

131259 - 5

**SERAMİK SANAYİ HIZLI PİŞİRİM  
FIRINLARINDAKULLANILAN  
RULO MALZEMESİ MÜLLİTİN  
ÜRETİMİ VE BAZI MEKANİK  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**SERDAR YORULMAZ**  
Yüksek Lisans Tezi

**Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**HAZİRAN, 1998**

Serdar Yorulmaz'ın yüksek lisans tezi olarak hazırladığı " Seramik Sanayii Hızlı Pişirim Fırınlarında Kullanılan Rulo Malzemesi Müllitin Üretimi Ve Bazı Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi " başlıklı tez 15 / 7 /1998 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : Yrd.Doç.Dr. Engin Z. ERKMEN

Üye : Prof.Dr. Yaşar PANCAR

Üye : Yrd.Doç.Dr. Ferhat KARA

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
27.8.1998.... tarih ve ...13/2..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**ÖZET**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**SERAMİK SANAYİİ HIZLI PIŞİRİM FIRINLARINDA KULLANILAN  
RULO MALZEMESİ MÜLLİTİN ÜRETİMİ VE BAZI MEKANİK  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**SERDAR YORULMAZ**

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

**Danışman :Yrd.Doç.Dr. Engin Z. Erkmen  
1998, Sayfa 83**

Yüzyılımızda, seramik sektörü, dünyada ve ülkemizde hızlı bir gelişme göstermektedir. Ülkemizde seramik sektörü 1960 'lı yıllarda başlamış günümüzde, vitrifiye, yer ve duvar karosu, refrakter, izolatör, sofraya eşyası üretilmekte ve ihraç edilmektedir. Seramik sanayisinin can damarı ise fırınlardır. Dünya piyasalarında rekabet etmek ve yüksek kapasitelerde çalışmak için, ürünlerin pişirilmesinde klasik yöntem olan tünel fırınlardan, rulolu fırınlara geçiş olmaktadır. Bundan dolayı, rulolu fırınlara olan ilgi artmaktadır. Son teknoloji ürünü bu fırınlarda, kullanılan ve pişirilecek seramik ürünlerin üzerinde taşındığı seramik rulolar ana elemanlardan birisidir. Üretim esnasında, rulolar çeşitli nedenlerden dolayı, kırılmakta, deforme olmakta ve değiştirilmesi gerekmektedir. Buda yeni rulolara olan ihtiyacı artırmaktadır.

Üretimlerinde,  $\alpha$ -alümina ve saf  $\text{SiO}_2$  kullanılarak sağlanmaktadır. Üretim yöntemlerine, kimyasal bileşimlerine, maksimum çalışma sıcaklıklarına ve mekanik özelliklerine göre rulolar çeşitli sınıflara ayrılmaktadır. Bu ruloların kimyasal bileşimleri, o rulonun mekanik ve termal özelliklerini etkileyen ana unsurdur. Genellikle bu rulolar, alümina + müllit veya müllit matrikslerden oluşmaktadır.

Bu çalışmada,  $\alpha$ -alümina ile kaolin reaksiyona sokarak müllit + alümina matriks elde edilmeye çalışılmış, elde edilen matriksin mekanik özellikleri ve rulo hammaddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Ülkemizde kullanılan seramik rulolar, yurtdışından ithal edilmektedir. Bu rulolar ülkemizde üretildiği takdirde ülkemize önemli bir döviz girdisi sağlayacağından bu konu büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde gerekli hammaddelerin bulunması üretim açısından destekleyici bir unsurdur. Bu konuda daha ileri çalışmaların yapılması, seramik sektörüne büyük yararlar sağlayacağı görüşündeyim

Anahtar Kelimeler: Müllit, Rulo,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Rulolu Fırınlar

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****THE PRODUCTION OF MULLITE USED IN FAST-FIRE  
KILNS AS A ROLLER MATERIAL AND TESTING OF ITS  
MECHANICAL PROPERTIES****SERDAR YORULMAZ****Anadolu University  
Graduate School of Naturel and Applied Sciences  
Ceramic Engineering Program****Supervisor: Asst.Prof. Engin Z. Erkmen  
1998, Page 83**

Ceramic Industry has been progressing outstandingly in the world during the last decade. Starting from 1960's sanitary wares, bricks, wall tiles, refractories have been being produced in our country. They are also being exported with an increasing trend to foreign countries. High technology ceramics such as catalytic converters, sensors, varistors, thermoelectric ceramics are also being investigated during the last years in Turkey.

In the old technology, in order to fire ceramic green bodies, tunnel kilns were used generally. Because of the high demand, the increase in production rate necessitated the improvement of the high firing technology and as a result Roller Kilns were first developed in Europe. In this new generation kilns, the main component consists of the rollers produced from mullite and alumina matrix. Their main functions are to carry the green tiles into the hot zone with a minimum loss of heat. These rollers while performing this task are usually broken or cracked and must be replaced periodically regularly. The raw materials are generally based on pure  $\alpha$ -alumina and pure quartz.

In this study, mullite and mullite- $\text{Al}_2\text{O}_3$  roller materials were obtained using kaolin, quartz as raw materials and following grinding, mixing, pelletizing and sintering procedure. Later, the mechanical properties such as bending strength, porosity, thermal expansion behaviour and their microstructures were investigated using conventional techniques.

**Keywords:** Mullite, Roller,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Roller Kilns

## ÖNSÖZ

İleri teknoloji malzemeleri arasında, büyük bir öneme sahip müllit seramikleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu konuda yapılan araştırmalara katkıda bulunmak için yapmış olduğum bu tez çalışmasında, deneysel çalışmalara ve tezi yönlendirmedeki yardımlarından dolayı değerli danışmanım Yrd.Doç.Dr. Engin Z. ERKMEN 'e ve bu tezi hazırlamam için imkan tanıyan değerli Üniversitem, **ANADOLU ÜNİVERSİTESİ** 'ne, yardımlarından dolayı, Yrd.Doç.Dr. Ferhat KARA 'ya ve Yrd.Doç.Dr. Güner SÜMER 'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarından dolayı, A.Ü. Sivil Havacılık Yüksek Okulu 'na, A.Ü.Güzel Sanatlar Fakültesi 'ne, araştırma için gerekli hammaddeleri temin ettiğim, Eczacıbaşı Karo Seramik San. Ltd.Şti. 'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımındaki maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme en içten teşekkürlerimi sunarım..

