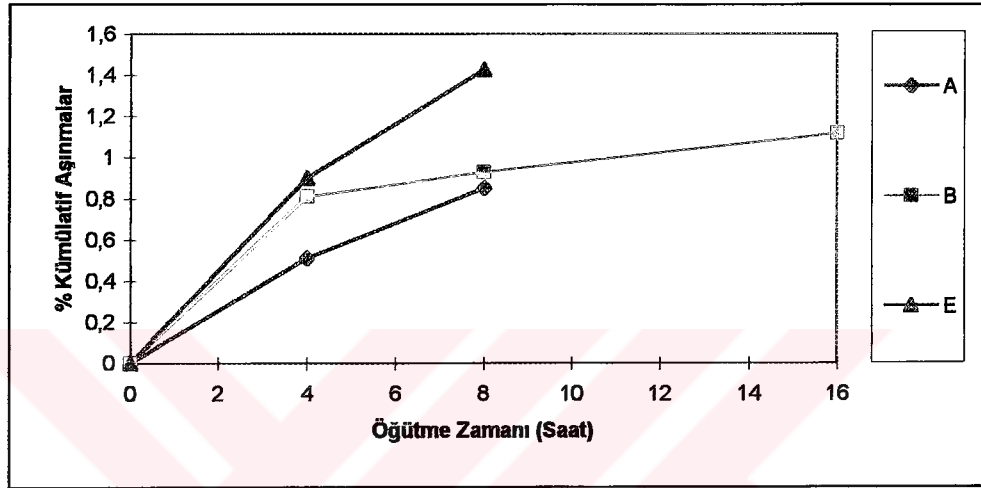


(b)

řekil 5.8. Kalsine Edildikten Sonra Vibrasyonla űđűtűlen Tozların SEM Fotođrafları a)8 Saat (x5000, bar:5μm) b)32 Saat (x5000, bar:5μm).

SEM fotoğraflarındanda anlaşılaçağı üzere 8 saat sonunda partiküllerde aglomerasyon oldukça az olmasına rağmen 32 saat sonunda yoğun bir aglomerasyon görölmektedir.

Yapılan öğütmeler sonucunda öğütücü ortamdaki aşınmalar şekil 5.9.'da verilmiştir.



Şekil 5.9. Öğütme Türü ve Zamana Göre Öğütücü Ortam Aşınmasının Değişimi

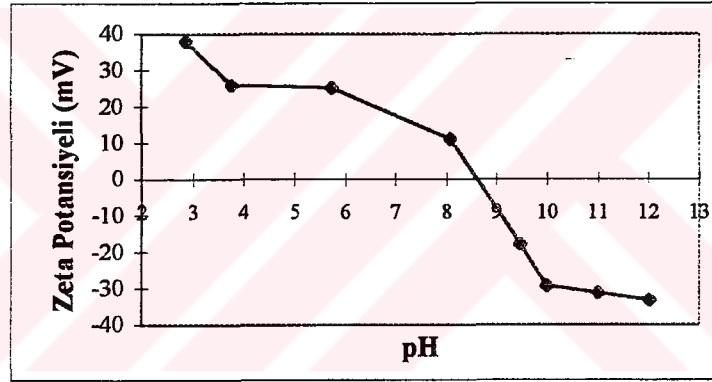
Uygulanan vibrasyon öğütme süresinde (C ve D öğütmeleri) öğütücü ortamda aşınma gözlemlenmemiştir. Atritör öğütmesindeki bilya aşınmalarının sebebi yukarıda bahsedildiği üzere bilyaların çarpışma yoğunluğunun vibrasyon öğütmesine göre fazla oluşu dolayısıyla sürtünme ve çarpışmadan dolayı aşınmanın artmasıdır.

Öğütme öncesi ve sonrası elde edilen tozların sıvı piknometre tekniği ile ölçülen görünür yoğunlukları tablo 5.4.'de verilmiştir.

