

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL VE YAPAY HAMMADDELERDEN
MULLİT SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seramik Mühendisi Oğuzhan AVCIATA**

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : SERAMİK

OCAK 2003

**DOĞAL VE YAPAY HAMMADDELERDEN
MULLİT SENTEZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seramik Mühendisi Oğuzhan AVCIATA
(506991127)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Ocak 2003

Tez Danışmanı : Prof.Dr. M. Niyazi ERUSLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)
Prof.Dr. Ö. Serdar ÖZGEN (İ.T.Ü.)

OCAK 2003

ÖNSÖZ

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

Çalışmanın hazırlanması uzun bir zaman aldı ve bir takım aksaklıklarla da olsa tamamlanabildi. Ülkemdeki bilimsel altyapı yetersizlikleri bunda önemli bir pay sahibiydi. Özellikle Türkçe literatürdeki yetersizlik ve ulusal bilim politikamızda lisans üstü araştırma yapanların maddi açıdan desteklenmemesi önemli sorunları oluşturdu.

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde her türlü imkanı sağlayan, bu çalışmanın gerçekleşmesinde ilgi ve anlayışla yardımcı olan değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. M. Niyazi ERUSLU'ya,

Bu konudaki bilgi ve önerilerini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ö. Serdar ÖZGEN'e, Araş. Gör. Cengiz HAMZAÇEBİ'ye ve Dr. Yasemin KALPAKLI'ya,

Deney ölçümlerinde cihazlarını kullanmama müsaade eden ve bilgilerini esirgemeyen Y.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Bölümü'nden Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU, Prof. Dr. Ahmet TOPUZ'a,

Deney ölçümlerinde cihazlarını kullanmama müsaade eden ve bilgilerini esirgemeyen Topkapı Anadolu Cam Sanayi A.Ş. Cam Araştırma Merkezi'nden Araştırma Mühendisi Bülent ARMAN'a,

Deney ölçümlerinde cihazlarını kullanmama müsaade eden ve bilgilerini esirgemeyen Gebze İleri teknoloji Enstitüsü'nden Doç. Dr. Orhan ŞAHİN'e ve Yrd. Doç.Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na,

Çalışmalarım süresince desteklerini hiç esirgemeyen İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü araştırma laboratuvarlarındaki arkadaşlarıma,

Tez çalışmalarımda büyük yardımları dokunan Ahmet Rasim PEKİNCELER'e,

Ve hayatım boyunca beni büyük bir sabırla destekleyen, tüm benliklerini ortaya koyan ve beni bugünlere getiren canım aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Aralık, 2002

Oğuzhan AVCIATA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. MULLİT SERAMİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Mullitin Yokluğunda Yarı Kararlı Al_2O_3 - SiO_2 Faz Diyagramı	4
2.2. Mullit Seramiklerinin Özellikleri	6
2.3. Mullit Tozlarının Sinterlenmesi	9
2.3.1. Seramik Tozlarının Sinterlenmesi	9
2.3.1.1. Katı Hal Sinterlemesi	9
2.3.1.2. Viskoz Akış İle Sinterleme	11
2.3.1.3. Mullitin Sinterlenme Davranışı	11
2.4. Mullitin Endüstriyel Kullanım Alanları	25
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Deneysel Çalışmalar Esnasında Kullanılan Malzemeler ve Aletler	27
3.2. Deneysel Çalışmanın Anlatımı	28
3.3. Mullit Bileşiminde Alumina+Silika Karışımlarının Hazırlanması ve Sinterlenmesi	29

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE İRDELEME	31
4.1. Sinterleme Davranışı	31
4.2. Karakterizasyon İşlemleri	31
4.3. Mikroyapı İncelemeleri	35
4.4. EDS Analizleri	39
4.5. X-Işınları Difraksiyonu İncelemeleri	42
4.6. DTA ve TG Eğrilerinin İncelemeleri	45
4.7. Mikrosertlik Ölçümleri	49
BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	58

KISALTMALAR

d	: Yoğunluk
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işımları Difraksiyonu
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TG	: Termal Gravimetre
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
A.Z.	: Ateş Zayıtı
MPa	: Mega Paskal
GPa	: Giga Paskal

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Mullitin tipik fiziksel ve mekanik özellikleri	7
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan maddelerin kimyasal bileşimleri	29
Tablo 4.1. Deneyde kullanılan maddelerin yığinsal yoğunluk değerleri	32
Tablo 4.2. Deneyde kullanılan maddelerin % yığinsal yoğunluk değerleri.....	32
Tablo 4.3. Mikrosertlik ölçümleri	49

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. SiO ₂ -Al ₂ O ₃ kararlı ve yarı kararlı faz diyagramı	5
Şekil 2.2. Kluget al. tarafından sunulan alumina-silika faz diyagramının mullit bölgesi	6
Şekil 2.3. Aynı tane boyutuna sahip mullit ve aluminanın sürünme dayanımının kıyaslanması	8
Şekil 2.4. Çeşitli oksit seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak sertliklerinin değişimi	8
Şekil 2.5. Yüzey Difüzyonu ve Tane Sınırı Difüzyonu ile olan sinterleme sonucu tanelerdeki şekil değişimi	9
Şekil 2.6. Birbiri ile temas halindeki iki tanede malzeme taşınımı	10
Şekil 2.7. Ticari kristalin mullit tozlarının sinterlenme davranışı	13
Şekil 2.8. Alumina-silika karışımlarından reaksiyon sinterlemesi ile mullit oluşumu	15
Şekil 2.9. Kuvars+α-Alumina karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları	17
Şekil 2.10. Kristobalit+α-Alumina karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları	18
Şekil 2.11. Alumina+Silika karışımlarının reaksiyon sinterleme eğrileri	16
Şekil 2.12. Alumina+silika karışımlarının reaksiyon sinterlemesi esnasında camsı faz oluşumu	20
Şekil 2.13. Al-sülfat+kolloidal silika karışımlarından elde edilmiş sinter toz	22
Şekil 2.14. AlOOH+kolloidal silika karışımının sinterlenmesine zamanın etkisi	23
Şekil 2.15. AlOOH+Kolloidal Silika karışımının sinterlenmesine sıcaklığın etkisi	24
Şekil 2.16. α-Alumina+Kolloidal Silika karışımlarının yığinsal yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi	24
Şekil 2.17. Sürekli fırın şarjı için mullitten üretilmiş konveyör kemeri	25
Şekil 2.18. Mullitten yapılmış yakma tüpü	25
Şekil 2.19. Bir uzay mekiğinin eksoz kısmındaki sıcak bölgesinde kullanılan Nozullar	26
Şekil 2.20. Hızlı işlem yapan bilgisayarlarda kullanılan mullit kompozitli işlemciler	26
Şekil 2.21. Mullit-Molibden elektronik paketi	26
Şekil 3.1. Al-sülfat+kolloidal silikadan sol-jel eldesi proses akış şeması	30
Şekil 4.1. Değişik sinterleme sıcaklıklarında elde edilen yığinsal yoğunluk değerleri	34
Şekil 4.2. Değişik sinterleme sıcaklıklarında elde edilen % yığinsal yoğunluk değerleri	34
Şekil 4.3. 1100 °C’de sinterlenmiş kaolenin ×750 büyütmedeki SEM görüntüsü	36
Şekil 4.4. 1200 °C’de sinterlenmiş kaolenin ×750 büyütmedeki SEM görüntüsü	36

Şekil 4.5. 1300 °C’de sinterlenmiş kaolenin ×1000 büyütmedeki SEM görüntüsü	36
Şekil 4.6. 1100 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin ×750 büyütmedeki SEM Görüntüsü	37
Şekil 4.7. 1200 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin ×1000 büyütmedeki SEM görüntüsü	37
Şekil 4.8. 1300 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin ×1000 büyütmedeki SEM görüntüsü	37
Şekil 4.9. 1100 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin ×750 büyütmedeki SEM görüntüsü	38
Şekil 4.10. 1200 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin ×750 büyütmedeki SEM görüntüsü	38
Şekil 4.11. 1300 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin ×2000 büyütmedeki SEM görüntüsü	38
Şekil 4.12. 1100 °C’de sinterlenmiş kaolenin EDS analizi	39
Şekil 4.13. 1200 °C’de sinterlenmiş kaolenin EDS analizi	39
Şekil 4.14. 1300 °C’de sinterlenmiş kaolenin EDS analizi	39
Şekil 4.15. 1100 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin EDS analizi	40
Şekil 4.16. 1200 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin EDS analizi	40
Şekil 4.17. 1300 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin EDS analizi	40
Şekil 4.18. 1100 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin EDS analizi	41
Şekil 4.19. 1100 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin EDS analizi	41
Şekil 4.20. 1100 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin EDS analizi	41
Şekil 4.21. Kaolenin 1100, 1200 ve 1300 °C’deki XRD analizleri	42
Şekil 4.22. Refrakter kilin 1100, 1200 ve 1300 °C’deki XRD analizleri	43
Şekil 4.23. Yapay maddenin 1100, 1200 ve 1300 °C’deki XRD analizleri	44
Şekil 4.24. Kaolenin DTA-TG eğrisi	45
Şekil 4.25. Refrakter kilin DTA-TG eğrisi	46
Şekil 4.26. Kalsine edilmemiş yapay maddenin DTA-TG eğrisi	47
Şekil 4.27. Kalsine edilmiş yapay maddenin DTA-TG eğrisi	48
Şekil 4.28. Sıcaklığa bağlı olarak kaolen, refrakter kil ve yapay maddenin sertlik değişimi	49

SEMBOL LİSTESİ

$^{\circ}$	: Derece
μ	: Mikron
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
Δ	: Delta
η	: Viskozite
ρ	: Yoğunluk
r	: Yarıçap
t	: Zaman
γ_{SG}	: Arayüzey Enerjisi
%	: Yüzde

DOĞAL VE YAPAY HAMMADDELERDEN MULLİT SENTEZLENMESİ

ÖZET

Mullit, kimyasal kompozisyonu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ olan, nadir olarak doğada bulunan bir alumina silikat materyalidir. Normal atmosferik basınçta oluşur ve alumina silika faz diyagramında stabil olan tek kristalin fazdır. Uzun yıllardan beri refrakterlerin önemli bileşenlerindendir. Mullit endüstriyel seramik ürünler içerisinde en çok bulunan fazlardan biridir.

Mikroyapısı ve özellikleri kontrol edilen sentetik mullit çeşitli yapılarda ve elektriksel uygulamalarda kullanılmaktadır.

Düşük ısı genleşme, yüksek ergime noktası, yüksek sürünme dayanımı, yüksek kimyasal inertlik gibi özellikleri mulliti yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilen malzemeler arasına girmesini sağlamıştır.

Yüksek sıcaklıkta mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) hazırlamak için başlıca hazırlama metodları şöyle sıralanabilir: 1. Alkoxid metodu, 2. Ardışık çökme metodu, 3. Islak kimyasal metod, 4. Sol-gel metodu, 5. Reaksiyon sinterlemesi/reaksiyon bağlanması metodu.

Mullit gevrek bir materyaldir ve düşük kırılma sertleşmesine sahiptir. Mekaniksel özelliklerdeki daha ileri gelişmeler mullit temelli kompozitlerin gelişmesiyle başarılabilir. Kompozitlerin başlıca avantajı, özelliklerinin mikroyapısal modifikasyonlar yoluyla ustaca düzenlenebilir olmasıdır.

Bu çalışmanın amacı, doğal ve yapay hammaddelerden mullit eldesi ve mullit yapılarının mikro sertlik ve yoğunluk ölçümlerini mukayese ederek en iyi mullit yapısı ve üretim yöntemini belirlemektir.

Bu çalışmada, kaolen, refrakter kil gibi doğal hammaddeler kullanılarak hazırlanan numuneler 1100, 1200 ve 1300 °C’lerde sinterlenerek numunelerde yoğunluk ve mikro sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Ayrıca sol-jel yöntemiyle stokiometrik olarak Silisyumdioksit+Aluminyum sülfattan yapay mullit elde edilmiştir. Hazırlanan numuneler 1100 °C, 1200 °C ve 1300 °C’lerde sinterlenerek numunelerde yoğunluk ve mikro sertlik ölçümleri yapılmıştır.

SYNTHESIS OF MULLITE FROM NATURAL AND ARTIFICIAL RAW MATERIALS

SUMMARY

Mullite, having the $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ chemical composition, is an alumino-silicate material found rarely in nature. It is formed at atmospheric pressure and is the only stable compound in the alumina-silica phase diagram. Mullite is one of the most common phases found in industrial ceramic products.

Synthetic mullite with a controlled microstructure and properties, is extensively used in various structural and electrical applications.

Low thermal expansion, high melting point, high creep resistance, high chemical inertness properties provided mullite to be classified in materials used at high temperature applications.

Major preparation methods to synthesize mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), can be like that respectively: 1. Alkoxide Method 2. Consecutive Precipitation Method 3. Wet Chemical Method 4. Sol-Gel Method 5. Reaction Sintering/Reaction Bonding Method.

Mullite is a brittle material and possesses low fracture toughness. Further improvements in its mechanical properties can be achieved by developing mullite-based composites. The major advantage of composites is that their properties can be specifically engineered via microstructural modifications.

The aim of this project is: 1. Synthesizing of mullite from natural and artificial raw materials. 2. Determining the best mullite structure and the best production method by comparing the density and the micro hardness measurements of mullite structures.

In this study, patterns prepared from raw materials like kaolinite, fire clay will be sintered at 1100, 1200 and 1300 °C respectively. Then, the density and micro hardness measurements of the patterns were measured.

In addition, synthetic mullite was prepared from aluminiumsulphate and colloidal silica by sol-gel method stoichiometrically, and sintered at 1100, 1200 and 1300 °C respectively. Then, the density and micro hardness measurements of the patterns were measured.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Mullit üzerindeki araştırmaların tarihçesine bakılırsa oldukça enteresan durumlar görürüz. Oschatz ve Wächter (1847) porselenlerin cam fazında kristallenme işlemlerini açıklamışlardır. Deville ve Caron 1865 te ağırlıkça % 70.5 Al_2O_3 bileşimiyle bileşimin yapısını tanımlamışlardır ve sillimanit adını vermişlerdir. Vernadsky (1890) sillimanit benzeri kristallerin Sevres porselenlerinde $11Al_2O_3.8SiO_2$ bileşiminde bulunduğunu ifade etmiştir. $Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde ilk faz diyagramı Shepherd ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır (1909) ve sillimanitin 1:1 yapısında ikili bir bileşimde olduğunu $Al_2O_3.SiO_2$ formülü ile açıklamışlardır. Bowen ve Greig bu bileşiğin 3:2 oranında kararlı bir bileşik olduğunu ve $3Al_2O_3.2SiO_2$ yapısında olduğunu açıklamışlardır ve İskoçya'nın Mull adasındaki doğal kayalardaki yapısında 3:2 bileşiminde aynı kristallerden meydana geldiklerini aynı makalede dipnot olarak ifade etmişlerdir. Bowen ve Greig, mullitin kil tortuları ile sıcak magmanın temasından oluştuğunu ifade etmişlerdir. Yüksek sıcaklık düşük basınç şartlarında mullitin oluşumu doğada çok nadirdir. Mullit içeren kayalar tipik olarak kuvars, kristobalit, tridimit ve cam matriksin içine gömülü halde mullit içerir.

Doğal kayalarda nadir olarak bulunmasına rağmen mullitin ticari seramiklerde önemli ve mükemmel bir faz olarak oluştuğu Sosman tarafından (1956) açıklanmıştır. Çanak çömlek, porselenler, sıhhi seramiklerle yapısı kil esaslı olan tuğla, künkten borular ve çini gibi ürünlerde temel bir bileşen olarak oluşabileceğini belirtmiştir. Kil esaslı seramiklerin kültürel ve teknik olarak gelişimi M.Ö. 1500 yılına uzanmaktadır. Teknik porselenler ve refrakterler gibi mullit esaslı özel ürünler üzerindeki çalışmalar son 150 yılda büyük önem kazanmıştır.

Geleneksel seramiklerde önemli olmasının yanında son yıllarda fonksiyonel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri için mullit üzerinde en fazla durulan bir madde olarak öne çıkmıştır. Mullitin bazı göze çarpan önemli özellikleri bu gelişmenin temel sebebidir: düşük termal genleşme, düşük termal iletkenlik ve mükemmel sürünme direncidir. Mullitin özellikleri, karakterizasyonu ve gelişimi

üzerine 1987 de Japonya'da, 1990 da U.S.A.'da (Seattle) ve 1994 te Almanya'da konferanslar düzenlenmiştir [1-10].

$Al_2O_3-SiO_2$ yapısı refrakter teknolojisi için en önemli sistemlerden biridir. Bu sistemde, normal atmosfer koşullarında kararlı tek faz olan mullit, aluminosilikat malzemelerden yapılan çanak-çömlek, poselen, tuğla, çini v.b. ürünlerde geniş bir şekilde görülür. Ayrıca tek faz mullit, sahip olduğu mekanik, elektronik ve optik özelliklerinden dolayı son yıllarda üzerinde yoğun araştırmalar yapılan önemli bir seramik malzeme olmuştur.

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

Mullit, kristallografisi anlaşılmış olmasıyla beraber, değişik bileşim ve sıcaklık koşullarında faz diyagramında görülen belirsizliklere rağmen elektronik, optik ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi önemli özellikleri nedeniyle üzerinde yoğun araştırma yapılan bir malzeme olmuştur.

Bu çalışmanın amacı kaolen, refrakter kil doğal hammaddeleri ve Alüminyumsülfat+Silisyumdioksit maddelerinin sol-jel yöntemi ile sentezlenmesi ile elde edilen maddeyi kullanılarak daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen ve yüksek yoğunluklu mulliti üretmektir. Mullit sinterlemesine bakıldığında en önemli sorunun (oldukça düşük yayınımlı yüzünden) yüksek yoğunluğa sinterlenebilmesi için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekliliği olduğu görülür. Eğer sinterleme prensipleri dikkatli analiz edilirse malzeme mikroyapısında oluşturulacak gelişmelerin sinterlemeyi kolaylaştıracağı görülebilir. Mullit seramikleri alumina silika karışımlarının kalsine edilmesi ya da ergitilip soğutulması sonucu elde edilen kristalin mullit tozlarının sinterlenmesi sonucu ya da alumina ve silika karışımlarının preslenip sinterlenmesi sonucu üretilebilir. İkinci metotta, hem alumina silika reaksiyonu sonucunda mullit

oluşumu, hem de sinterleme olduğu için reaksiyon sinterlemesi olarak adlandırılır. Reaksiyon ve sinterleme aynı süreçte olduğu için, üretim açısından avantajlar sunar.

Bu çalışmada, ticari olarak mevcut kaolen, refrakter kil hammaddelerinin reaksiyon sinterlemesi yoluyla mullit seramikleri üretilmesi ve bunların mikroyapılarındaki gelişimler üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca yapay olarak sol-jel yöntemiyle Silisyumdioksit+Aluminyumsülfat ile moleküler düzeyde alumina katkısının mikroyapı ve ondan etkilenen diğer özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

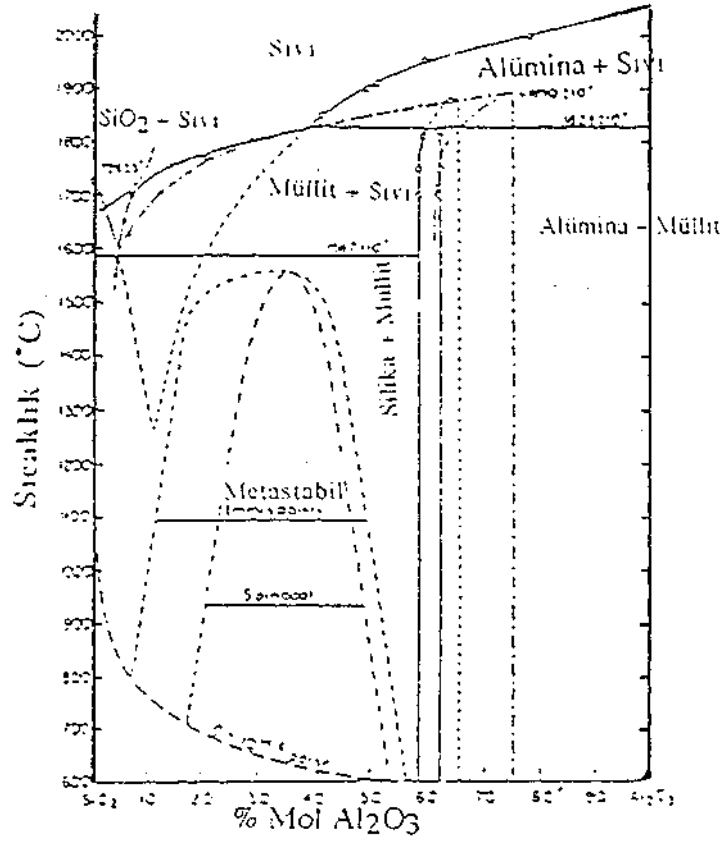
MULLİT SERAMİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ

Stokiometrik mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ağırlıkça %71,8 Al_2O_3 içerir. Ancak normal koşullarda alumina içeriği %70,4 - 74 arasında değişir (Şekil 2.1). Burada normal koşullar olarak nitelenen, alumina ve silikanın karışımından oluşan mullittir. Fakat alumina ve silika ergitilip soğutulursa, mullitin alumina içeriği %77'ye kadar çıkar [11].