**Serdar Yorulmaz**  
**Haziran, 1998**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. MÜLLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Sinter Müllit.....	4
2.2. Kaolinit ve İlgili Minerallerden Müllitin Eldesi.....	5
2.3. Müllit Prosesi.....	6
2.3.1. Müllit Tozlarının Sinterlenmesi.....	7
2.4. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve SiO <sub>2</sub> İçeren Reaktiflerin Reaksiyon Sinterlemesi.....	9
2.5. Müllitin Faz Dengesi.....	12
2.6. Müllitin Kristal Yapısı.....	14
2.7. Katı-hal Reaksiyon Mekanizmaları.....	16
2.8. Müllitin Katı Çözelti Aralığı.....	18
2.9. Özet.....	19
2.10. Müllit Seramiklerinin Mekanik Özellikleri.....	21
2.10.1. Mekanik Dayanım ve Kırılma Sertliği.....	21
2.10.2. Oda Sıcaklığındaki Mekanik Özellikler.....	21
2.10.3. Yüksek Sıcaklıktaki Mekanik Özellikler.....	23
2.10.4. Mikrosertlik ve Sürünme Dayanımı.....	25
2.11. Müllitin Termal Özellikleri.....	28
2.12. Isı Kapasitesi ve Termal İletkenlik.....	29
2.13. Termal Genleşme.....	29
3. ALÜMİNA VE SİLİKA HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	31
3.1. Alümina Hakkında Genel Bilgiler.....	31
3.1.1. Alüminanın Elde Edilmesi.....	31
3.1.2. Alüminanın Özellikleri.....	32
3.2. Silika Hakkında Genel Bilgiler.....	32

## İÇİNDEKİLER (DEVAM)

4.RULOLU FIRINLAR VE RULOLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	35
4.1. Önemli Parametreler.....	35
4.2. Ruloların Fırın İçersindeki Davranışları.....	36
4.3. Rulo Üretimi.....	36
4.4. Ruloların Özellikleri.....	40
4.5. Kalite Testleri.....	40
4.6. Kullanım Yerine Göre Ruloların Seçimi.....	41
4.7. Ruloların Değişimi.....	41
4.8. Rulolu Fırınlara Uygulama Alanları ve Pişirim Limitleri.....	42
5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
5.1. Hammadde Temini.....	47
5.2. Karıştırma Öğütmesi.....	47
5.3. İlk Kurutma.....	47
5.4. Karıştırma.....	47
5.5. İkinci Kurutma.....	47
5.6. Presleme.....	47
5.7. Sinterleme.....	47
5.8. Analizler ve Mekanik Mukavemet Testleri.....	52
6.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	61
EK-1:Numunelerin XRD paternleri (1500-1700°C).....	62
EK-2:1550°C'de 5 saat sinterlenen numunenin dilatometre eğrisi.....	68
EK-3:Eğilme deneyi grafikleri.....	69
EK-4:Müllit referans değerleri (XRD için).....	71
Ek-5:SiO <sub>2</sub> referans değerleri (XRD için).....	73
Ek-6:α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> referans değerleri (XRD için).....	74
Ek-7:Orjinal numunelerin XRD Değerleri.....	75
Ek-8:Ticari bir rulonun SEM fotoğrafları.....	81
Ek-9:Kalın tozla haz. numunenin SEM fotoğrafları.....	82
Ek-10:İnce tozla haz. numunenin SEM fotoğrafları.....	83

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.Müllitteki alümina oranının artışı ile "a" latis parametresinin değişimi.....	4
2.2.Müllit tozlarının farklı sıcaklıklardaki tavlama süresine göre yoğunluk.....	7
2.3.Toz tanelerinin sinterleme eğrileri.....	8
2.4.Alüminaya silika ilavesiyle reaksiyon sinterlemesi sonucu müllit oluşumu.....	10
2.5.Alüminaya silika ilavesiyle reaksiyon sinterlemesi eğrileri.....	11
2.6.SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> denge diyagramı (eriyiklerin tavlama ile elde edilmiş.).....	13
2.7.SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> denge diyagramı (mikroyapısal karakterizasyonla elde edilmiş.).....	15
2.8.Bowen and Greig, Armaki and Roy 'un SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> denge diyagramı.....	15
2.9.Klug'un faz denge diyagramı.....	16
2.10.Safir ve ergimiş silika çiftinin difüzyon zonundaki mikroyapıları.....	17
2.11.Bazı önemli seramiklerin kırılma tokluğu ve eğilme mukavemetleri.....	22
2.12.Kimyasal bileşime göre 1300°C ve oda sıcaklığında müllitin eğilme mukavemeti.	23
2.13.Oda sıcaklığında ve 1300°C'de müllitin kırılma tokluğu.....	24
2.14.Sıcaklığa göre müllit seramiklerinin eğilme mukavemeti.....	24
2.15.(001) yüzeyindeki müllit tek kristalinin Vickers mikrosertliği.....	26
2.16.1600 ve 1700°C'de pişirilmiş müllitin kim. bileşim-deformasyon o. eğrisi.	28
2.17.Sıcaklığın değişimine göre 3/2 müllitin ısı kapasitesi değerinin değişimi.	29
2.18.Sıcaklığa göre değişen polikristalin müllitin termal iletkenliği.....	30
3.1.SiO <sub>2</sub> 'nin kristal yapısı.....	33
3.2.Kuvarsın dönüşüm şeması.....	34
3.3.Silikanın termal genişleme davranışı.....	34
4.1.40 kg/cm <sup>2</sup> 'lik basınç altında dönmeyen ruloların eğilme eğrileri.....	39
4.2.Yüksek sıcaklıkta bir rulonun taşıma kapasitesinin hesaplanması.....	40
4.3.Sırlı mozaik karolar için rulolu fırın.....	42
4.4.Monoporoza (tek pişirim duvar karosu) için rulolu fırın.....	43
5.1.Öğütme süresine göre α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'nin geçtiği boyut aralığı.....	46
5.2.Sıcaklığa göre yoğunluk değişimi.....	48
5.3.Sıcaklığa göre % porozitenin değişimi.....	49
5.4.Sinterleme süresinin % poroziteye etkisi (1550°C'de).....	50
5.5.1550°C'de sinterleme süresine göre yoğunluğun değişimi.....	51
6.1.Sıcaklıkla müllit oluşumu arasındaki bağıntı.....	57



## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Müllitin tipik bazı fiziksel ve mekanik özellikleri.....	3
4.1. Çeşitli malzemelerin maksimum kullanım sıcaklıkları.....	35
4.2. Novaref firmasının farklı rulolarının özellikleri.....	37
5.1. Deneysel işlemlerin akım seması.....	44
5.2. Alüminanın öğütme süresiyle tane boyutu arasındaki bağıntı.....	45
5.3. Sprey kurutucudan alınan toz ürünlerin tane boyutları.....	45
5.4. Sıcaklığa bağlı olarak 2 saat süreyle sinterlemenin % porozite-bulk yoğ... 52	
5.5. 1550°C'de sinterleme süresine göre % porozite ve bulk yoğ. değişimi.....	53
5.6. Eğme mukavemeti deneyi sonuçları.....	54
5.7.Farklı sıc.2 saat süreyle sinterlenen numunelerin su emme oranları.....	54
5.8.1550°C'de farklı sinterleme sürelerine göre sinterlenen num. su emme or.	55
6.1.Orjinal rulonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	56
6.2.1550°C'de 5 saat sinterlenen kalın ve ince tozla haz. numunelerin öz.....	56