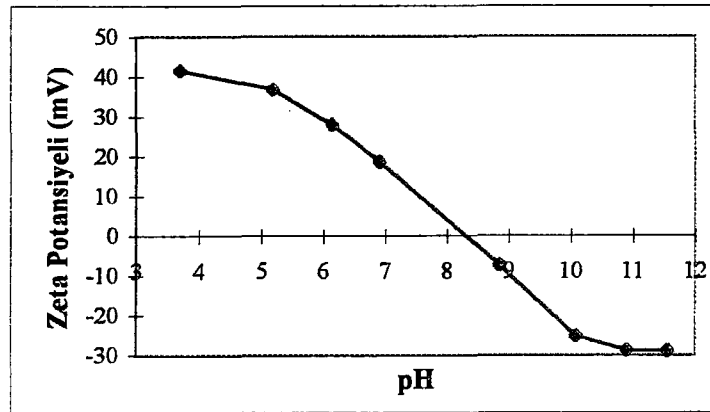
Tablo 5.4. Tozların Öğütme Öncesi ve Sonrası Görünür Yoğunlukları

Kod No	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)
Orjinal	2.66
Kalsine Orjinal	3.45
B8	2.85
E8	3.60
C8	2.73
D8	3.70

B öğütmesi ve C öğütmesiyle elde edilen tozların elektrokinetik davranışlarının değişimi şekil 5.10.'da verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.10. Kalsinasyon Öncesi Öğütülen Seydişehir Alüminasının Elektrokinetik Davranışı a)B Öğütmesi 8 Saat b)C Öğütmesi 32 Saat

Bu sonuçlara göre kalsinasyon öncesi iki farklı yöntemle öğütülen Seydişehir alüminasının yüzey yüklerinin pH 8-9 seviyesinde sıfırlandığı görülmektedir.

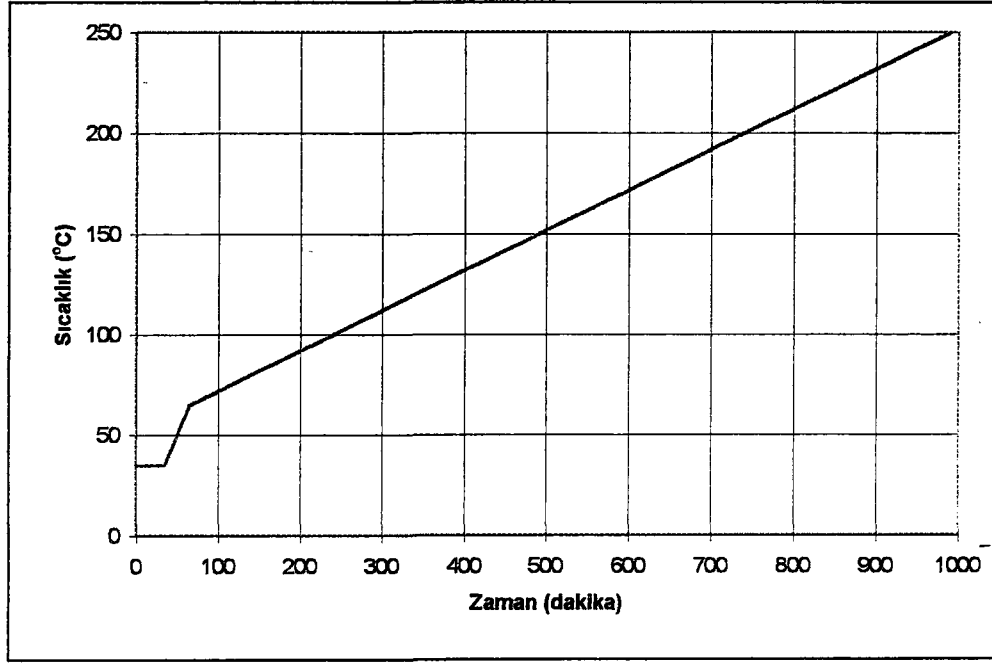
5.5.3. Enjeksiyon ve Bağlayıcı Giderme

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarından, enjeksiyonla kalıplama parametrelerine göre (homojen karışım, vida-kovan grubunda rahat hareket, sonsuz vidadan enjeksiyon memesine iletim, kalıp boşluğunu doldurma, kalıptan hasarsız alınabilirlik, yeterli yaş mukavemet ve maksimum yaş yoğunluk) belirlenen en uygun alümina bağlayıcı sistemleri tablo 5.5.'de verilmiştir.

