

13/2/05

**ALÜMİNA-AMORF SİLİKA
KARIŞIMLARININ REAKSIYON
SİNERLEMESİ İLE MÜLLİT ÜRETİMİ**

İLKNUR KARA

**Yüksek Lisans Tezi
Seramik Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

İLKNUR KARA'nın Yüksek Lisans tezi olarak hazırladığı Alümina-Amorf Silika Karışımlarının Reaksiyon Sinterlemesi ile Müllit Üretimi başlıklı tez **21.05.1998** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : Yrd. Doç. Dr. Servet TURAN

Üye : Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

Üye : Doç. Dr. Nuran AY

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **07-10-1998** tarih ve **15/4**...sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALÜMİNA - AMORF SİLİKA KARIŞIMLARININ REAKSİYON SİNERLEME İLE MÜLLİT ÜRETİMİ

İLKNUR KARA

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Servet TURAN

1998, Sayfa 40

Bu çalışmada, α -Al₂O₃ + amorf silika karışımlarından reaksiyon sinterleme yolu ile müllit seramiklerin üretimi araştırılmıştır. Bu amaçla 0.5 μ m α -Al₂O₃ tozu, daha iri tane boyutuna sahip amorf silika tozu ile karıştırılmıştır. Karışımlar, müllit katı eriyik aralığında olan % 72.5 α -Al₂O₃ bileşiminde hazırlanmıştır. Bu karışıma değişik oranlarda ince AlOOH (20 nm) ilavesinin sinterleme ve mikroyapıya olan etkileri araştırılmıştır. Kullanılan AlOOH miktarları Al₂O₃ yüzdesinin % 5,10 ve 15'dir.

Artan AlOOH ilavesinin sinterleme ve müllit oluşumunu artırdığı bulunmuştur. Artan sinterleme davranışının, AlOOH silika ile reaksiyona girerek amorf silikanın kristobalite dönüşümünü geciktirmesi ve amorf silikanın vizkozitesini düşürmesi olarak öngörülmüştür. AlOOH ilavesinin müllit oluşumunu artırmasının nedeni ise, daha fazla sinterlemeden dolayı alumina-silika temasının artmasından dolayıdır. Ayrıca çok ince AlOOH tanelerinin silika ile reaksiyona girerek müllit çekirdekleri oluşturması, AlOOH ilavesinin artan müllit oluşumuna yol açmasının diğeri bir nedeni olarak verilebilir.

Anahtar Kelimeler: Müllit, α -Al₂O₃, Amorf Silika, Böhmite, Reaksiyon Sinterleme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION OF MULLITE BY REACTION SINTERING OF ALUMINA-AMORF SILICA MIXTURES

İLKNUR KARA

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Programme

Assit.Prof.Dr. Servet TURAN

In this study, the production of mullite ceramics by reaction sintering of α -Al₂O₃ and amorphous silica mixtures. For this purpose, 0.5 μ m α -Al₂O₃ powder was mixed with coarser silica powder. The mixtures had 72.5% α -Al₂O₃ which lies within the mullite solid solution region. To this mixtures, amounts of fine (20 nm) were added. The amount of AlOOH were 5%, 10%, 15% by weight of α -Al₂O₃ added.

It was observed that increasing amount of AlOOH resulted in increased amount of densification and mullite formation. This was argued to be due to the repression of the transformation of amorf silica to cristobilite when reacted with fine AlOOH particles. The other reason was thought to be the reduction in viscosity of amorphous silica when reacted with AlOOH. Increased amount of mullite formation with increasing AlOOH content was the result of better connectivity of alumina and silica due to improved sintering. The other reason could be the formation of mullite crystals as a result of the reaction between AlOOH and silica, which act as nuclei for the mullite formation from α -Al₂O₃ and silica.

Keywords: Mullite, α -Al₂O₃, Amorphous silica, Boehmite, Reaction Sintering

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımnda beni yönlendiren hocam Yrd. Doç.Dr. Servet TURAN'a, bu çalıŐma boyunca büyük desteğini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Ferhat KARA'ya ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgilerinden yararlandığım ve dostluklarından destek aldığım tüm Seramik Mühendisliği ęretim üyelerine teŐekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET

ABSTRACT

TEŞEKKÜR

İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLER DİZİNİ

ÇİZELGELER DİZİNİ

1. GİRİŞ.....	1
2. Al ₂ O ₃ -SiO ₂ FAZ SİSTEMİ VE MÜLLİT SERAMİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ	1
2.1 Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Faz Sistemi	1
1.1.1 Müllitin Yokluğunda SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Yarı Kararlı Faz Diyagramı.....	1
2.2 Müllit Seramiklerinin Özellikleri.....	2
3. MÜLLİT TOZLARININ SİNERLENMESİ.....	5
3.1 Seramik Tozlarının Sinterlenmesi.....	5
3.1.1 Katı Hal Sinterlemesi.....	5
3.1.2 Vizkoz Akış Sinterlemesi	7
3.1.3 Müllitin Sinterleme Davranışı.....	8
3.1.3.1 Kristalin Müllit Tozlarının Sinterlemesi.....	8
3.1.3.2 Alümina-Silika Karışımlarının Reaksiyon Sinterlemesi Yolu ile Müllit Seramikleri Üretimi.....	10
3.1.3.3 Kimyasal Yöntemlerle Üretilmiş Tozların Reaksiyon Sinterlemesi.....	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	22
4.1 AL ₂ O ₃ -SİO Karışımların Hazırlanması ve Sinterlenmesi.....	22

4.2	Karakterizasyon.....	24
5.	SONUÇLAR.....	25
5.1	Sinterleme Davranışı.....	27
5.2	Mikroyapı İncelemeleri.....	27
6.	TARTIŞMA.....	38
7.	SONUÇLAR.....	40

1- GİRİŞ

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

Mullit seramikleri alumina silika karışımlarının kalsine edilmesi ya da ergitilip soğutulması sonucu elde edilen kristalin müllit tozlarının sinterlemesi sonucu veya alumina ve silika karışımlarının preslenip sinterlemesi sonucu üretilebilir. İkinci metotta, hem alümina ile silika reaksiyonu sonucu mullit oluşumu, hem de sinterleme olduğu için reaksiyon sinterlemesi olarak adlandırılır. Reaksiyon ve sinterleme aynı süreçte olduğu için, üretim açısından avantaj sunar.

Bu çalışmada; ticari olarak mevcut $\alpha-Al_2O_3$ - amorf silika karışımlarından, reaksiyon sinterlemesi yolu ile yoğun müllit seramiklerin üretimine çalışılmıştır. Kolloidal boyutlarda böhmite tozu ilavesinin sinterleme davranışı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2- $Al_2O_3 - SiO_2$ FAZ SİSTEMİ VE MÜLLİT SERAMİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ

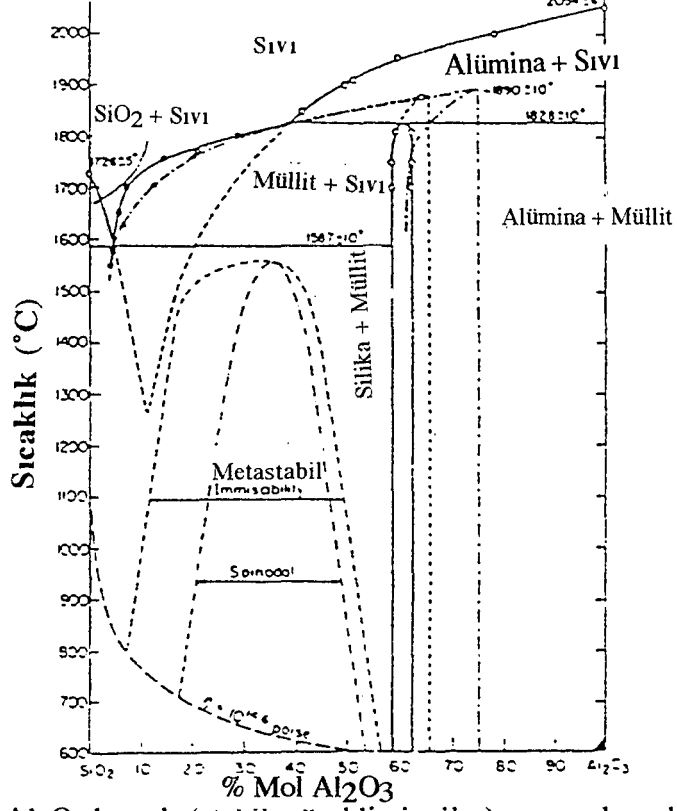
2.1 $Al_2O_3 - SiO_2$ Faz Sistemi

Stokiometrik müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ağırlıkça % 71,8 Al_2O_3 içerir. Ancak normal koşullar altında Al_2O_3 içeriği % 70,4 - 74 arasında değişmektedir (Şekil 1). Burada normal koşullar olarak nitelenen, Al_2O_3 ve SiO_2 'in ısıtılması sonucu oluşan müllittir. Eğer Al_2O_3 ve SiO_2 ergitilip soğutulursa , o zaman müllitin Al_2O_3 içeriği % 77'ye kadar çıkmaktadır [1].

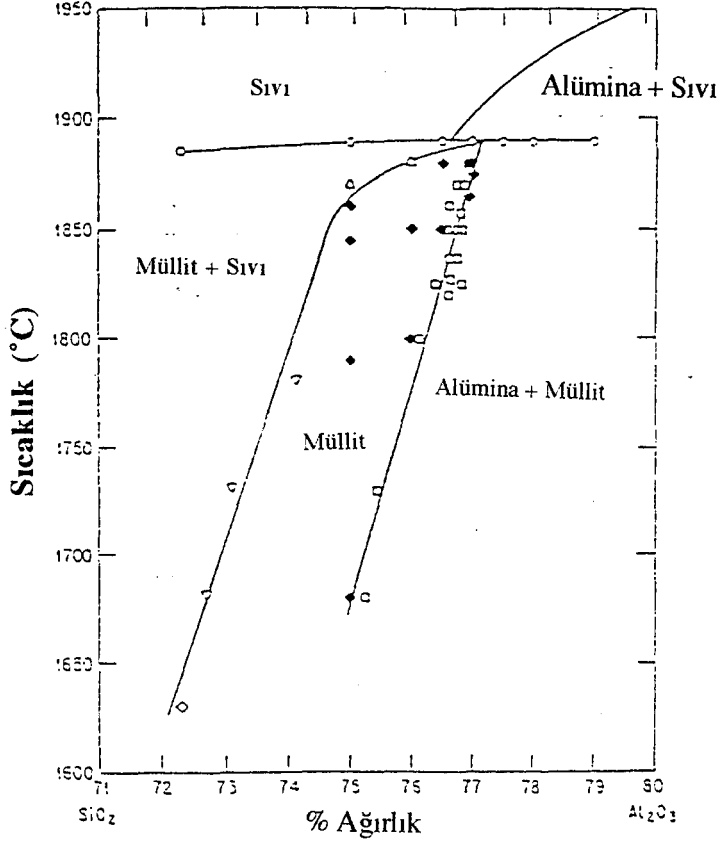
Son zamanlarda yapılan çalışmalarda müllitin kararlı katı eriyik aralığının Şekil 2'den de görüleceği gibi artan sıcaklıklarda ($>1500^\circ C$) sağa doğru eğildiği bulunmuştur [2-4]

2.1.1 Müllitin Yokluğunda $SiO_2 - Al_2O_3$ Yarı Kararlı Faz Diyagramı

Şekil 1' den de görüldüğü gibi normal koşullar altında $1587^\circ C$ de ve % 10 Al_2O_3 bileşiminde ötektik mevcuttur. Whal ve arkadaşları [5] amorf bir fazın, müllit oluşmaksızın $1200^\circ C$ gibi düşük sıcaklıklarda oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Aynı amorf fazın oluşumu Staley and Brindley [6] tarafından da gözlemlenmiştir. Daha sonraları $Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde müllit içermeyen metastabil (kararsız) bir faz diyagramının varlığını öne sürmüşlerdir ve bu diyagram Davis and Pask [7] ve Aksay and Pask [1] tarafından çizilmiştir ve Şekil 1'de kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Şekil 1'den görülmektedir ki metastabil koşullar altında



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



Şekil 2 Klug ve arkadaşları [2] tarafında sunulan SiO₂ - Al₂O₃ faz diyagramının müllit bölgesi

alümina-silika ötektiği 1587°C (% 10 Al₂O₃)' den 1260°C'ye (%18 Al₂O₃) değişmektedir. Staley ve Brindley [6] müllit oluşumu için amorf alüminasilikat fazının müllit çekirdeklenmesi için şart olduğunu belirtmiştir.

2.2. Müllit Seramiklerinin Özellikleri

Düşük tokluk (~2 MPa√m) ve diğer seramiklere kıyasla relatif olarak düşük mukavemetlerinden dolayı, müllit düşük sıcaklıklarda yüksek mukavemete sahip bir seramik olarak hiç düşünülmemiştir. Ancak yüksek sıcaklık uygulama alanları için, mükemmel sürünme ve termal şok dayanımına sahip malzeme olarak uzun süredir bilinmektedir. Bunun yanında, oda sıcaklığında sahip olduğu mukavemet değeri 1560 °C 'ye kadar değişmez. Bu özelliklerinden ve yüksek sıcaklıklarda oksitlenme problemi olmadığından dolayı, müllit diğer seramiklere kıyasla yüksek sıcaklıklarda hem tek fazlı, hem de matris malzemesi olarak kullanılabilir en iyi seramik malzemelerden biridir. Müllitin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 1'de verilmektedir.

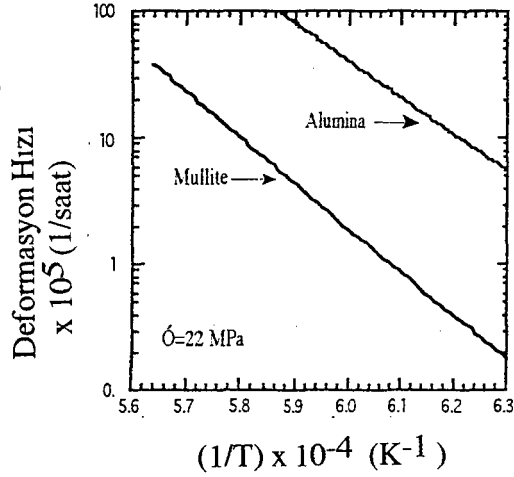
Tablo 1 Müllitin tipik fiziksel ve mekanik özellikleri

Yoğunluk (g/cm ³)	3,17
Ergime Noktası	1890°C
Elastik Modülü (GPa)	220
Termal Genleşme Katsayısı (RT-1500°C)(1/°K)	5,6x10 ⁻⁶
Termal İletkenliği (W/mK)	6

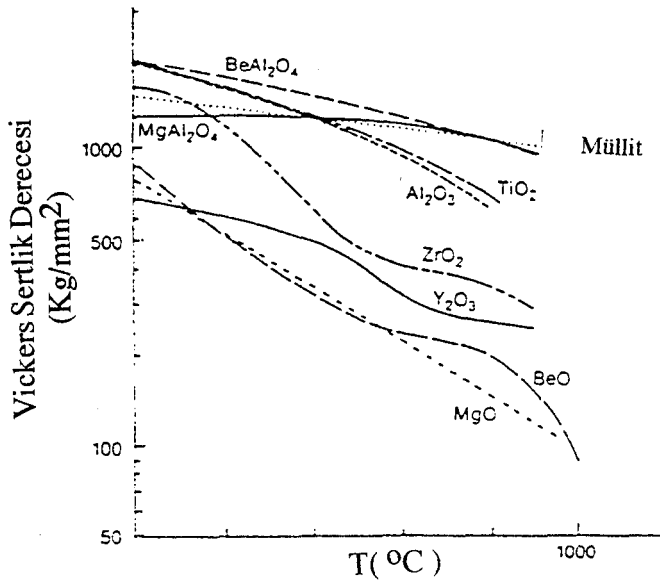
Müllitin çok yüksek sürünme dayanımına sahip olduğu 900 MPa ve 1500°C'de yapılan test sonucu tek kristal müllitin hiç deformasyon göstermemesi sonucu anlaşılmıştır [8a]. Müllitin basma mukavemeti 1400°C'de alüminanın iki katı ve 1500°C'de SiC ile aynıdır. Saf müllit alüminaya göre 1450°C'de 10 kat daha fazla sürünme dayanımına sahiptir (Şekil 3). [8b]

Hillig [8c] 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 genelde etkilenmez. Müllit, sıcaklıkla sertliği en az azalan malzeme olduğu Şekil.4'den görülmektedir ve 1000 °C'nin üzerinde en

olan SiC ile aynı sertliğe sahiptir [9]. Müllitin sıcaklıkla sertliğinin fazla değişmemesinin nedeni kayma sistemlerinin eksikliğine ve böylelikle de dislokasyonların uygun test koşullarında hareketsiz olmasına bağlanmaktadır [9].