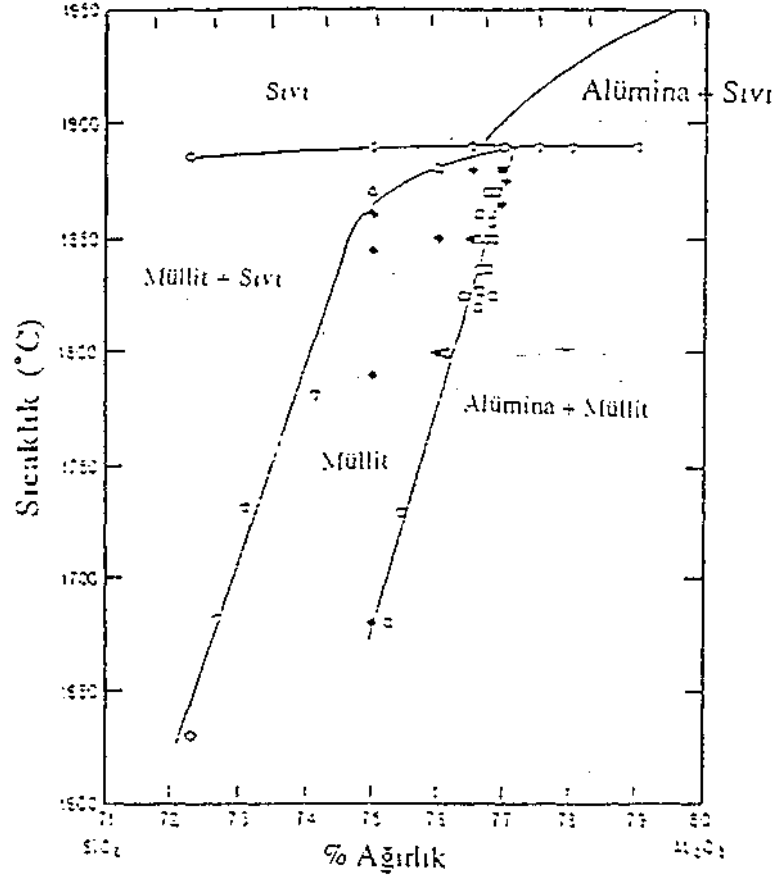
Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, mullitin kararlı katı eriyik aralığı Şekil 2.2 den de görülebileceği gibi artan sıcaklıklarda ($>1500\text{ }^\circ\text{C}$) sağa doğru eğilmektedir [12-14].

2.1 Mullitin Yokluğunda Yarı Kararlı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ Faz Diyagramı

Şekil 1'den de görüldüğü gibi normal koşullar altında $1587\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve % 10 alumina bileşiminde ötektik mevcuttur. Whal et al. [15] amorf bir fazın, mullit oluşturmaksızın $1200\text{ }^\circ\text{C}$ gibi düşük sayılabilecek sıcaklıklarda oluşabileceğini gözlemlemişlerdir. Aynı amorf fazın oluşumu Staley and Brindley tarafından da [16] gözlemlenmiştir. Daha sonraları alumina-silika sisteminde mullit içermeyen yarı kararlı (metastabil) bir faz diyagramının varlığını öne sürmüşlerdir. Bu diyagram Davis ve Pask [17], arkasından da Aksay and Pask [11] tarafından çizilmiştir. Bu durum Şekil 1'de kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Şekil 1'de görülmektedir ki yarı kararlı koşullar altında alumina-silika ötekiği $1587\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %10 Al_2O_3 'dan, $1260\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %18 Al_2O_3 'e değişmektedir. Staley and Brindley [16], mullit oluşumu için amorf aluminosilikat fazının mullit çekirdekleşmesi için şart olduğunu belirtmiştir.



Şekil 2.1 SiO_2 - Al_2O_3 kararlı (sürekli çizgi) ve yarı kararlı (kesikli çizgi) faz diyagramı [11].



Şekil 2.2 Kluget al. [12] tarafından sunulan alumina-silika faz diyagramının mullit bölgesi.

2.2 Mullit Seramiklerinin Özellikleri

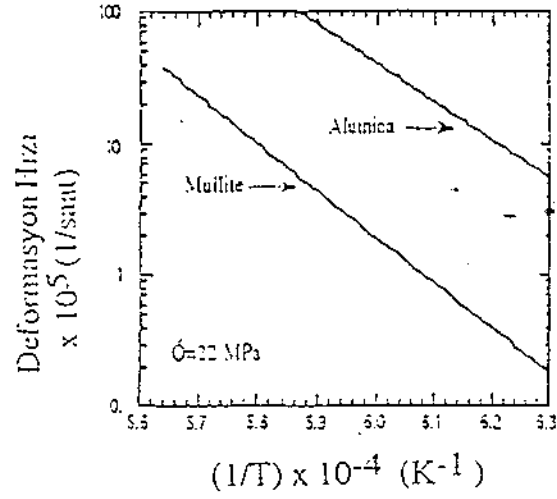
Düşük tokluk ($\approx 2 \text{ MPa m}^{1/2}$) ve diğer seramiklere kıyasla göreceli olarak düşük mukavemetinden dolayı, mullit düşük sıcaklıklarda yüksek mukavemete sahip bir malzeme olarak hiç düşünülmemiştir. Ancak yüksek sıcaklık uygulamaları için, mükemmel sürünme ve termal şok dayanımına sahip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

Tablo 2.1 Mullitin Tipik Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

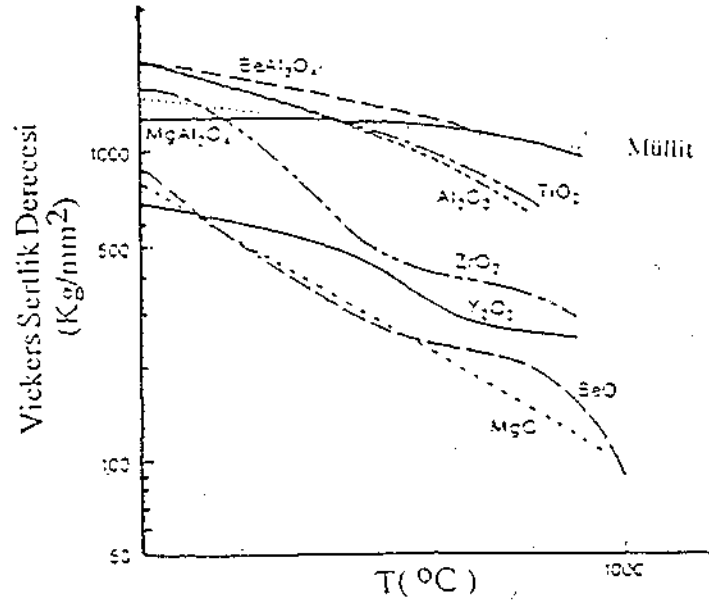
YOĞUNLUK (g/cm ³)	3.16-3.22
SERTLİK (1000 °C) (GPa)	10
ERGİME NOKTASI (°C)	1890
ELASTİK MODÜL (GPa)	220
ISIL GENLEŞME KATSAYISI (x10 ⁻⁶ K)	5.6-7.0
KIRILMA TOKLUĞU (MPa/m ²)	2.2
ISIL İLETKENLİK (W/mK)	
100 °C için	6.07
600 °C için	4.31
1000 °C için	3.98
1400 °C için	3.89

Mullitin çok yüksek sürünme dayanımına sahip olduğu, 900 MPa ve 1500 °C’de yapılan testte, tek kristal mullitin hiç deformasyon göstermemesi sonucu anlaşılmıştır. Mullit basma mukavemeti 1400 °C de aluminanın iki katı ve 1500 °C’de silisyum karbür ile aynıdır. Saf mullit aluminaya göre 1450 °C’de 10 kat fazla sürünme dayanımına sahiptir (Şekil 2.3) [18].

Hillig [18] sertliğin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin bir malzemenin yüksek sıcaklık mukavemeti hakkında bilgi verebileceğini öne sürmüştür. Sertlik sıcaklıkla değişim göstermez ise, o malzemenin mekanik özellikleri de sıcaklıktan etkilenmez. Mullitin, sıcaklıkla sertliği en az azalan malzeme olduğu Şekil 2.4’den görülmektedir ve 1000 °C üzerinde en yüksek sertliğe sahip seramiklerden biri olan silisyum karbür ile aynı sertliğe sahiptir. Mullitin sıcaklıkla sertliğinin fazla değişmemesinin nedeni kayma sistemlerinin eksikliğine ve böylelikle de test koşullarında dislokasyonların hareketsiz kalmasına bağlanmaktadır [18,19].



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



Şekil 2.4 Çeşitli oksit seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak sertliklerinin değişimi.

2.3 Mullit Tozlarının Sinterlenmesi

2.3.1 Seramik Tozlarının Sinterlenmesi

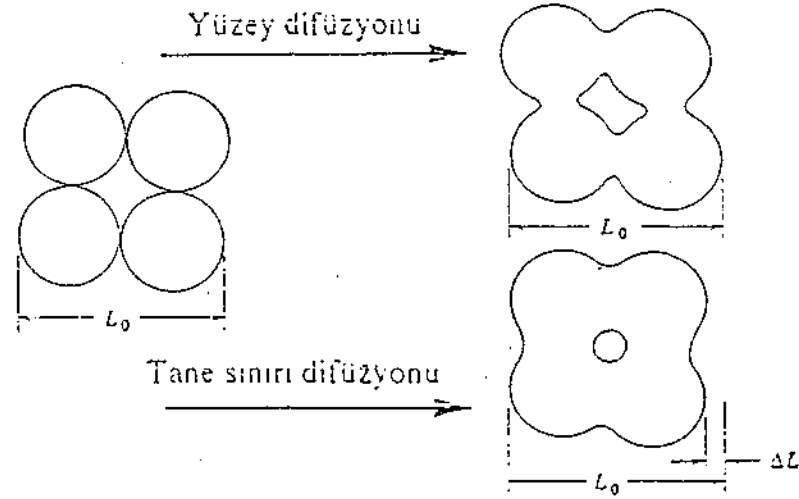
Sinterleme; sıkıştırılmış tozların, toz sistemini oluşturan ana fazın ergime sıcaklığı altında bir sıcaklıkta yoğunlaştırılması olarak tanımlanabilir.

Temelde üç türlü sinterleme vardır;

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

2.3.1.1 Katı Hal Sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi yayınım ile malzeme iletimini içerir. Yayınım atom boşluklarından, tane sınırlarından yada içinden olabilir. Yüzey yayınımlı çekilme ve gözenekliliğin azalmasına sebep olmaz, sadece gözenek şekli değişir. Malzeme içinden tane sınırları yada latis yollarından oluşan yayınım sonucu çekme gerçekleşir (Şekil 2.5) [20].



Şekil 2.5 Yüzey Difüzyonu ve Tane Sınırı Difüzyonu ile olan sinterleme sonucu tanelerdeki şekil değişimi.

Malzeme içinden yayınım, iki küre modeli şeklinde Şekil 2.6'daki gibi gösterilebilir. Boyun bölgesi ile tane yüzeyi yada iç kısımları arasındaki serbest enerji farkından

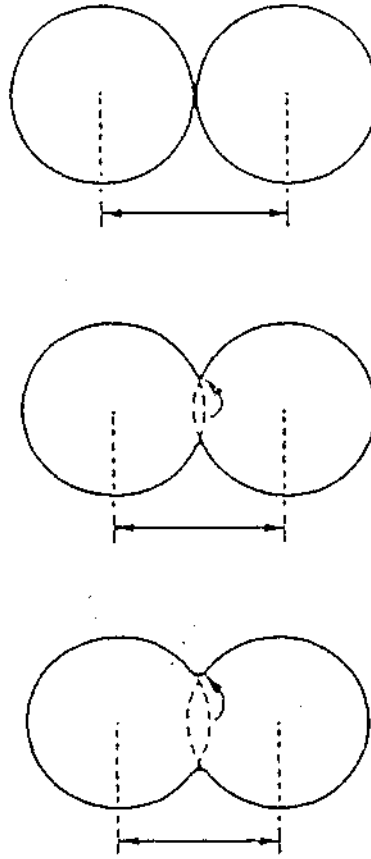
dolayı, malzeme en hızlı yoldan (tane sınırı yada latis) boyun bölgesine doğru taşınır. Tane sınırlarından yada latisten yayılımının hangisi hızlı ise, sinterlemede o rol oynar.

Sinterleme genellikle üç değişik aşamada meydana gelir;[20-23]

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

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

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



Şekil 2.6 Birbiri ile temas halindeki iki tanede malzeme taşınımı.

2.3.1.2 Viskoz Akış ile Sinterleme

Viskoz bir sıvının varlığında yoğunlaştırma , çoğu silikat sistemlerde ve camlarda temel sinterleme yöntemidir. Birbiri ile temas halinde ve r yarıçapında iki cam tanesinin gösterdiği doğrusal çekilme miktarı ($\Delta L/L_0$), eşitlik 2.1'deki Frenkel denklemi ile ifade edilmiştir [21].

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma t}{2\eta r} \quad (2.1)$$

Burada γ sıvı-gaz arayüzey enerjisi, t izotermal sinterlenme zamanı, η sinterlenme sıcaklığındaki camın viskozitesidir. Görülmektedir ki viskoz akış sinterlemesinin hızını belirleyen faktörler yüzey enerjisi, viskozite ve tane boyutudur. Sinterleme eşitliklerinde görülmeyen ancak ürün özelliklerini ve her iki sinterleme hızını etkileyen önemli bir faktör de tanelerin paketlenmesi, tane şekli, tane boyut dağılımı ve topaklanmadır. Yaş üründe homojen olmayan tane paketlenmeleri geniş gözenek boyut dağılımına ve homojen olmayan sinterlemeye sebep olur. Küçük gözeneklerin olduğu bölgeler daha hızlı sinterlenebilecektir. Silika taneciklerinin topaklanmasının, silikanın sinterleme hızını ve ürünün özelliklerini kötü yönde etkilediği görülmüştür. Silika içindeki topaklanmaların yok edilmesiyle sinterleme sıcaklığının 300 °C düştüğü görülmüştür. Bundan da görülebilir ki homojen sinterleme için ürünün yaş mikroyapısının iyi bir şekilde kontrolü gerekmektedir [24,25].

2.3.1.3. Mullitin Sinterlenme Davranışı

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

Kristalin Mullit Tozlarının Sinterlenmesi

Kristalin mullit tozları, kolaylıkla sinterlenebilen tozlar değildir. Bunun sebebi ise mullit sisteminde Al ve Si yayınının çok yavaş olmasıdır. Bu yüzden, kristalin mullit tozlarından yoğun mullit seramikleri üretmek için yüksek sıcaklıklar (>1700 °C) gerekmektedir [26,27].

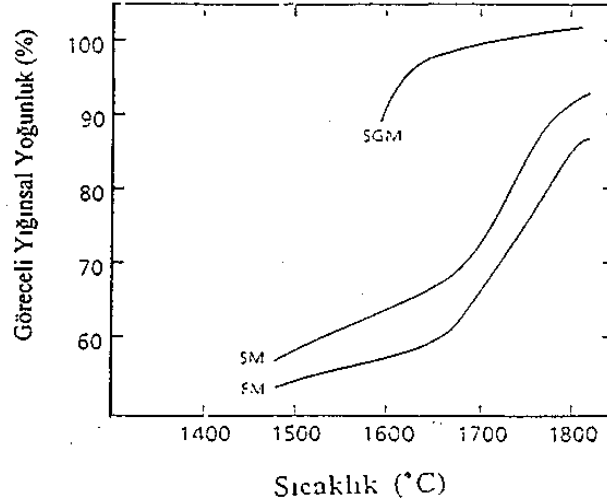
Mullit alumina ve silikanın reaksiyonu sonucu oluştuğundan, özellikle yetersiz reaksiyon olduğunda silika fazı silikat türü camsı faz oluşturur. Dolayısıyla, bu camsı fazın kristalin mullit tozu içinde var olup olmamasına göre sinterleme davranışı da değişiklik gösterir. Eğer camsı faz mevcut ise bu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

Mullit tozunun sinterlenmesinin zorluğu Şekil 2.7’de açıkça görülebilir [28].

%90’ın üzerinde yoğunluk elde edebilmek için 1700 °C’nin üzerine çıkmak gerekmektedir. Şekil 2.7’de kullanılan SM tozu α - Al_2O_3 ve amorf SiO_2 kalsinasyonu sonucu elde edilmiştir. Sacks and Pask [24] mullit tozlarının sinterlenme mekanizmasının tane sınırı yayınımlı yoluyla olduğunu bildirmişlerdir.

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

Her ne kadar çok ince tane boyutunda mullit tozları ($<0.5\mu$) bu tür yöntemler ile üretilmiş iseler de, bu tozları yüksek yoğunluğa sinterleyebilmek için yine yüksek sıcaklıklara (1600 - 1650 °C) gerek duyulmaktadır [29-32].



Şekil 2.7 Ticari kristalin mullit tozlarının sinterlenme davranışı. SM (Sinter mullit), FM (Ergitme ve kristalleştirme ile elde edilmiş mullit), SGM (sol-jel yöntemi ile elde edilmiş mullit) [28].

Alumina-Silika Karışımlarından Reaksiyon Sinterlemesi Yolu ile Mullit Seramikleri Üretimi

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

Reaksiyon sinterleme için bir çok alumina ve silika kaynakları kullanılmıştır. Bunlar kil-alumina sisteminden, sol-jel karışımlarına kadar uzanmaktadır. Doğal olarak killerin kullanımı, içerdikleri safsızlıklardan dolayı üründe camsı faz oluşumuna neden olmaktadır. Bunu önlemek için daha saf malzemeler; alüminyumoksit-hidroksit ve silisyumoksit-hidroksit gibi malzemelerin kullanımına gidilmiştir. Boch and Rodrigo [30] α -alumina (0.6 μ) ve amorf silika (0.4 μ) karışımlarının 1600 °C’de 10 saat süre ile sinterlenmesi sonucu %97 yoğunluk elde etmişlerdir. Aynı zamanda yaptıkları dilatometre deneyleri ile aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir;

- Amorf silika kristobalite dönüştüğünde yoğunlaşma durmaktadır.
- Sıcaklığın biraz artması ile yoğunlaşma tekrar artmaktadır ki bunun nedeni de yarı kararlı ötektik fazının oluşmasına bağlanmıştır. Nitekim α -alumina-kristobalit karışımlarının 1280 °C’de %13 gibi yüksek oranda çekme gösterdikleri görülmüştür.

- Sıcaklığın daha da artması ile mullit oluşmuş ve sinterleme tekrar durmuştur. 1550 °C'nin üzerinde ısıtma ile de katı hal yayılım süreçleri ile sinterlenme tamamlanmıştır.