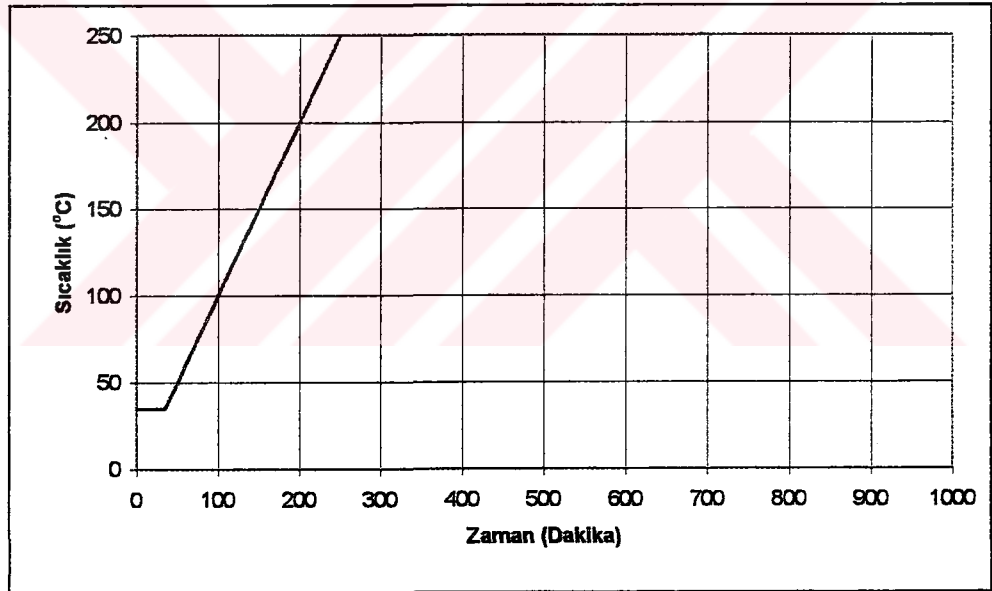
Tablo 5.5. Alümina-Bağlayıcı Sistemlerinin Bileşimleri

Kullanılan Alümina	Kod No	Bağlayıcı Miktarı (%Ağırlık)	Bağlayıcı Bileşimleri (%Ağırlık)		
			Parafin	Polipropilen	Stearik Asit
C Öğütmesi (32 Saat)	1	25	14	8	3
D Öğütmesi (32 Saat)	2	17	9	6	2

Tablo 5.5.'de bileşimi verilen 1 numaralı harmanın bağlayıcı giderilme işlemleri uçurma ve poröz yatağa akıtma olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı giderme rejimleri şekil 5.11.'de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.11. 1 Numaralı Numunenin Bağlayıcı Giderme Rejimleri a)Uçurma b)Poröz Yatağa Akıtma.

Şekil 5.11.a.'da bağlayıcı, 0.2 °C/dk'lık rejimle %81.3 oranında başarılı bir şekilde giderilirken, şekil 5.10.b. için bu hız 1 °C/dk'dır ve bağlayıcı giderilme oranı %100'dür. Her iki yöntem sonrasında numunede her hangi bir kusur gözlemlenmemiştir.

Poröz yatağa akıtma yönteminin daha hızlı ve bağlayıcı giderilme oranı olarak daha güvenli olmasının sebebi bağlayıcının sıvı faza geçişle beraber hareket etme isteğidir. Yani bağlayıcı polimer fazının artan sıcaklıkla sıvı faza geçtikten sonra taneler arasından hareket ederek poröz yataktaki hem kapiler etki hem de yer çekimi etkisiyle poröz yatak bünyesine alınmasıdır. Bu esnada poröz yatağın bir diğer avantajı da parçanın tüm yüzeylerine olan temasından dolayı mekanik destek vermesidir.

2 numaralı harmanın bağlayıcı giderilme işlemi poröz yatakta 1 °C/dk'lık rejimden başlamak üzere 0.2 °C/dk'lık rejime kadar denenmesine rağmen numunede oluşan kusurların (çatlak ve yüzeyde oluşan kabarmalar) önüne geçilememiştir.