Şekil 3. Aynı tane boyutuna sahip müllit ve alüminanın sürünme dayanımının kıyaslanması (Sıcaklık: 1450°C, Gerilme: 22 MPa)



Şekil 4 Çeşitli oksit seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak sertliklerinin değişimi.

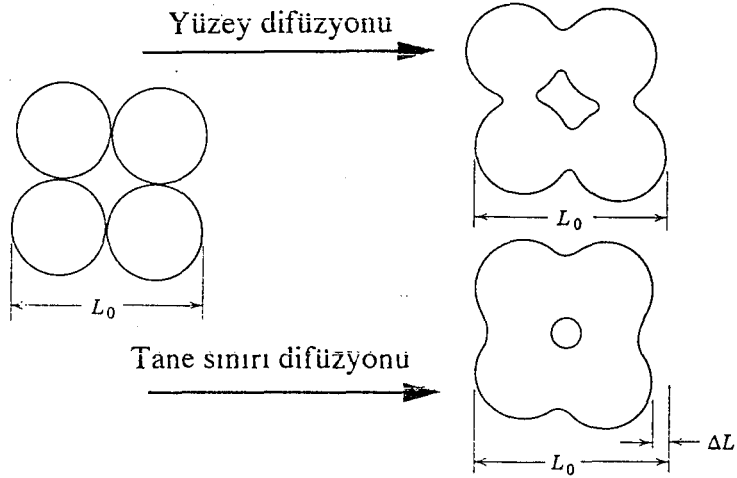
3. MÜLLİT TOZLARININ SİNTERLENMESİ

3.1 Seramik Tozlarının Sinterlenmesi

Sinterleme; toz sistemini oluşturan ana fazın ergime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta sıkıştırılmış tozların yoğunlaştırılması olarak tanımlanabilir. Temelde üç türlü sinterleme vardır: katı halde sinterleme, vizkoz akış ile sinterleme (Örneğin; camın sinterlenmesi) ve reaktif bir sıvının mevcudiyetinde sinterleme. Müllitin sinterlenmesinde ilk ikisinden bahsedilecektir.

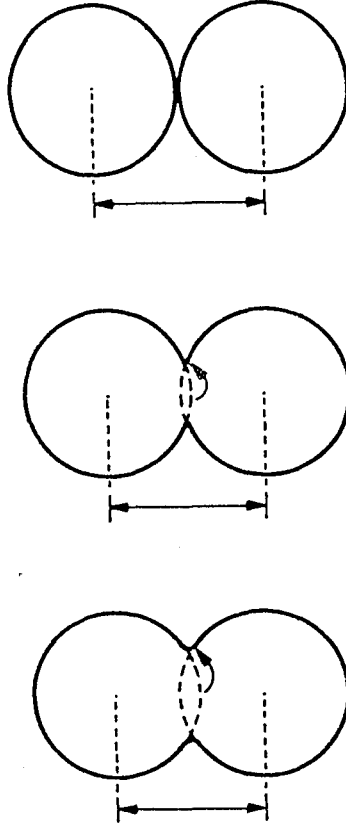
3.1.1 Katı Hal Sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi difüzyon ile malzeme iletimini içerir. Difüzyon atomların ya da boşlukların yüzey ya da tane sınırları boyunca ya da malzeme içinden olabilir [10]. Yüzey difüzyonu çekilme ve porozite azalmasına sebep olmaz, sadece por şekli değişir. [10]. Malzeme içinden tane sınırları ya da latis yollarından olan difüzyon sonucu malzemede çekme olur.(Şekil 5) [10].



Şekil 5 Yüzey difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu ile olan sinterleme sonucu tanelerin şematik olarak değişimi.

Malzeme içinden difüzyon, iki küre modeli şeklinde Şekil 6'daki gibi gösterilebilir. Boyun bölgesi ile malzeme yüzeyi ya da iç kısımları arasındaki serbest enerji farkından dolayı malzeme en hızlı yoldan (tane sınırları ya da latis) boyun bölgesine taşınır.. Tane sınırlarından ya da latisden difüzyonun hangisi hızlı ise, sinterlemede rol oynar.



Şekil 6 Birbiri ile temas halindeki iki tanede malzeme taşınımı

Sinterleme genelde üç değişik aşamada meydana gelir [10,11,12]:

i. İlk aşama; bu aşamada tane yüzeyleri düzgünleşir, tane sınırı ve boyun oluşur, porlar yuvarlaklaşır. Genelde % 10' dan daha az yoğunlaşma vardır.

ii. Ara aşama; ortalama porozite miktarı % 5-10' a kadar azalır ve yavaş tane büyümesi görülür.

iii. Son aşama; porlar izole olur, sinterleme hızı düşer. Bu aşamada sinterleme hızı por geometrisine ve mikroyapıdaki yerine bağlıdır.

Malzeme transferinin partikül temas bölgesinden boyun bölgesine latis difüzyonu ile olduğu durumda lineer büzülme miktarı:

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

olarak ifade edilir [10]. Burada; $\Delta L/L$ lineer büzülme; γ yüzey enerjisi ; a^3 difüzyona uğrayan boşluğun atomik hacmi; D difüzyon katsayısı; k Boltzman sabiti; T mutlak sıcaklık; r tane boyutu ve t ise zamanı göstermektedir. Eşitlik 2.1'den görülür ki zaman sinterleme için kritik bir değişken değildir. Ancak tane boyutu ve sıcaklık (difüzyon sabitini eksponansiyel olarak arttırdığı için) çok önemli iki parametredir. Tane boyutu azaldıkça ve/veya sıcaklık arttıkça sinterleme hızı artar. Malzeme taşınımının latis difüzyonu ile olduğu durumda, belli bir yoğunluk elde etmek için gerekli t zamanı;

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

tane sınırlarında olduğu durumda ise:

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

olarak ifade edilir [13]. Burada;

γ^{KG} : katı-gaz ara yüzey enerjisi

V_m : molar hacim

w : tane sınırı enerjisi

D_L : latis difüzyon katsayısı

D_{ts} : tane sınırı difüzyon katsayısı

olarak ifade edilir.

3.1.2 Vizkoz Akış ile Sinterleme

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

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

Burada γ sıvı-gaz arayüzey enerjisi, t izotermal sinterleşme zamanı, η sinterleşme sıcaklığındaki camın vizkozitesidir. Görülmektedir ki vizkoz akış sinterlemesinin hızını belirleyen faktörler yüzey enerjisi, vizkozite ve tane boyutudur. Sinterleme eşitliklerinde görülmeyen ancak ürün özelliklerine ve her iki sinterleme hızını etkileyen önemli bir faktör de tanelerin paketlenmesi, tane şekli, tane boyut dağılımı ve aglomerasyondur. Yaş üründe homojen olmayan tane paketlenmeleri geniş por boyut dağılımına ve homojen olmayan sinterlemeye sebep olur. Küçük porların olduğu bölgeler daha hızlı sinterlenebilecektir [14]. Silika partiküllerinin aglomerasyonunun, silikanın sinterleme hızını ve ürünün mekanik özelliklerini kötü yönde etkilediği görülmüştür [15]. Silika içinde mevcut aglomerelerin elimine edilmesini silikanın sinterleme sıcaklığını 300°C düşürdüğü görülmüştür. Burada görülmektedir ki homojen bir sinterleme için ürünün yaş mikroyapısının iyi bir şekilde kontrolü gerekmektedir.

3.1.3 Müllitin Sinterlenme Davranışı

Müllit, Al_2O_3 ve SiO_2 'den meydana gelen bir faz olduğu için değişik yöntemlerle üretilebilir. Bunlardan bir tane Al_2O_3 ve SiO_2 içeren bileşenleri kalsine edip, müllite dönüştürmek ve elde edilen tozu sinterlemektir. Diğer bir yöntem ise; Al_2O_3 ve SiO_2 içeren bileşikler müllit stokiometrisinde karıştırıp, şekillendirmek ve pişirmektir. Böylece hem reaksiyon hem de sinterleme aynı zamanda meydana geldiği için bu yöntem reaksiyon sinterlemesi olarak adlandırılır.

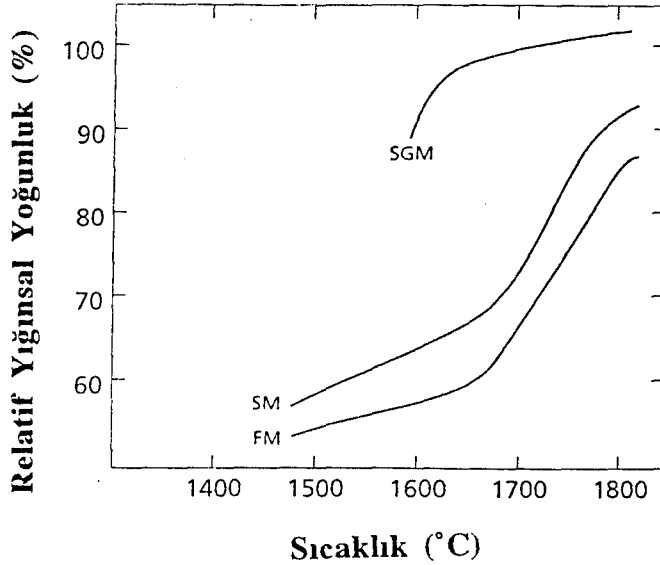
3.1.3.1 Kristalin Müllit Tozlarının Sinterlenmesi

Kristalin müllit tozları, kolaylıkla sinterlenebilen tozlar değildir [16, 17]. Bunun sebebi ise müllit sisteminde Al ve Si difüzyonunun çok yavaş olmasıdır. Bu yüzden, kristalin müllit tozlarından yoğun müllit seramikleri elde etmek için yüksek sıcaklıklar ($>1700^\circ\text{C}$) gerekmektedir.

Müllit, alümina ve silikanın reaksiyonu sonucu oluştuğundan, özellikle yetersiz reaksiyon olduğunda silika fazı silikat türü camsı faz oluşturur. Dolayısı ile, bu camsı fazın kristalin müllit tozu içinde var olup olmamasına göre sinterleme davranışında değişiklik gösterir. Eğer camsı faz mevcut ise bu durumda sinterleme sıcaklığında sıvı faz oluşturacağından sinterlemeyi kolaylaştıracaktır.

Müllit tozunun sinterleşmesinin zorluğu Şekil 7'de açıkça görülmektedir [18]. % 90'ın üzerinde yoğunluk elde edebilmek için 1700°C'in üzerine çıkmak gerekmektedir. Şekil 7'de kullanılmış SM tozu α Al₂O₃ ve amorf SiO₂ kalsinasyonu sonucu elde edilmiştir. Sacks ve Pask [14] müllit tozlarının sinterleme mekanizmasının tane sınırı difüzyonu yolu ile olduğunu belirtmiştir.

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



Şekil 7 Ticari kristalin müllit tozlarının sinterlenme davranışı. SM (sinter müllit tozu), FM (ergitme ve kristalleştirme yöntemi ile elde edilmiş müllit tozu). SGM (sol-jel yöntemi ile elde edilmiş ince müllit tozu)[18]

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

3.1.3.2. Alümina - Silika Karışımlarının Reaksiyon Sinterlemesi Yolu ile Müllit Seramiklerinin Üretimi

Müllit tozlarını yüksek yoğunluğa sinterlemek için gerekli yüksek sıcaklık problemlerinden kurtulmak için, müllitin reaksiyon sinterlemesi ile eldesi de yaygın olarak çalışılmıştır. Reaksiyon sinterleme yöntemi üzerindeki çalışmaların ana nedeni, $Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde görülen metastabil ötektik fazın vizkoz akışını kullanarak sinterleme hızını arttırmaktır.

Reaksiyon sinterleme için bir çok alümina ve silika kaynakları kullanılmıştır. Bunlar kil-alümina sisteminden sol-gel karışımlarına kadar uzanmaktadır. Doğal olarak killerin kullanımı, içerdikleri empuritelerden dolayı üründe camsı faz oluşumuna neden olmaktadır. Bunu önlemek için daha saf malzemeler, alüminyumoksit / hidroksit ve silisyumoksit / hidroksit gibi malzemelerin kullanım yoluna gidilmiştir. Boch ve Rodrigo [23] α Al_2O_3 (0,6 μm) ve amorf SiO_2 (0,4 μm) karışımlarının 1600°C'de 10 saat süre ile sinterlenmesi sonucu % 97 yoğunluk elde etmişlerdir. Boch ve Rodrigo [23] yaptıkları dilatometre deneyleri de aşağıda sıralanan bazı ilginç sonuçları göstermiştir:

1- Amorf silika kristobalite dönüştüğünde yoğunlaşma durmaktadır.

2- Sıcaklığın biraz artması ile yoğunlaşma tekrar artmaktadır ki bunun nedeni de metastabil ötektik fazının oluşmasına bağlanmıştır. Nitekim α Al_2O_3 - kristobalit karışımlarının 1280°C'de %13 gibi yüksek oranda çekme gösterdikleri görülmüştür.

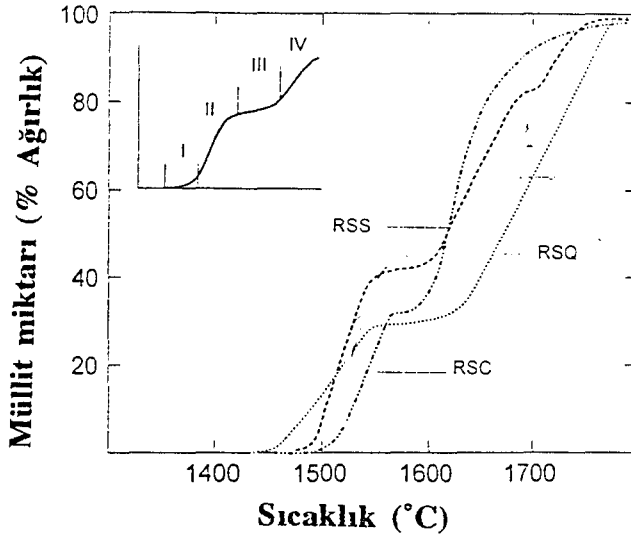
3- Sıcaklığın daha da artması ile müllit oluşmuş ve sinterleme tekrar durmuştur. 1550°C'nin üzerine ısıtma ile de katı hal difüzyon prosesleri ile sinterlenme tamamlanmıştır.

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

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

Schnieder ve arkadaşları [18], α Al_2O_3 ile kuvars, kristobalit ve amorf silikayı karıştırıp, bu karışımların müllit oluşumu ve sinterleme davranışlarını incelemişlerdir. Bu karışımlarda müllitin Şekil 8' de görüldüğü gibi 4 kademe de oluştuğu bulunmuştur:

- I. Bölge : Müllit çekirdeklenme bölgesi
- II. Bölge : Yüksek müllit oluşum bölgesi
- III. Bölge : Düşük müllit oluşum sıcaklık aralığı
- IV. Bölge : Yüksek müllit oluşum bölgesi



Şekil 8 Alumina + silika karışımlarından reaksiyon sinterlemesi ile müllit oluşumu [18]
RSQ = kuvars + α - Al_2O_3 ; RSS = amorf silika + α - Al_2O_3 ; RSC = kristobalit + α - Al_2O_3 ;

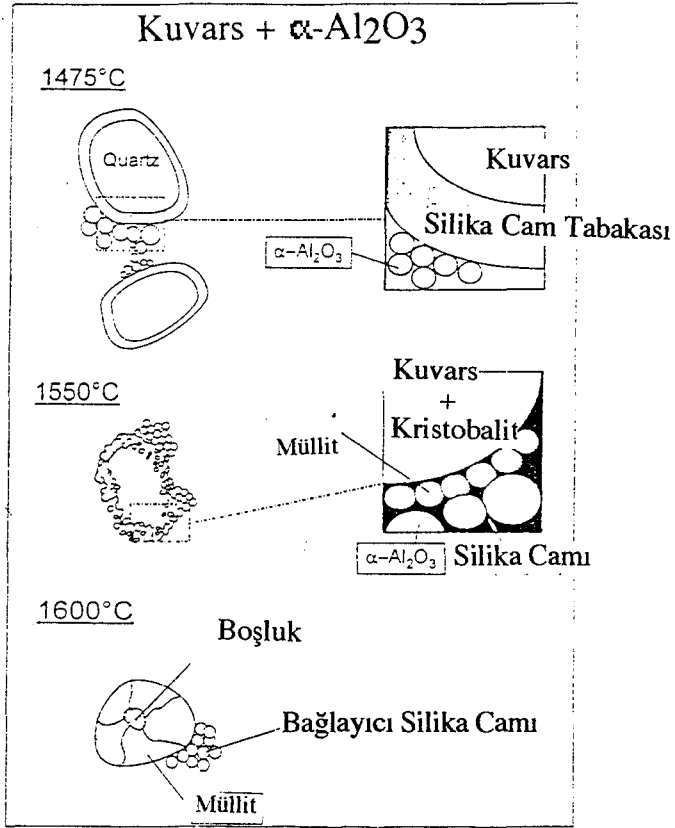
Her ne kadar sıcaklığa bağlı olarak müllit oluşum bölgeleri α Al_2O_3 - kuvars, α Al_2O_3 -kristobalit ve α Al_2O_3 - amorf silika karışımları için benzer ise de, müllit oluşum mekanizmalarının çok farklı olduğu görülmüştür [18].