Buradan anlaşılmaktadır ki sinterleme esnasında kristobalit ve mullit oluşumu reaksiyon sinterlemesinde yüksek yoğunluk elde etmeyi engellemektedir. Mullit oluşumunun yoğunlaşmayı durdurduğu, mullit bileşimindeki aluminosilikat camında da gözlenmiştir [34].

Boch et al. [36] reaksiyon sinterleme ile kristobalit ve mullit oluşumu esnasında süreç değişkenlerinin yüksek mullit oluşumu ve yüksek yoğunluk elde etmek için çok iyi ayarlanması gerektiğini belirtmişlerdir. Mikron altı tozların kullanımı ve hızlı ısıtma yoluyla 1600 °C'de yüksek yoğunluk ve mullit içeriği elde edilmiştir. Reaksiyon sinterlemesi için hazırlanan karışımlarda, artan alumina miktarı ile yoğunluğun azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi de düşük alumina miktarlarında camsı faz oluşumu ve sinterleşmeye olumlu katkısıdır.

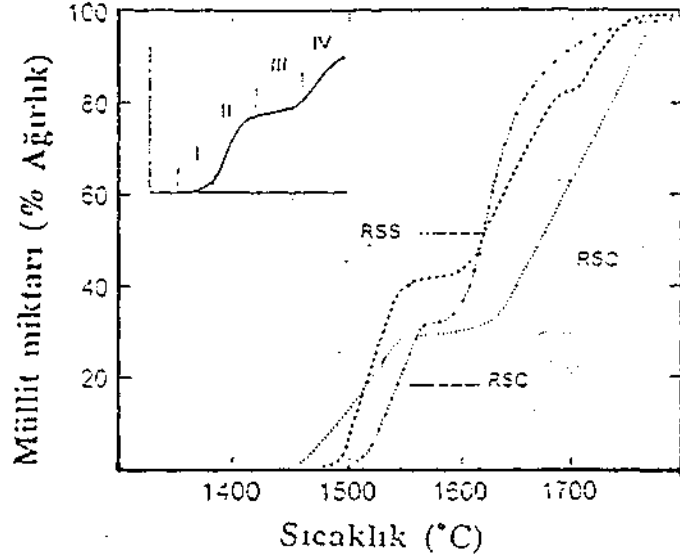
Schnieder et al. [31] α -alumina ile kuvars, kristobalit ve amorf silikayı karıştırıp, bu karışımların mullit oluşumu ve sinterleme davranışlarını incelemişlerdir. Bu karışımlarda mullitin Şekil 2.8'de görüldüğü gibi 4 kademedeki oluştuğunu saptamışlardır;

I. Bölge: Mullit çekirdekleşme bölgesi

II. Bölge: Yüksek mullit oluşum bölgesi

III. Bölge: Düşük mullit oluşum bölgesi

IV. Yüksek mullit oluşum bölgesi



Şekil 2.8 Alumina-silika karışımlarından reaksiyon sinterlemesi ile mullit oluşumu. RSQ: Kuvars+ α -Alumina, RSS: Amorf Silika+ α -Alumina, RSC: Kristobalit+ α -Alumina

Her ne kadar sıcaklığa bağlı olarak mullit oluşum bölgeleri α -alumina+kuvars, α -alumina+kristobalit ve α -alumina+amorf silika karışımları için benzerse de, mullit oluşum mekanizmalarının çok farklı olduğu görülmüştür [31].

Şekil 2.8’de, mullit oluşumu eğrisinde 1450-1470 °C arasında bir çekirdekleşme bölgesi (I.bölge) mevcuttur. Bunu takiben 1470-1530 °C arasında mullit oluşumu hızla artmaktadır. Bunun sebebinin silikaca zengin camı fazın α -alumina topakları arasına sızması sonucu olduğu ileri sürülmüştür. Böylelikle α -alumina ve silika temas yüzeyi artacağından mullit oluşumu da artacaktır. Sıcaklığın 1530 °C’nin üzerine çıkmasıyla (1530-1580 °C arası, kademe III) mullit oluşumu tekrar hızlı bir şekilde düşer. Bunun sebebi ise kristobalit tanelerinin erimesi ve alumina ile reaksiyona girmesi olarak açıklanabilir [31].

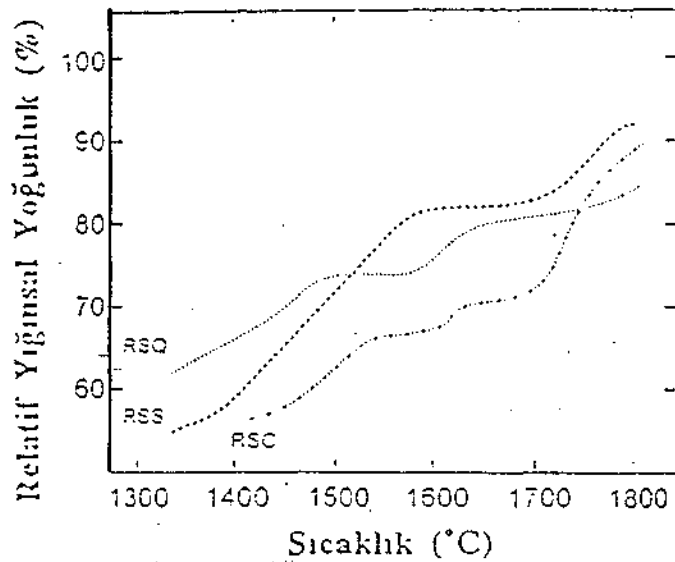
α -alumina+kuvars sisteminde, α -alumina ile kuvarsın reaksiyonu, kuvars tanelerinin dış kısmının erimesi ile 1100 °C gibi düşük bir sıcaklıkta başlar. Şekil 2.9’da görüldüğü gibi kuvars tanelerinin çevresindeki bu kısmi ergime α -alumina ile olan reaksiyon sonucudur. Solidüsün altında böyle bir ötektik oluşumu yarı kararlı denge diyagramı ile açıklanabilir. Kuvarsta bulunan safsızlıkların sistemde mevcut olması ötektiği 1280 °C’den 1100 °C’lere kadar indirebilir.

Kristobalit+ α -alumina karışımlarından mullit oluşum mekanizması kuvars ve α -

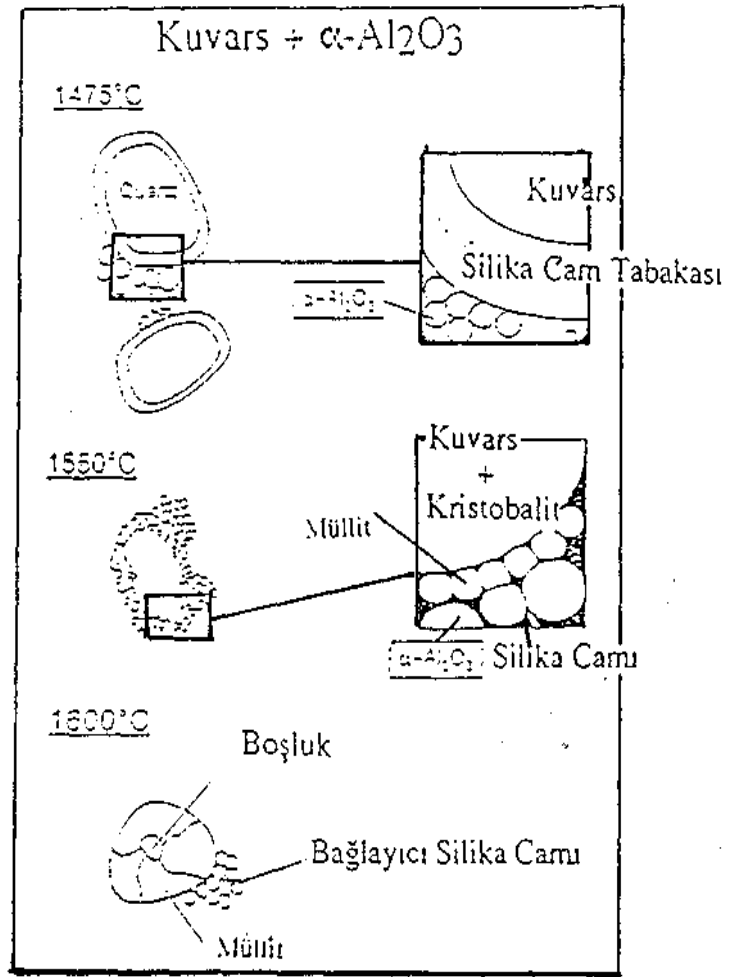
aluminadan önemli oranda farklıdır [31]. Şekil 2.10'da 1470 °C'de mullit çekirdekleri oluşur (Kademe I). Bu sıcaklığın üzerinde özellikle kristobalit de bulunan safsızlıkların da yardımıyla oluşan camsı faz, mullit oluşumunu hızlandırır (Kademe II). Oluşan bu mullit taneleri α -alumina ve kristobalit arasında bir yayınım bariyeri oluşturur ve mullit oluşum hızı düşer (Kademe III). Artan sıcaklık ile (>1600 °C) bileşenlerin camsı faz oluşturmaları mullit oluşum hızını tekrar artırır.

Amorf silika+ α -alumina karışımlarından mullit oluşumu, birçok yönden kristobalit+ α -alumina karışımlarına benzer, çünkü amorf silika, mullit oluşumundan önce tamamen kristobalite dönüşür [31]. Bu demektir ki düşük sıcaklıklarda mullit oluşumu (I ve II. Kademeler) α -alumina ve amorf silika değil de α -alumina-kristobalit arasında oluşur. Kademe II'de α -alumina+amorf silika karışımlarında mullit oluşumu α -alumina+kristobalit karışımlarına göre daha fazladır. Bunun nedeni ise amorf silika+ α -alumina karışımlarının viskoz akış ile bir miktar sinterlenmesi sonucu silika- α -alumina temas yüzeyinin artmasıdır.

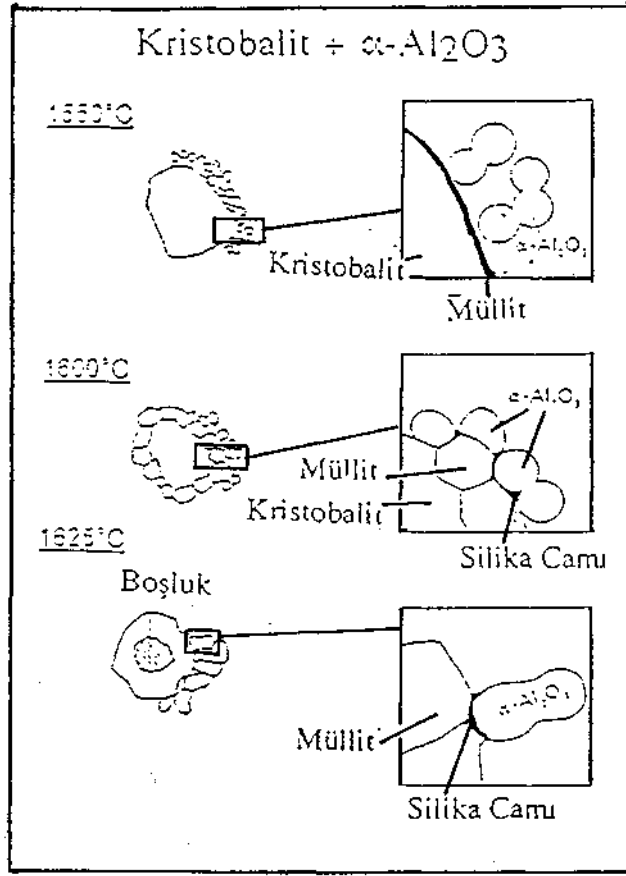
Kuvars+ α -alumina, kristobalit+ α -alumina ve amorf silika+ α -alumina karışımlarının sinterlenme eğrileri de Şekil 2.11'de görülmektedir [31].



Şekil 2.11 Alumina+Silika karışımlarının reaksiyon sinterleme eğrileri RSQ: Kuvars+ α -Alumina, RSS:Amorf Silika+ α -Alumina, RSC: Kristobalit+ α -Alumina



Şekil 2.9 Kuvars+ α -Alumina karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları.



Şekil 2.10 Kristobalit+ α -Alumina karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları.

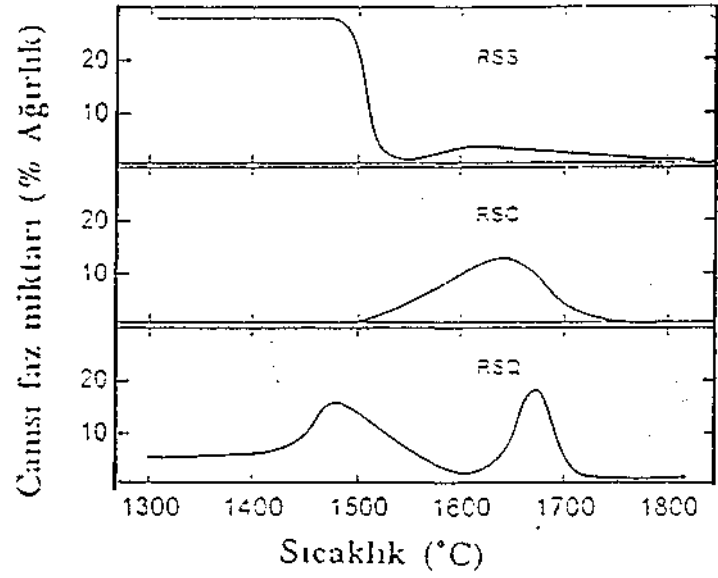
Kuvars+ α -alumina karışımı 1000-1400 °C arasında önemli oranda çekilme göstermektedir. Kuvars taneleri etrafındaki bu çekilme, kuvars tanelerinin çevresinde oluşan sıvının geçici sıvı faz yoğunlaşmasına neden olmasından dolayıdır. 1520 °C'nin üzerinde çekilmenin neredeyse sıfıra yaklaştığı görülmektedir ki bunun sebebi, mullit oluşumu sonucu oluşan hacimsel genişlemedir ve mullitin yoğunluğu (3.17 g/cm³), kuvars+ α -alumina karışımından daha düşüktür. Yaklaşık 1600 °C üzerinde yoğunlaşma tekrar sıvı faz sinterlemesi sonucu artmaktadır. Çünkü kristobalit+ α -alumina reaksiyonu sonucu bu sıcaklığın üzerinde camsı faz oluşmaktadır. Şekil 2.12'de camsı faz miktarındaki değişim görülmektedir.

Kristobalit+ α -alumina sisteminde 1450 °C'lere kadar önemli bir yoğunlaşma olmamaktadır. 1450 °C'nin üzerinde 1520 °C'ye kadar olan bölgede çekilme artmaktadır. Buradaki çekilme muhtemelen katı hal yayınması ile olmaktadır. Çünkü, Şekil 2.11'den de görüldüğü gibi herhangi bir camsı faz bu sıcaklık aralığında bulunmamaktadır. 1520 °C'nin üzerinde, kuvars+ α -alumina karışımında olduğu gibi

çekilme neredeyse sıfıra yakındır ki bunun sebebi mullit oluşumudur. 1650 °C üzerinde, kristobalitin ergimesinden dolayı oluşan sıvı faz sonucu göreceli yığınsal yoğunluk artmaktadır. Kuvars+ α -alumina sisteminden farklı olarak, kristobalit+ α -alumina sistemi, mullit oluşumundan önce çok daha az bir sinterleşme göstermektedir.

Amorf silika+ α -alumina karışımlarına bakıldığında yoğunlaşma hızının daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 2.11). Bunun sebebi yumuşak silika tanelerinin viskoz akışıdır. 1450-1520 °C arasında amorf silika kristobalite dönüştüğünden, camsı faz miktarı azalmaktadır ve bu sıcaklığın üzerindeki yoğunlaşma davranışı diğer iki sistem ile aynı özellikleri göstermektedir.

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



Şekil 2.12 Alumina+silika karışımlarının reaksiyon sinterlemesi esnasında camsı faz oluşumu. RSQ: Kuvars+ α -Alumina, RSS:Amorf Silika+ α -Alumina, RSC: Kristobalit+ α -Alumina [31].

Kimyasal Yöntemlerle Üretilmiş Tozların Reaksiyon Sinterlemesi

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

Üretim esnasındaki süreç koşullarına göre kimyasal yöntemlerle elde edilen tozlar 980 °C'de ya da 1200 °C'nin üzerinde mullite dönüşürler. Eğer Al ve Si içeren başlangıç malzemeleri (Al ve Si tuzları, alkoksitleri) atomik mertebede homojen bir şekilde karıştırılmış ise mullit oluşumu 980 °C'de olur [37-44]. Eğer karıştırma sonucu Al ve Si nanometre mertebesinde segregasyona uğrar ise bu durumda mullit oluşumu 1200 °C'lere kadar gecikir [39]. Segregasyon derecesine bağlı olarak da bu sıcaklık 1300 °C'lere kadar çıkabilir [45].

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

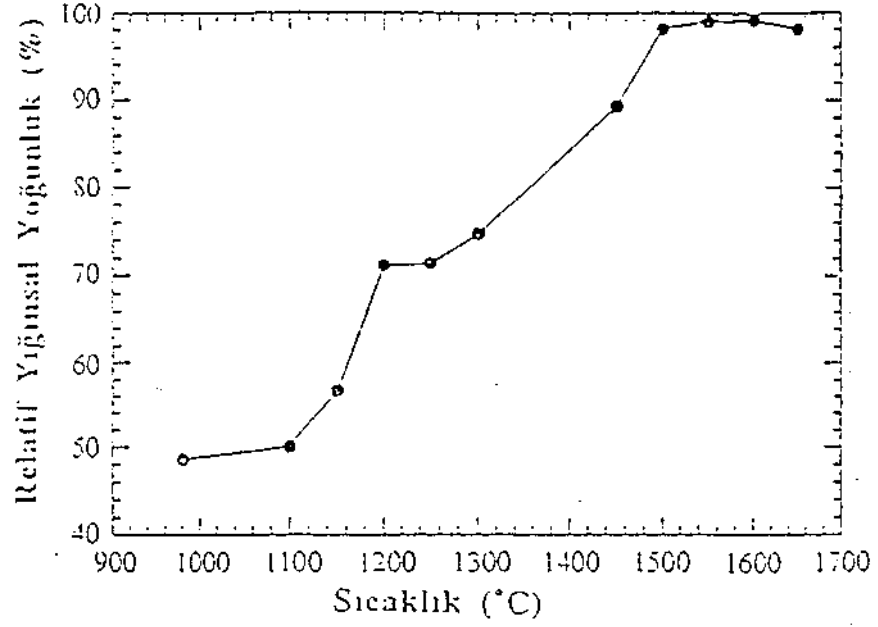
Ancak ilk defa Yoldaş [46] tarafından gösterilmiştir ki böhmit ve amorf silika karışımları (10-50 nm mertebesinde) düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 1250 °C) yüksek yoğunluğa sinterlenebilir. Bunun sebebi bu karışımlarda mullit (ve/veya kristobalit) 1250-1300 °C'ye kadar oluşmaz, amorf silika ve alumina arasındaki reaksiyon sonucu oluşan yarı kararlı viskoz faz sayesinde yoğunlaşma gerçekleşir.

Nanometre mertebesinde alumina silika karışımlarından mullit oluşum kinetiği, alumina bileşeninin tane boyutuna bağlıdır. Eğer alumina tane boyutu küçük ise mullit oluşumu 1200 °C civarında olur. Bu tür karışımlar, örneğin bir alüminyum tuzu ile kolloidal silikanın karışımından elde edilebilir. Bu durumda alumina tane boyutu birkaç nanometre mertebesinde [47]. Aynı şekilde segregasyona uğramış atomik mertebedeki karışımlarda da 1200 °C civarında mullit oluşur. Bu tür karışımlarda mullit oluşumundan önce bir miktar viskoz akış sinterlemesi oluşur (Şekil 2.13). Daha sonra 1200 °C'de mullit oluşumundan dolayı sinterlenme durur ve 1300 °C'nin üzerinde tekrar, sinterlenme başlar ki burada sinterlenme mekanizması katı hal yayınmasıdır. Bir miktar viskoz akış sinterlenmesi sonucu mikroyapıda bir düzenlenme olduğundan mullit oluşumu sonrası %98'in üzerinde yoğunluğa 1550 °C'lerde erişilebilir.