Bunun nedeni bölüm 3.1.'de de bahsedildiği gibi geçiş fazların yoğunluklarının α -alüminaya göre daha düşük olması, dolayısıyla kalsinasyon sonrası elde edilen korund'un artan yoğunluğuyla ağırlıkça çok daha düşük bağlayıcı miktarlarıyla dahi şekillendirilebileceğidir. Bağlayıcı miktarının fazlalığından dolayı artan sıcaklıkla yumuşayan ve ergiyen bağlayıcı tüm parçayı kendi karakterinde hareket ettirmekte yani parçanın plastik davranış göstererek şekil değiştirmesini sağlamaktadır. Nitekim ön denemelerde bağlayıcı miktarı %11'lere kadar düşürülmüş fakat karışımın çok iyi homojenize edilememesinden dolayı vida-kovan grubunda rahat hareket sağlanamamış ve sonsuz vida sıkışarak dönme hareketini gerçekleştirememiştir. Bunun üzerine bağlayıcı miktarının %14'e artırılmasına karar verilmiş ve kalıplama gerçekleştirilmiştir. Fakat bağlayıcının giderilmesi esnasında parafin ve stearik asitin kolaylıkla poröz yatağa akıtıldığı polipropilenin ise yüksek viskozitesinden dolayı parça içinde gerilmelere yol açarak çatlak oluşumuna neden olduğu görülmüştür.

Bu gelişme üzerine poröz yatağa akıtılması veya uçurulması oldukça güç olan polipropilenin eliminasyonuna çalışılmış fakat %17'lik bağlayıcı bileşiminde polipropilen miktarının %6'dan az olduğu durumlarda alümina-bağlayıcı sisteminin sonsuz vidadan enjeksiyon memesine iletilemediği görülmüştür. Dolayısıyla kalsine edildikten sonra öğütülen alümina hammaddesinden numune alınamamıştır.

5.5.4. Sinterleme

Bağlayıcısı giderilen 1 No'lu enjeksiyon kalıplama numunesinin sinterleme sonuçları tablo 5.6.'da verilmiştir.

Tablo 5.6. 1 No'lu Numunenin Sinterlenme Yoğunlukları

Sıcaklık (°C)	Sinterlenme Zamanı	% Teorik Yoğunluk	% Çekme
1400	1 Saat	47	9
	2 Saat	50	9
1500	1 Saat	52	11
	2 Saat	55	11
1600	1 Saat	59	14
	2 Saat	64	14

32 saat boyunca C öğütmesi sonucunda elde edilen alüminanın sinterlenme sonrası saf halde yeterli yoğunluğa ulaşamaması üzerine tek eksenli toz presinde çalışmalara geçilmiştir.

Sinterleme sonrası yoğunluk değerlerinin düşük kalmasına neden olarak, kalsine edilmeden öğütülen alüminanın yani yüksek oranlarda geçiş fazı içeren alüminanın yoğunluğunun korund'a göre düşük olmasından dolayı kalıplanan parçaların yaş yoğunluğunun düşük olması, bir başka deyişle kapladığı hacimin yüksekliğinden dolayı %25 oranında kullanılan bağlayıcı miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bağlayıcı giderildikten sonra numune içinde kalan porozitelerin sinterleme esnasında kapatılamaması, yüksek yoğunluk değerlerinin elde edilememesine neden olmaktadır. Nitekim, bu poroziteler sinterlenen numunelerin kırık yüzeylerinde kolaylıkla görülebilmektedir.

Tablo 5.7.'de 8 saat boyunca B ve E öğütmeleri sonucu elde edilen tozların (kalsine edilmeden 8 saat boyunca atritörde yaş öğütülen toz 'B8' ve kalsine edildikten sonra 8 saat boyunca atritörde yaş öğütülen toz 'E8') tek eksenli preste şekillendirildikten sonra 2 saat boyunca sinterlenme sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.7. B8 ve E8 Tozlarının Sinterlenme Sonuçları

Kullanılan Toz	Sıcaklık (°C)	% Teorik Yoğunluk	% Çekme
B8	1500	68	15
	1600	70	19
E8	1500	79	15
	1600	86	19

Bu sonuçlara göre kalsine edildikten sonra öğütülen alüminanın sinterlenebilirliğinin daha iyi olduğu görülmüştür. Bunun nedeni kalsinasyon sonrası elde edilen korund'un yoğunluğunun geçiş fazları içeren alüminanın yoğunluğundan daha yüksek olmasıdır. Ancak %86 teorik yoğunluk, yüksek mukavemet gerektiren uygulamalar için yeterli değildir.

Bu nedenle E8 tozu kullanılarak yüksek yoğunluk ve sinterleme sıcaklığını düşürücü çalışmalara geçilmiştir. Bu amaçla TiO_2 , MgO , SiO_2 , Co_3O_4 ve MnO sinter katkısı olarak E8 tozuna %3 oranında katılmış tek eksenli preste şekillendirildikten sonra 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Sonuçlar tablo 5.8.'de verilmiştir.