Şekil 8'de, müllit oluşumu eğrisinde 1450-1470 °C arasında bir çekirdekleşme bölgesi (I. bölge) mevcuttur. Bunu takiben 1470-1530 °C arasında müllit oluşumu hızla artmaktadır. Bunun sebebinin silikaca zengin camsı fazın α Al_2O_3 aglomereleri arasına sızması sonucu olduğu ileri sürülmüştür. Böylelikle α Al_2O_3 ve silika temas yüzeyi artacağından müllit oluşumu da artacaktır. Sıcaklığın 1530 °C'nin üzerine çıkmasıyla (1530-1580 °C arası : kademe III) müllit oluşumu tekrar hızlı bir şekilde düşer. Bunun sebebi ise silika camsı fazın çok daha az reaktif olan kristobalite dönüşümüdür. Bunun yanında alümina-silika ara yüzeyinde oluşan müllit tanelerinin, difüzyonu engellemesi ile müllit oluşumunu yavaşlatabilir. Son olarak 1650 °C'nin üzerinde (kademe IV), müllit oluşumunun tekrar arttığı görülür. Bunun sebebi ise kristobalit tanelerinin erimesi ve alümina ile reaksiyonu olarak açıklanabilir [18].

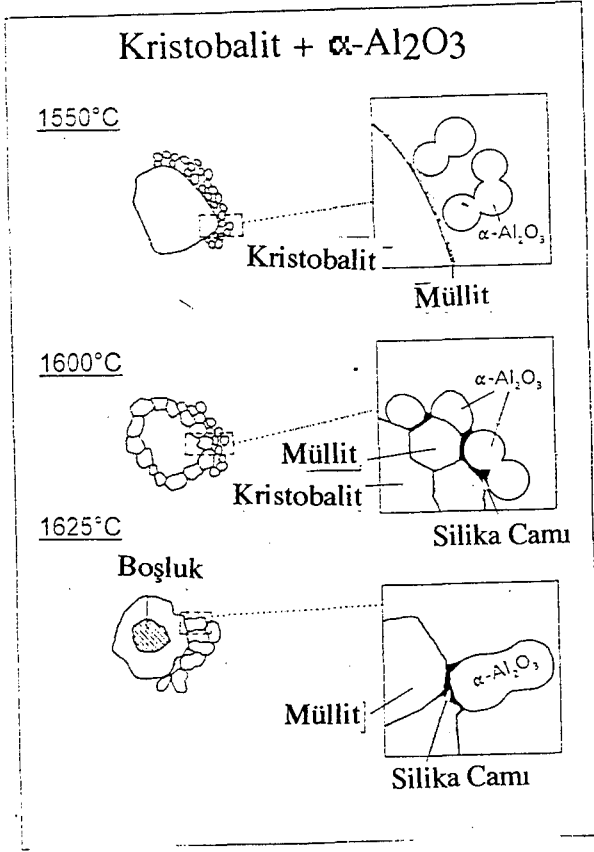
α Al_2O_3 -kuvars sisteminde, α Al_2O_3 ile kuvarsın reaksiyonunu, kuvars tanelerinin dış kısımlarının erimesi ile 1100°C gibi düşük sıcaklıklarda başlar Şekil 9'da da görüldüğü gibi kuvars tanelerinin çevresindeki bu kısmi ergime α Al_2O_3 ile reaksiyon sonucudur. Solidüsün altı böyle bir ötektik oluşumu α Al_2O_3 - SiO_2 metastabil denge diyagramı ile açıklanabilir. Kuvarsta bulunan safsızlıkların sistemde mevcut olması ötektik noktasını 1280 °C'lerden 1100 °C'lere kadar indirebilir.

Kristobalit - α Al_2O_3 karışımlarından müllit oluşum mekanizması kuvars ve α Al_2O_3 'dan önemli oranda farklıdır [18]. Şekil 10'da 1470 °C'de müllit çekirdekleri oluşur.(Kademe I) Bu sıcaklığın üzerinde özellikle kristobalitte bulunan empuritelere de yardımıyla oluşan camsı faz müllit oluşumunu hızlandırır.(Kademe II) Oluşan bu müllit taneleri α Al_2O_3 - kristobalit arasında bir difüzyon bariyeri oluşturur ve müllit oluşum hızı düşer (Kademe III) Artan sıcaklık ile (>1600 °C) reaktanların camsı faz oluşturması müllit oluşum hızını tekrar artırır.

Amorf silika- α Al_2O_3 karışımlarından müllit oluşumu, bir çok yönden kristobalit- α Al_2O_3 karışımlarına benzer, çünkü amorf silika, müllit oluşumundan önce tamamen kristobalite



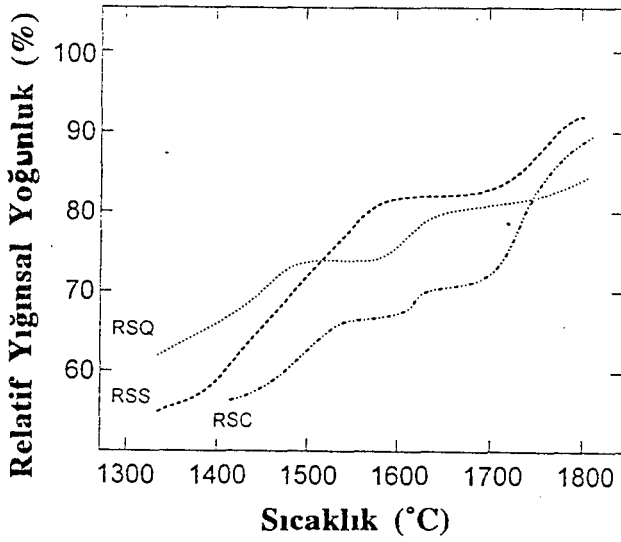
Şekil 9 Kuvars + α -Al₂O₃ karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları.



Şekil 10 Kristobalit + α -Al₂O₃ karışımlarının değişik sıcaklıklarda reaksiyon sinterleme aşamalarının mekanizmaları.

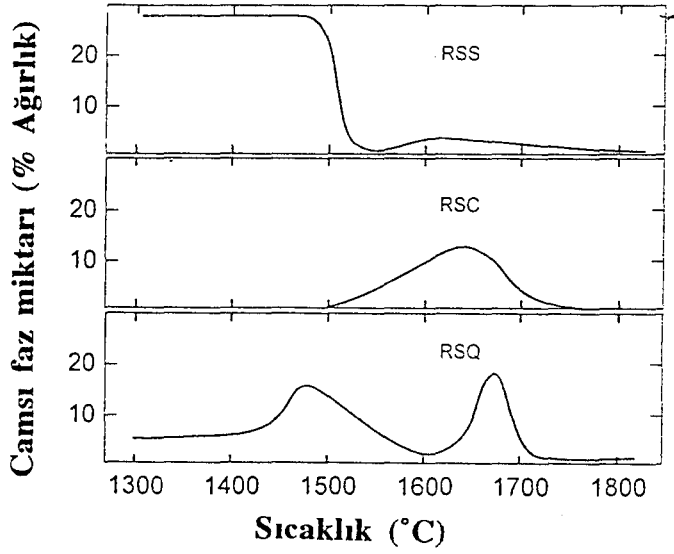
dönüşür [18]. Bu demektir ki düşük sıcaklıklarda müllit oluşumu (I. ve II. kademeler) α Al_2O_3 ve amorf silika değil de α Al_2O_3 - kristobalit arasında oluşur. Kademe II'de amorf SiO_2 - α Al_2O_3 karışımlarında müllit oluşumu kristobalit - α Al_2O_3 karışımlarına göre daha fazladır. Bunun nedeni ise amorf SiO_2 - α Al_2O_3 karışımlarının vizkoz akış ile bir miktar sinterlenmesi sonucu silika-alümina temas yüzeyinin artmasıdır.

Kuvars + α Al_2O_3 , kristobalit + α Al_2O_3 ve amorf silika + α Al_2O_3 karışımlarının sinterleme eğrileri Şekil 11'de görülmektedir [18].



Şekil 11 Alumina + silika karışımlarının reaksiyon sinterleme eğrileri. RSQ = kuvars + α - Al_2O_3 ; RSC = kristobalit + α - Al_2O_3 ; RSS = amorf silika + α - Al_2O_3 . [18]

Kuvars + α Al_2O_3 karışımı 1000°C ile 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 nerdeyse sıfıra yaklaştığı görülmektedir ki bunun sebebi, müllit oluşumu sonucu olan hacimsel genişlemedir ($3,17 \text{ g/cm}^3$ olan müllitin yoğunluğu, kuvars + α Al_2O_3 karışımından daha düşüktür). Yaklaşık 1600°C 'nin üzerinde yoğunlaşma tekrar sıvı faz sinterlemesi sonucu artmaktadır. Çünkü kristobalit ve α Al_2O_3 reaksiyonu sonucu bu sıcaklığın üzerinde camsı faz oluşmaktadır. Şekil 12'de camsı faz miktarındaki değişim görülmektedir.



Şekil 12 Alumina + silika karışımlarının reaksiyon sinterlemesi esnasında camsı faz oluşumu. RSQ= kuvars + α -Al₂O₃; RSC = kristobalit + α -Al₂O₃; RSS = amorf silika + α -Al₂O₃ [18]

Kristobalit ve α Al₂O₃ 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 difüzyonu yolu ile olmaktadır. Çünkü, Şekil 2.8'den de görüldüğü gibi herhangi bir camsı faz bu sıcaklık aralığında bulunmamaktadır. 1520°C'nin üzerinde, kuvars + α Al₂O₃ karışımında olduğu gibi çekilme neredeyse sıfıra yakındır ki bunun sebebi kuvars + α Al₂O₃ karışımında olduğu gibi müllit oluşumundan dolayıdır. 1650 °C'nin üzerinde, kristobalitin ergimesinden dolayı oluşan sıvı faz sonucu relatif yığınsal yoğunluk artmaktadır. Kuvars + α Al₂O₃ sisteminden farklı olarak, kristobalit + α Al₂O₃ sistemi, müllit oluşumundan önce çok daha az bir sinterleşme göstermektedir.

Amorf silika + α -Al₂O₃ karışımlarına bakıldığında yoğunlaşma hızının daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 11). Bunu sebebi yumuşak silika tanelerinin vizkoz akışıdır. 1450-1520°C arasında amorf silika kristobalite dönüştüğünden dolayı, camsı faz miktarı azalmaktadır ve bu sıcaklığın üzerindeki yoğunlaşma davranışı diğer iki sistem ile aynı özellik göstermektedir.

Reaksiyon sinterleme çalışmalarından görülmektedir ki, özellikle sistemde bulunan sıvı fazın vizkoz akışı yardımıyla yoğunlaşmanın en büyük kısmı müllit oluşumundan önce olmaktadır (Örneğin, kuvars + α Al₂O₃ ve amorf silika+ α Al₂O₃ karışımlarında olduğu gibi)

Eğer katı hal difüzyonu sinterleme mekanizması ise (kristobalit + α Al_2O_3 karışımı gibi) müllit oluşumundan önce az miktarda yoğunlaşma görülür ve yoğunlaşmanın ana kısmı müllit oluşumu ile beraber meydana gelmektedir ki müllitin varlığında sinterleşme çok yavaş olmaktadır. Bu yüzden kristobalit + α Al_2O_3 karışımlarının reaksiyon sinterlemesi çoğu zaman kuvars + α Al_2O_3 ve amorf silika + α Al_2O_3 karışımlarına göre daha az yoğunlukta müllit eldesine yol açar. Buradan anlaşılmaktadır ki silika ve alümina çeşidi, reaksiyon sinterlemesinde yoğunlaşma hızını kontrol eden bir parametredir. Yine görülmektedir ki müllit oluşumundan önce ne kadar çok sinterleme sağlanabilirse, o kadar çok yoğun malzeme elde edilmektedir. Müllit öncesi sinterlemeyi kontrol eden en önemli parametre ise, vizkoz bir sıvı fazın oluşumu ve bu fazın mümkün olduğundan geç kristalleşmesidir.

3.1.3.3 Kimyasal Yöntemlerle Üretilmiş Tozların Reaksiyon Sinterlemesi

Kimyasal yöntemler (sol-jel, çöktürme vb.) hazırlanmış tozların reaksiyon sinterleme davranışları yaygın olarak çalışılmıştır.

Üretim esnasındaki süreç koşullarına göre kimyasal yöntemlerle elde edilen tozlar 980°C 'de ya da 1200°C 'nin üzerinde müllite dönüşürler. Eğer Al ve Si içeren başlangıç malzemeleri (Al ve Si tuzları, alkoksitleri) atomik mertebede homojen bir şekilde karıştırılmış ise, müllit oluşumu 980°C 'de olur [27-34]. Eğer karıştırma sonucu Al ve Si nanometre mertebesinde segragasyona uğrar ise bu durumda müllit oluşumu 1200°C 'lere kadar gecikir [29]. Segregasyon derecesine bağlı olarak da bu sıcaklık 1300°C 'lere kadar çıkabilir [35].

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

Ancak ilk defa Yoldaş [36] tarafından gösterilmiştir ki böhmit ve koloidal amorf silika karışımları (10-50 nanometre mertebesinde karışım) düşük sıcaklıklarda ($\sim 1250^\circ\text{C}$) yüksek yoğunluğa ($>95\%$) sinterlenebilir. Bunun sebebi bu karışımlarda müllit (ve/veya

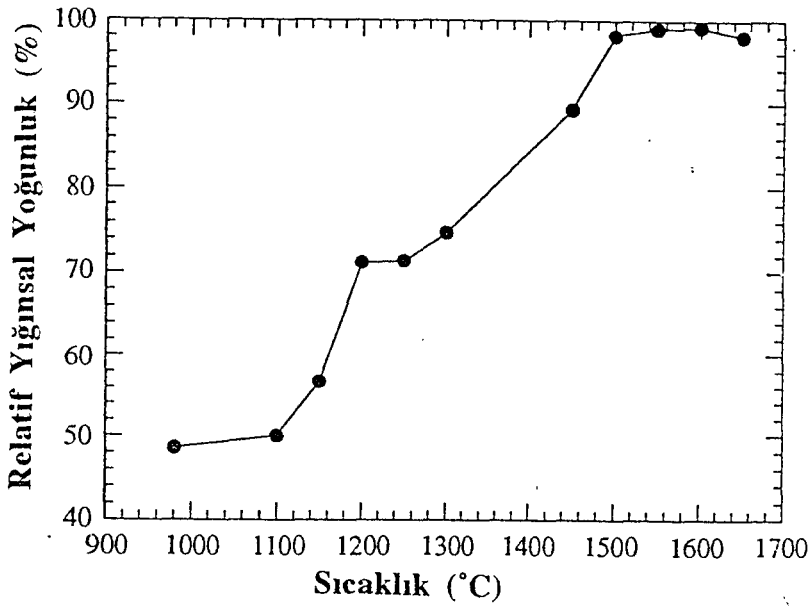
kristobalit) 1250-1300 °C'ye kadar oluşmaz; amorf silika ve alümina arasındaki reaksiyon sonucu metastabil vizkoz faz sayesinde yoğunlaşma olur.

Nanometre mertebesinde alümina-silika karışımlarından müllit oluşum kinetiği, alümina bileşenin tane boyutuna bağlıdır [4]. Eğer alümina tane boyutu küçük ise müllit oluşumu, 1200°C civarında olur. Bu tür karışımlar, örneğin bir alüminyum tuzu ile kolloidal silikanın karışımından elde edilebilir. Bu durumda alümina tane boyutu bir kaç nanometre mertebesinde [37]. Aynı şekilde segregasyona uğramış atomik mertebedeki karışımlarda da 1200°C civarında müllit oluşur. Bu tür karışımlarda müllit oluşumundan önce bir miktar vizkoz akış sinterlemesi olur (Şekil 13) Daha sonra, müllit oluşumundan dolayı (1200°C'de) sinterleme durur ve 1300°C'nin üzerinde tekrar sinterleme başlar ki burada sinterleme mekanizması katı hal difüzyonudur. Bir miktar vizkoz akış sinterlemesi sonucu mikro yapıda bir düzenlenme olduğundan müllit oluşumu sonrası % 98'in üzerinde yoğunluğa 1550°C'lerde erişilebilir.