Alumina bileşeninin tane boyutunun artması (10-50 nm civarında) mullit oluşum sıcaklığını 1250-1300 °C'lere itmektedir. Mullit oluşumunun bu sıcaklıklara itilmesi viskoz akış sinterlenmesi açısından iki avantaj sağlar;

- Sıcaklığın artması amorf fazın viskozitesini üssel olarak düşürür,
- Daha fazla alumina, silika içinde çözünme fırsatı bulur ki buda viskoziteyi düşürür [47-51].

Komarneni et al. [52] ve Sonuparlak [53] kolloidal böhmit (AlOOH) ve tetraetilortosilikat (TEOS) karışımlarından hazırladıkları jelleri sinterlediklerinde 1250 °C'de 1 saat sinterleme sonucu %94-96 yoğunluk elde etmişlerdir. Bu derece yüksek yoğunluk mullit oluşumundan önce sağlanabilmiştir. Daha sonra 1300 °C civarında bir ısıtma işlemi ile alumina silika karışımı olan bu yoğun yapı mullite dönüşmektedir. Saf ve mikronaltı kristalin mullit tozlarının sinterlenmesi için 1600 °C'nin üzerinde ve kuvars, silika+ α -alumina tozlarının sinterlenebilmesi için 1700-1800 °C sıcaklıklara ihtiyaç olduğu düşünüldüğünde kolloidal alumina-silika karışımlarının reaksiyon sinterlemesi yolu ile mullit elde edilmesinin avantajı ortaya çıkmaktadır. Homojen bir mikroyapı elde edilmesi de diğer bir avantajdır.

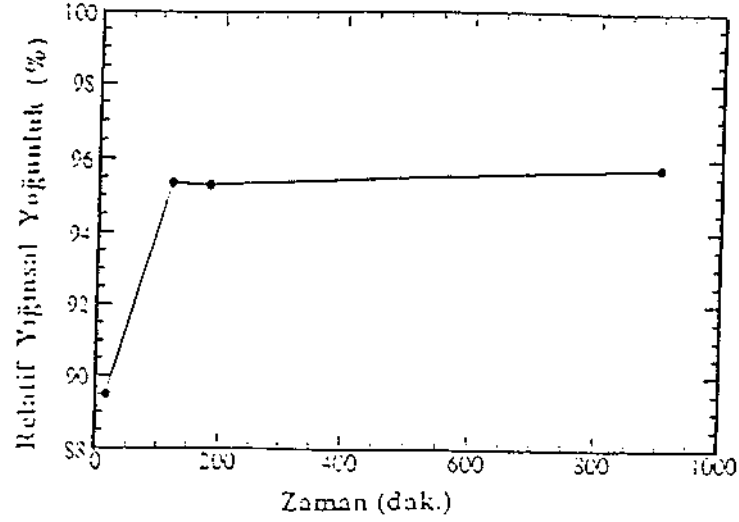


Şekil 2.13 Al tuzu (Al-sülfat)+kolloidal silika karışımlarından elde edilmiş tozun reaksiyon sinterleme davranışı.

Jeng and Rahaman [54] Al ve Si alkoksitlerden hazırladıkları jelleri 1250 °C’de %98 yoğunluğa sinterleyebilmişler ve sinterlenme kinetiğinin viskoz akış sinterlenme kinetiği ile aynı olduğunu göstermişlerdir.

Fahrenholtz and Smith [55] AlOOH tane boyutunu (50 nm) sabit tutup kolloidal silikanın tane boyutunu değiştirerek sinterlemeye olan etkisini çalışmışlardır. Silika tane boyutu aluminadan küçük ise karıştırmadan sonra silika taneleri alumina tanelerini çevreler, büyük ise tersi olur. Silika tanelerinin alumina tanelerini çevrelediği durumda %92 yoğunluk (1250 °C’de 2 saat sinterleme sonucu) elde edilirken, tersi durumda ancak %79 yoğunluk elde edilebilmiştir. Görülmektedir ki sinterleme esnasında viskoz fazın sürekliliği yüksek yoğunluk elde etmek için gereklidir.

Kara [50] AlOOH+kolloidal silika karışımlarında sinterlemenin çok hızlı olduğunu ve sinterlemenin ilk 15 dakikasında bu karışımların %90 yoğunluğa sinterlendiğini (1250 °C de) göstermiştir. Şekil 2.14’da sinterleme süresinin 15 saate çıkarılmasının yoğunluğu fazla etkilemediği görülmektedir.

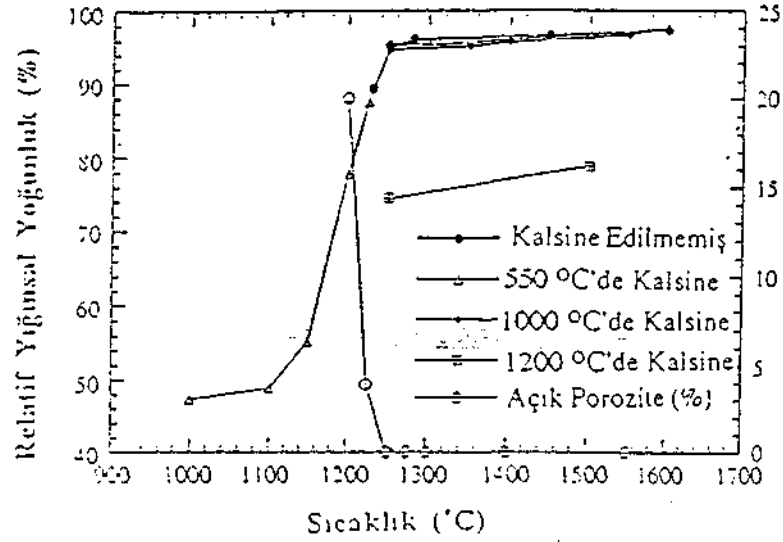


Şekil 2.14 AlOOH+kolloidal silika karışımının sinterlenmesine zamanın etkisi (sinterleme sıcaklığı 1250 °C) [50]

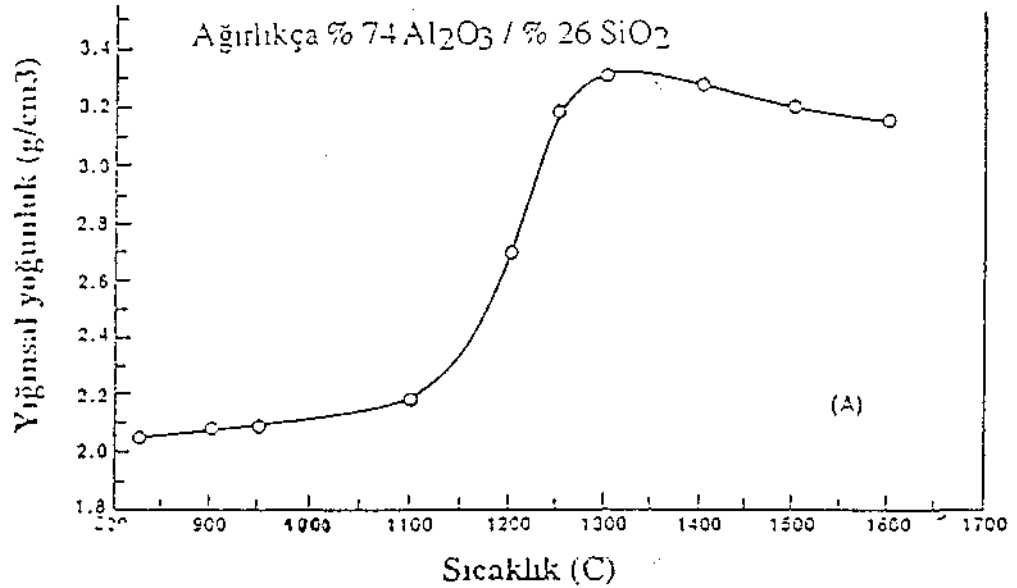
Kara [50] ayrıca, etkin viskoz akış sinterlemesinin 1200 °C üzerinde aniden oluştuğunu ve mullit oluşur oluşmaz sinterlemenin durduğunu gözlemlemiştir. Şekil 2.15'te 1250 °C'de 2 saat sinterleme sonucu %95 olan yoğunluk, 1600 °C'ye kadar yapılan sinterleme sonucu ancak %97'ye çıkmaktadır.

Ha and Chavla [53], az miktarda (ağırlıkça % 0.5) Na₂O ilavesinin sinterleme davranışını arttırdığını gözlemlemiştir. Na₂O ilavesinin bu etkisini, mullit ve kristobalit oluşumunu engellediğine ve amorf fazın viskozitesini düşürdüğüne bağlamışlardır. Ancak yapıda Na₂O olması cam oluşumuna yol açtığı için mullitin yüksek sıcaklık özelliklerini kötü yönde etkileyecektir.

Son zamanlarda viskoz akış sinterlemesi yöntemi ile mullit üretiminde yeni bir yöntemde alumina kaynağı olarak böhmit yerine α -alumina kullanılmasıdır [54]. Bu yöntemde ince (<0.5 μ) α -alumina tozları amorf silika ile kaplanır. Silika kaynağı olarak da TEOS ya da kolloidal silika kullanılır.



Şekil 2.15 AlOOH+Kolloidal Silika karışımının sinterlenmesine sıcaklığın etkisi (sinterleme zamanı 2 saat) [50]. (AlOOH+Kolloidal Silika karışımları değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiştir).

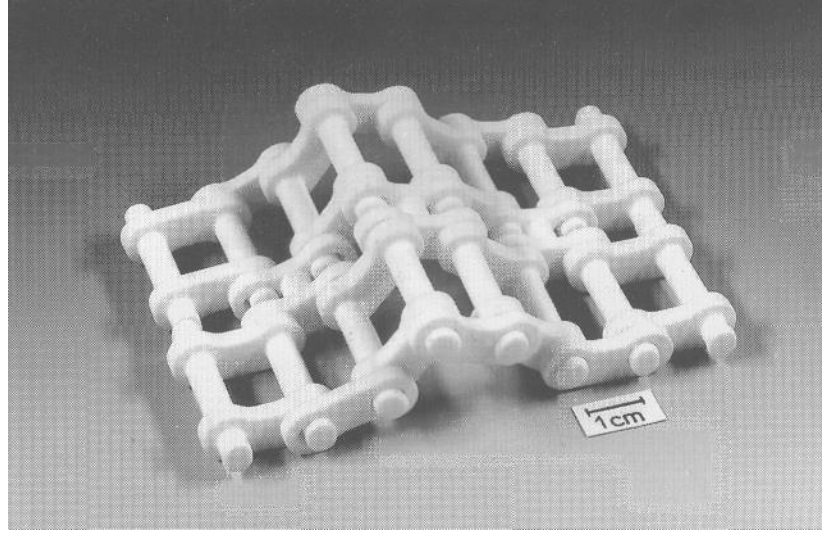


Şekil 2.16 α-Alumina+Kolloidal Silika karışımlarının yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi [54].

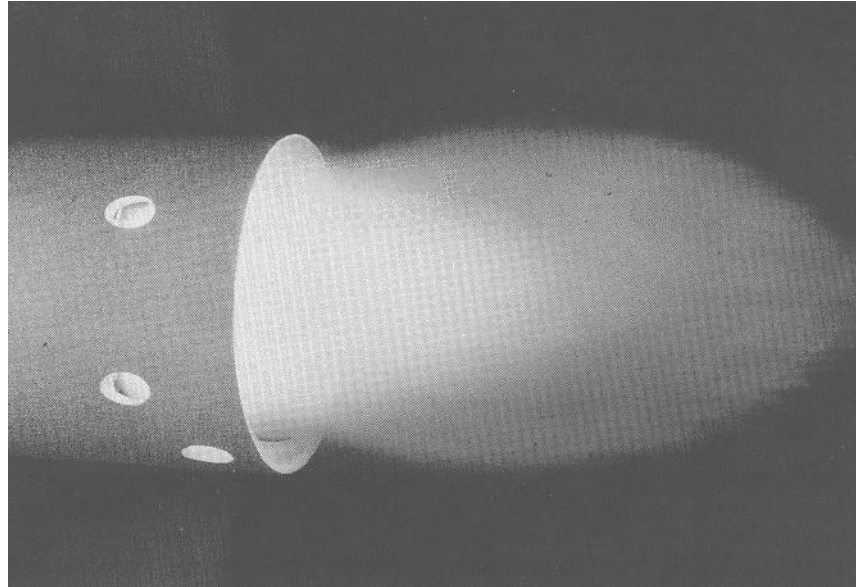
Bu karışım 1300 °C de %100 yoğunluğa sinterlenebilmiştir (Şekil 2.16). Daha sonra 1500-1600 °C'lerde yapılan ısı işlemi ile yapı mullite kristallendirilmektedir. Bu sistemde yoğunlaşma, yine amorf silikanın kristobalit ve mullit oluşturmada önce viskoz akışı ile olmaktadır, α-alumina+kolloidal silika sisteminin böhmit+kolloidal

silika sistemine göre avantajı, kurutma ve sinterleme esnasında daha az ağırlık kaybı ve sinterleme çekilmesidir.

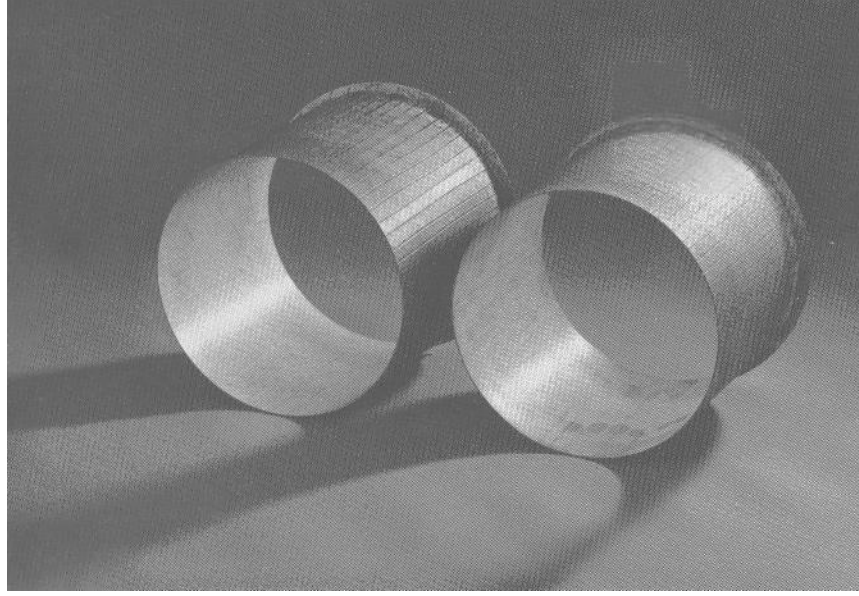
2.4 Mullitin Endüstriyel Kullanım Alanları



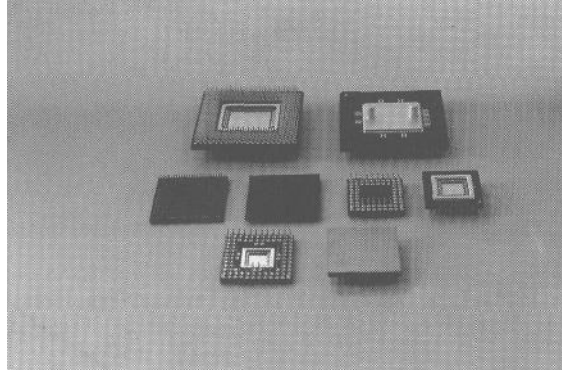
Şekil 2.17 Sürekli fırın şarjı için mullitten üretilmiş konveyör kemeri.



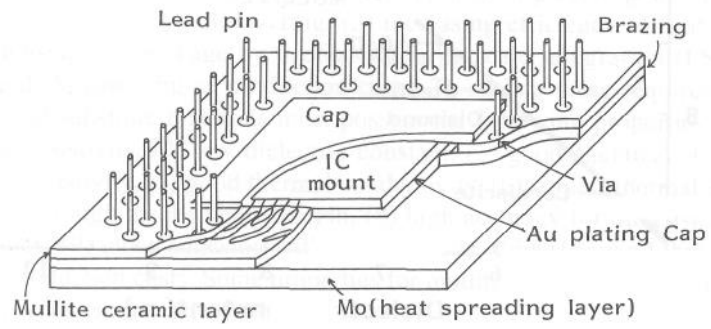
Şekil 2.18 Mullitten yapılmış yakma tüpü.



Şekil 2.19 Bir uzay mekiğinin eksoz kısmındaki sıcak bölgesinde kullanılan nozullar.



Şekil 2.20 Hızlı işlem yapan bilgisayarlarda kullanılan mullit kompozitli işlemciler.



Şekil 2.21 Mullit-Molibden elektronik paketi.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneyisel Çalışmalar Esnasında Kullanılan Malzemeler ve Aletler

MALZEME

KAOLEN

ALUMİNYUM SÜLFAT

REFRAKTER KİL

KALGON

KİSELGEL

SAF SU

ALET

HASSAS TERAZİ

SEM

PİKNOMETRE

EDS

TANE BOYUT DAĞILIMI CİHAZI

XRD

DTA-TG

ARŞİMET TERAZİSİ

PRES

MİKROSERTLİK CİHAZI

FIRIN

3.2 Deneysel Çalışmanın Anlatımı

Kaolen ve refrakter kil ticari firmalardan temin edilmiştir. Yapay maddenin bileşenleri olan yüksek saflıktaki alüminyum sülfat ve kieselgel, yine ticari bir firmadan temin edilmiştir.

Kaolen, refrakter kil ve yapay maddenin yoğunlukları piknometre yöntemi ile bulunmuştur. Bu yöntemde aşağıdaki şu eşitlikten yararlanılmıştır:

$$d = G / ((P_2 + G) - P_1) \quad (3.1)$$

Burada d: Yoğunluk, G: Tartılan numunenin ağırlığı, P₁: Saf su+Piknometre+Numunenin ağırlığı ve P₂: Saf su+Piknometrenin ağırlığıdır.

Kaolen, refrakter kil ve yapay maddenin tane boyut dağılımı analizi Shimadzu Centrifugal Particle Analyzer cihazında gerçekleştirilmiştir.

Kaolen, refrakter kil ve yapay maddeden mullit sentezlenmesi birincil amaç olduğundan bu malzemelerin 1500 °C sıcaklığa kadar çıkabilen Netzsch STA 409 DTA-TG cihazında ekzotermik ve endotermik reaksiyonları gözlemlenmiştir.

İlerki deneylerde kolaylık sağlaması için malzemeler 15 ton/cm² kadar tek eksenli basınç uygulayabilen Graseby Specac cihazında 5 tonluk basınç altında silindirik şekil verilmiştir.

Şekillendirilen malzemeler, sinterleşebilmeleri için Linn-High Term fırınında 2 saatlik pişirmeye maruz bırakılmışlardır.

Pişen malzemelerdeki mikroyapı incelemeleri JEOL JSM-5410 LV düşük vakumlu (seramik malzemeler için altın kaplama gerektirmeyen) SEM (Taramalı Elektron Mikroskopunda) cihazında yapılmıştır.

Pişen malzemelerin iç yapısındaki seçilen bölgelerdeki elementel analiz (EDS) JEOL JSM-5410 LV cihazı ile entegre çalışabilen IXRF SYSTEMS firmasının ürettiği External Scan 5480 cihazında yapılmıştır.

Sinterlenen malzemelerde mullit yapısının oluşup oluşmadığına dair bilgi almak için Rigaku marka XRD cihazı kullanılmıştır.

Pişme sonrası malzemelerdeki yığılma yoğunluk ölçümleri ve açık porozite ölçümleri

arşimet terazisi yöntemi ile bulunmuştur.

Sinterlenmiş malzemelerdeki sıcaklığa bağlı olarak sertliklerinin ölçümü Zwick Materialprüfung mikrosertlik cihazında gerçekleştirilmiştir.