Tablo 5.8. E8 Tozunun Sinter Katkılarıyla Beraber Sinterlenme Sonuçları

Sinter Katkısı	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	% Teorik Yoğunluk	% Çekme
TiO_2	1400	92	18
	1500	94	20
	1600	94	19
MgO	1400	61	5
	1500	68	6
	1600	80	14
$(\text{MgO}+\text{SiO}_2)$ (2/5 + 3/5)	1400	77	15
	1500	81	16
	1600	91	19
$(\text{Co}_3\text{O}_4+\text{SiO}_2)$ (3/5 + 2/5)	1400	67	10
	1500	85	15
	1600	93	18
$(\text{MnO}+\text{TiO}_2)$ (1/2 + 1/2)	1400	92	18
	1500	92	18
	1600	89	18

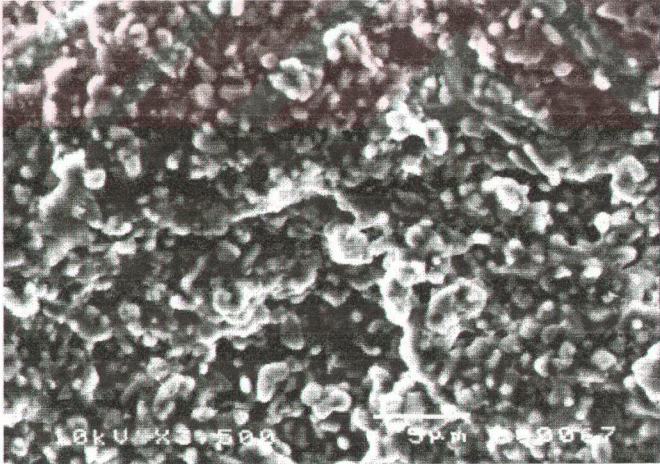
Sinterlenme sıcaklığını düşürücü bu çalışmalar sonucunda TiO_2 ve TiO_2+MnO katkılarının 1400 $^{\circ}\text{C}$ gibi alümina sinterlenmesi için düşük sıcaklıklarda en yüksek yoğunluğu verdiği görülmektedir. Bunun nedenleri aşağıda tartışılmıştır.

Alümina için sinterlemenin ilk aşamalarında tane sınırları boyunca difüzyon önemli iken ilerleyen aşamalarda hacimsel yayınma önem kazanır. Yayınma hızını etkileyen değişkenler yoğunlaşma hızında etkilenmesine yol açar. TiO_2 ilavesi buna en güzel örneği oluşturur. Titanyum iyonları alümina kristal yapısı içinde yerleşerek yayınmayı kolaylaştırıcı boşluklar oluşturur. Ortalama boyutu $0.4 \mu\text{m}$ olan alümina tozlarına yapılan TiO_2 ilavesiyle 1400°C 'de 2 saatlik sinterleme sonucunda %99.9 teorik yoğunluğa rahatlıkla ulaşılabilir[26].

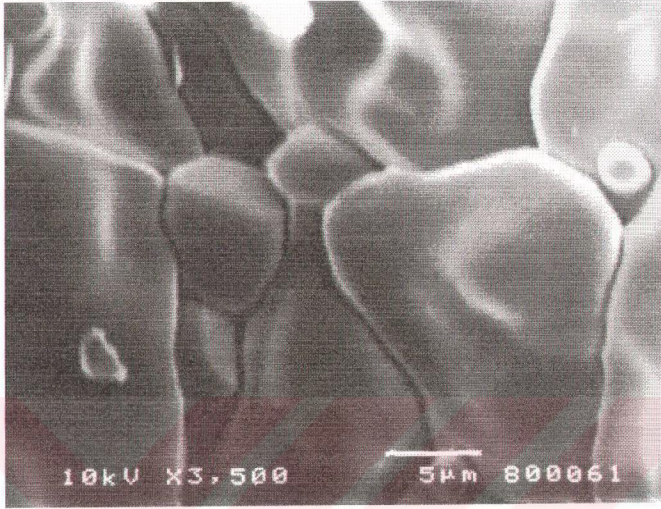
MnO ve TiO_2 'nin birlikteliği ise $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sisteminde ötektiğe neden olmakta ve sıvı faz meydana gelmektedir. Bu oluşumdan dolayı literatürde yapılan çalışmalarda alüminanın teorik yoğunluğunun 1250°C 'de %93'üne, 1400°C 'de ise %95'ine ulaşılmaktadır[8].