Alümina bileşenin tane boyutunun artması (10-50 nm civarında) müllit oluşum sıcaklığını 1250-1300°C'lere itmektedir [37]. Müllit oluşumunun bu sıcaklıklara itilmesi vizkoz akış sinterlemesi açısından iki avantaj sağlayabilir:

- a) Sıcaklığın artması vizkoz amorf fazın vizkozitesini eksponansiyel olarak düşürür,
- b) Daha fazla alümina silika içinde çözünme fırsatı bulur ki bu da vizkoziteyi düşürür [38].

Komarneni ve arkadaşları [39] ve Sonuparlak [40] kolloidal böhmit (AlOOH) ve tetraetilortasilikat (TEOS) karışımlarından hazırladıkları jelleri sinterlediklerinde 1250°C'de 1 saat sinterleme sonucu % 94-96 yoğunluk elde etmişlerdir. Bu derece yüksek yoğunluk müllit oluşumundan önce sağlanabilmiştir. Daha sonra 1300°C civarında bir ısıl işlem ile alümina silika karışımı olan bu yoğun yapı müllite dönüşmektedir. Saf ve mikronaltı kristalin müllit tozlarının sinterlenmesi için 1600°C'nin üzerinde ve α Al₂O₃ + kuvars, silika tozlarının sinterlenmesi için 1700-1800°C sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğu düşünüldüğünde kolloidal alümina-silika karışımlarının reaksiyon sinterlemesi yolu ile müllit eldesinin avantajı ortaya çıkmaktadır. Homojen bir mikroyapı eldesi ise diğer önemli bir avantajıdır:



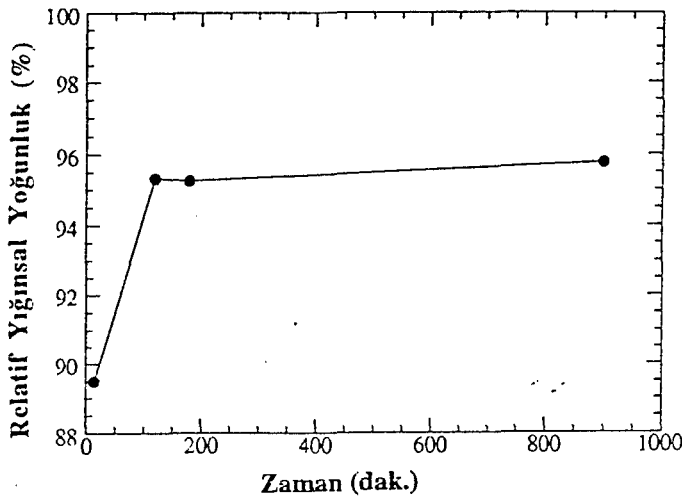
Şekil 13 Al tuzu (Al-sülfat) - kolloidal silika karışımlarından elde edilmiş alumina-silika tozunun reaksiyon sinterleme davranışı. [37]

Jeng ve Rahaman [41], Al ve Si alkoksitlerden hazırladığı jelleri 1250°C'de % 98 yoğunluğa sinterleyebilmişlerdir ve sinterleme kinetiğinin vizkoz akış sinterleme kinetiği ile aynı olduğunu göstermişlerdir.

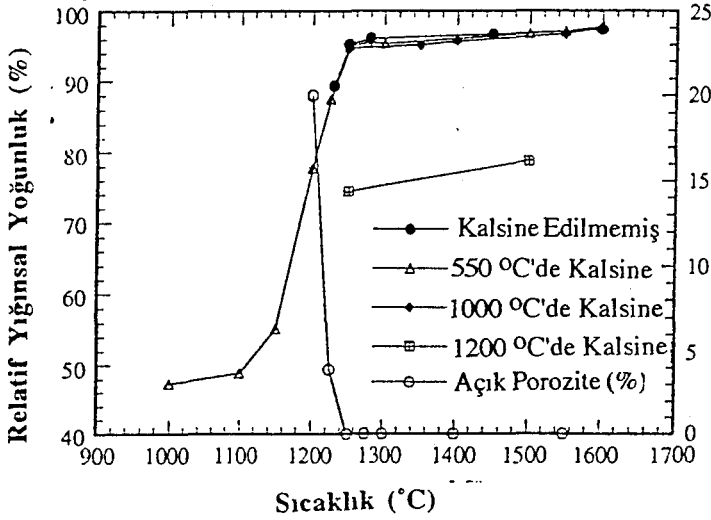
Fahrenholtz ve Smith [42] AlOOH tane boyutunu (50 nm) sabit tutup kolloidal silikanın tane boyutunu değiştirerek sinterlemeye olan etkisini çalışmışlardır. Silika tane boyutu alüminadan küçük ise karıştırmadan sonra silika taneleri alümina tanelerini çevreler, büyük ise tersi olur. Silika tanelerinin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

Kara [37], AlOOH kolloidal silika karışımlarında sinterlemenin çok hızlı olduğunu ve sinterlemenin ilk 15 dakikasında bu karışımların % 90 yoğunluğa sinterlendiğini (1250°C'de) göstermiştir. Şekil 14'de sinterleme süresinin 15 saate çıkarılmasının yoğunluğu fazla arttırmadığı görülmektedir.

Kara ayrıca, efektif vizkoz sinterlemesinin 1200°C'nin üzerinde aniden oluştuğunu ve müllit oluşur oluşmaz sinterlemenin durduğunu gözlemlemiştir. Şekil 15'de 1250°C'de 2 saat sinterleme sonucu % 95 olan yoğunluk, 1600°C'ye kadar yapılan sinterleme sonucu ancak % 97'ye çıkmaktadır.



Şekil 14 AIOOH-kolloidal silika karışımının sinterlenmesine zamanın etkisi (Sinterleme sıcaklığı 1250°C). [37]

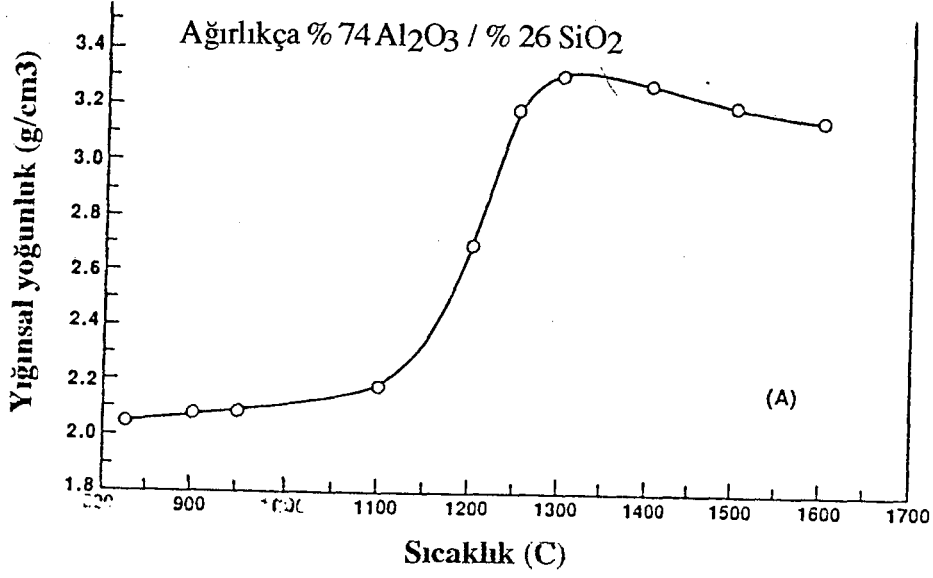


Şekil 15 AIOOH-kolloidal silika karışımının sinterlenmesine sıcaklığın etkisi (Sinterleme zamanı 2 saat) [37]

Ha ve Chawla [43], az miktarda (ağırlıkça % 0.5) Na₂O ilavesinin sinterleme davranışını arttırdığını göstermiştir. Na₂O ilavesinin bu etkisini, müllit ve kristobalit oluşumunu engellediğine ve amorf fazın vizkozitesini düşürdüğüne bağlanmıştır. Ancak yapıda Na₂O olması cam oluşumuna yol açtığı için müllitin yüksek sıcaklık özelliklerini kötü yönde etkiler.

Son zamanlarda vizkoz akış sinterlemesi yöntemi ile müllit üretiminde yeni bir yöntem de alümina kaynağı olarak böhmit yerine α -Al₂O₃ kullanılmasıdır [44]. Bu yöntemde ince (<0.5 μ m) α -Al₂O₃ tozları amorf silika ile kaplanır. Silika kaynağı olarak TEOS ya da kolloidal silika kullanılır. Bu karışım 1300°C'de %100 yoğunluğa sinterlenebilmiştir (Şekil 16). Daha sonra 1500-1600°C'lerde yapılan ısıl işlem ile yapı müllite kristalleştirilmektedir. Bu sistemde yoğunlaşma, yine amorf silikanın kristobalit ve müllit oluşturmada önce vizkoz akışı ile olmaktadır. α -Al₂O₃ + kolloidal silika sisteminin böhmit + kolloidal silika sistemine

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



Şekil 16 α -Al₂O₃ - kolloidal silika karışımlarının yığınsal yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi[44]

4- DENEYSEL ÇALIŞMALAR

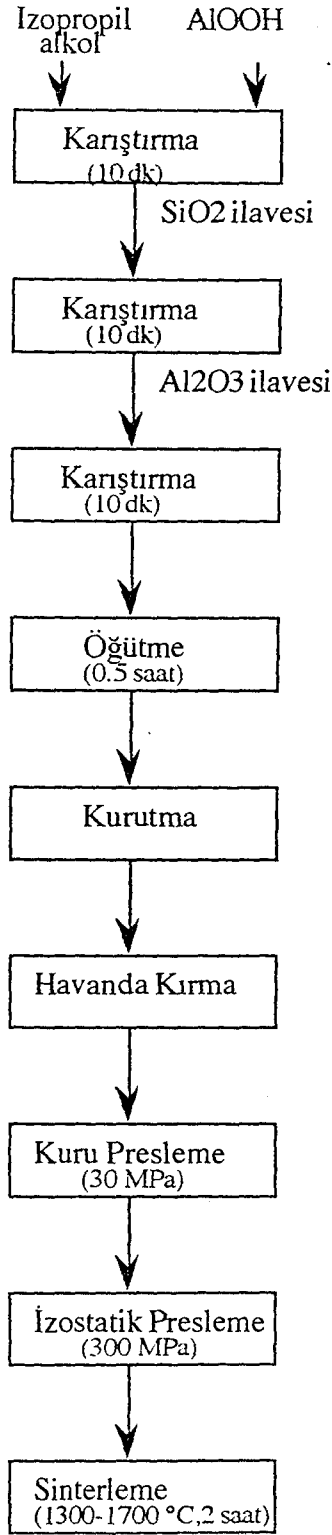
4.1 Al₂O₃ - SiO₂ Karışımlarının Hazırlanması ve Sinterlenmesi

Bu çalışmada α - Al₂O₃ (R207, BA Chemicals) , amorf SiO₂ (BDH Chemicals) ve böhmit (AlOOH, CERASOL, BA Chemicals) tozları kullanılmıştır. α - Al₂O₃ ve AlOOH tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri sırası ile Tablo 2 ve Tablo 3'de verilmektedir.

Dört alumina-silika karışımı, % 72.5 Al₂O₃ ve %27.5 SiO₂ içerecek şekilde hazırlanmıştır:

- I. Karışım: Sadece α -Al₂O₃ ve amorf SiO₂ içermektedir (% 0 AlOOH)
- II. Karışım: α -Al₂O₃'nın % 5'i AlOOH'dan gelecek şekilde AlOOH ilavesi yapılmıştır. (% 5 AlOOH)
- III. Karışım: α -Al₂O₃'nın % 10'u AlOOH'dan gelecek şekilde AlOOH ilavesi yapılmıştır (% 10 AlOOH)
- IV. Karışım: α -Al₂O₃'nın % 15'i AlOOH'dan gelecek şekilde AlOOH ilavesi yapılmıştır (% 15 AlOOH)

Karışımları hazırlarken izlenen süreç akım şeması Şekil 17'de gösterilmektedir. Önce, AlOOH tozu izopropil alkol içinde elektrikli bir karıştırıcı ile 10 dakika dağıtılmıştır. Daha sonra SiO₂ tozu ilave edilmiş ve karıştırmaya 10 dakika devam edilmiş ve en α -Al₂O₃ tozu ilave edilerek 10 dakika daha karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım, polietilen kaplarda yarım saat süre ile sarsaklı değirmenlerde, zirkonya bilyalar kullanılarak öğütülmüştür. Öğütme esnasında katı:sıvı:bilya ağırlığı bazında sırası ile 1: 1,5: 6 olarak alınmıştır. Öğütme işleminden sonra bir behere alınan karışım, segregasyonu önlemek için ısıtıcı ocak üzerinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak vizkoz hale getirilip, etüvde 60°C'de kurutulmuştur. Daha sonra, el havanında toz haline getirilen karışımlar, 13 mm çapında çelik bir kalıpta 30 MPa basınç altında 2-3 mm kalınlığında peletler halinde şekillendirilmişlerdir. Ön şekillendirilmiş bu peletler, plastik balonlar içine konulmuş ve vakum altında sızdırmaz hale getirilerek, 300 MPa basınç altında izostatik preste preslenmişlerdir.



Şekil 17. Alumina - amorf silika karışımından müllit eldesinin proses akım şeması.

Sinterleme deneyleri, numuneleri MoSi₂ elemanlı fırında, 1300°C ile 1700°C arasında, normal atmosferde 2 saat süre ile tutarak yapılmıştır. Sinterleme esnasında uygulanan ısıtma ve soğutma hızı 5°C / dakikadır.

4.2 Karakterizasyon

Silika tozunun tane boyutu Malvern Mastersizer cihazı, ve içinde kristalin faz olup olmadığı ise Siemens X-ray difraktometresi ile ölçülmüştür.

Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları Archimeds yöntemi ile ölçülmüştür. Bu amaçla, numunelerin önce 0.1 mg hassiyetli terazide kuru tartımları yapılmıştır (W_a). Daha sonra 4 saat su içinde kaynatılan peletler, 24 saat soğumaya bırakıldıktan sonra su içinde asılı halde tartılmışlardır (W_b). Son olarak, kağıt bir mendille yüzeyindeki suyu temizlenen peletler tekrar tartılarak (W_c), peletlerin yığınsal (bulk) yoğunluğu aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

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

Burada ρ_{H_2O} suyun ölçüm sıcaklığındaki yoğunluğudur. Her bir deney seti için en az 3 peletin yoğunluk ölçümü yapıp, bu üç yoğunluğun ortalaması alınmıştır. Açık porozite miktarı ise;

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

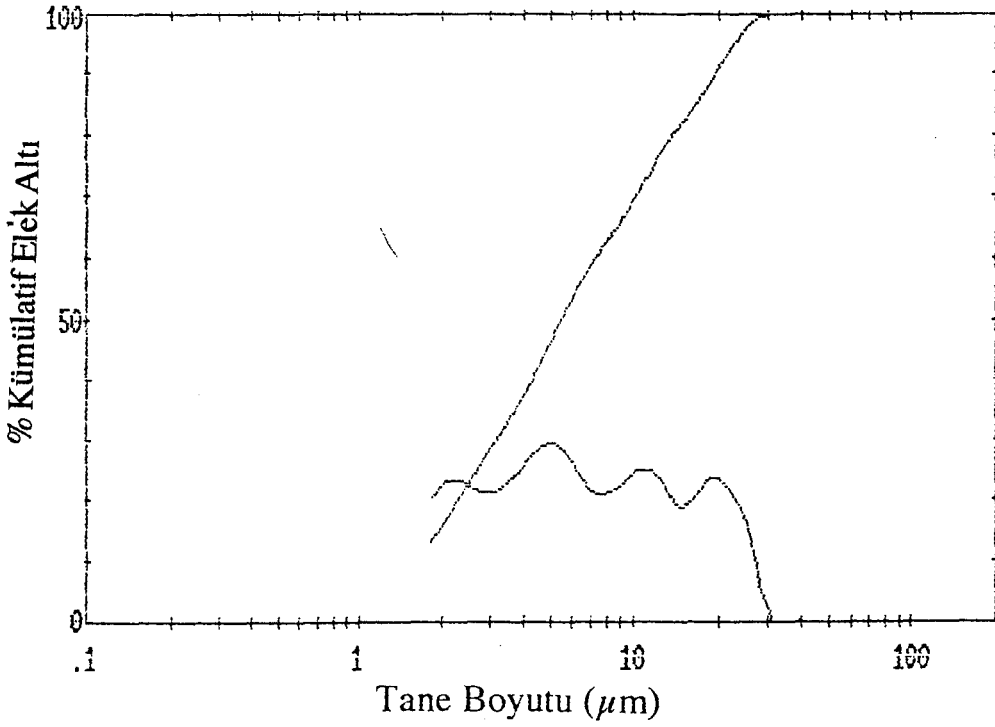
formülü ile hesaplanır.