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>M.O.R.</b>	: Eğilme Mukavemeti. (N/mm <sup>2</sup> )
<b>W<sub>a</sub></b>	: Numunenin havada kuru ağırlığı. (g)
<b>W<sub>b</sub></b>	: Numunenin suda asılı haldeki ağırlığı. (g)
<b>W<sub>c</sub></b>	: Numunenin sudan çıktıktan sonraki ağırlığı. (g)
<b>D<sub>w</sub></b>	: Suyun 23°C'deki yoğunluğu. (g/cm <sup>3</sup> )
<b>P<sub>max</sub></b>	: Kırılma anındaki numuneye uygulanan yük. (kN)
<b>B</b>	: Numune genişliği. (mm)
<b>H</b>	: Numune kalınlığı. (mm)
<b>L</b>	: Mesnetler arası açıklık. (mm)
<b>D<sub>m</sub></b>	: Maksimum müllit pikinin şiddeti.
<b>D<sub>a</sub></b>	: Maksimum alümina pikinin şiddeti.
<b>RSQ</b>	: Kuvars + alümina.
<b>RSC</b>	: Kristobalit + alümina.
<b>RSS</b>	: SiO <sub>2</sub> <sub>cam</sub> + alümina.
<b>TZP</b>	: Polikristalin tetragonal zirkonya.
<b>Maks.</b>	: Maksimum.
<b>A.Z.</b>	: Ateşte zayıflama.
<b>b</b>	: Burgers vektörü.
<b>k</b>	: Boltzmann sabiti.
<b>R</b>	: Gaz sabiti.

## 1. GİRİŞ

Seramik sanayii, tüm dünyada hızla gelişmekte ve ilerlemektedir. Ülkemizde 1960 'lı yıllarda başlayan seramik sanayii bugün, sıhhi tesisat, sofraya eşyası, yer ve duvar karosu, izolatör, refrakter, ve diğer seramikleri üretir ve ihraç eder hale gelmiştir. Teknolojinin ilerlemesiyle seramik malzemeler çeşitlenmiş uzay ve nükleer, elektrik ve elektronik sanayiinde kullanılmaya başlanmıştır. Seramiğe olan ilgi arttıkça yeni fabrikalar açılmakta ve yan sanayiide gelişmektedir. Eski teknolojide seramik ürünlerin pişirilmesinde tünel fırınlar ve seramik ürünleri taşımada fırın arabaları kullanılmakta idi. Günümüzde kapasitelerin artması, teknolojiideki ilerlemeler neticesinde rulolu fırınlar tercih edilmektedir. Bu fırınlarda ana unsur, seramik rulolardır. Seramik rulolar müllit ve müllit + alümina matriksten oluşmaktadır. Fırınlarda bu ruloların ana görevi, üzerinde pişirilecek olan seramik ürünleri taşımaktır. Rulo, bu görevi yerine getirirken çeşitli nedenlerden dolayı kırılmakta ve yenilenmeleri gerekmektedir. Bu durum sürekli bir üretimi zorunlu kılmaktadır.

" Neden karo için rulolu fırın kullanılır ?". Bundan başka daha birçok ilginç uygulama alanlarında rulolu fırınlar kullanılmaktadır. Rulolu fırının bazı özellikleri :

•Diğer tüm fırınlardan farklı olarak hiçbir fırın istif malzemesine gerek duyulmaz.

•Tek tabakalı fırınlarda pişecek üründe ısı transferi fevkalade bir şekilde gerçekleşir, dolayısıyla pişirimi hızlandıran bir unsurdur.

•Rulolu fırının diğer sürekli fırınlardan farkı, fırın arabası veya diğer araçlar yerine sadece karonun hareket etmesidir. Bu özellik, çok iyi homojen sıcaklık dağılımı ve hızlı pişirmede uygulanabilirlik sağlar.

Bu üç basit teknik karakteristik, rulolu fırının, düşük enerji sarfiyatı, yüksek esneklik, fırın otomasyonunun sağlanmasında, iyi sonuçlar verir. Sayılan özelliklerden yararlanmak gayesiyle diğer seramik ürünlerin üretimi içinde rulolu fırınlar kullanılmaya başlanmıştır.

Yer ve duvar karosunun hızlı pişirimi için rulolu fırınlar, 20 yıldan beri kullanılmaktadır. Önceleri İtalyanlar bu fırınları tekel olarak üretmekteydiler. Sillimantin 60 kodu altında oksitli seramikleri dışarıdan almakta idiler ve o zaman rulo ölçüleri yaklaşık çap 55 mm, uzunluk 2000 mm idi.

Pişirilecek ürünler kordierit denilen plakalar üzerine yerleştirilerek fırına veriliyordu. Diğer yandan, büyük çaplı ruloların kullanılması geniş ürünlerin taşınmasını sağlaması bakımından avantajlı olmaktadır ve pişirilen malzemeyle rulo arasındaki temas önlenmiş oluyordu. Bozulmuş destek takımları ek masraflara, maliyetlere neden oluyordu; bu desteklerin ömürleri kısa olup, preslerden fırın içersine aktarım işlemi uzun zamanda gerçekleşmekteydi.

1970'lerin ilk yarısında, birçok firma yer ve duvar karolarının destek kullanmadan rulolar üzerinde direk olarak taşınması yöntemine geçmiştir. Desteklerin süresiz olmalarından dolayı, rulo çaplarının azaltılması gerekmiştir. Güvenlik gerekçelerinden dolayı duvar ve yer karolarının en az üç rulo ile taşınması istenmektedir. Rulolar arası mesafe, alttan ısıtmayı engelleyecek kadar yakın olmamalıdır. Rulolar arasında yaklaşık 18-20 mm aralık payı olmalıdır. Bundan dolayı, tipik rulo boyutları yaklaşık çap 30 mm, boy 200-2400 mm şeklinde olması gerekmektedir.

1970'lerin sonunda, yer ve duvar karosu üreticileri kapasitelerini artırmak için rulolu fırınları tercih etmişlerdir. Bunun sonucu olarak, fırınlar genişlemiş ve ruloların boyu uzamıştır. Günümüzde, maksimum rulo boyu yaklaşık 3300 mm olmuştur. Bugün 40-42 mm çaplı rulolar kullanılmaktadır. Ancak bazı karo boyutları için, çapları en küçük 25 mm, en büyüğü 55 mm olan oksitli seramik ruloları kullanılmaktadır.[1]

Genel boyutlar mm olarak aşağıda gösterildiği gibidir:

42x32x3250	33,7x23x2830
40x30x3150	33,7x23x2314
40x30x3100	30,0x20x2275
40x30x2760	30,0x20x2225
40x30x2710	27,0x17x2275
40x30x2510	26,9x17x2380
40x30x2314	25,0x15x2380

Rulolar, saf  $\alpha$ -alümina ve saf  $\text{SiO}_2$  kullanılarak elde edilmektedir. Müllit yüksek sıcaklıklarda çok iyi bir sürünme dayanımına sahiptir. Bu yüzden rulolar, müllit veya müllit + alümina 'dan oluşmaktadır. Genelde müllit + alümina ruloların, mekanik mukavemeti ( eğilme mukavemeti ), müllit rulolardan daha fazladır.