Sıvı faz oluşumu alümina sinterlenmesinde istenmeyen durumlarda beraberinde getirebilmektedir. Bunun en güzel örneğini MgO-SiO_2 ötektoidi vermektedir. MgO-SiO_2 arasında oluşturulan ötektoid oranında SiO_2 miktarının artmasına bağlı olarak kontrolsüz tane büyümesi ortaya çıkmaktadır[27].

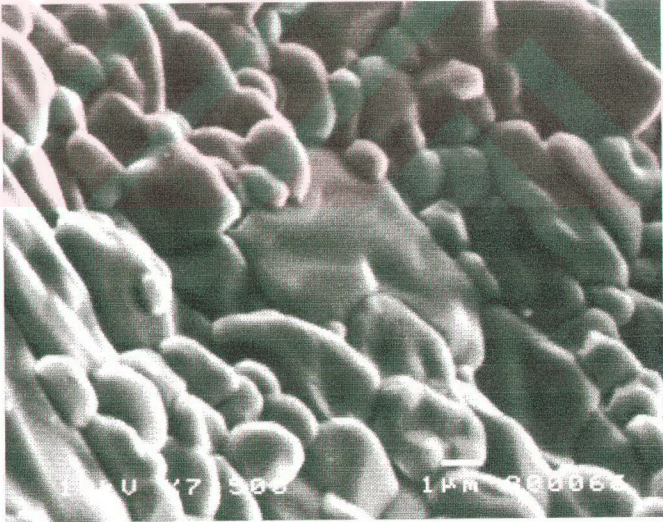
1600°C 'de sinterlenen katkılı ve katkısız alümina parçaların SEM fotoğraf görüntüleri şekil 5.12'de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.12. 1600 °C'de Sinterlenen Parçaların SEM Fotoğrafları a)%100 E8, b)%97 E8 + %3 TiO₂, c)%97 E8 + %1.2 MgO + %1.8 SiO₂

Şekil 5.12.a’da yayınmanın ağırlıklı olarak tane sınırlarında meydana geldiği ve sinterleme sıcaklığının hacim yayınması için yeterli düzeyde olmadığı anlaşılmaktadır. Sinterlemenin itici gücü olan yayınmanın yeterli olmaması bu numunenin teorik yoğunluğun ancak %86’sına ulaşılabilmesine neden olmuştur.

Şekil 5.12.b’de mikroyapısı verilen sistemde TiO_2 katkısı, hacimsel yayınma için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürdüğü için aynı sinter sıcaklığında daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmesini sağlamıştır. Bu şekilde, hacimsel yayınma sonucunda oluşan 3’lü temas büyümeleri çok rahat izlenebilmektedir.

Şekil 5.12.c’de ise a ve b’deki yapıya göre arada kalmış bir mikroyapısal gelişim görülmektedir.



BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE İRDELEMELER

1) Seydişehir alüminasındaki Bayer prosesinden kaynaklanan %0.32 seviyesindeki Na_2O empüritesi, 20 °C’de saf su içinde 1 saat boyunca yapılan yıkama sonucunda %0.11 seviyesine düşürülmüştür.

2) Üretim prosesi sırasında 1000 °C’de yapılan kalsinasyondan dolayı yüksek miktarlarda geçiş fazları içeren Seydişehir alüminası, 1200 °C’de 1 saat boyunca yapılan kalsinasyon sonucunda tamamen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’ya dönüştürülmüştür.

3) Yapılan öğütmeler sonucu atritör öğütmesinin vibrasyon öğütmesinden daha verimli olduğu saptanmıştır. Atritör öğütmelerinde 8 saatte ulaşılan sonuca vibrasyon öğütmesinde 32 saatte ulaşılmaktadır.

4) Kalsinasyon sonrası yapılan öğütmenin kalsinasyon öncesi yapılan öğütmeye göre daha verimli olduğu saptanmıştır. Ancak, bu verimliliğin vibrasyon öğütmesinde meydana gelen aglomerasyondan ötürü artan öğütme süresi ile birlikte devamlılığı sağlanmamıştır. Kalsinasyondan sonra yapılan vibrasyon öğütmesinde 8 saat sonrası aglomerasyonun başladığı ve bu süreden itibaren öğütmenin etkili olmadığı belirlenmiştir.