Mikroskopik incelemeler için reçine kalıba alınan numunelerin yüzeyleri, otomatik parlatma cihazında 40 μ m, 30 μ m, 20 μ m elmas diskler ve su kullanılarak yapılan ön parlatmadan sonra, 1 μ m elmas pasta ve yağ ile son parlatmaları yapılmıştır. Daha sonra kalıptan çıkarılan numuneler, MoSi₂ fırınında ve 1500°C'de 0,5 saat tutularak dağlanmıştır. İletken karbon bantla numune tutucuya yapıştırılan numunelerin, altın ile kaplandıktan sonra CamScan S4 Taramalı Elektron Mikroskopunda mikroyapıları incelenmiştir.

5. SONUÇLAR

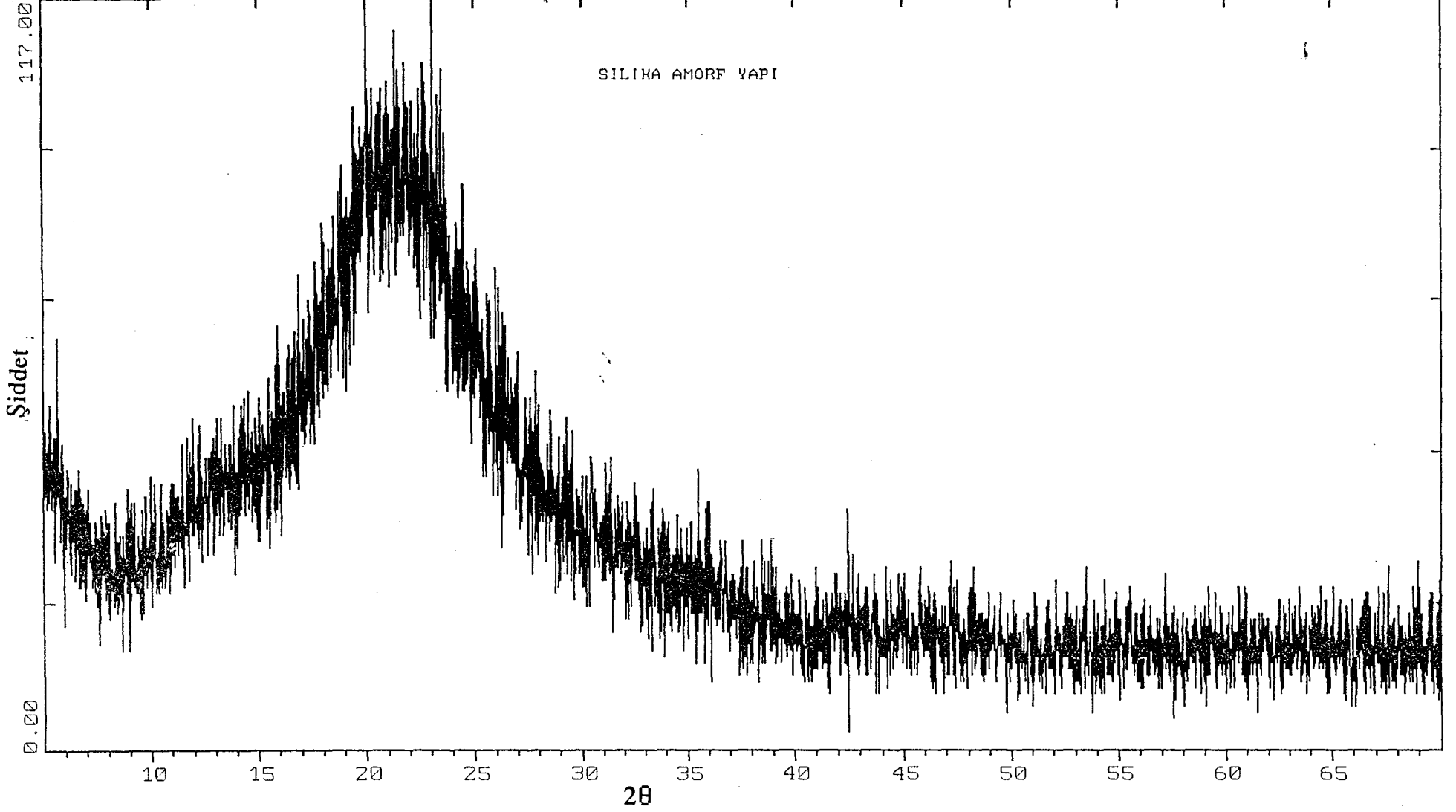
Tane boyutu ölçümü sonucu silika tozunun ortalama tane boyutu $5 \mu\text{m}$ civarında ve tane boyut dağılımının $30\mu\text{m}$ 'dan $1\mu\text{m}$ 'a kadar geniş bir aralıkta değiştiği görülmüştür (Şekil 18) Sinterleme için tane boyutunun çok büyük ve tane boyut dağılımının geniş aralıkta olmasından dolayı, silika tozu 2 saat sarsaklı değirmenlerde zirkonya bilyalar ile öğütüldükten sonra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tozu ile karıştırılmıştır.

Silika tozunun kristobalit veya kuvars gibi herhangi bir kristal faz içermediği, tamamen amorf yapıya sahip olduğu Şekil 19'dan görülmektedir.



Şekil 18 Silika tozunun tane boyut dağılım eğrisi.

SİLİKA AMORF YAPI



Şekil 19 Silika tozunun X-ışınları difraktometre paterni.

5.1 Sinterleme Davranışı

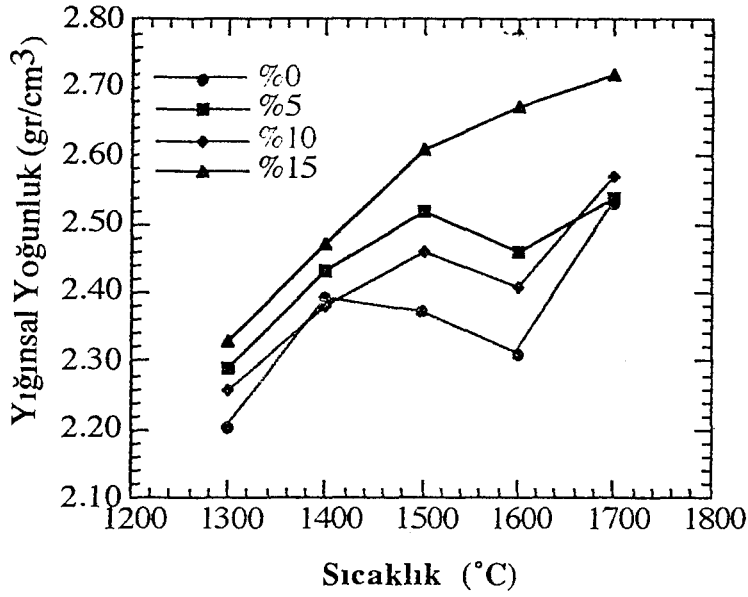
Sıcaklığa bağlı olarak yığınsal yoğunluğun ve açık porozitenin değişimi Şekil 20 ve Şekil 21'de görülmektedir. Şekil 21'den de görüldüğü gibi α -Al₂O₃ + amorf silika karışımlarına AlOOH ilavesi her sıcaklıkta sinterleme davranışını arttırmaktadır. % 15 AlOOH içeren karışım 1700°C'de sinterlendiğinde yapıda hiç açık porozite kalmamaktadır (Şekil 21). Artan sıcaklık ile 1500°C'ye kadar yoğunluk artmakta ancak bu sıcaklığın üzerinde yoğunlukta azalma görülmektedir (%15 AlOOH içeren numune hariç). Bunun aksine, 1500°C'nin üzerinde ise açık porozitede, yoğunlukta olduğu gibi herhangi bir azalma veya artma olmamaktadır (1600°C'ye kadar).

Şekil 22 ve Şekil 23, AlOOH miktarına bağlı olarak yığınsal yoğunluğun ve açık porozitenin değişimini göstermektedir. Bu şekillerden görülmektedir ki AlOOH ilavesi her sıcaklıkta sinterleme davranışını arttırmaktadır ve bu artış özellikle yüksek sıcaklıklarda ($\geq 1500^\circ\text{C}$) daha da belirginleşmektedir.

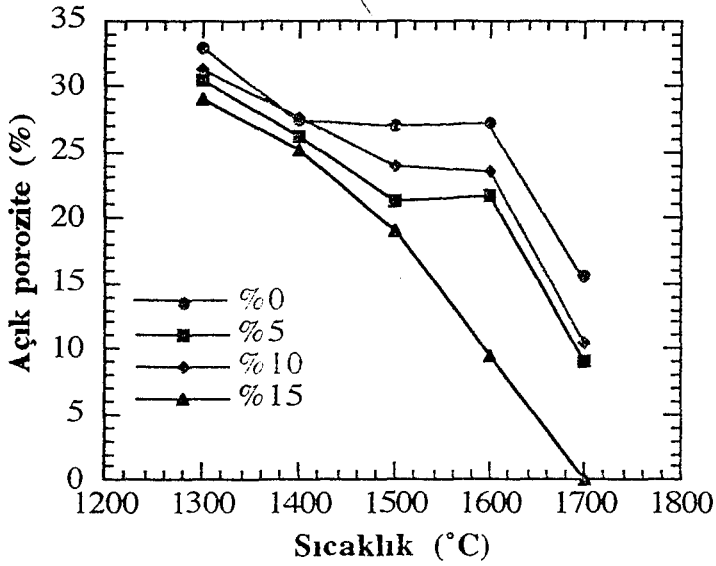
5.2 Mikroyapı İncelemeleri

1600°C'de sinterlenmiş ve parlatılmış numunelerin taramalı elektron mikroskopunda çekilen mikroyapı görüntüleri Şekil 24 a-d'de görülmektedir. % 0-% 10 AlOOH içeren numunelerin mikroyapıları benzer görülmektedir. Bu numunelerde, tanelerin kenarları genelde yuvarlak bir topografiye sahiptir (Örnek: Şekil 24 a'da A bölgesi) ve bu taneler arasında daha derin görülen vadiler mevcuttur (Örnek Şekil 24 b'de B ile gösterilen bölgeler). A ile gösterilen bölgeler temelde gelişmekte olan müllite taneleri, B ile gösterilen bölgeler ise bu taneler arasında kalmış camsı bölgelerdir. Bu bölgelerin daha derin görülmesinin sebebi, dağlama esnasında buharlaşan camsı fazdan dolayıdır. %15 AlOOH içeren numunede ise çok daha fazla müllit oluşumu görülmektedir. Şekil 24 d'den de görüldüğü gibi çoğu bölgelerde müllit oluşumu tamamlanmıştır. Müllitin tane boyutu yaklaşık olarak 2-3 μm civarındadır.

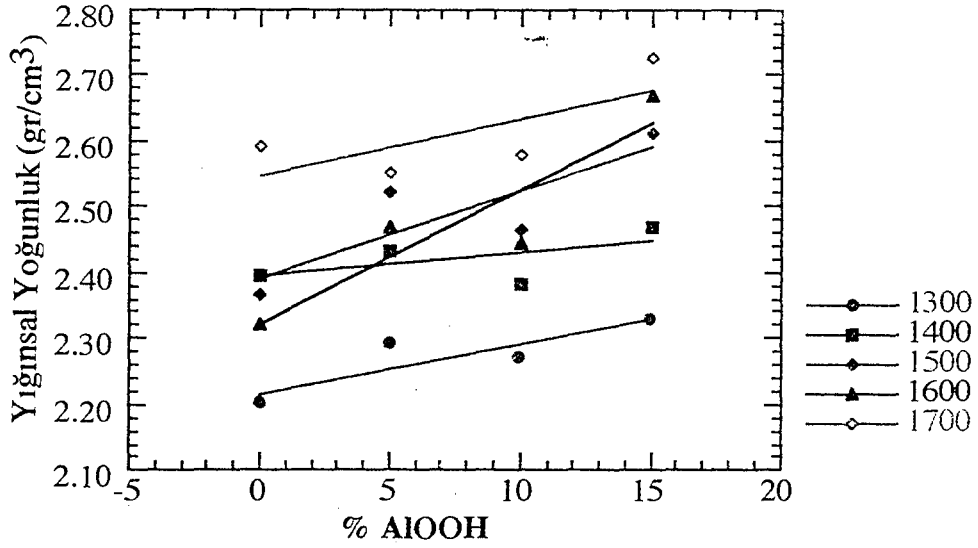
Yoğunluk açısından, % 0 AlOOH içeren numunede daha fazla porozite görülmekte iken, % 15 içeren numune çok daha az poroziteye sahiptir. % 5 ve % 10 AlOOH içeren numunelerin porozite miktarları birbirine yakın görülmektedir. Bu gözlemler yoğunluk ölçümleri ile uyumludur.



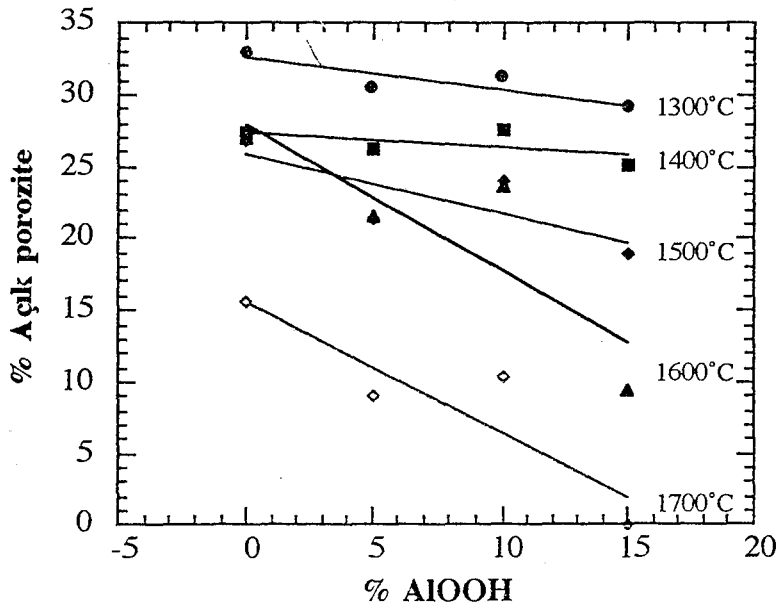
Şekil 20 Alumina-silika karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak yığınsal yoğunluğunun değişimi (Sinterleme zamanı 2 saat).