Yaptığımız bu çalışmada, kaolen ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'nın rulo hammaddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sinterleme sonucunda, müllit + alümina matris elde edilmeye çalışılmış ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

## 2. MÜLLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Müllitin adı Batı İskoçya 'daki Müll adasından gelir, burası müllitin doğal olarak bulunduğu ilk yerdir. 1924' te Bowen and Greig müllitin oluşumuyla ilgili ilk temel çalışmalarını yayınlamışlardır. Müll adasında doğal kayalardan 3/2 bileşiminde kristaller keşfedilmiştir.

Yüksek sıcaklık-düşük basınç şartları altında müllit doğada nadiren oluşmaktadır. Bazen yüksek sıcaklıkta, sanidinit ve bazaltik eriyikle beraber zengin alümina sedimenter kayaları metamorfik kayalarda bulunur.(büstit yada sillimanit büstit adını alır). Müllit oluşumu, olivin dolarit içersine boksitin girmesiyle hornfelsler şeklinde gelişir.

Doğada az bulunurluğuna rağmen, müllit geleneksel seramiklerin alanında çok önemli bir fazdır. Müllit porselen, seniteri seramik, inşaat tuğlası, rulo, karo ve refrakter gibi yapısal killerin oluşumunda ara madde olmaktadır. [2]

Geleneksel seramikler için olan değeri yanında müllit son yıllarda fonksiyonel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri için kuvvetli aday malzeme haline gelmektedir. Müllitin, yüksek sıcaklık mühendislik seramikleri, optik malzemeler, elektronik bağlantı malzemeleri, poroz malzemeler ve seramik malzemeler için matriks olarak kullanımı araştırılır hale gelmiştir. Bu gelişimin sebebi, müllitin göze çarpan termomekanik özellikleridir :

- Düşük termal genleşme
- Düşük termal iletkenlik
- Mükemmel sürünme direnci
- İyi kimyasal duraylılık
- Oksidasyon direnci .

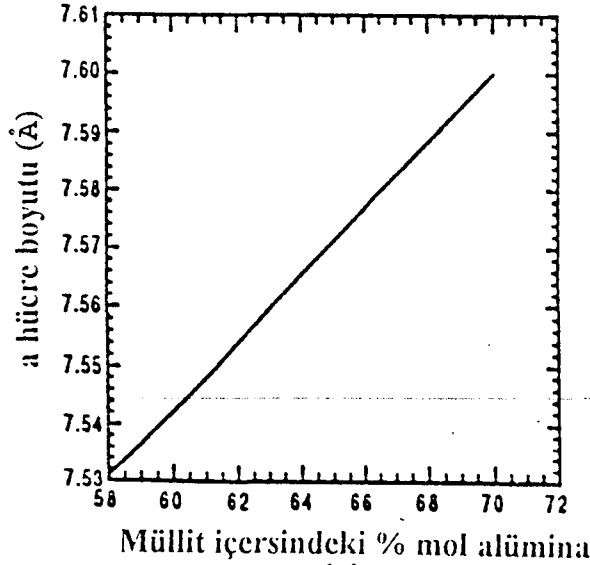
Müllitin mikroyapısal özelliklerine bağlı olarak mukavemeti 200 den 500 MPa arasında değişmektedir. Bununla beraber yüksek sıcaklık uygulamalarında, müllitin mükemmel bir termal şok ve sürünme dayanımına sahip olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca son yıllarda 1500°C gibi yüksek sıcaklıklardaki saf müllitin dayanımı oldukça iyidir. Müllitin bazı mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [3].

Tablo 2.1 Müllitin tipik bazı fiziksel ve mekanik özellikleri (Kara, F.)

Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3,17
Ergime noktası	1890°C
Youngs modülü (GPa)	220
Termal genleşme katsayısı (RT-1500°C)(K <sup>-1</sup> )	5,6.10 <sup>-6</sup>
Termal iletkenlik(W <sub>m</sub> <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	6
Dielektrik sabiti	6

Müllitin yüksek sürünme dayanımı, müllitin tek kristal formunun 1500°C'de 900 MPa basınç altında hiçbir plastik deformasyona uğramamasından anlaşılmaktadır. Müllitin sertliği, sıcaklığa en hassas olarak değişir ve müllit 1000°C'nin üzerindeki tüm yaygın oksit seramikler arasında en sert oksittir.[3]

Cameron [3], müllit katı çözeltisindeki alümina miktarının artışıyla "a" latis parametresinin lineer olarak arttığını Şekil 2.1'de göstermektedir.



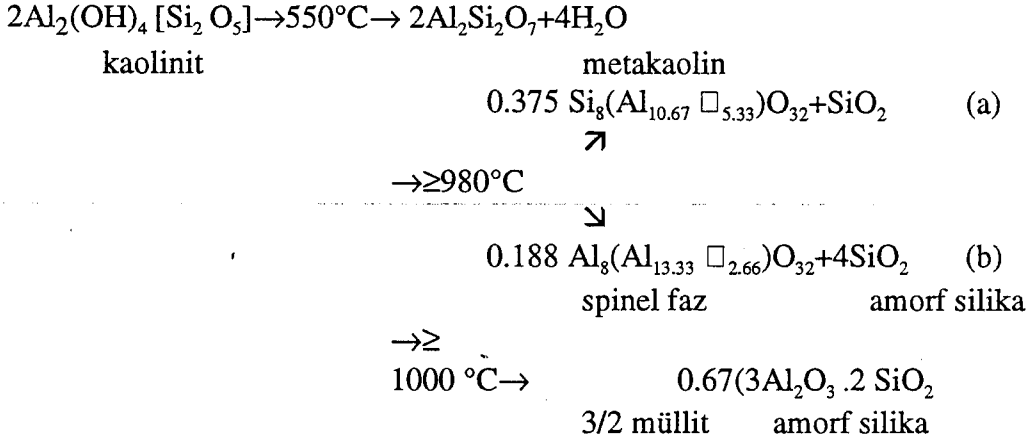
Şekil 2.1 Müllitteki alümina oranının artışı ile "a" latis parametresinin değişimi (Kara, F.)