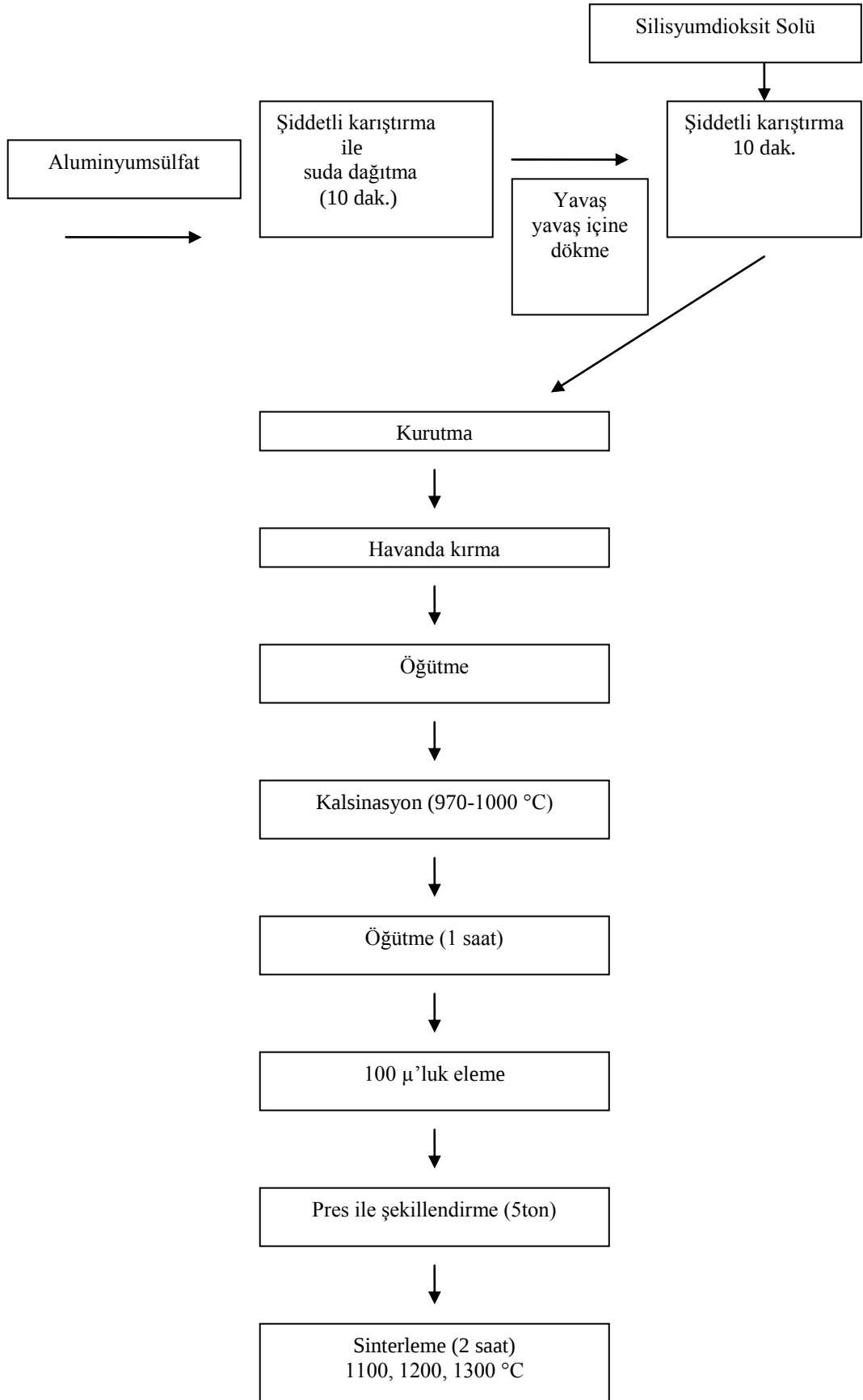
3.3 Mullit bileşiminde Alumina+Silika Karışımlarının Hazırlanması ve Sinterlenmesi

Bu çalışmada kullanılan doğal kaolen ve refrakter kil olarak bilinen ve aşağıda bileşimi verilen örnekler özel firmalardan temin edilmiştir. Kuru tozlar 100 μ 'luk elekten elenmiş, 13 mm delik çapında dairesel bir kalıpta yaklaşık 5 ton basınç altında 2-3 mm kalınlığında peletler halinde şekillendirilmiştir.

Tablo 3.1 Deneysel çalışmada kullanılan maddelerin kimyasal bileşimleri.

KAOLEN	REFRAKTER KİL	YAPAY MADDE
%60.28 SiO ₂	%54.58 SiO ₂	%26.90 SiO ₂
%25.50 Al ₂ O ₃	%35 Al ₂ O ₃	%71.60 Al ₂ O ₃
%1.00 Fe ₂ O ₃	%2.2 Fe ₂ O ₃	%0.2 Fe ₂ O ₃
%1.00 CaO	%1.7 CaO	%0.5 CaO
%1.80 Na ₂ O+K ₂ O	%2 Na ₂ O+K ₂ O	%0.8 Na ₂ O+K ₂ O
%10.02 A.Z.	%9.8 A.Z.	-

Sol-jel yöntemiyle elde edilen karışımsa, camsı faz oluşumunun mümkün olduğunca az gerçekleşeceği mullit bileşiminde (yaklaşık %72,5 Al₂O₃, %27,5 SiO₂) olacak şekilde Alüminyumsülfat+kolloidal silika bileşiklerinden hesaplanan oranlarda karıştırılmasıyla elde edilmiştir.



Şekil 3.1 Aluminyumsulfat+Kolloidal Silikadan Sol-jel Eldesi Proses Akış Şeması

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE İRDELEME

4.1 Sinterleme Davranışı

Mullit bileşimi verecek miktarlarda Alüminyumsülfat (%99,94) su içerisinde karıştırılarak çözülmüş ve bu çözelti, yine mullit bileşiminde ince tane boyutlu silika tozunun (kiselgel) hızlı karıştırma ortamında pH=7'de yarım saat suda dağıtılması ile hazırlanan "silika sol" unun içerisine yavaşça ilavesiyle karıştırılarak hazırlanmıştır. Oluşan "sol", ısıtıcılı karıştırıcıda viskoz hale gelinceye kadar karıştırılmış ve bir etüvde 80 °C de jelleşmesi ve kuruması sağlanmıştır. Kuruyan kütlenin büyük parçaları bir havanda ezilmiş ve elde edilen toz, kül fırınında 970-1000 °C sıcaklıkta sülfat bileşenlerinin uzaklaştırılması amacıyla kalsine edilmiştir. Bundan sonra motorlu bir değirmende, polietilen bir kap içerisinde 1 saat öğütülmüştür. Kurutulup havanda toprakları kırılan tozlar 100 µ'luk elekten elenip, 13 mm delik çapında dairesel bir kalıpta yaklaşık 5 ton basınç altında 2-3 mm kalınlığında peletler halinde şekillendirilmiştir.

Şekillendirilmiş bu peletlerin sinterleme deneyleri, Linn-High Term fırında; 1100, 1200, 1300 °C de 2 saat tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sinterleme esnasında uygulanan ısıtma ve soğutma hızı 5 °C/dakika dır.

4.2. Karakterizasyon İşlemleri

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

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

Tablo 4.1 Deneyde kullanılan maddelerin yığınsal yoğunluk değerleri

	1100 °C	1200 °C	1300 °C
KAOLEN	2,73	2,8	2,95
REFRAKTER KİL	2,65	2,75	2,92
YAPAY MADDE	2,56	2,63	3,02

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

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

formülü ile hesaplanmıştır.

Tablo 4.2 Deneyde kullanılan maddelerin % yığınsal yoğunluk değerleri

	1100 °C	1200 °C	1300 °C
KAOLEN	80	83,11	88,8
REFRAKTER KİL	78	81,08	87,4
YAPAY MADDE	74,2	78	90,46

Mikroyapı incelemeleri için iletken karbon bantla numune tutucuya yapıştırılan numuneler altın ile kaplanmadan düşük vakumla çalışan JEOL JSM-5410 LV Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) mikroyapıları incelenmiş ve değişik büyütmelerde fotoğrafları çekilmiştir. Bunun yanında IXRF SYSTEMS firmasına ait External Scan 5480 cihazında EDS analizleri yapılmıştır.

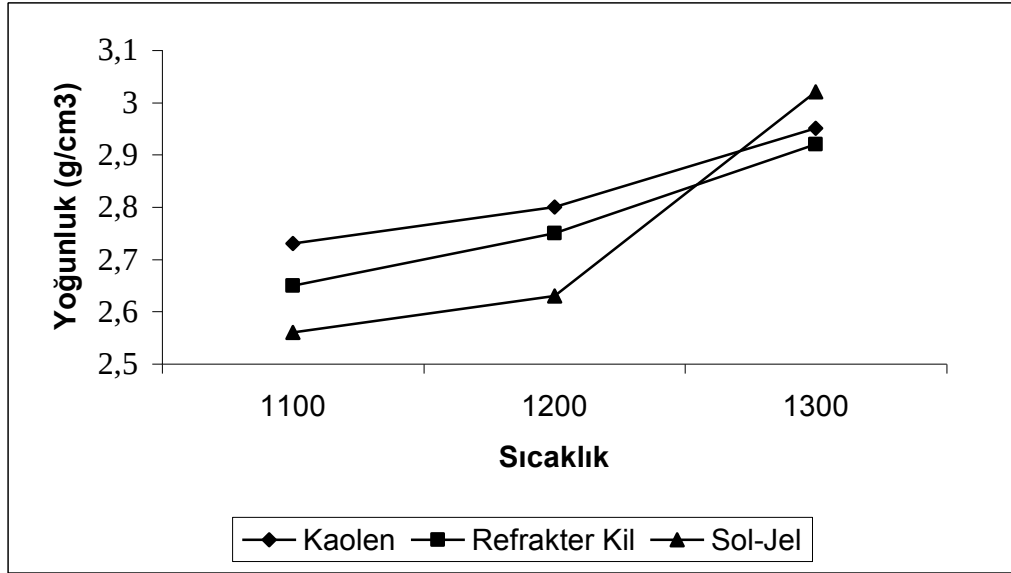
1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin çekilen fotoğrafları, DTA-TG grafikleri, XRD ve EDS analizleri-grafikleri Şekil 4.12-27 ile verilmiştir.

Son olarak, 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda 2 saat sinterlenen kaolen, refrakter kil ve sol-jel metodu ile hazırlanan numunelerin Rigaku cihazında X-Işınları Difraksiyonu uygulanmış ve difraksiyon grafikleri elde edilmiştir.

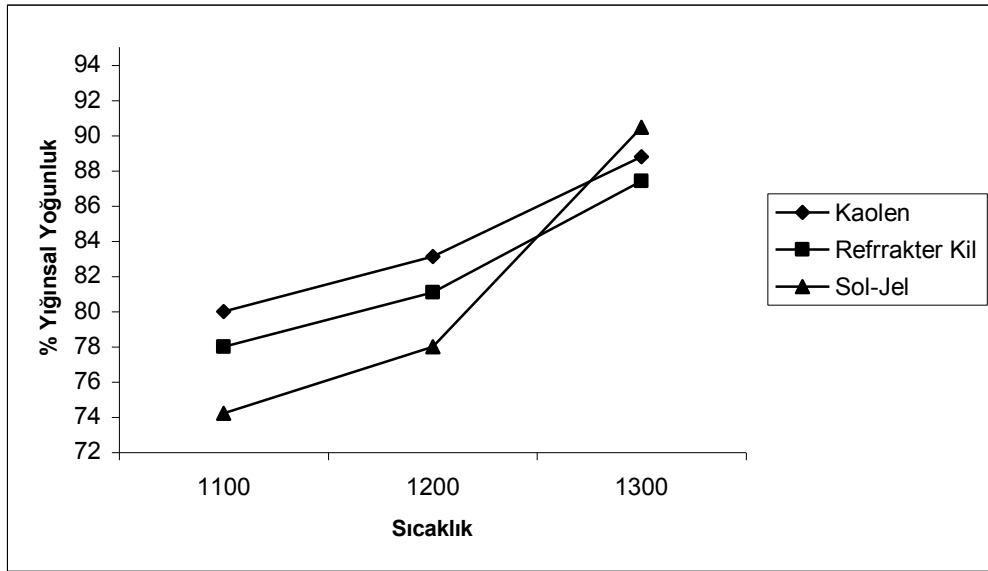
Her numune grubu için sinterleme sıcaklığı ile elde edilen yığinsal yoğunluk değişim grafikleri ve % yığinsal yoğunluk değişim grafikleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de verilmiştir.

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de görülmektedir ki her sıcaklık değerinde sinterlenme davranışı gelişmektedir. Şekil 4.1 görülmektedir ki, sıcaklık artışı ile yığinsal yoğunluklar artmaktadır, sol-jel metoduna göre elde edilen örnekte 1300 °C de daha yüksek bir değere ulaşmaktadır, bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü sisteme alüminyum sülfatdan gelen moleküler boyutta Al_2O_3 ilavesi söz konusudur. Bu durumda mullit daha küçük taneciklerle çekirdeklenmektedir, alümina taneleri kendisinden daha büyük olan silika tanelerinin etrafını daha fazla sarabilmektedir. Bu durum daha fazla mullit oluşumuyla sonuçlanır

Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise çekirdeklenmenin sağlanması ile birlikte tane incelmesinin sinterlemeye olumlu etkisi her iki şekilden de görülebilir. Ayrıca artan oranda ilave ile daha yüksek yoğunluklar elde edilmiştir.



Şekil 4.1 Değişik sinterleme sıcaklıklarında elde edilen yığinsal yoğunluk değerleri.



Şekil 4.2 Değişik sinterleme sıcaklıklarında elde edilen % yığinsal yoğunluk değerleri.

4.3 Mikroyapı İncelemeleri

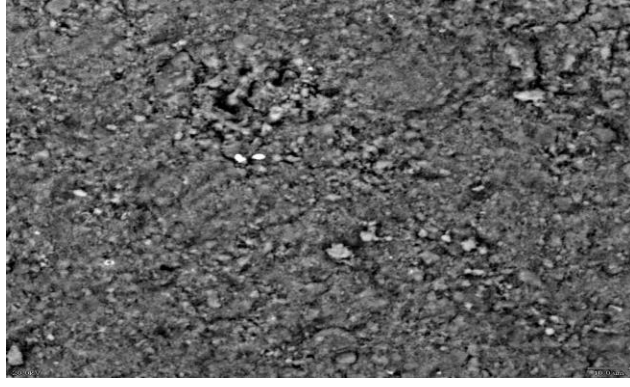
Sol-jel metodu ile elde edilen madde, kaolen ve refrakter kilin 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerinin çekilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.3-4.11’de verilmiştir.

1100 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerden kaolende (çok az), refrakter kil ve sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünlerde mullit oluşumu çekilen fotoğraflardan, XRD ve EDS analizlerinden faydalanarak tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi mikroyapıda bir iki tane çubuksu tane dışında taneler genelde büyük ve küçük taneler bir aradadır. Ancak yapıda göze çarpan en önemli unsur taneler içerisindeki gözeneklerdir. Mullit yayılımının düşük oluşu sıcaklığın düşük olmasından ileri gelmektedir.

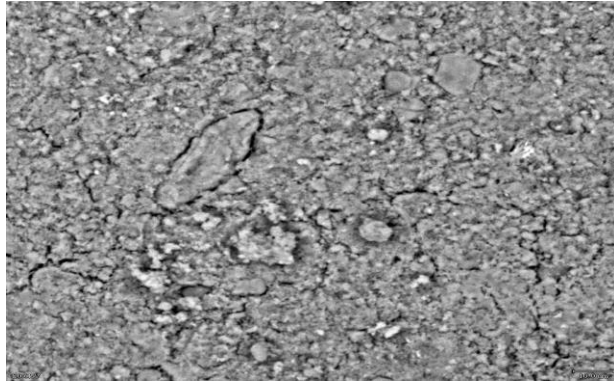
1200 °C de taneler içindeki gözenek sayısında azalma açıkça görülmektedir. Tane boyutundaki küçülme de belirgin olmasa da görülmektedir. Aynı zamanda çubuksu tane yapısı bu ve bundan sonraki fotoğraflarda görülmemektedir, bu durum aynı zamanda çekirdeklendirmedeki başarının bir göstergesidir.

1300 °C mikroyapılarında da ilave miktarındaki artışla tane içi gözeneklerdeki büyük miktarda azalma ve tane küçülmesi açıkça görülebilmektedir.

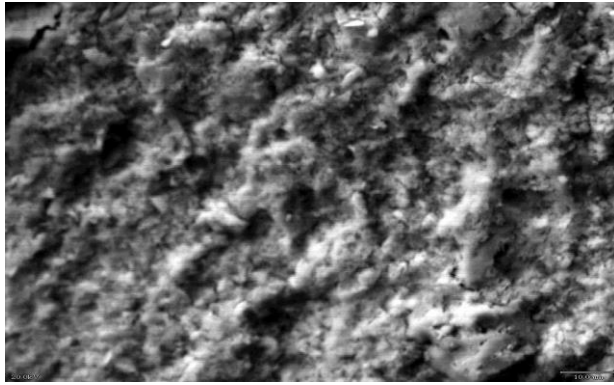
Sonuçta, mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde, sıcaklıktaki artışla miktarı ile tane boyutundaki küçülme ile gözeneklerin tane sınırına olan mesafesi azalmakta ve gözenegin tane sınırına, oradan da yüzeye ulaşması, yani yok olması daha kolay olmaktadır.



Şekil 4.3 1100 °C’de sinterlenmiş kaolenin $\times 750$ büyütmedeki SEM görüntüsü.

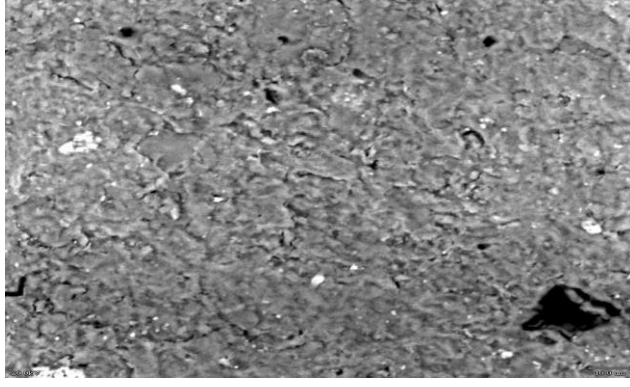


Şekil 4.4 1200 °C’de sinterlenmiş kaolenin $\times 750$ büyütmedeki SEM görüntüsü.

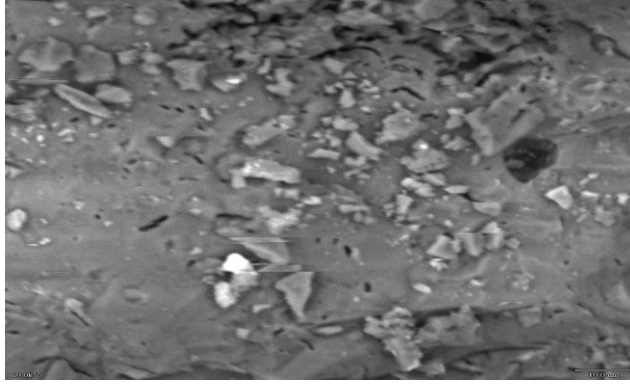


Şekil 4.5 1300 °C’de sinterlenmiş kaolenin $\times 1000$ büyütmedeki SEM görüntüsü.