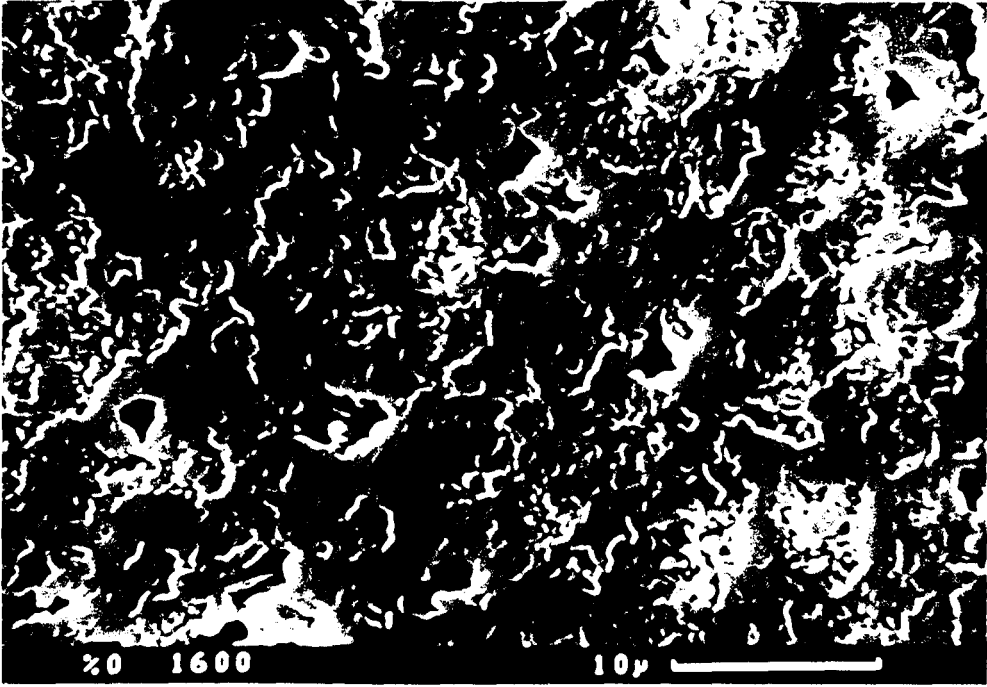
Şekil 21 Alumina-silika karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak açık porozite miktarının değişimi (Sinterleme zamanı 2 saat)



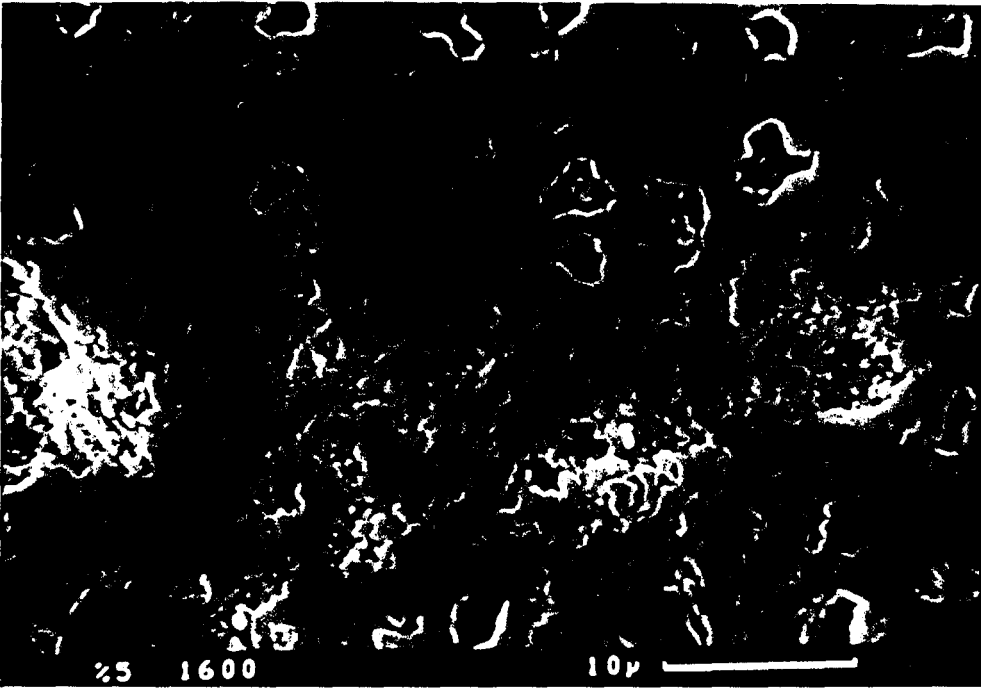
Şekil 22 Değişik sıcaklıklarda, alumina-silika karışımlarının yığınsal yoğunluğuna AIOOH miktarının etkisi (Sinterleme zamanı 2 saat).



Şekil 23 Değişik sıcaklıklarda, alumina-silika karışımlarının açık porozite miktarına AIOOH miktarının etkisi (Sinterleme zamanı 2 saat)

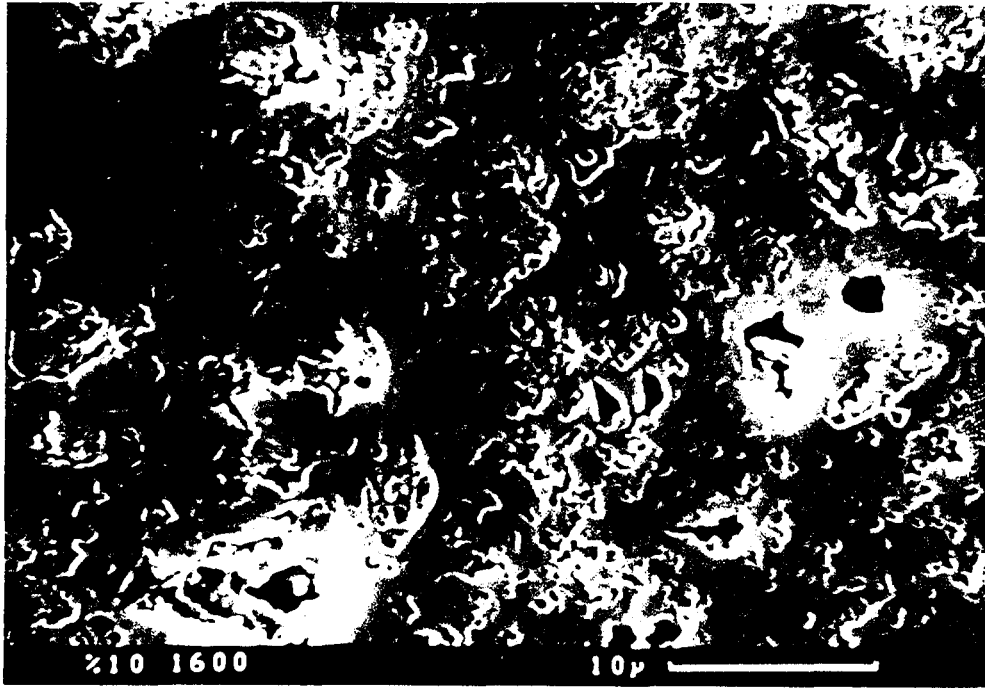


(a)

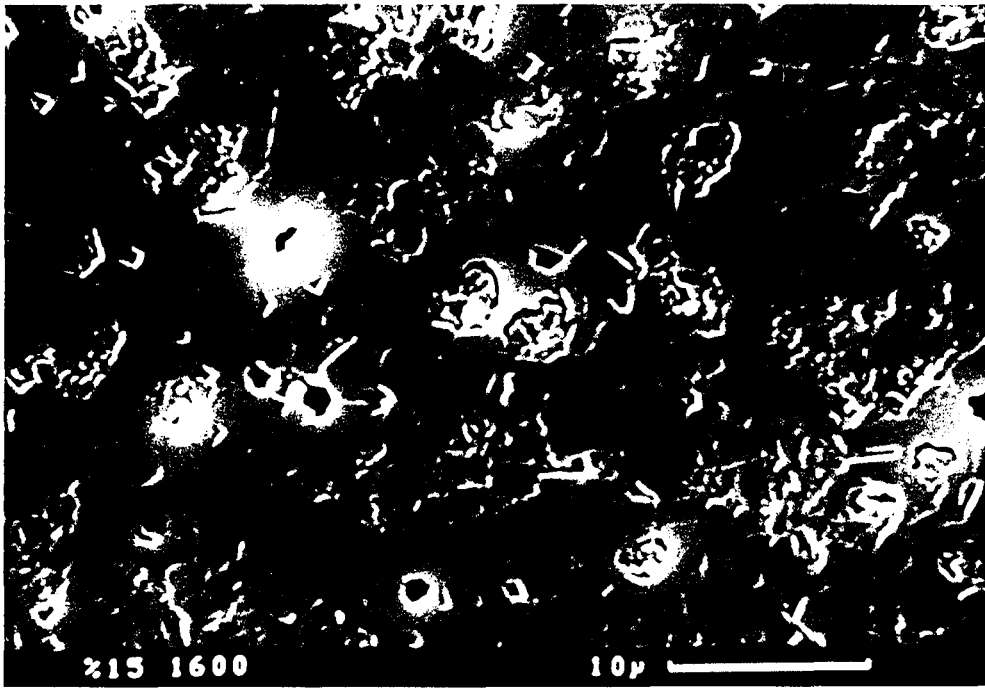


(b)

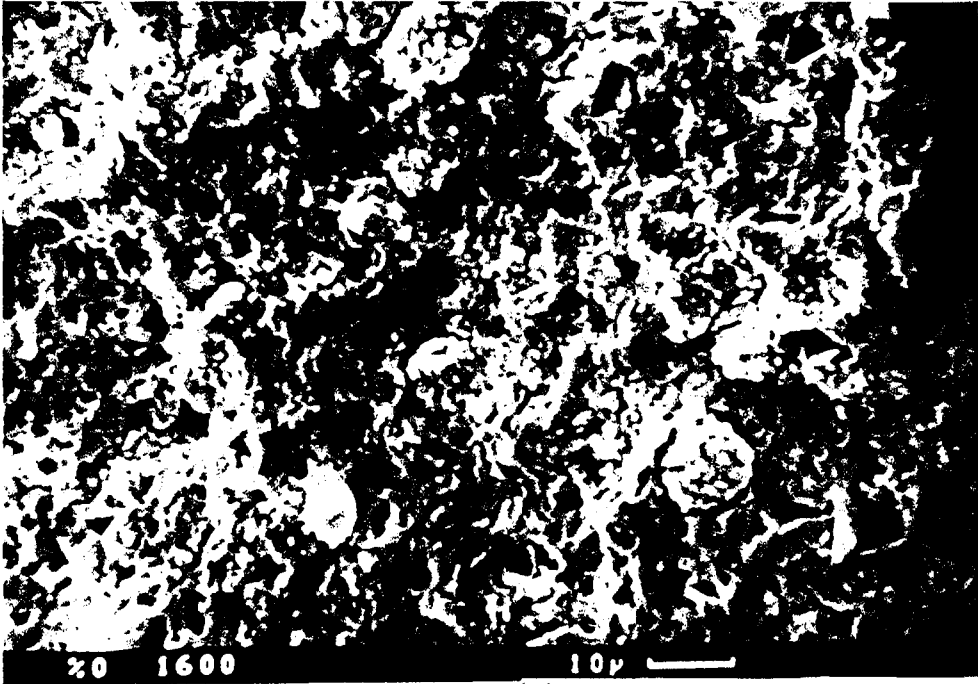
Şekil 24 1600°C'de sinterlenmiş alumina-silika karışımlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri. (a) % 0 AlOOH, (b) % 5 AlOOH, (c) % 10 AlOOH, (d) % 15 AlOOH (Parlatılmış ve 1500 °C'de 0.5 saat dağlanmış)



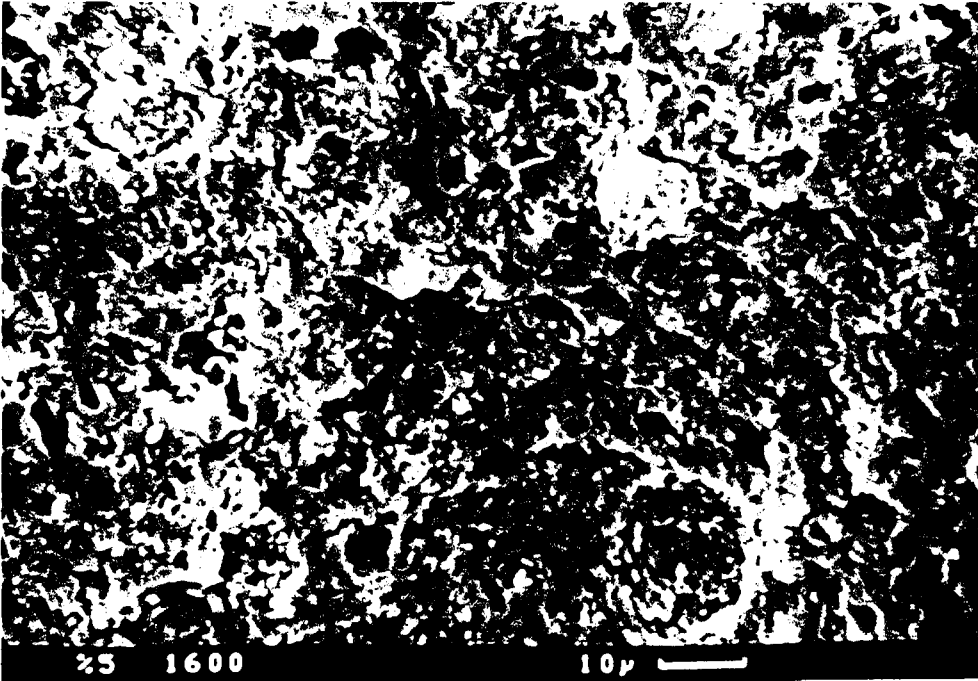
(c)



(d)

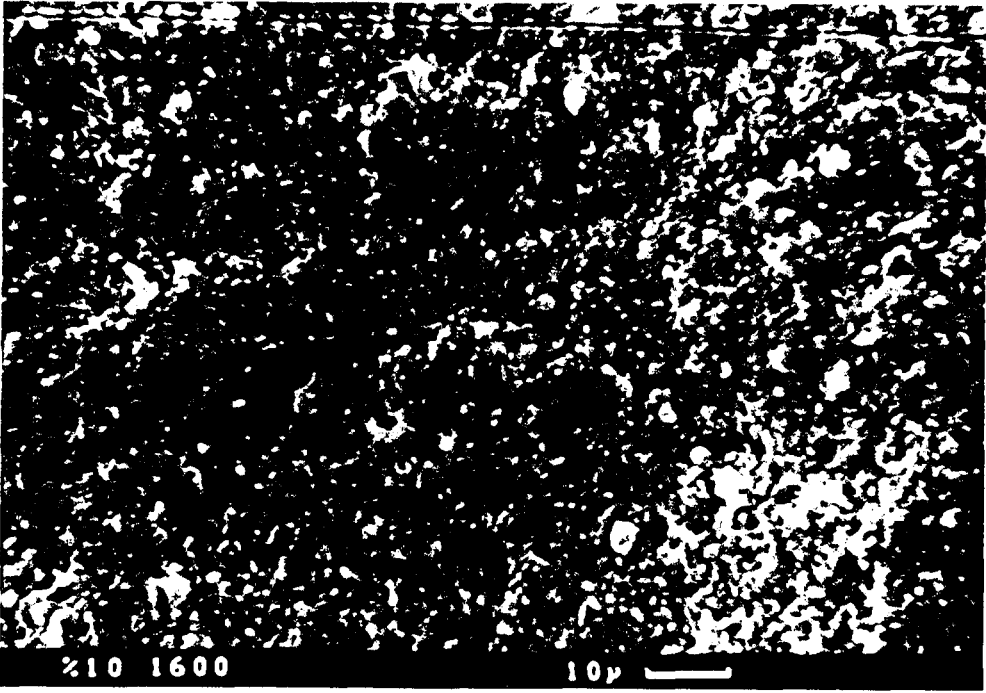


(a)

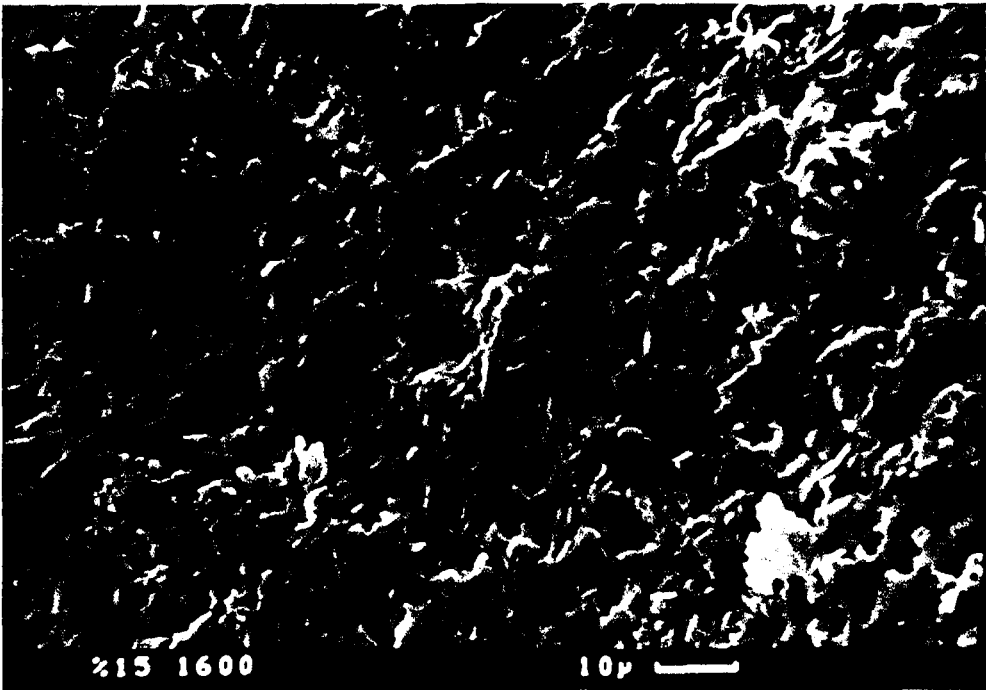


(b)

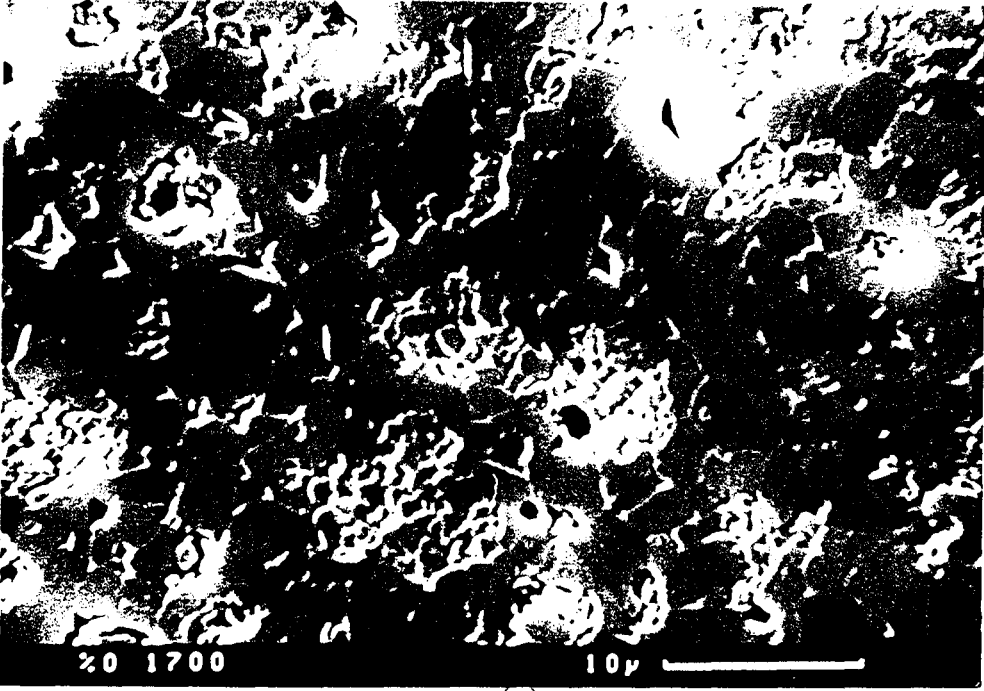
Şekil 25 1600°C'de sinterlenmiş alumina-silika karışımlarının kırık yüzeylerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri. (a) % 0 AlOOH, (b) % 5 AlOOH, (c) % 10 AlOOH, (d) % 15 AlOOH.