## 2.1. Sinter Müllit

Hammaddelerin karıştırılması gibi klasik proseslerle hazırlanmış müllit, sinter müllit olarak adlandırılır. Oksitler, hidroksitler, tuzlar ve silikatlar başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar. Müllitleşme katı-katı reaksiyonları veya başlangıç malzemelerinin alüminyum, silisyum, oksijen atomlarının difüzyonu sonucu gerçekleşen sıvı faz reaksiyonlar (sıvı faz sinterlemesi) neticesinde meydana gelir. Bundan dolayı, müllitleşme sıcaklığı başlangıç tozlarının tane boyutlarıyla kontrol edilir. Başlangıç malzemesi olarak  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bileşenleri genellikle  $\mu\text{m}$  boyutlarında kullanılırlar ve bu boyut, belirli bir zaman içersinde düşük pişirme sıcaklığında, müllitleşmeyi sağlayamayacak kadar küçüktür. Örneğin, kuvars tanelerinin boyutları  $2 \mu\text{m}$ 'nin altında ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tanelerinin ortalama tane boyutu  $0.3\text{-}0.5 \mu\text{m}$  olduğu zaman müllitleştirme sıcaklığı  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksek olduğu literatürde belirtilmektedir.[6] Yoğun müllitleştirme için,  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan bir yüksek sıcaklık aralığı gerekir, ancak bu yüksek sıcaklıklar sinterleme için hammadde üretimine uygun değildir. Müllitleştirme sıcaklığını düşürmek için,  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bileşenlerinin atomik olarak karıştırıldığı sistemleri kullanmak avantajlı olmaktadır. Müllit hammaddesi olarak bilinen alümina silikat mineralleri, kaolinit ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve profilit ( $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polimorf sillimanit, kyanit ve andaluzit gibi kil mineralleri kullanılmaktadır. Böhmite, diaspor (her ikisinin bileşimi,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ) ve gibsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ve refrakter kalitesinde boksit ilaveleri ile silika birlikte kullanılmaktadır.[4]

## 2.2. Kaolinit ve İlgili Minerallerden Müllitin Eldesi

Son yıllarda, kaolinitten ve ilgili minerallerden reaksiyon serileriyle yoğun olarak 3/2 müllit eldesine çalışılmaktadır, çünkü, müllitin kristal kimyası ve müllit reaksiyonları seramik teknolojisinde büyük öneme sahiptir. Kaolinit ısıtıldığında, birbirini takip eden birçok reaksiyon sonucunda müllit oluşur. Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir:



$\square$ =boşluk, (a) ve (b) spinel faz

Kaolinit ısıtılınca meydana gelen kristalleşmelere bağlı olarak elde edilen eğrilerden güçlü endotermik pik 550 °C civarında, güçlü ekzotermik pik ise yaklaşık 950 °C 'dedir, zayıf ekzotermik pik yaklaşık 1250°C ' dedir, bu durumda gösterir ki dehidrosilikat fazı metakaolinden yaklaşık 550 °C'de oluşur. Hidroksil gurubunun uzaklaştırılması, kaolinitin oktahedral yapısının metakaolinin tetrahedral konfigürasyonuna dönüşümü sonucu sağlanır. Kaolinit-metakaolin dönüşüm prosesi çok yavaş olur ve metakaolin aşırı derecede hatalı (boşluklu) yapıdadır : sıcaklık sebebiyle su kaybindan dolayı oluşan metakaolin boşlukları yaklaşık % 20 hacmindedir. Bununla beraber, 2 boyutlu SiO<sub>4</sub> tetrahedral tabakası metakaolinin kristal yapısını stabilize edebilir.

Metakaolin çok az miktarda müllite, serbest silika ve spinel tip yapıya dönüşmesi yaklaşık 950 °C civarındadır. Bu prosesin gerçekleşmesinde farklı mekanizmalar düşünülebilir: Ghosh and Brindley ile Nakahira [6] metakaolenin ısıtma sonucunda alüminyum silikon spinel ve ilave SiO<sub>2</sub> 'ye ayrıştığını ileri sürmüşlerdir. Müllit geniş ve kristalleşmiş kaolinitten yaklaşık 1000° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşur. Müllitin c-ekseni, spinel fazın 110 yönüne paralel şekilde tercihli yönelmiştir. Kristalleşmemiş düzensiz kaolinitten müllit, 1200°C'nin üzerinde meydana gelir. Müllit başlangıçta rastgele elips formunda oluşur. İyi kristalleşmiş kaolinitten müllit oluşum sıcaklığının düşük olması, spinel fazın alüminyum oksijen oktaedra zincirlerinin varlığıyla açıklanmaktadır. Daha yüksek pişirme sıcaklıklarında (1300°C) iğnemi oluşumuna doğru gidilir ve müllit kristalleri önceleri kaolinit tabakaları üzerinde hegzagonal olarak yönelir ve gelişir. Müllitin büyümesi tercihli olarak spinel fazın düzenli alüminyum oksijen oktaedra zincirleri boyunca gerçekleştiği hipotezi geçerlidir. Buna bağlı olarak

denebilir ki aliminyum silikat mineralleri içersinde en kararlı elemanlar aliminyum oksijen oktaedra zincirleridir. 1000°C'de oluşan müllit birincil müllittir ve bileşimi  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  şeklindedir. 1000°C'de kaolinitten oluşan müllitin latis parametreleri hesaplanmış ve bu müllitin stekiometrik müllitten daha fazla  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ce zengin olduğu bulunmuştur.[4]

### 2.3. Müllit Prosesi

Elektron mikrograf, killi refrakter hammaddelerden ayrışım ile oluşan 3/2 müllitin kristal büyümesini incelemede kullanılır. Davis and Pask  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\text{SiO}_2$  sisteminde reaksiyon ve difüzyon deneyleri sonucunda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\text{SiO}_2$  müllit kalınlığını ölçmüşlerdir ve müllit tabakasının kalınlığı ile reaksiyon zamanının karekökü arasında bir lineer bağıntı bulunmuştur. Bu parabolik fonksiyonlar çoğu kez reaksiyon sırasında difüzyon prosesinin öncelikle gerçekleştiğini belirler. Günümüzde sıvı fazdan müllit büyümesi kinetik çalışmaları, bilimsel ve teknik önemi olduğu halde henüz gerçekleştirilmemiştir[4]

Sacks and Pask [4] tarafından müllit tozlarının sinterlenme mekanizmasının temel araştırmaları yapılmıştır. Yazarlara göre, müllitin sinterlenme prosesi topaksı tanelerin yoğunlaşmasına ve geometrik şekillerinin değişmesine bağlı olarak, üç farklı sıcaklık aşamasına ayrılır. Orta aşama, önceki açık porların izolasyonu ve tane büyümesi ile karakterize edilir ve en önemli aşamadır.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{SiO}_2$  başlangıç malzemeleri oranı, ısıtma şartları, tozların topaklanma karakteristikleri, sinterlemeye etki eden faktörlerdir. Başlangıç malzemelerinin üç ayrı bileşim değerleri verilmiştir:

1) % 60-65  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bileşiminde sinterleme sıcaklığında yüksek miktardakı sıvı faza bağlı olarak sıvı fazın geniş miktarına bağlı olarak yüksek yoğunlukta sinterleme ürünü (sıvı -faz sinterlemesi)