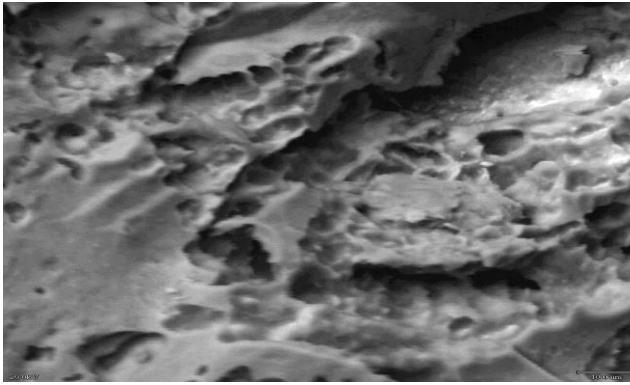
Şekil 4.3-4.5’teki kaolene ait SEM görüntülerinden 1100 °C’ de sinterlenenin 1200 ve 1300 °C’ lerdekine göre yapıda daha az birleşme olduğunu, buna bağlı olarak ta mullit yapısının daha az oluştuğu anlaşılmaktadır. 1200 °C’de birleşme daha da artmış artık oluşan mullit yapısı beklenen çubuksu görünümünü kazanmaya başlamıştır. 1300 °C’de mullit yapısı daha da belirgindir. Yapı iyice kaynamıştır.



Şekil 4.6 1100 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin $\times 750$ büyütmedeki SEM görüntüsü.

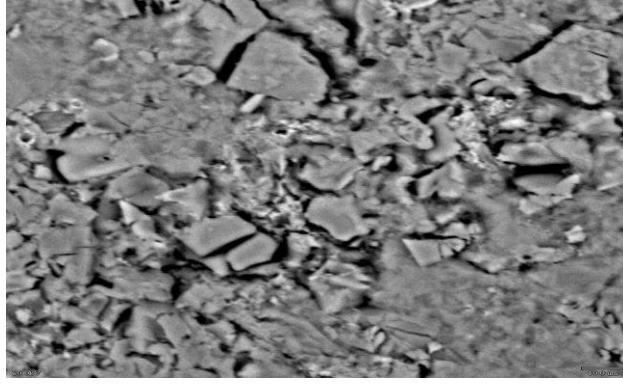


Şekil 4.7 1200 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin $\times 1000$ büyütmedeki SEM fot..

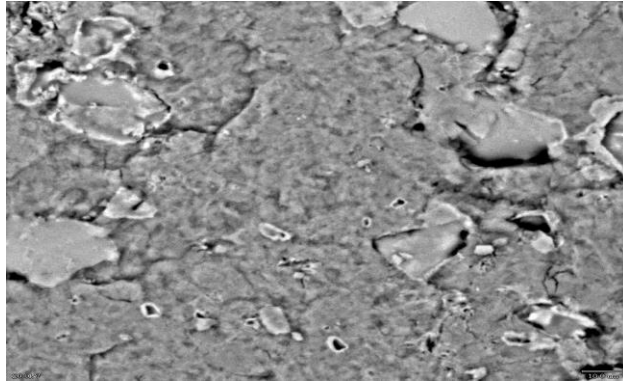


Şekil 4.8 1300 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin $\times 1000$ büyütmedeki SEM fot.

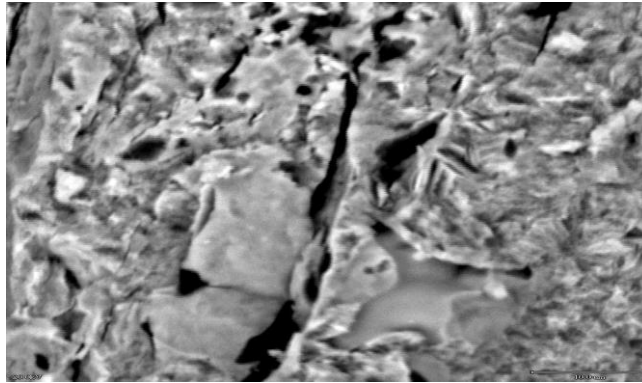
Şekil 4.6-4.8’ deki refrakter kile ait SEM görüntülerinde çubuksu yapılar kaolendeki yapıya göre daha fazladır. Mullit oluşumu gayet iyidir. Pekişme artan sıcaklıkla daha da artmıştır (1300 °C).



Şekil 4.9 1100 °C’de sinterlenmiş yapay hammaddenin $\times 750$ büyütmedeki SEM fot.



Şekil 4.10 1200 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin $\times 750$ büyütmedeki SEM fot.

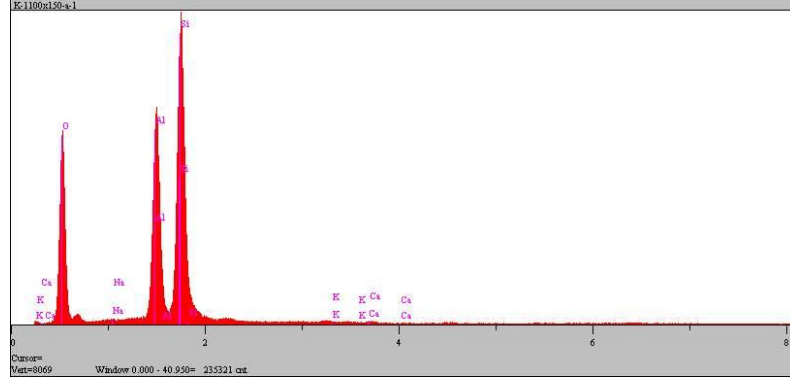


Şekil 4.11 1300 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin $\times 2000$ büyütmedeki SEM fot.

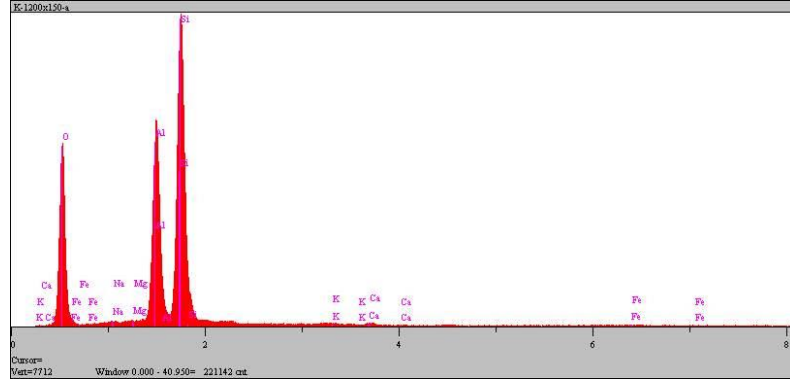
Yapay maddeden sentezlenmeye çalışılan mullit doğal hammaddelerden sentezlenmeye çalışılanlara göre daha iyi yapı sergilemişlerdir. Buradan safsızlığın azalması, tane boyutunun küçük olması mullit oluşumunu ideal seviyeye çıkartmıştır. Artan sıcaklıkla pekişme de artmaktadır.

4.4 EDS Analizleri

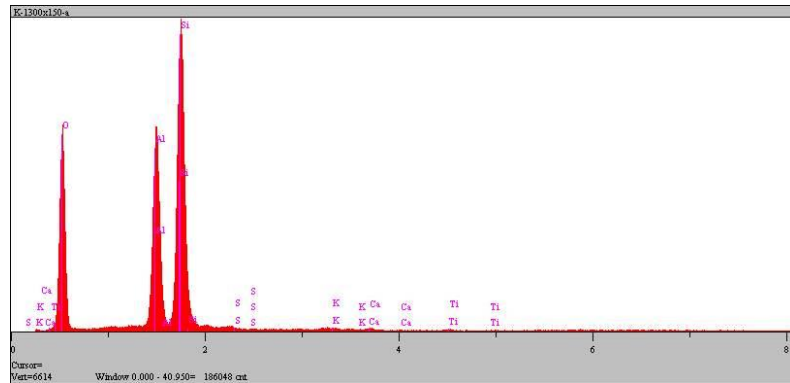
1100, 1200 ve 1300 °C’ de sinterlenen kaolen, refrakter kil ve yapay maddelerinin SEM görüntülerini aldıktan sonra yapıdaki elementleri ve bileşikleri % ağırlık cinsinden ifade eden EDS analizleri aşağıdaki Şekil 4.12-18 grafikleriyle gösterilmiştir.



Şekil 4.12 1100 °C’de sinterlenmiş kaolenin EDS analizi.

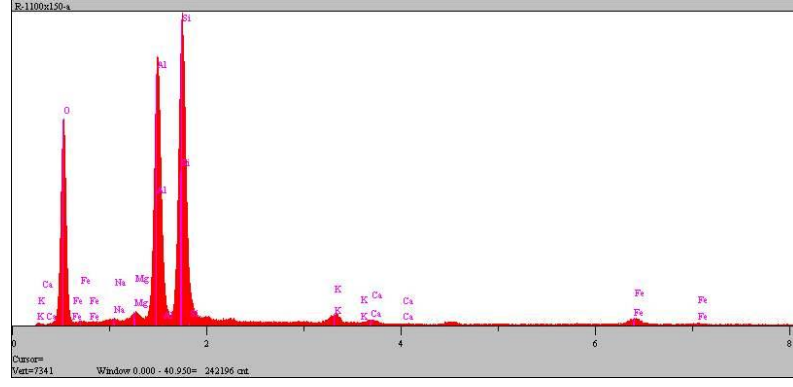


Şekil 4.13 1200 °C’de sinterlenmiş kaolenin EDS analizi.

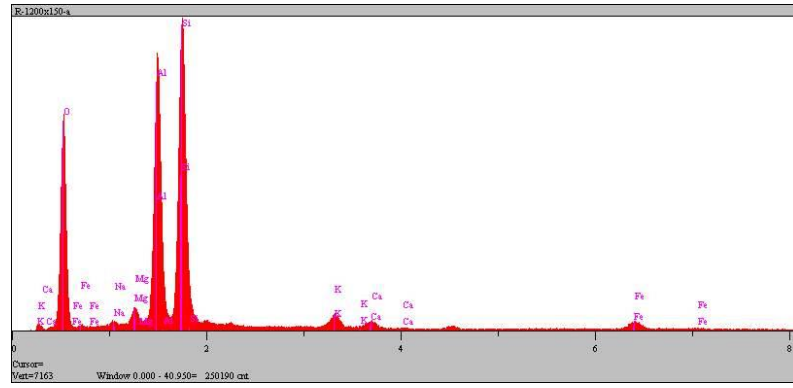


Şekil 4.14 1300 °C’de sinterlenmiş kaolenin EDS analizi.

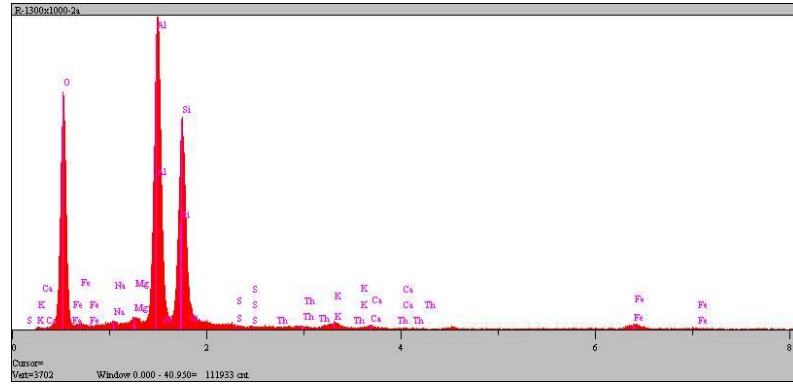
Şekil 4.12-4.14’ teki kaolene ait EDS analizlerinden yapıda SiO_2 ve Al_2O_3 ’ ten başka az da olsa safsızlıkların olduğu görülmektedir. Bunların mullit oluşumunu geciktirdiği, engellediği söylenebilir.



Şekil 4.15 1100 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin EDS analizi.

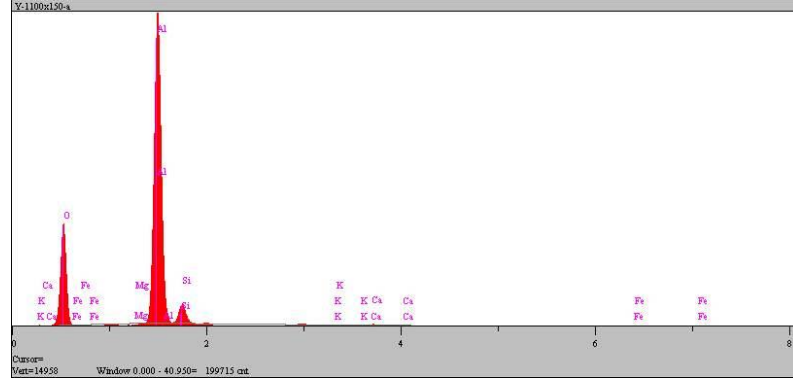


Şekil 4.16 1200 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin EDS analizi.

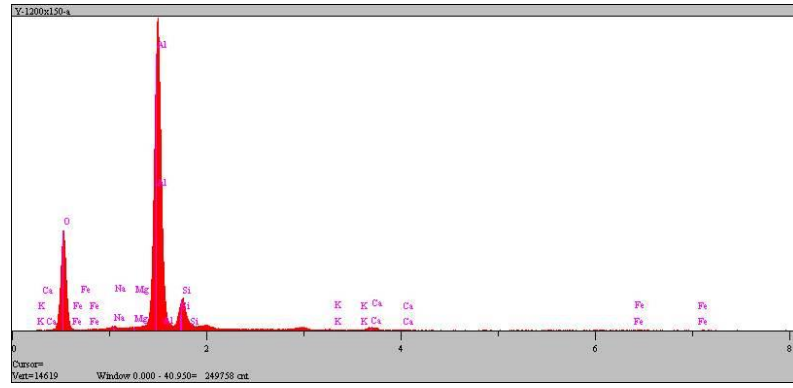


Şekil 4.17 1300 °C’de sinterlenmiş refrakter kilin EDS analizi.

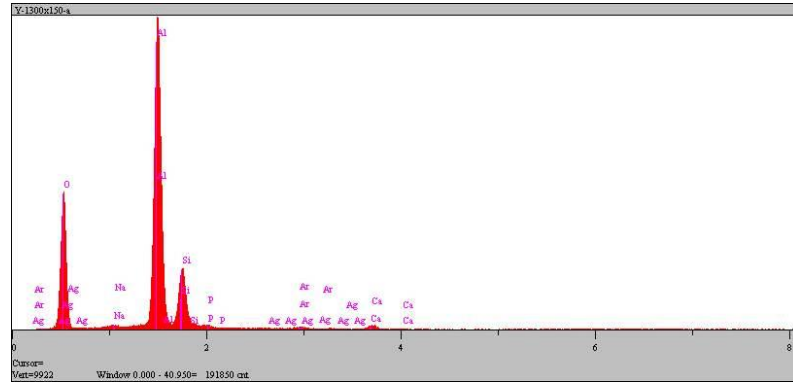
Şekil 4.15-4.17’deki analizlerden 1300 °C’deki refrakter kildeki Al artışı daha iyi mullit yapısı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18 1100 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin EDS analizi.



Şekil 4.19 1200 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin EDS analizi.

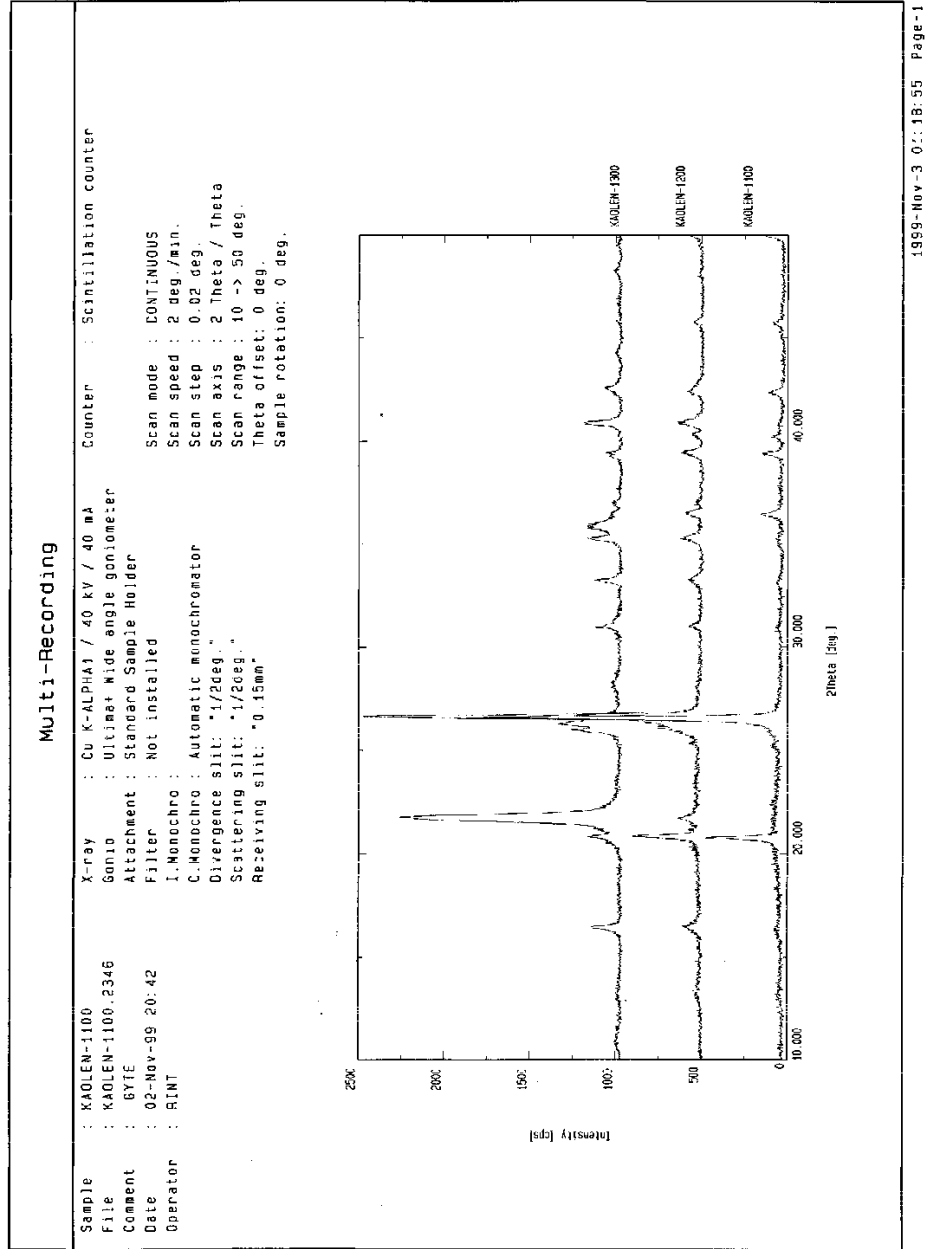


Şekil 4.20 1300 °C’de sinterlenmiş yapay maddenin EDS analizi.

Şekil 4.18-4.20’deki yapay maddeden mullit sentezi diğer doğal hammaddelerden sentezlenene göre daha iyi olduğu alüminanın pikinin silisyumdioksitten daha yüksek olmasından anlaşılmaktadır. Kontrollü yapı ile alumina içeriği arttıkça camı faz azalmakta ve mullit yapısı daha da gelişmektedir.