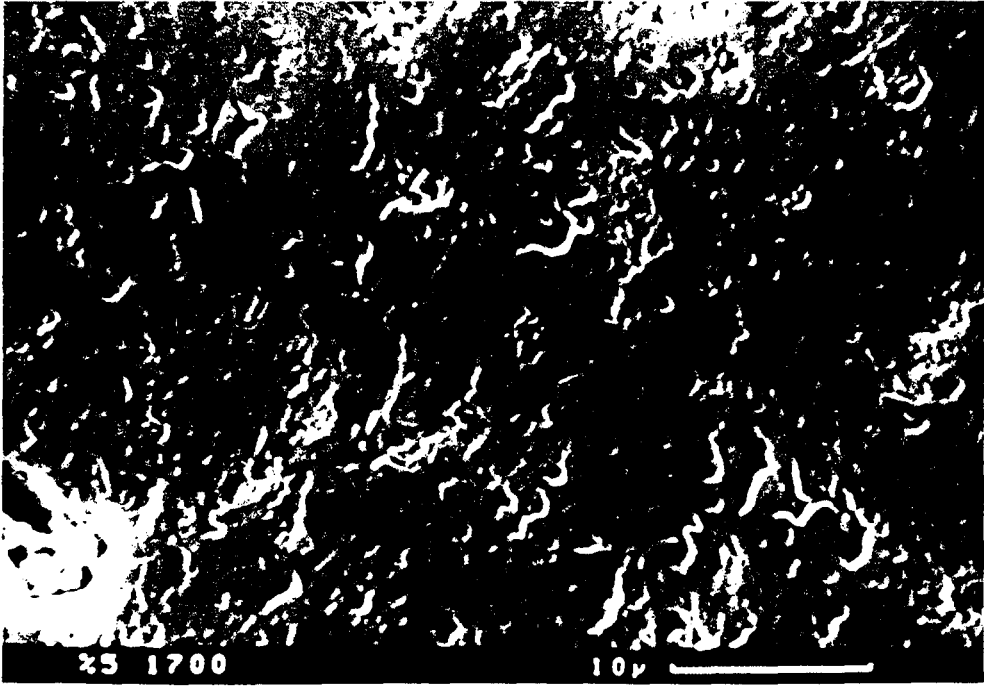
(c)



(d)

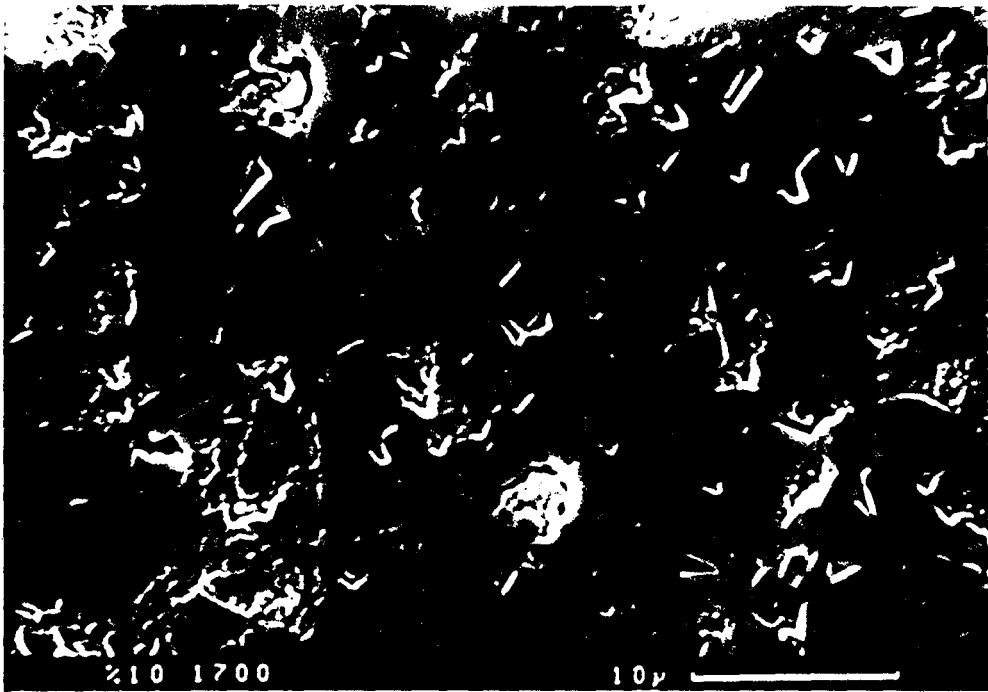


(a)



(b)

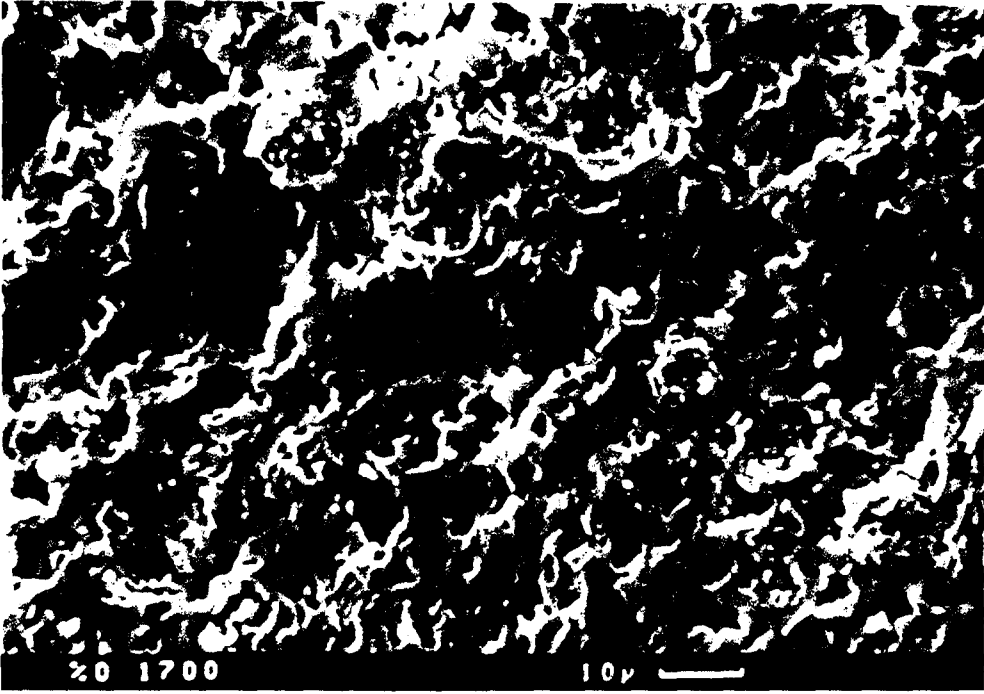
Şekil 26 1700°C'de sinterlenmiş alumina-silika karışımlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri. (a) % 0 AlOOH, (b) % 5 AlOOH, (c) % 10 AlOOH, (d) % 15 AlOOH (Parlatılmış ve 1500 °C'de 0.5 saat dağlanmış)



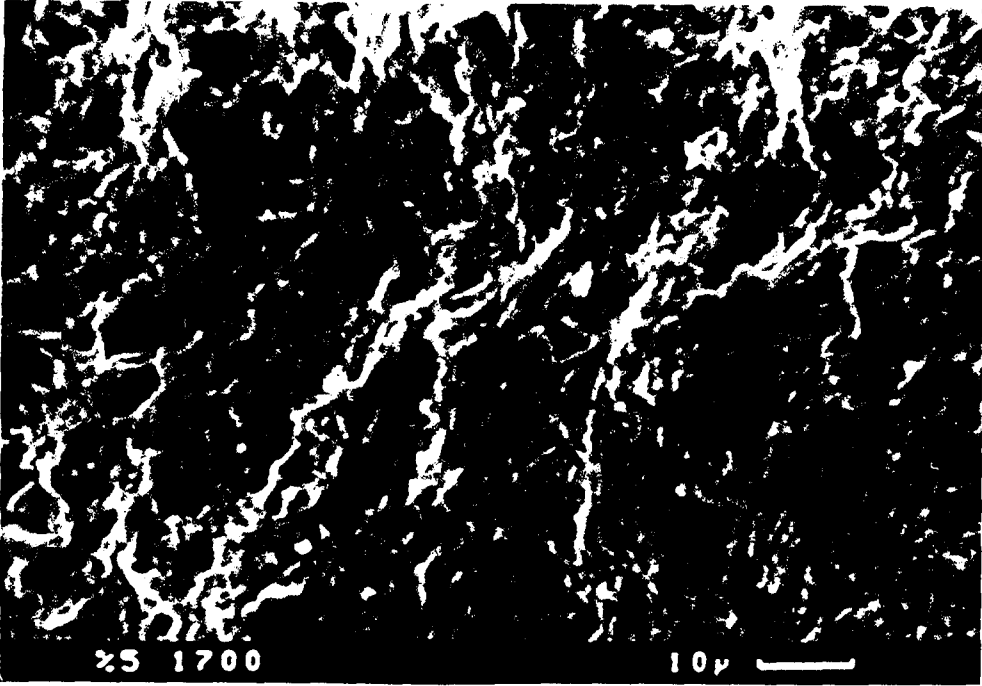
(c)



(d)

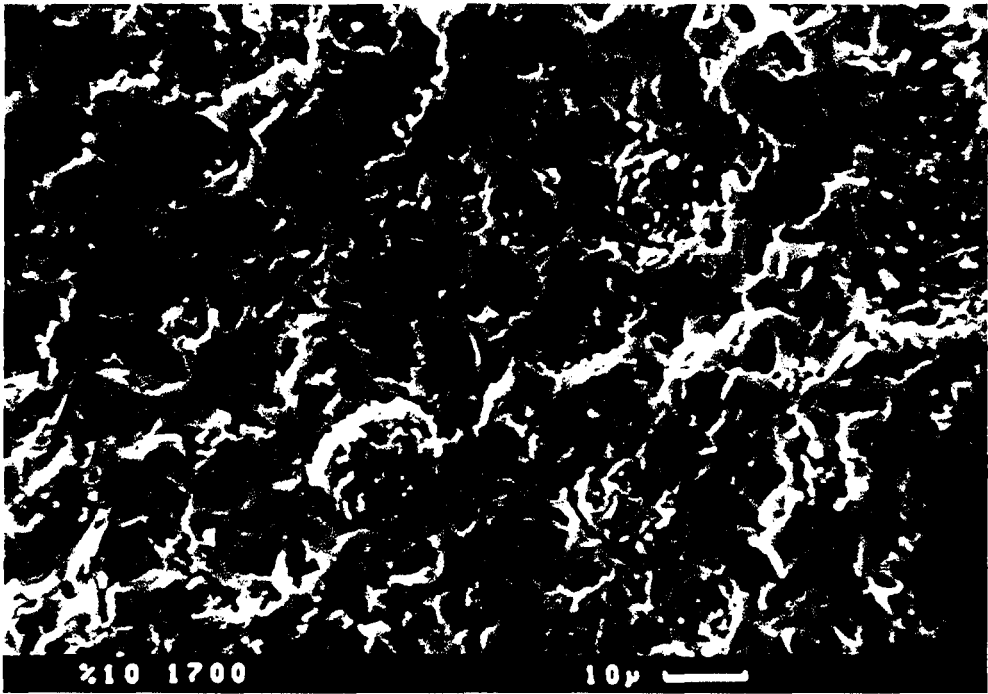


(a)

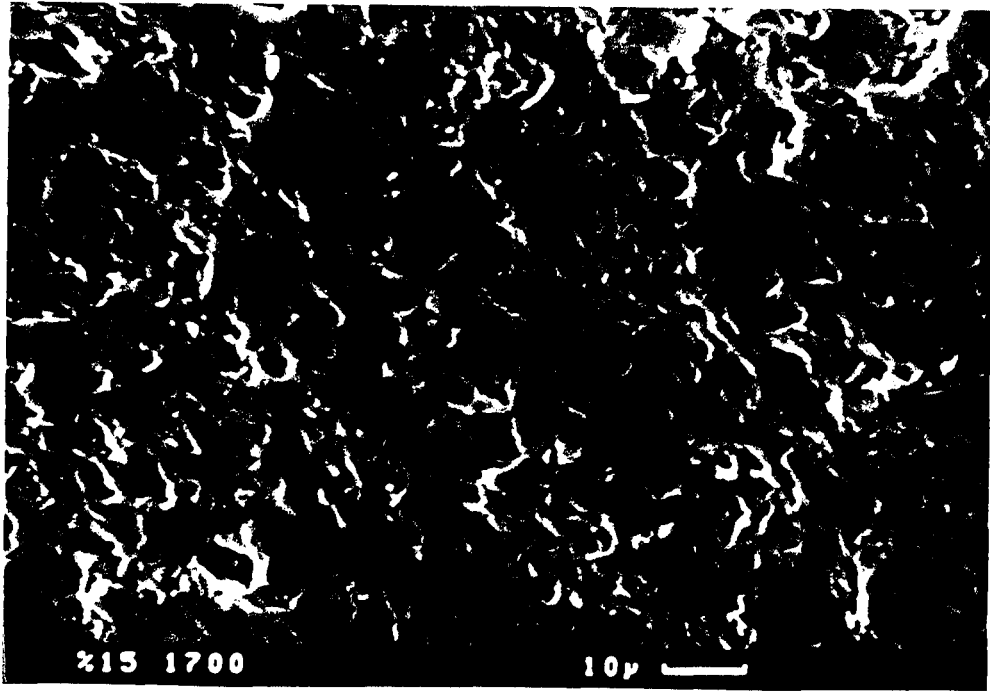


(b)

Şekil 27 1700°C'de sinterlenmiş alumina-silika karışımlarının kırık yüzeylerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri. (a) % 0 AlOOH, (b) % 5 AlOOH, (c) % 10 AlOOH, (d) % 15 AlOOH.



(c)



(d)

1600°C'de sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey görüntüleri Şekil 25 a-d'de görülmektedir. Her ne kadar iskelet şeklinde müllit oluşumu görülse de, % 0-10 AlOOH içeren numunelerin kırık yüzeylerinde bir çok ince taneler mevcuttur ki bu da daha reaksiyona girmemiş α -Al₂O₃ ve silika tanelerinden dolaydır. % 15 AlOOH içeren numunelerin kırık yüzeyinde görülen porlar, diğer numunelere göre genelde daha iri görülmektedir.