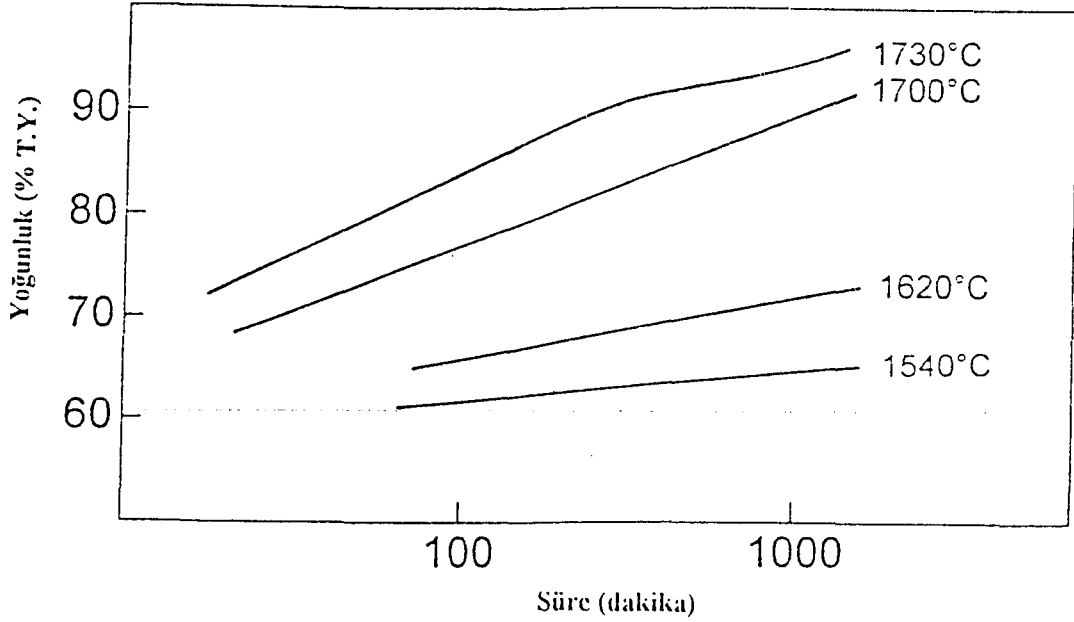
2) % 71.8-74  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bileşimi ile, yüksek yoğunlukta sinterleme ürünü, sıvı fazın geniş miktarına bağlı olarak daha düşük sinterleme hızı (Şekil 2.2).

3) >% 75  $\text{Al}_2\text{O}_3$  şartlarında sıvı fazın azlığına bağlı olarak düşük yoğunlukta sinterleme hızı elde edilir. ( katı-hal sinterlemesi )

Müllit yoğunlaşmasının birincil mekanizması, tane sınırındaki kütle taşınımı yada difüzyondur. Metcalfe and Sant [4] yoğunluk ve müllit tozlarının ortalama tane boyutu arasında, direkt bir bağıntı kurmuşlardır Sıvı silikat fazının varlığı, prizmatik müllit tanelerini içeren mikroyapının gelişimine bağlıdır. Malzemede  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{SiO}_2$  oranının artmasıyla camın elenmesi durumunda, eş eksenli tane yapısı görülür

Sacks and Pask [4], toz tanelerinin aglomerasyonunun, müllitin sinterlenme karakteristiklerine olan etkisini saptamışlardır. Boyut ve aglomeraların paketlenmesine bağlı olarak, yoğunluğun sağlandığını ve tozların öğütme hızının artmasının yoğunlaşma hızının artmasına yol açtığını bulmuşlardır. Elde edilen yoğunluğun, aglomeraların boyutlarına, ve paketlenme derecesine bağlı olduğunu saptamışlardır. Önemli olan, aglomeraların kırılmasıyla ortaya çıkan daha küçük tane boyutu ve daha fazla yüzey alanıdır. İnce tanelerin, yaş toz topaklarındaki üniform dağılımı ve homojenliği, iyi sinterleme değerlerinin sağlanmasında önemlidir.





Şekil 2.2 Müllit tozlarının farklı sıcaklıklardaki sinterleme süresine göre yoğunluk eğrileri (T.Y.=Teorik yoğ.) (% 73 ağırlıkta  $Al_2O_3$  içerikli pülp) (Mullite and Mullite Ceramics)

Sinterleme atmosferi müllit tozlarının yoğunlaşmasına ve sonraki mikroyapılarına etmektedir. Müllit, yüksek sıcaklık ve redükleyici atmosferde ayrışır. Sinterleme hızının, düşük kısmi oksijen basıncı altında daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu durum hata konsantrasyonu fazla olan tane sınırları boyunca kuvvetlenmiş difüzyon mekanizmasıyla gerçekleşmektedir.

Müllit üretiminde kullanılan farklı teknikler kısaca aşağıdaki şekilde özetlenebilir :

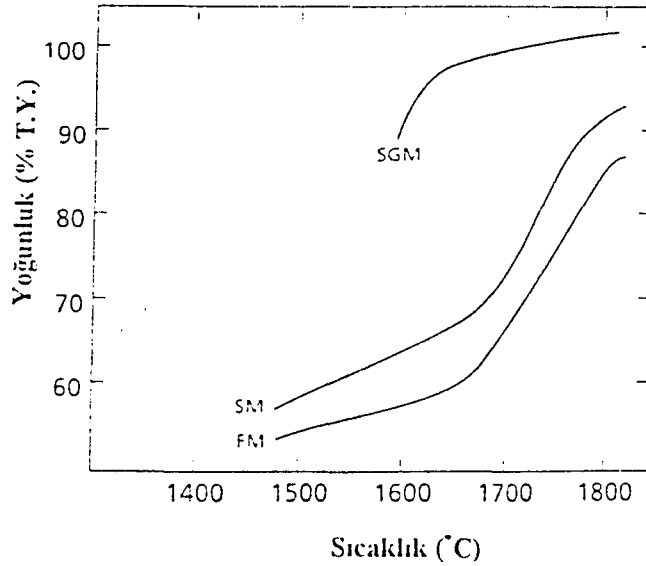
- Müllit tozlarının sinterlenmesi
- $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  'nin reaksiyon sinterlenmesi.
- Reaksiyon bağlamalı müllit.
- Kimyasal olarak üretilmiş müllit yapıcı elemanların reaksiyon sinterlenmesi.[4]