5) Öğütücü ortam aşınması vibrasyon öğütmesinde gerçekleşmezken atritör öğütmesinde öğütücü ortamlar %0.8’den %1.4’e kadar varan aşınmalar göstermiştir.

6) Kalsinasyon öncesi atritör ve vibrasyonla yapılan öğütmeler sonucunda elde edilen tozların yüzey yükleri pH 8-9 seviyelerinde sıfırlanmaktadır.

7) Kalsine edilmeden öğütülen tozlarla yapılan enjeksiyon çalışmalarında bağlayıcı miktarı %25’e kadar düşürülebilmektedir. Kalsine edildikten sonra öğütülen tozlarla yapılan enjeksiyon çalışmalarında ise kalsinasyonla elde edilen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’nın

daha yüksek yoğunluğundan dolayı ağırlıkça %17'lik bağlayıcı miktarıyla sistemin kolaylıkla kalıplanabildiği gözlenmiştir.

8) Kalsine edilmeden öğütülen alüminadan elde edilen enjeksiyon numunelerinin bağlayıcısının giderilmesinde poröz yatağa akıtma yönteminin uçurma yönteminden hem daha güvenli hem de 1 °C/dk'lık bağlayıcı giderme rejimiyle 5 kat daha hızlı olduğu saptanmıştır.

9) Bağlayıcı gidermede maksimum sıcaklığın 250 °C olduğu belirlenmiştir. Uçurma yöntemiyle bu sıcaklığa kadar bağlayıcının %81.3'ünün giderildiği, poröz yatağa akıtma tekniğinde ise bağlayıcının tamamının giderildiği saptanmıştır.

10) Kalsine edildikten sonra öğütülen tozlarla elde edilen numunelerde hata oluşturmadan bağlayıcı giderilmesi gerçekleştirilememiştir. Bunun nedeni artan sıcaklıkla beraber bağlayıcının sıvı faza geçişiyle tozların bu sıvı faz içinde hareket etmesi sonucu numunede çeşitli deformasyonların oluşumudur.

11) Yapılan sinterleme çalışmalarında kalsine edilmeden öğütülen tozun preslenmesinden sonra 1600 °C'de sinterlenmesiyle teorik yoğunluğun %70'ine ulaşılmış, kalsine edildikten sonra öğütülen tozun preslenmesinden sonra aynı sıcaklıkta sinterlenmesiyle teorik yoğunluğun %86'sına ulaşılmıştır. Bu sonuca göre, enjeksiyonla kalıplama için kullanılacak olan alüminanın kalsine edildikten sonra öğütülmesi önem kazanmaktadır.

12) Bu çalışma sonrasında kalsine edildikten sonra öğütülen alüminayla ilgili enjeksiyon çalışmalarında toz partiküllerin artan sıcaklıkla sıvı faz içinde hareketini önleyebilmek amacıyla bağlayıcı miktarının düşürülmesine çalışılmıştır. Bağlayıcı miktarının %14 seviyelerine düşürülmesiyle alınan numunelerde bağlayıcı giderme esnasında parafin ve stearik asitin kolaylıkla giderildiği fakat polipropilenin giderilmesi esnasında ergiyen polipropilenin parafin ve stearik asite göre oldukça yüksek olan viskozitesinden dolayı parça içinde gerilmelere neden olduğu ve parçada çatlamların olduğu görülmüştür. Devam eden çalışmalarda bağlayıcı miktarının %11'e kadar düşürülebileceği saptanmış fakat bu seviyelerde enjeksiyonla kalıplamanın sürekliliği sağlanamayarak harmanın vida-kovan arasında rahat hareket edemediği ve vidanın dönmesini engellediği görülmüştür. Vidanın sık sık sıkışmasından dolayı bu bağlayıcı yüzdesinde kalıplama gerçekleştirilememiştir.

13) Polipropilenin neden olduğu bu olumsuzluklardan dolayı karışımdan çıkarılması yoluna gidilmiştir. Parafin, stearik asit ve alüminadan hazırlanan

sisteminin sonsuz vidadan enjeksiyon memesine iletilemediği yani vidanın kanallarına yapışarak devamlı olarak döndürüldüğü (vidaya sarıldığı) saptanmış ve kalıplama gerçekleştirilememiştir.