1700°C'de sinterlenen numunelerin hepsinde açıkça müllit taneleri görülmektedir ki bu da bu sıcaklıkta önemli oranda müllit oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.9 a-d). Müllit taneleri yaklaşık olarak 3-4 μ m civarındadır. Bu sıcaklıkta yapının % 100 müllitten oluştuğu kabul edildiğinde (müllitin yoğunluğu 3,17 gr/cm³) % 0, %5, % 10 ve % 15 AlOOH içeren numunelerin yoğunlukları sırası ile % 80, % 80, % 81 ve % 86'dır (

1700°C'de sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeyleri Şekil 27 a-d'de görülmektedir. % 0 ve % 5 AlOOH içeren numune yüzeylerinde az da olsa olan küçük taneler, bu sıcaklıkta hala reaksiyona girmemiş alumina ve silika olduğunu belirtmektedir. Bunun yanında % 10 ve % 15 AlOOH içeren numunelerde ise, müllit iskelet yapısı ve ince tanelerin yokluğu belirgindir ki bu da bu karışımlarda müllit oluşumunun hemen hemen tamamlandığını göstermektedir.

Şekil 27 c'de görülen yuvarlak aglomerelerin karıştırma esnasında dağılmamış AlOOH granülleri olduğu sanılmaktadır. Çünkü AlOOH, spreyli kurutucularda kurutulmuş granüller halinde temin edilmiştir.

6- SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Şekil 20'de görülen α -Al₂O₃ + amorf silika karışımlarının sinterleme davranışı daha önce literatürdeki çalışmalara benzemektedir. 1300°C'nin üzerinde sinterleme başlamakta ve 1500°C'nin üzerinde yoğunluk düşmektedir. 1300°C'de başlayan sinterleme sistemde, mevcut silikaca zengin amorf fazın vizkoz akışı yolu ile olmaktadır. Amorf vizkoz fazın bu derece düşük sıcaklıklarda sistemde mevcut olması α -Al₂O₃ - SiO₂ sistemine mevcut metastabil ötektikten dolaydır (Şekil 1.). Ancak, amorf faz kristobalit fazına kristalleşirse, bu durumda sinterleme durmaktadır. Çünkü vizkoz fazın yokluğunda, yoğunlaşma katı hal difüzyonu ile olmak zorundadır ki 1300°C gibi düşük sıcaklıklarda müllit sisteminde bu mümkün değildir. Buradan söylenebilir ki, eğer amorf silikanın kristobalite kristalleşmesi engellenir ya da geciktirilirse, bu durumda vizkoz akış sinterlemesi daha uzun süre kullanılabilir ya da kristalleşme olmaksızın daha yüksek sıcaklıklara çıkılabilir. Yüksek sıcaklığın avantajı, vizkoz fazın vizkozitesini düşürdüğünden dolayı ortadadır.

Aluminanın amorf silikanın kristobalite dönüşümünü geciktirdiği belirtilmesine rağmen [37] her ne kadar mullit oluşturmak için kullanılan α -Al₂O₃'ün bu görevi (amorf silika ile reaksiyona girerek kristobalite dönüşümüne geciktirmesi) beklense de, α -Al₂O₃'ün düşük oranda reaksiyona girme kabiliyeti ve AlOOH göre çok daha yüksek tane boyutunda olması, α -Al₂O₃'ün amorf silika ile reaksiyonunu geciktirmektedir. Bu yüzden, amorf silika ile alumina reaksiyonunu daha kolay kılmak için tane boyutu çok daha küçük (20nm) olan AlOOH kullanılması avantajlı olabilir. Amorf silikanın kristobalite dönüşümünü engellemesinin yanında, aluminanın silika içinde çözünmesinin diğer önemli bir avantajı da metastabil ötektik oluşturarak amorf silikanın vizkozitesini azaltmasıdır [38].

Şekil 20 ve Şekil 22'den görülmektedir ki AlOOH ilavesi vizkoz akış sinterlemesinin olduğu sıcaklıklarda ($\geq 1300^{\circ}\text{C}$) daha yüksek oranda yoğunlaşma vermektedir. Buradan anlaşılmaktadır ki AlOOH beklenen etkiyi belli oranda da olsa yapmıştır. AlOOH'ın yoğunluk üzerindeki pozitif etkisinin artan sıcaklıkla artması, yüksek oranda AlOOH içeren bünyelerin daha fazla vizkoz akış sinterlemesinden dolayı mikroyapının daha optimum paketlenmesi ve böylelikle yüksek sıcaklıklarda meydana gelen difüzyon mesafesini kısaltmasıdır.

Şekil 20'de 1500°C 'nin üzerinde yığınsal yoğunlukta meydana gelen azalma müllit oluşumundan dolayıdır. Müllit, α -Al₂O₃ + amorf SiO₂ karışımına göre daha düşük yoğunluğa sahiptir. % 72,5 α -Al₂O₃ içeren α -Al₂O₃ + amorf SiO₂ karışımının yoğunluğu $3,50 \text{ g/cm}^3$ iken, müllitin yoğunluğu $3,17 \text{ g/cm}^3$ dir.

Şekil 21'de görüldüğü gibi 1500°C ile 1600°C arasında porozite de herhangi bir azalma olmamaktadır. Bunun nedeni, yapıda müllit oluşumu ile beraber sinterlemenin durmasından dolayıdır. % 15 AlOOH içeren karışımın 1500°C 'nin üstünde de (müllit oluşmasına rağmen) yoğunlaşmaya devam etmesinin sebebi, bu karışımın düşük sıcaklıklarda diğer karışımlara göre daha fazla sinterlemesi ve bu sinterlenme sayesinde sağlanan daha iyi paketlenmeden dolayı difüzyonun kolay olmasına bağlanabilir. Müllit oluşumu ile sinterlemenin durmasının nedeni, sistemde mevcut vizkoz fazın azalmasıdır.

1600°C 'nin üzerinde tekrar sinterleme başlamaktadır. Şekil 1'de 1587°C 'de stabil ötektik bulunmaktadır. Bu ötektiğin oluşması ile oluşan camsı faz sayesinde yoğunlaşma 1600°C 'nin üzerinde tekrar başlamaktadır ve 1700°C 'de %15 AlOOH içeren karışım % 86 maksimum yoğunluğa ulaşmaktadır. Öğütme süresinin arttırılıp, silika tane boyutunun düşürülmesi ile bu yoğunluk değeri daha da arttırılabilir.

Değişik oranlarda AlOOH içeren karışımların mikroyapıları kıyaslandığında, % 15 AlOOH içeren numunede çok daha fazla müllit oluşumu görülmektedir (Şekil 24-Şekil 26). Bunun iki nedeni olabilir:

(i); %15 AlOOH karışımı daha fazla vizkoz akış sinterlemesi gösterdiğinden dolayı alumina-silika temas yüzeyinin daha çok olması,

(ii) Çok ince AlOOH tanelerinin silika ile reaksiyona girerek müllit çekirdekleri oluşturması ki bu durumda daha fazla AlOOH içeren numunelerde daha fazla çekirleşme olacaktır. Böyle bir çekirdekleşme müllit oluşumunu kolaylaştırır [44]. Nitekim, 1600°C'de % 15 AlOOH içeren karışımda önemli miktarda müllit oluşmuş iken, diğerlerinde bu miktarın daha az olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, 1700°C'de % 10 ve % 15 AlOOH içeren numuneler müllit oluşumunu büyük ölçüde tamamlamış iken, %0 ve % 5 AlOOH içeren karışımların kırık yüzeylerinde reaksiyona girmemiş alumina ve silikanın varlığı, AlOOH'in müllit oluşumunu önemli ölçüde kolaylaştırdığının kanıtıdır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Al_2O_3 + amorf silika karışımlarının reaksiyon sinterleme yolu ile müllit seramiklerinin üretimine AlOOH etkisi incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre aşağıdaki sonuçlar çıkartılmıştır.:

1-) α - Al_2O_3 + amorf silika karışımlarına AlOOH ilavesi vizkoz akış sinterlemesini kolaylaştırmaktadır. Hiç AlOOH ilave edilmemiş numune 1700°C'de % 80 yoğunluğa sinterlenirken, % 15 AlOOH ilavesi ile bu değer % 86'ya çıkmaktadır. Müllit oluşumundan önce, AlOOH'in amorf silika ile reaksiyona girerek amorf silikanın vizkozitesini düşürmesi ve kristobalite dönüşümünü geciktirmediği artan sinterleme davranışının sebebi olarak düşünülebilir..

2-) AlOOH ilavesi ile α - Al_2O_3 + amorf silika karışımlarından müllit oluşumu daha düşük sıcaklıklarda olmaktadır. AlOOH içeren bünyelerin daha yüksek yoğunlukta olmaları sonucu alumina-silika temasının artmasına ve AlOOH'in silika ile reaksiyona girerek müllit çekirdekleri oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. I.A. Aksay, J.A. Pask, "Stable and Metastable Equilibrium in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 58[11-12], 507-12 (1975).
2. F.J. Klug, S. Prochazka, R.H. Doremus, " $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System in the Mullite Region", J. Am. Ceram. Soc., 70[10], 750-59, (1987).
3. J.A. Pask, X.W. Zhang, A.P. Tomsia and B.E. Yoldas, "Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibrium in the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System" J. Am. Ceram. Soc., 70[10] 704-07, (1987).
4. K. Okada and N. Otsuka, "Change in Chemical Composition of Mullite Formed from $2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$ Xerogels During the Formation Process", J. Am. Ceram. Soc., C245-C247, (1987).
5. F.M. Whal, R.E. Grim and R.B. Graf, "Phase Transformations in Silica-Alumina Mixtures as Examined by Continuous X-ray Diffraction", Amer. Miner., 46, 1064, (1961).
3. J.A. Pask, "Stable and Metastable Phase Equilibrium and Reactions in the $\text{SiO}_2\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Ceram. Int., 9[4], 107-13, (1983).
4. W.M. Kriven and J.A. Pask, "Solid Solution Range and Microstructures of Melt Grown Mullite", J. Am. Ceram. Soc., 66[9], 649-54, (1983).
5. H. Morikawa, S. Miwa, M. Miyake, F. Marumo and T. Sata, "Structural Analysis of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 65[1], 78 (1982).
6. W.G. Staley and G.W. Brindley, "Development of Non-crystalline Material in Subsolvus Reactions Between Silica and Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 52[11], 616-19, (1969).
7. R.F. Davis and J.A. Pask, "Diffusion and Reaction Studies in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., 55[10], 525-31, (1972).
- 8a. P.C. Dokka, J.A. Pask ve K.S. Mazdiyasin, "High Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression" J. Am. Ceram. Soc., 60[3-4], 150-55, (1977)

- 8b. P.A. Lessing, R.S. Gordon ve K.S. Mazdiyasi, "Creep of Polycrystalline Mullit"
J. Am. Ceram. Soc., 58[3-4], 149,(1975)
- 8c. W. Hillig, "A Methodology for Estimating the Mechanical Properties of Oxides at High Temperatures", J. Am. Ceram. Soc., 76[1], 129-38, (1993).
9. W. Kollenberg and H. Schneider, "Microhardness of Mullite at Temperatures to 1000°C",
J. Am. Ceram. Soc., 72[9], 1739-40, (1989).
10. W. D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, Wiley Interscience, New York, 1976.
11. J.S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Wiley Interscience, New York, 1988.
12. D.W. Richerson, Modern Ceramic Engineering: Processing, Properties and Use in Design, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
13. Riley, F., "Principle of Ceramic Processing Lecture Notes", School of Materials, University of Leeds.
- 14 M.D. Sacks and J.A. Pask, "Sintering of Mullite Containing Materials: II, Effect of Agglomeration", J. Am. Ceram. Soc., 65[2], 70-77, (1982).
15. W.J. Clegg, N. McN. Alford, J.D. Birchall and K. Kendal, "Improved Process for Making Dense Vitreous Silica from Submicrometer Particles by Sintering Near 1000°C", J. Am. Ceram. Soc., 72[3], 432-36, (1989).
- 16.Y. Nurishi, J.A. Pask, "Sintering of α -Al₂O₃ - Amorphous Silica Compacts", Ceramics Int. 8, 57-59 (1982)
17. P.O.D.Rodrigo, P. Boch "High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering", Int. J. High. Tech. Ceram., 1, 3-30 (1985).
18. H. Schneider, K. Okada, J.A. Pask, "Mullite and Mullite Ceramics", John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
19. H. Ohnishi, K. Maeda, T. Nakamura and T. Kawanama, "High Temperature Mechanical Properties of Mullite Ceramics", pp. 605-12 in Ceramic Transactions, Vol.6,

Mullite and Mullite Matrix Composites. Ed. by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

20. M.G.M.U. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, "Sintering of Mullite Prepared by Sol-Gel Method" pp. 231-41 in *Ceramic Transactions, Vol.6, Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

21. S. Mitachi, M. Matsuzawa, K. Kaneko, S. Kanzaki and H. Tabata, "Characterisation of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powders Prepared from Metal Alkoxides", pp. 274-85 in *Ceramic Transactions, Vol.6, Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

22. T. Kumazawa, S. Ohta, S. Kanzaki and H. Tabata, "Influence of Powder Characterisation on Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Ceramics", pp. 401-11 in *Ceramic Transactions, Vol.6, Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

23. P. Boch, J. Chartier, P.D.D. Rodrigo, "High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering", pp. 353-74 in *Ceramic Transactions, Vol.6, Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

24. M.S.J. Gani and R. McPherson, "Crystallisation of Mullite from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses", *J. Aust. Ceram. Soc.*, 13[3], 21-23, (1977).

25. P. Boch, J. Chartier, P.D.D. Rodrigo, "High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering", pp. 353-74 in *Ceramic Transactions, Vol.6, Mullite and Mullite Matrix Composites*. Ed. by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

26. B. Saruhan, W. Albers, H. Schneider, "Reaction Sintering of Quartz, Kriboalit and Silica Glass with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ to Mullite: Mechanics and Kinetics" in "Mullite and Mullite Ceramics", Ed. by Schneider, H., Okada, K., Pask, J.A., John Wiley & Sons, Chichester, 1994.

27. S. Kanzaki and H. Tabata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[1], C6-C7, (1985).

28. K. Okada and N. Otsuka, "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, (1986).
29. Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita, K. Shimada and Y. Ishihara, "Characterisation and Sintering Behaviour of Alkoxide-Derived Aluminosilicate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[6], 995-1002, (1989).
30. B.E. Yoldas, "Mullite Formation From Aluminium 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.
31. D.X. Li and W.J. Thomson, "Mullite Formation Kinetics of a Single Phase Gel", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[4], 964-69, (1990).
32. D.X. Li and W.J. Thomson, "Tetragonal to Orthorhombic Transformation during Mullite Formation", *J. Mater. Sci.*, 6[4], 819-24, (1991).
33. B.E. Yoldas, "Effect of Ultrastructure on Crystallisation of Mullite", *J. Mater. Sci.*, 27, 6667-72, (1992).
34. H. Schneider and L. Merwin and A. Sebald, "Mullite Formation from Non-crystalline Precursors", *J. Mater. Sci.*, 27, 805-12, (1992).
35. M.J. Hyatt and N.P. Bansal, "Phase Transformations in Xerogels of Mullite Composition", *J. Mater. Sci.*, 25, 2815-21, (1990).
36. B.E. Yoldas, "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], 479-83, (1980).
37. F. Kara, "Processing and Characterisation of Mullite Based Ceramics", PhD Thesis, University of Cambridge, 1994.
38. N.P. Bansal and R.H. Doremus, "Handbook of Glass Properties", Academic Press Inc., Orlando, 1986.

39. S. Komarneni, Y. Suwa and R. Roy, "Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification: The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[7], C155-C156, (1984).
40. B. Sonuparlak, "Tailoring the Microstructure of Ceramics and Ceramic Matrix Composites Through Processing", *Comp. Sci. Tech.*, 37, 299-312, (1990).
41. D-Y. Jeng and M.N. Rahaman, "Sintering and Crystallisation of Mullite Powder Prepared by Sol-Gel Processing", *J. Mater. Sci.*, 28, 4904-09, (1993).
42. W.L. Fahrenholtz, D.M. Smith and J. Cesarano III, "Effect of Precursor Particle Size on the Densification and Crystallisation Behaviour of Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[2], 433-37, (1993).
43. J-S Ha and K.K. Chawla, "The Effect of Precursor Characteristics on the Crystallisation and Densification of Diphasic Mullite Gels", *Ceram. Int.*, 19, 299-305, (1993).
44. M.D. Sacks, N. Bozkurt and G.W. Scheiffele, "Fabrication of Mullite and Mullite Matrix Composite by Transient Viscous Sintering of Composite Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[10], 2428-37, (1991).