### 2.3.1. Müllit Tozlarının Sinterlenmesi

Kristalin müllit tozları kolayca sinterlenebilir bileşikler değildirler. Bu durum müllit sistemlerinde meydana gelen difüzyonun yavaşlığıyla yakından ilgilidir. Müllit yoğunluğunun artışı ve tane büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanırsa, bu değerlerin  $Si^{+4}$  iyonunun latis difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisine yakın ve çok yüksek mertebelerde olduğu gözlenir. Alümina ve silikonun difüzyonunun yavaşlığı sebebiyle, % 100 yoğunluk elde etmek için yüksek sıcaklıkta ( $> 1700$  °C) sinterleme işlemine gerek vardır. Müllit tozlarının sinterleme davranışlarını iyileştirmenin bir yolu,

tanelerin alüminyum ve silikon ortalama difüzyon mesafesini azaltacak (difüzyonu hızlandıracak) şekilde müllit tanelerinin sıkı bir şekilde paketlenmeleridir. Diğer bir yol ise, uygun tane boyu dağılımlı ve yüksek yüzey alanına sahip ince tozların kullanımıyla sinterleme yoğunlaşmasının itici gücünün artırılmasıdır. Sinterlenmiş bünyede müllit tanelerinin aşırı büyümesi ve kalan poroziteyi önlemek için, yumuşak ve sert aglomerelerden oluşan başlangıç tozlarını mutlaka kırmak gerekir.[4]

Albers (1993) [4] klasik sinter müllit ve ergimiş müllit tozlarının sinterleme davranışlarını incelemiştir. 1500 °C'nin üstünde ( $\leq 1650$  °C) her iki malzemede büzülmenin daha yavaş, 1650 °C'den yukarıdaki sıcaklıklarda ise daha geç gerçekleştiğini bulmuştur (Şekil 2.3). Katı-hal sinterlenme mekanizmaları her iki durumda da geçerlidir. Sinter müllit tanelerinin sinterlenme kabiliyetleri ergimiş müllitten daha fazladır. Araştırmacı bunu bireysel sinter-müllit toz tanelerinde birçok sayıda küçük reaktif müllit kristallerinin oluşmasıyla açıklamaktadır. Ergimiş müllit taneleri genellikle, geniş tek kristalli küçük parçalar içerir, dolayısıyla bunlar daha düşük reaktiviteye sahiptirler.



Şekil 2.3 Toz tanelerinin sinterleme eğrileri, fabrikasyon üretim (SM) sinter müllit, (FM) ergimiş müllit ve kimyasal laboratuvar üretimi müllit (SGM) (Mullite and Mullite Ceramics)

Son yıllarda alçı döküm ergimiş müllitin sinterleme davranışını, Müller and Schneider [4] detaylı olarak çalışmışlardır. 1650-1800 °C arasında sinterlemeyle numunelerde por hacmi azalmakta, ancak por boyutu göreceli olarak artmaktadır. Homojen por boyut dağılımlı uygun mikroyapı 1700 °C'de gelişmektedir. Bu sıcaklığın üstünde ikincil kristalleşmeye bağlı olarak geniş tabular müllit kristallerinin büyümesi görülür: Müllit seramiklerinde mikroporlar, geniş ikincil taneler ve tane sınırında camsi

fazın bulunması, yüksek sıcaklıklarda viskoz tane kayması sonucu oluşan deformasyona neden olur ve makro porlar ve geniş müllit taneleri iç hataları oluştururlar.[4]

Basıncsız sinterlenmiş, ergimiş müllit seramiklerine uygulanan sıcak isostatik pres (HIP) testlerinde çok homojen yapılar elde edilmiştir. Bu yapılar % 0 poroziteli ön HIP testine tabi tutulmuş malzemelerin yapılarına benzerler.

#### 2.4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> İçeren Reaktiflerin Reaksiyon Sinterlenmesi

Müllit tozlarını yoğunlaştırmanın problemsiz bir yolu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub>'nin reaksiyon sinterlemesidir. Çünkü bu müllitleştirmeden önce yüksek derecede yoğunlaşmayı sağlar. Reaksiyon sinterlemesinin diğer bir avantajı da müllit seramik prosesleri için düşük maliyetli oluşlarıdır.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> içeren reaktiflerin reaksiyon sinterlenmesi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> tozlarının karıştırılması ayrıca yine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> takviye edilmiş kil ve refrakter kalitede boksit cevherlerinin karışımlarını kullanmak suretiyle gerçekleştirilir. Sıcaklık seçimi ve müllit formasyonu derecesi, başlangıç malzemelerine bağlıdır: Kullanılan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> 'nin özel önemi bunların kimyasal saflığı, tane boyutları, tanelerin tek kristalli yada polikristalli olması gibi.

Wahl [4], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> 'nin değişik polimorflarının karışımında müllitleştirme mekanizması, reaktif tipinden etkilendiğini belirtmiştir. Kimyasal bileşimdeki küçük değişiklikler mekanizmayı fazla etkilememektedir. Müllit oluşturmada diasporu SiO<sub>2</sub> ile birleştirmenin gibisinden daha kolay olduğu saptanmıştır. Tamamlanmamış müllitleştirme 1500 ve 1540 °C arasında α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kuvarsla oluşturmak önerilmiştir. Yoğun müllit malzemesini vakumlu sıcak preste, 1650 °C 'de silika camı ve α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile sentezlemiştir. Diğer bir teknikde, suyun bulunduğu bir sistemde SiO<sub>2</sub> ve AlF<sub>3</sub> reaksiyona sokulmuştur. İki aşamalı reaksiyonun 2. aşamasında müllit oluşur. 1. aşama SiF<sub>4</sub> emisyonunu içerir ve topaz formasyonu 600 °C'nin üzerinde gerçekleşir. Yaklaşık 900 °C'nin üzerinde de müllit kristalleri meydana gelir.

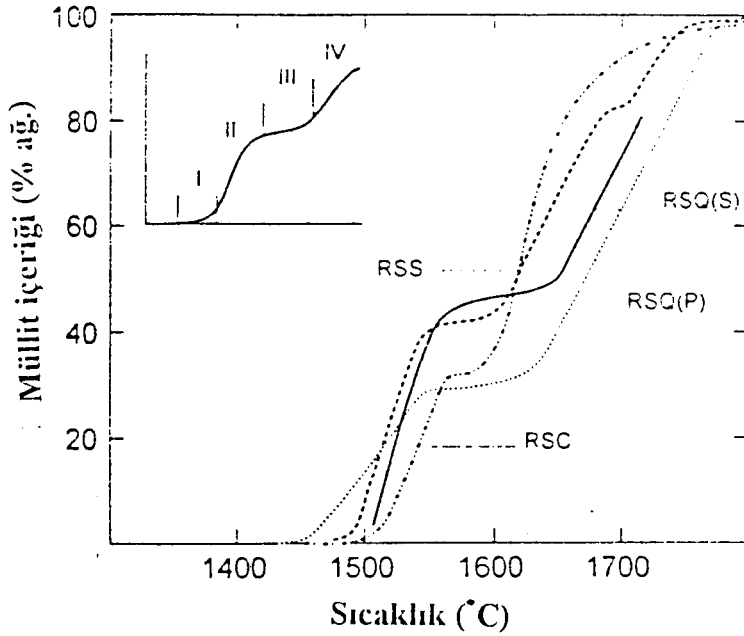
Johnson and Pask [4] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve kuvars karışımını kullanarak, silikon ve alüminyum difüzyonu ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerinde müllit kristallerinin oluştuğunu görmüştür. Başlangıçta α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tanelerinden sonra müllit kristalleri, kimyasal denge sağlanıncaya kadar psödomorfik yapıdadır. Sonra çözeltiden çökeltme prosesi sırasında taneler dikdörtgen şekilli ve kenarları yuvarlak hale gelirler, ısıl işlem sonucunda uzarlar. Boch [4], yüksek yoğunlaşma ve müllitleştirmenin tamamen başlaması için reaksiyon sinterlenmesi esnasındaki proses parametrelerini ifade etmiştir: Yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş tozların, 1600 °C' nin çok üzerinde müllit içerdiğini ve teorik yoğunluğa ulaştıklarını saptamıştır. Malzemedeki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> oranı kritik parametredir. Yüksek yoğunlaşma oranı 3/2 müllit (%72 ağırlık Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) 'teki düşük Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği ile sağlanır, (%75 'ten fazla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) zengin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiminde zayıf yoğunlaşma ve müllit tanelerinin büyümesi problemleriyle karşılaşılır. .