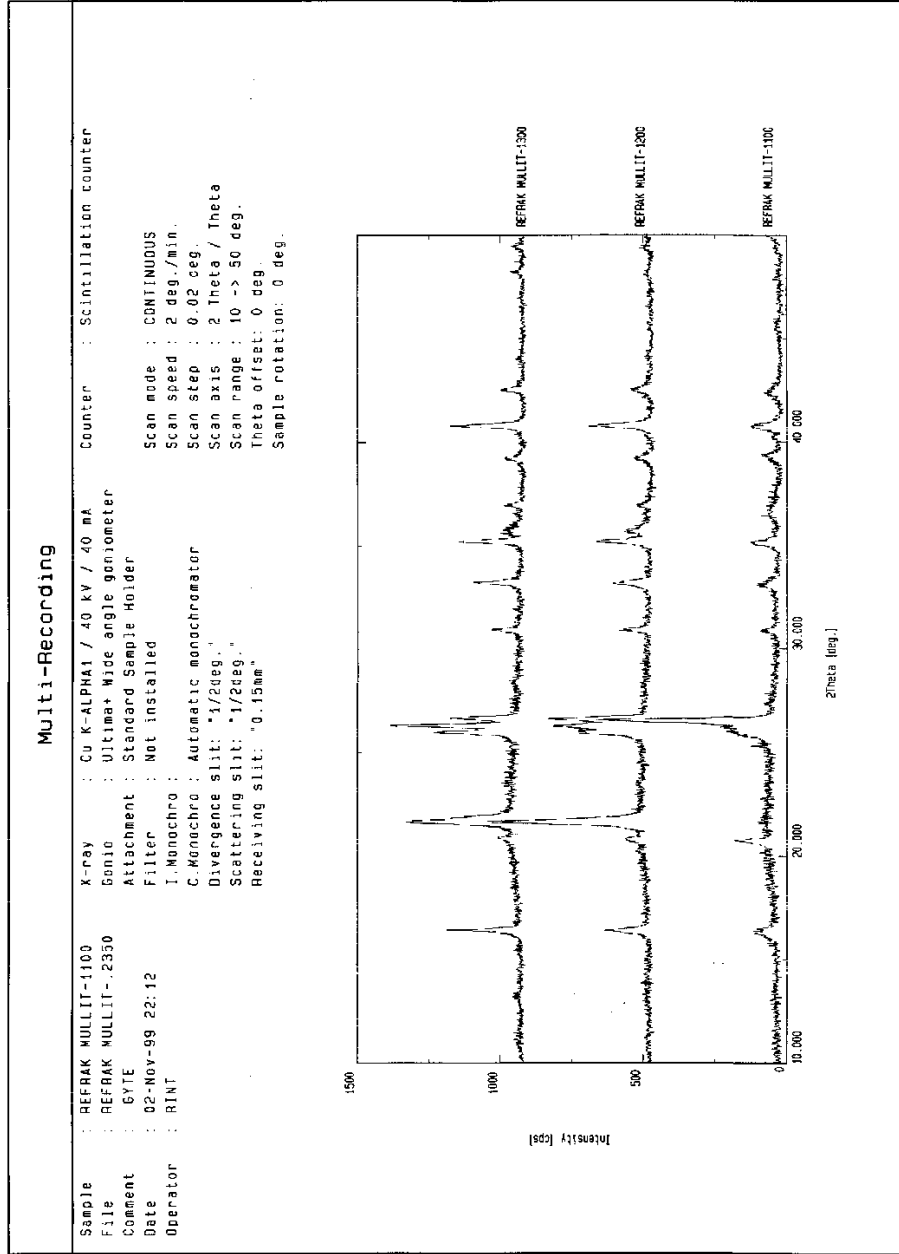
4.5 X-Işınları Difraksiyonu İncelemeleri

Her numune grubuna 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle yapılan sinterleme deneylerinden çıkan numunelerin X-Işınları difraksiyon grafikleri aşağıda Şekil 4.21- 23 ile verilmiştir. 1100 °C sıcaklıkta mullit oluşumunu gösteren pikler elde edilmiştir. Grafikler incelendiğinde sıcaklık artışı ile mullit pikleri şiddetlerinin artışı görülebilir.



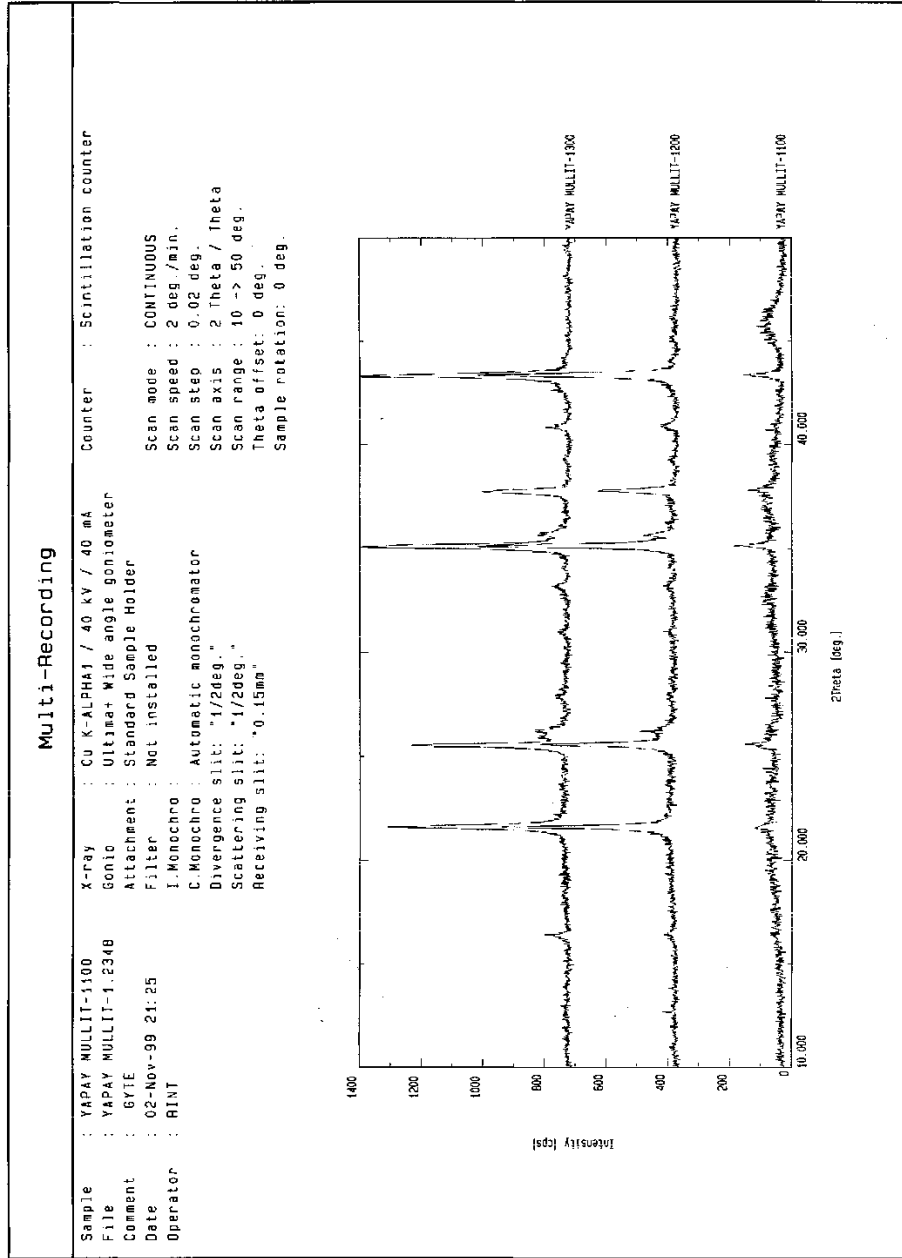
Şekil 4.21 Kaolenin 1100, 1200 ve 1300 °C'deki XRD analizlerinin kıyaslamaları.

Mullit oluşumu genelde 20 ° ile 30 ° arasında görülmektedir ve artan sıcaklık ile mullit veren piklerin şiddeti artmaktadır.



Şekil 4.22 Refraktör kilin 1100, 1200 ve 1300 °C'deki XRD analizlerinin kıyaslamaları.

Refraktör kildeki bütün sıcaklıklarda XRD analizleri mullit yapısını açık bir şekilde 20°-30° arasında vermektedir. Artan sıcaklık ile mullit piklerinin şiddeti artmaktadır.



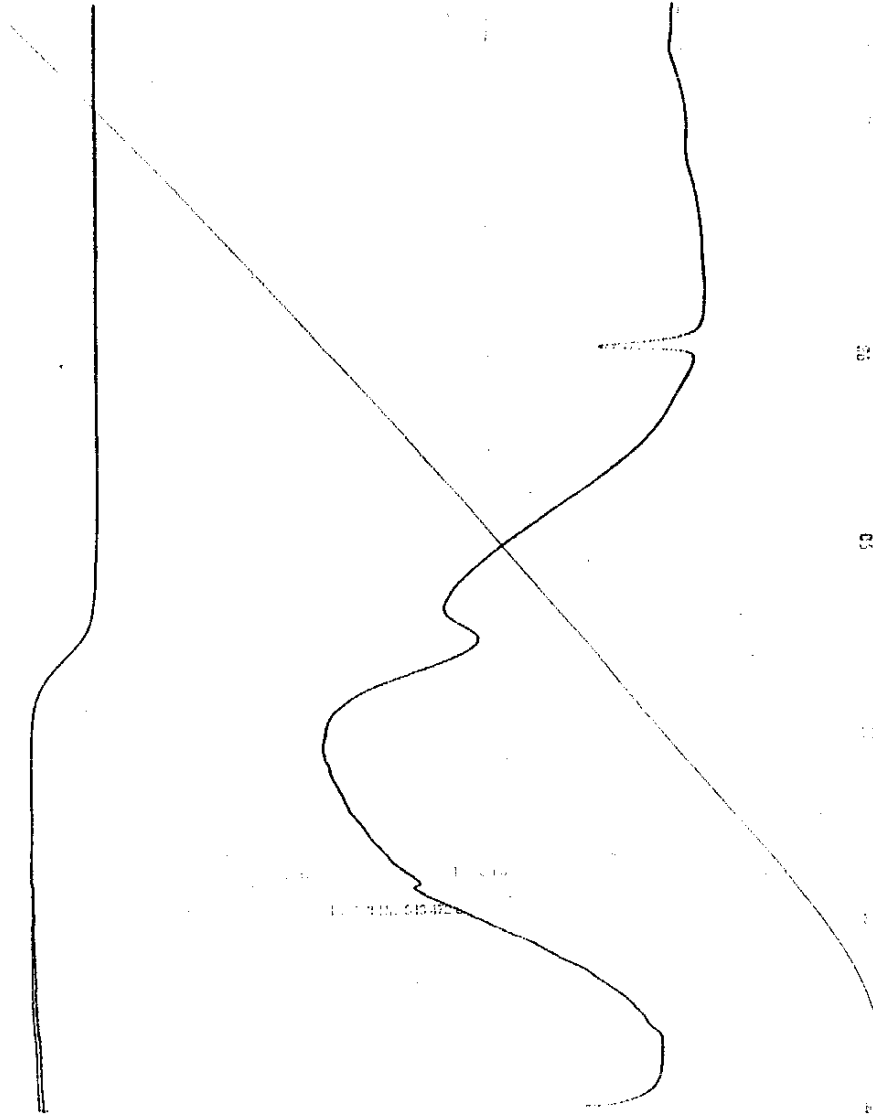
1999-Nov-2 23:53:32 Page--1

Şekil 4.23 Yapay maddenin 1100, 1200 ve 1300 °C'deki XRD analizlerinin kıyaslamaları.

Burada 1100 °C den itibaren mullit veren piklerin şiddeti 1300 °C'deki refrakter kilin verdiği piklerden bile yüksektir. Buradan yapay madde ile düşük sıcaklıkta mullit sentezi diğer doğal maddelere nazaran daha kolay olmaktadır. Buradan saf malzemenin, ince toz boyutunun, kontrollü mikroyapının etkisi bir kez daha ön plane çıkan etkenler arasındadır.

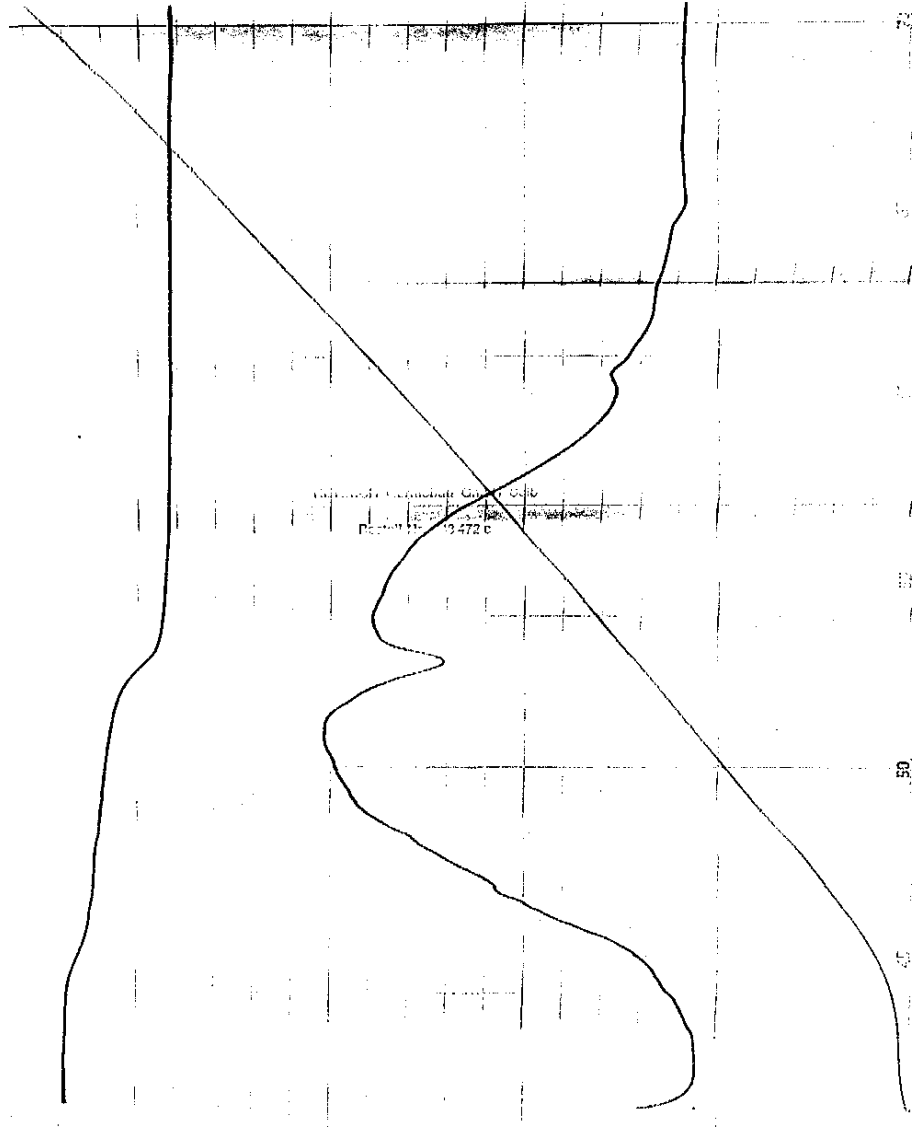
4.6 DTA ve TG Eğrileri

Deneysel çalışmada kullanılan kaolen, refrakter kil ve yapay maddenin 1500 °C sıcaklığa çıkabilen Netzch STA 409 DTA-TG cihazında sıcaklığa bağlı olarak gösterdikleri ekzotermik ve endotermik reaksiyon eğrileri aşağıda Şekil 4.24-4.27’de gösterilmektedir.



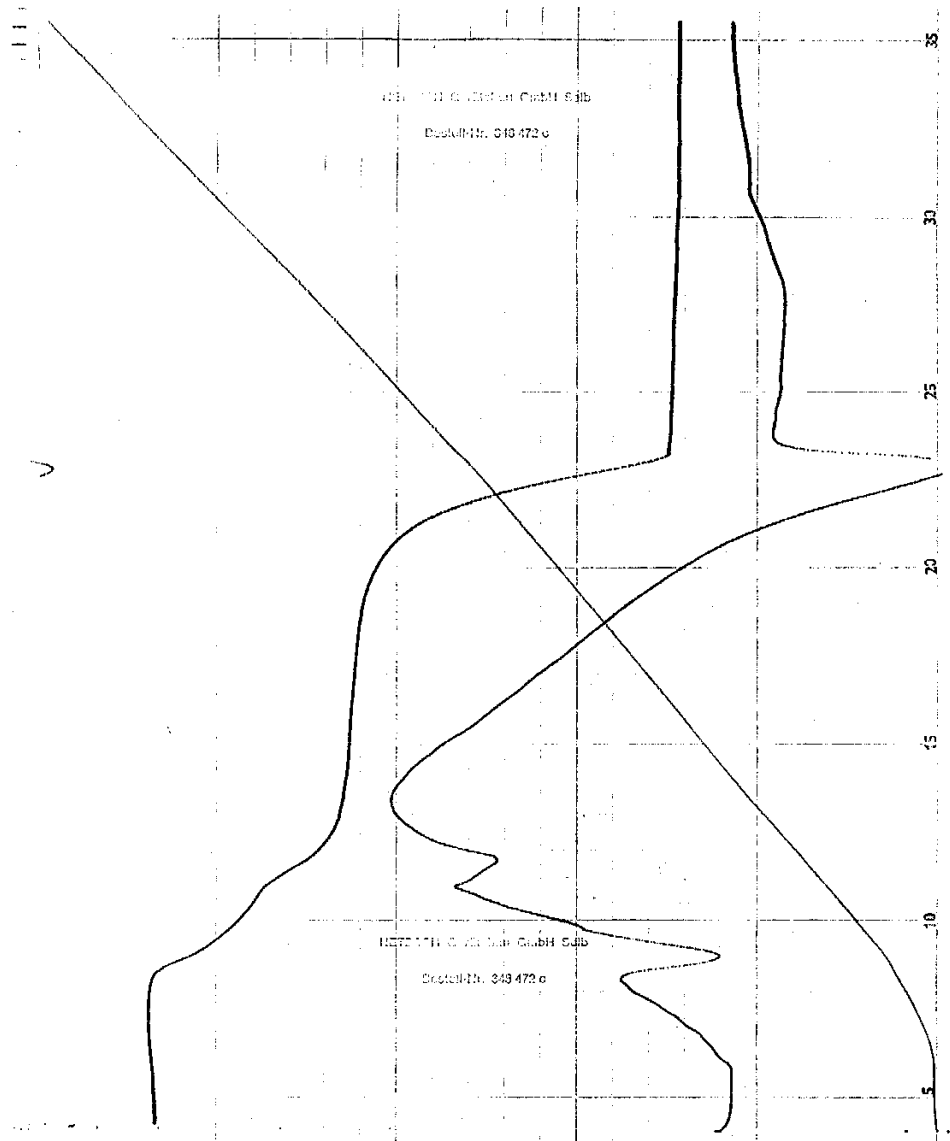
Şekil 4.24 Kaolenin DTA-TG eğrisi.

Burada 600 °C’ de endotermik bir reaksiyon ile metakaolene dönüşüm, bu noktada %10 ağırlık kaybı ve 1000 °C’ de mullit oluşumu görülürken, ağırlık kaybı görülmemektedir.

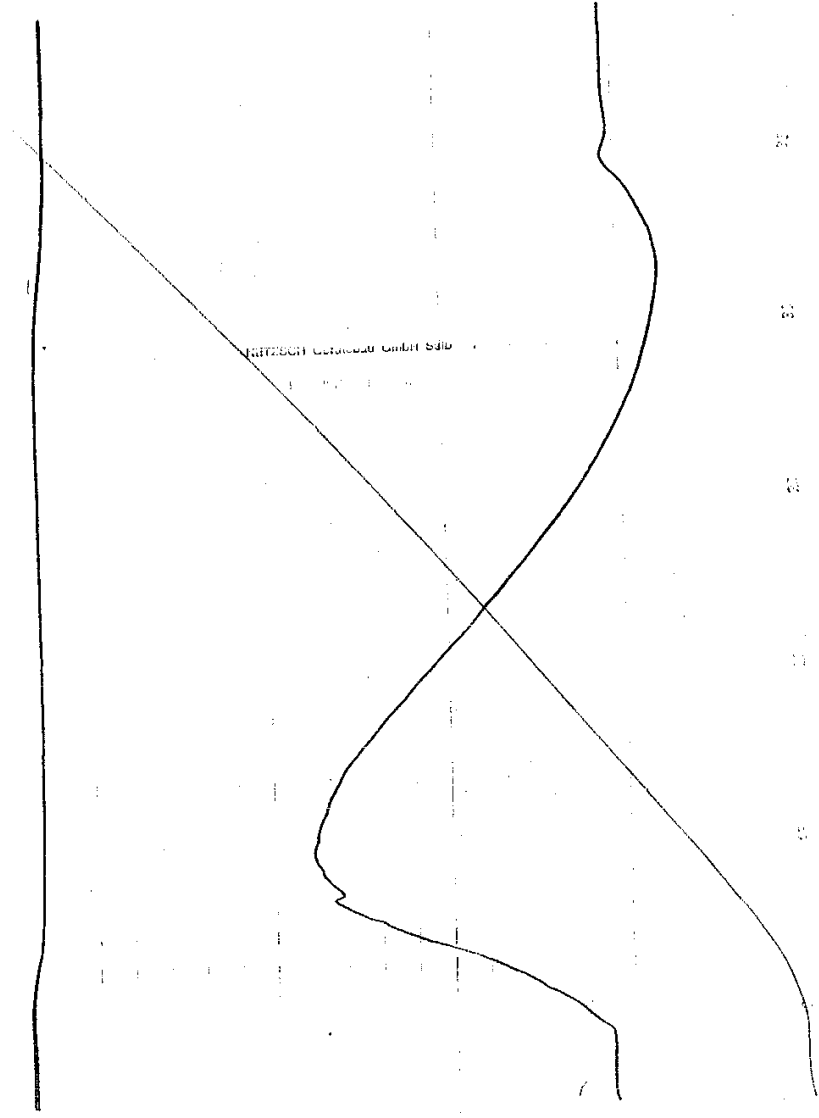


Şekil 4.25 Refrakter kilin DTA-TG eğrisi.