14) Yapılan bu enjeksiyon çalışmalarının sonuçları ışığında, alümina seramiklerin parafin ve stearik asit gibi kolaylıkla giderilebilen bağlayıcı bileşimleriyle, yüksek basınç vidalı enjeksiyon yerine düşük basınç pistonlu enjeksiyonla kalıplamanın daha başarılı olabileceği sonucuna varılmıştır.

15) Sinterleme çalışmalarında, 1600 °C sinterlenmesiyle ulaşılan %86 teorik yoğunluk değerinden daha yüksek yoğunluklara yapılan katkılarla daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmıştır. %3 oranındaki TiO_2 katkısıyla preslenen ve %1.5 + %1.5 oranındaki TiO_2 + MnO ilavesiyle preslenen numuneler 1400 °C'de sinterlenme sonrası teorik yoğunluğun %92'sine ulaşmışlardır. %3 oranında yapılan TiO_2 ilavesi sonrası preslenen numunelerin 1500 °C'de gerçekleştirilen sinterlenmesinde ise teorik yoğunluğun %94'üne ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **PLUNKERT, P.A.**, Bauxite and Alumina, U.S. Geological Survey-Minerals Information, 1996
- [2] World Bureau of Metal Statistics, 1994
- [3] **HART, L.D., LENSE, E.** Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, The American Ceramic Society Inc., 1990
- [4] **ADDEMİR, O., BOR, F.Y.** Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri (Yardımcı Ders Notu) İ.T.Ü-1985
- [5] **BOR, F.Y.** Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım 2. İ.T.Ü., 1989
- [6] Engineered Materials Handbook, Volume 4, Ceramics And Glasses, 1. ASM International. Handbook Committee, 1987
- [7] **ONODA, G.Y., HENCH, L.L.** Ceramic Processing Before Firing, Department of Materials Science and Engineering University of Florida, 1978
- [8] **GITZEN, W.H.** Alumina as a Ceramic Material, The American Ceramic Society Inc., 1970
- [9] http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/d5_1.s.gif
- [10] **SOMIYA, S.** Advanced Technical Ceramics, Research Laboratory of Engineering Materials Tokyo Institute of Technology, 1984
- [11] **AYAR, S., TOY, Ç., BALLI, F.**, Atritör Değirmenin Kalsine Alüminanın Öğütülmesinde Uygulanması s, 647-652, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı Cilt 1, 1993

- [12] **SZEGVARI, A., YANG, M.**, Atritor Grinding and Dispersing Equipment, Seminar on Dispersion of Pigments and Resin in Fluid Media, Kent State University, 1992
- [13] **BECKERS, G.J., CORREIA, L.A.**, Attrition-Milling of Alumina to Submicron Sizes p, 191-199, Ceramic Transactions Volume 12 Ceramic Powder Science 3, 1990
- [14] **MUTSUDDY, B.C., FORD, R.G.** Ceramic Injection Molding, 1995
- [15] **PUJARI, V.K.**, Effect of Powder Characteristics on Compounding and Green Microstructure in the Injection Molding Process p, 635-644, Ceramic Transactions, Ceramic Powder Science 2B, 1987
- [16] **YILDIRIM, İ., ZEYTİN, S., ÜÇİŞİK, H.**, Enjeksiyon Kalıplama ile Alümina Seramik Üretiminde Bağlayıcı Oranının Etkisi s, 475-482, 2. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı Cilt 2 Mühendislik Seramikleri, 1994
- [17] **FANELİ, A.J., SILVERS, R.D., FREI, W.S., BURLEW, J.V., MARSH, G.B.**, New Aqueous Injection Molding Process for Ceramic Powders, Journal of American Ceramic Society, 72 [10] 1833-36, 1989
- [18] Engineered Materials Handbook, Volume 2, Engineering Plastics, 1. ASM International. Handbook Committee, 1987
- [19] **CHAN, T., LIN, S.**, Effects of Stearic Acid on the Injection Molding of Alumina, Journal of American Ceramic Society, 78 [10] 2746-52, 1995
- [20] **PALACI, Y., TOY, Ç., BAYKARA, T.**, Enjeksiyon Kalıplama ile Şekillendirilmiş Parçadan Bağlayıcı Giderilmesi, 2. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı Cilt2 Mühendislik Seramikleri, 1994