Burada da 560 °C’de endotermik reaksiyon göstererek metakaolen oluşumu ve 980 °C’ de mullit oluşumu gözlenmektedir. Metakaolene dönüşürken ağırlığın %10’ u kaybolmuştur. Bundan sonra çok önemli bir ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir.



Burada 920 °C’de endotermik bir reaksiyon oluşmuş ve bu noktada ağırlığının neredeyse %75’ ini kaybetmiştir. Bunun yapıda mevcut olan sülfat gaz çıkışı olduğu düşünülmüştür. Krozeye konan 100 mg’ lık numune 25 mg’ a kadar düşmüştür.



Şekil 4.27 Kalsine edildikten sonraki yapay maddenin DTA-TG eğrisi.

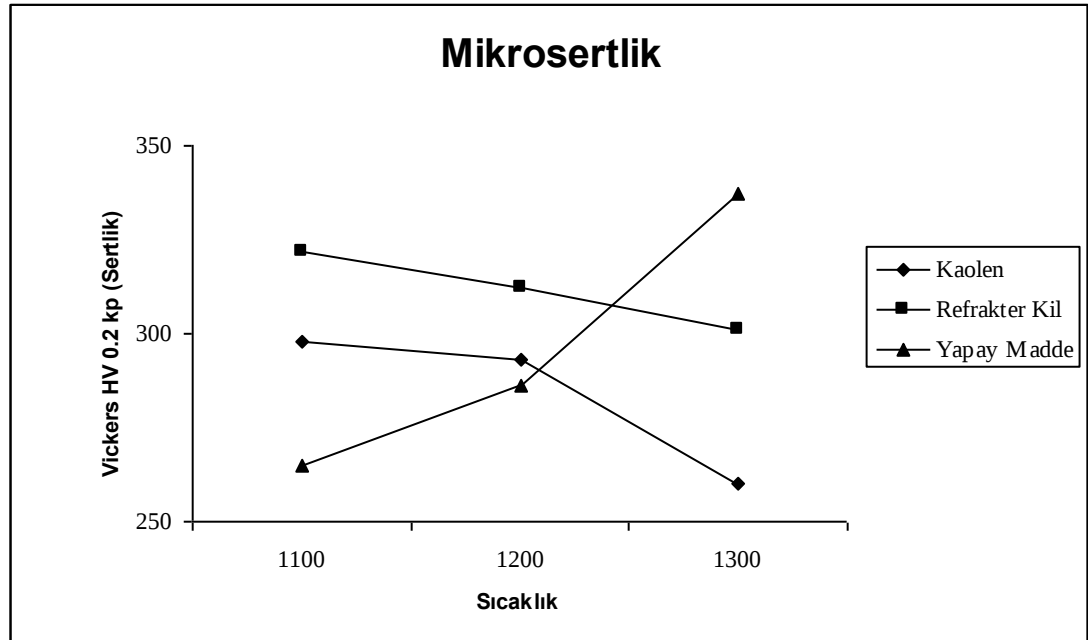
Burada da 950 °C’de mullit oluşumu gözlemlenmektedir.

4.7 Mikrosertlik Ölçümleri

Zwick marka mikrosertlik ölçme cihazında kaolen, refrakter kil ve yapay maddelerinin sıcaklıklarına göre sertlik değerleri aşağıdaki tabloda ifade edilmiştir.

Tablo 4.3 Kaolen, Refrakter kil ve Yapay maddelerinin sıcaklıklara göre sertlik değerleri

MİKROSERTLİK (VİCKERS HV 0.2 kp)			
	1100 °C	1200 °C	1300 °C
KAOLEN	298	293	260
REFRAKTER KİL	322	312	301
YAPAY MADDE	265	286	337



Şekil 4.28 Sıcaklığa bağlı olarak kaolen, refrakter kil ve yapay maddenin sertlik değişimi.

Kaolende sıcaklık artışı ile sertlik düşmekte, refrakter kilde de sertlik düşmekte ama yapay maddede sertlik git gide artmaktadır. Bunun nedeninin yapay maddedeki alumina oranının yüksek olması düşünülmüştür.

BÖLÜM 5

GENEL SONUÇLAR

Bu çalışma mullit stokiometrisindeki Alüminyumsülfat+kolloidal silika karışımından, sol-jel yöntemi ile elde edilen tozun, daha düşük sıcaklıklarda mullit oluşturup oluşturmadığını incelemek üzere yapılmıştır. Genelde mullit eldesinde kullanılan toz refrakter ve kaolen maddelerinden de aynı sıcaklıklarda oluşan mullitin özellikleri incelenmiştir. Üretilen mullitin, reaksiyon sinterlenmesinde ve mikroyapısında oluşan değişiklikler incelenerek aşağıdaki sonuç, yorum ve öneriler elde edilmiştir;

Şekil 4.1'den görülmektedir ki, sıcaklık artışı ile yığınsal yoğunluklar artmaktadır, sol-jel metoduna göre elde edilen örnekte 1300 °C de daha yüksek bir değere ulaşmaktadır, bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü sisteme alüminyumsülfat dan gelen moleküler boyutta Al_2O_3 ilavesi söz konusudur. Bu durumda mullit daha küçük taneciklerle çekirdekleşmekte çünkü alumina taneleri kendisinden daha büyük silika tanelerinin etrafını daha fazla sarabilmektedir. Bu durumda daha fazla mullit oluşumuyla sonuçlanır. Daha fazla mullit oluşumu ise daha az camsı aluminosilikat fazı oluşumu demektir. Bu durumda camsı fazın yaratacağı sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşmanın azalmasıyla birlikte mullitin sinterlenmesi katı hal tane sınırı yayınması ile gerçekleştiğinden daha fazla mullit, daha fazla katı hal yayınması demektir. Mullitin oldukça düşük yayınma sabitine sahip olduğu ise literatür çalışmalarından bilinmektedir.

Sıcaklık yükselmesine paralel olarak sol-jel metoduna göre hazırlanan örnekte görüldüğü gibi tane boyutunun küçük olmasında düşük sıcaklıklarda mullit oluşumunun artmasına yol açtığı X-ışınları difraksiyon grafiklerinde de açıkça görülmektedir.

Taramalı elektron mikroskopisi SEM fotoğrafları da yukarıda sayılan sonuçları doğrulamaktadır. Değişik fotoğraflarda sol-jel metodunun tane yapısını incelediği mullitin düşük yayılım sabitinden kaynaklanan tane içi gözeneklerin tane sınırlarına doğru ilerleyip yok olduğu fotoğraflarda açıkça görülebilir.

Sonuçta; mullitin reaksiyon sinterlemesinde, aluminyum-sülfat+kolloidal silika' dan elde edilen tozun, çekirdeklendirici olarak kullanımıyla taneleri küçülterek tane içi gözenekleri yok etme amaçlı kullanımı başarıya ulaşmış, homojen ve ince bir mikroyapı elde edilmiştir. Bununla beraber sol-jel metodu ile elde edilen örneklerin daha yüksek sıcaklıklardaki değişimleri ve sinterleme süreleri artırılarak incelenebilir. Ancak, mullitin sinterlenmesi mullit oluşumundan önce tamamlanabilirse, teorik yoğunluğa daha fazla yaklaşmak mümkün olabilir.

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

KAYNAKLAR

- [1] **Bowen, N.L., Greig, J.W.**, 1924. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. J. Am. Ceram. Soc. 7, 238, 410.
- [2] **Deville, S.C. and Caron, D.**, 1865. Cited in: Pask, J.A., 1990. Critical review of phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. Ceram. Trans. **6**. 1-13.
- [3] **Litzow, K.**, 1984. Keramische Technik. Vom Irdengut zum Porzellan. Callwey, Munich.
- [4] **Oschat'z, and Wachter**, 1847. Cited in: Litzow, K. 1984. Keramische Technik. Vom Irdengut zum Porzellan. Callwey, Munich.
- [5] **Shepherd, E.S., Rankin, G.A. and Wright, W.**, 1909. The binary system of alumina and silica, lime and magnesia. Am. J. Sci. 28, 301.
- [6] **Sosman, R.B.**, 1956. Apilgrimage to Mull. Am. Ceram. Soc. Bull. 35, 130-131.
- [7] **Telle, R.**, 1992. Synergic durch fachübergreifende Forschungsoperation. In: Keramikverbund Karlsruhe-Stuttgart, Hochleistungskeramik: von Pulvern zu Bauteilen. VDI Verlag, Düsseldorf.
- [8] **Thomas, H.H.**, 1922. On certain xenolithic tertiary minor inclusions in the island of Mull (Argyllshire). Q. J. Geol. Soc. London 78, 229-260.
- [9] **Vernadsky, W.I.**, 1890. Cited in: Pask, J.A., 1990. Critical review of phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. Ceram. Trans. **6**, 1-13.
- [10] **Winkler, H.G.F.**, 1974. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. 3rd edn. Springer, New York, Heidelberg, Berlin.
- [11] **Aksay, I.A., Pask, J.A.**, 1975. Stable and Metastable Equilibrium in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, J. Am. Ceram. Soc., **58** [11-12], 507-512.

- [12] **Klug, F.J., Prochazka, S., Doremus, R.H. Doremus**, 1987, Al_2O_3 - SiO_2 System in the Mullite Region, J.Am. Ceram. Soc., **70** (10), 750-759.
- [13] **Okada K. and Otsuka, N.** 1987. Change in Chemical Composition of Mullite Formed from $2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$ Xerogels During the Formation Process, J.Am. Ceram. Soc., C245-C247.
- [14] **Pask, J.A. Zhang, X.W., Tomsia, A.P. and Yoldas, B.E.** 1987. Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibrium in the α - Al_2O_3 - SiO_2 System J.Am. Ceram. Soc., **70**(10) 704-707.
- [15] **Whal, F.M. Grim, R.E. and Graf, R.B.** 1961. Phase Transformations in Silica-Alumina Mixtures as Examined by Continuous X-ray Diffraction, Amer.Miner.,**46**,1064.
- [16] **Staley, W.G. and Brindley, G.W.**, 1969. Development of Non-crystalline Material in Subsolidus Reactions Between Silica and Alumina, J. Am. Ceram. Soc., **52**(11), 616-619.
- [17] **Davis, R.F. and Pask, J.A.**, 1972. Diffusion and Reaction Studies in the System Al_2O_3 - SiO_2 , J.Am. Ceram. Soc., **55**(10), 525-531.
- [18] **Hillig, W.**, 1993. A Methodology for Estimating the Mechanical Properties of Oxides at High Temperatures, J. Am. Ceram. Soc., **76**(1), 129-138.
- [19] **Pask, J.A.** 1983. Stable and Metastable Phase Equilibrium and reactions in the SiO_2 - α - Al_2O_3 Ceram. Int., **9**(4), 107-113.
- [20] **Dokka, P.C., Pask, P.C. and Mazdiasini, K.S.**,1977. High Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression, J.Am. Ceram. Soc., **60**(3-4), 150-155.
- [21] **Kriven, W.M. and Pask, J.A.**, 1983. Solid Solution Range and Microstructures of Melt Grown Mullite", J. Am. Ceram. Soc., **66**(9), 649-654.

- [22] **Kollenberg, W. and Schneider, H.**, 1989. Microhardness of Mullite at Temperatures to 1000°C", J. Am. Ceram. Soc., **72**[9], 1739-1740.
- [23] **Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R.**, 1976. Introduction to Ceramics, Wiley Interscience, New York.
- [24] **Sacks, M.D. and Pask, J.A.** 1982. Sintering of Mullite Containing Materials: II, Effect of Agglomeration, J.Am. Ceram. Soc., **65**(2}, 70-77.
- [25] **Richerson, D.W.**, 1992. Modern Ceramic Engineering: Processing, Properties and Use in Design , Marcel Dekker Inc., New york.
- [26] **Morikawa, H., Miwa, S., Miyake, M., Marumo, F. and Sata, T.**, 1982. Structural Analysis of SiO₂-Al₂O₃ Glasses", J. Am. Ceram. Soc., **65**(1), 78
- [27] **Reed, J.S.**, 1988. Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Wiley Interscience, New York,
- [28] **Lessing, P.A., Gordon,R.S.and Mazdiyasini,K.S.**,1975.Creep of Polycrystalline Mullit" J. Am. Ceram. Soc., **58**(3-4),149.
- [29] **Nurishi, Y., Pask, J.A.**,1982. Sintering of α -Al₂O₃-Amorphous Silica Compacts" Ceramics Int. **8**, 57-59.
- [30] **Rodrigo, P.O.D., Boch, P.**, 1985. High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering", Int. J. High. Tech. Ceram., **1**, 3-30.
- [31] **Schneider, H., Okada, K., Pask, J.A.** 1994.Mullite and Mullite Ceramics, John Wiley & Sons, Chichester.
- [32] **Ohnishi, H., Maeda, K. Nakamura, T. and Kawanama, T.**, High Temperature Mechanical Properties of Mullite Ceramics, in Ceramic Transactions, pp.605-612 in Ceramic Transactions,Vol. 6, 1994. Mullite and Mullite Ceramics, John Wiley & Sons, Chichester,

- [33] **Ismail, M.G.M.U., Nakai, Z. and Somiya, S.** Sintering of Mullite Prepared by sol-Gel Method .pp.231-241 in Ceramic Transactions, Vol.6, 1994. Mullite and Mullite Ceramics, John Wiley & Sons, Chichester,
- [34] **Mitachi, S., M.Matsuzawa, S. Kaneko, K., Kanzaki, S. and Tabata, H.** 1990. Characterisation of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powders Prepared from Metal Alkoxides", Ceramic Transactions, Vol.6, pp.154, 1994. Mullite and Mullite Ceramics, John Wiley & Sons, Chichester,
- [35] **Kumazawa,T., Ohta,S., Kanzaki, S. and Tabata, H.** Influence of Powder Characterisation on Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Ceramics",pp.401-11 in Ceramic Transactions, Vol.6, 1994. Mullite and Mullite Ceramics, John Wiley & Sons, Chichester,
- [36] **Boch, P.,Chartier, J., Rodrigo, P.D.D.,**1990. High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering", pp. 353-74 in Ceramic Transactions, Vol.6, 1994.Mullite and Mullite Ceramics, John Wiley & Sons, Chichester,
- [37] **Gani, M.S.J. and.McPherson, R.** 1977. Crystallisation of Mullite from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, J.Aust. Ceram. Soc., **13**(3), 21-23.
- [38] **Boch, P., Giry,J.P., Rodrigo, P.D.D.,** Reaction sintering of mullite-based Ceramics. Workshop on Advanced Ceramics. Tokyo Institue of Technology, 1994.Mullite and Mullite Ceramics, John Wiley & Sons, Chichester,
- [39] **Saruhan, B., Albers, W., Schneider, H.** 1993. Reaction Sintering of quartz, Kristobalit and Silika Glass with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ to Mullite: Mechanics and Kinetics" in "Mullite Mullite Ceramics", Ed.by Schneider, H.,Okada, K.,Pask, J.A., John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
- [40] **Kanzaki, S.and Tabata, H.** And Kumazawa,T. 1990. Sintering and Mechanical properties of Mullite derived via spray pyrolysis. Ceram. Trans.**6**,339-351.

- [41] **Okada, K., and Otsuka, N.** 1986. Characterisation of the Spinel Phase from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Xerogels and the Formation Process of Mullite, J.Am. Ceram. Soc., **69**(9), 652-56,
- [42] **Hirata, Y., Sakeda, K., Matsushita, Y. Shimada, K. and Ishihara, Y.,** 1989. Characterisation and Sintering Behaviour of Alkoxide-Derived Aluminosilicate Powders", J.Am. Ceram. Soc., **72**(6), 995-1002,
- [43] **Yoldas, B.E.** Mullite Formation from Aluminum and Silicon Alkoxides", pp. 255-261 in Ceramic Transactions, Vol.6, Mullite and Mullite Matrix Composites. Ed. By S.Somiya, R.F.Davis and J.A.Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- [44] **Li, D. X. and Thomson, W.J.** 1990. Mullite Formation Kinetics of a Single Phase Gel, J.Am. Ceram. Soc., **73**(4), 964-969.
- [45] **Li, D. X. and Thomson, W.J.** 1991. Tetragonal to Orthorhombic Transformation During Mullite Formation", J.Mater. Sci., **6**(4), 819-824.
- [46] **Yoldas, B.E.** 1992. Effect of Ultrastructure on Crystallisation of Mullite, J.Mater. Sci., **27**, 6667-6672.
- .
- [47] **Schneider, H., Merwin, L. and Sebald, A.** 1992. Mullite Formation from Non-Crystalline Precursors, J.Mater. Sci., **27**, 805-812.
- [48] **Hyatt, M.J. and Bansal, N.P.,** 1990. Phase Transformation in Xerogels of Mullite Composition", J.Mater. Sci, **25**, 2815-2821.
- [49] **Yoldas, B.E.** 1980. Microstructure of Monolithic Materials Formed by Heat Treatment of Chemically Polymerised Precursors in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Binary, Bull. Am. Ceram. Soc., **59**(4), 479-483.
- [50] **Kara, F.,** 1994. Processing and Characterisation of Mullite Based Ceramics, PhD Thesis, University of Cambridge.

- [51] **Bansal, N.P. and Doremus, R.H.**, 1986. Handbook of Glass Properties", Academic Press Inc., Orlando.
- [52] **Komarneni, S., Suwa, Y. and Roy, R.** 1984. Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification: The System Al_2O_3 - SiO_2 , J.Am. Ceram. Soc., **69**(7), C155-C156.
- [53] **Sonuparlak, B.** 1990. Tailoring the Microstructure of Ceramics and Ceramic Matrix Composites Through Processing", Comp. Sci. Tech, **37**, 299-312.
- [54] **Jeng, D.Y. and Rahaman, M.N.** 1993. Sintering and Crystallisation of Mullite Powder Prepared by Sol-Gel Processing", J.Mater. Sci, **28**, 4904-4909.
- [55] **Fahrenholtz, W.L., Smith, D.M. and Cesarano, D.M.**, 1993. Effect of Precursor Particle Size on the Densification and Crystallisation Behaviour of Mullite", J.Am. Ceram. Soc, **76**(2), 433-37.
- [56] **Ha, J.H and Chawla, K.K.** 1993. The Effect of Precursor Characterisations on the Crystallisation and Densification of Diphasic Mullite Gels, Ceram. Int., **19**, 299-305.
- [57] **Sacks, M.D., Bozkurt, N. and Scheiffele, G.W.** 1991. Fabrication of Mullite and Mullite Matrix Composite by Transient Viscous Sintering of Composite Powders ", J.Am. Ceram. Soc, **74**(10), 2428-2437.
- [58] **Clegg, W.J. Alford, N.M.N., Birchall, J.D. and Kendal, K.** 1989. Improved Process for Making Dense Vitreous Silica from Submicrometer Particles by Sintering Near 1000°C, J. Am. Ceram. Soc., **72**[3], 432-36.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul’da doğdu. 1994 yılında Bağlarbaşı Erkek Lisesi’nden mezun oldu. 1995 yılında Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü’ne girdi. 1999 yılında mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü’ne bağlı olarak Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Seramik Programı’nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.