Son yıllarda bir grup araştırmacı kuvarsa α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , kristobalite α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve kuvars cama α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaksiyon çiftleri kullanarak sıcaklık bağımlı müllitleştirme prosesini

tekrar incelemişlerdir. Müllit oluşumunu, çok kademeli bir proses olarak bulmuşlardır ve bu kademelerde müllit çekirdeklenmesi az veya çok görülmektedir. 1. kademede müllit çekirdeklenmesi genişçe bir yüzeyde meydana gelir. 2. kademede müllitleştirme hızı yüksektir. 3. kademede hız yavaşlar ve son kademe yüksek müllit oluşumu gerçekleşir (Şekil 2.4).

Kuvars ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sisteminde reaksiyon, tanelerinin çevresinin ergimesi ile erken başlar ( $<1100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Kuvarsın kısmi ergimesi, tahminen kuvarsa alüminyumun difüzyonu neticesinde oluşur. Kuvars hammaddelerindeki safsızlıkların oluşumu, sıvı fazın viskozitesini ve miktarını etkileyen faktörlerden birisidir. [4]

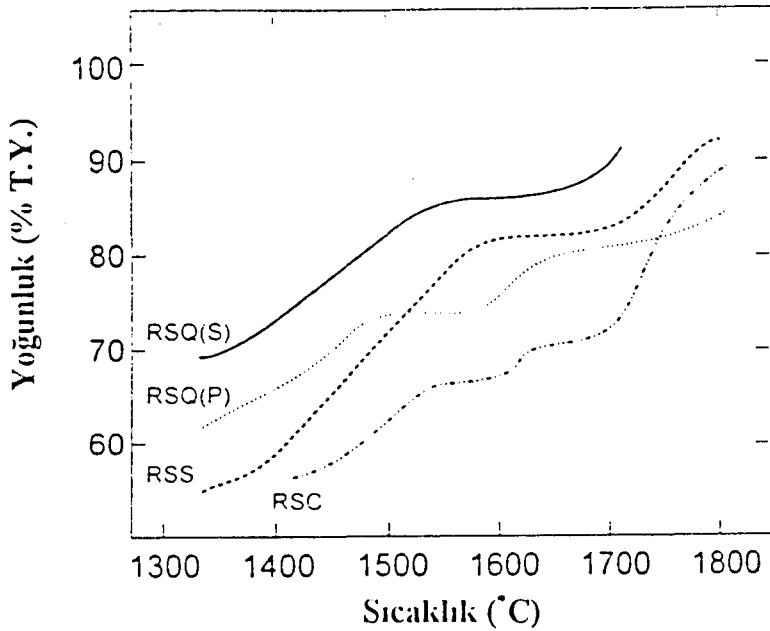
Kristobalit +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sisteminin sıcaklığa bağımlı müllitleştirme işlemi, kuvars +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sistemine göre oldukça önemli farklılıklar gösterir. Kristobalit +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  reaksiyon çifti oluşturmak için kullanılan  $\text{SiO}_2$  tozları kuvarsın termal dönüşümü neticesinde elde edilir. Küçük miktarda safsızlık içeren kuvars malzemesinden erken sinterlenmeye olanak sağlayan geçiş camı oluşur. İlk müllitleştirme,  $1470\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlenir. Müllit oluşum hızı başta yavaş olduğu halde, sonra  $1470\text{-}1570\text{ }^\circ\text{C}$  arası hızlanır Müllitleştirme hızını kontrol eden aşama  $\text{SiO}_2$  taneleri ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  taneleri arasında gerçekleşen katı-hal reaksiyonudur. Prosesin devamlı artmasını takiben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  arasındaki müllit bölgesi kademeli olarak kalınlaşır, silikon ve alüminyum tozlarının difüzyon süresinin artmasına bağlı olarak müllit oluşumu yavaşlar.



Şekil 2.4 Alüminaya silika ilavesiyle reaksiyon sinterlemesi sonucu müllit oluşumu  
 RSQ = Kuvars + alümina, RSC = Kristobalit + alümina, RSS =  $\text{SiO}_2$  cam + alümina,  
 RSC, RSQ (P), RSS değerleri tanelerin preslenmesiyle, RSQ (S) ise alçı - döküm  
 ile üretilen numunelerdir (Mullite and Mullite Ceramics)

$\text{SiO}_2$  camına  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ilavesiyle müllit formasyonu birçok bakımdan kristobalit ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  reaksiyonuna benzemektedir. Saruhan [4] müllitleştirmeden önce daima  $\text{SiO}_2$  camının, kristobalit şeklinde kristalleştiğini söylemektedir. Burada müllit başlıca gelişimini, düşük sıcaklıkta  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve kristobalit arasındaki katı-hal reaksiyonları şeklinde tamamlar, yani  $\text{SiO}_2$  camına  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ilavesi bu durumu meydana getirmektedir.

Kuvars'a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , kristobalite  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  camına  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ilavesiyle oluşan reaksiyon çiftlerinin sinterleme eğrisi Şekil 2.5.'de gösterilmektedir. Kuvars'a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ilavesinde taneler 1000-1400 °C arasında şiddetli bir büzülme göstermektedir. Bu durum kuvars etrafında sıvı tabaka sınırları boyunca geçici sıvı faz yoğunlaşmasıyla açıklanmaktadır. 1520 °C'nin üzerinde büzülmeye rağmen müllitleşme hacim artışına sebep olur ve sistem dengelenir. Yaklaşık 1650 °C'nin üzerinde yoğunlaşma sıvı faz sinterlemesinden dolayı yeniden artar. İlginç olan daima yoğunluk artışının maksimum olması müllit formasyonundan hemen önce sağlanır olmasıdır. Alçı döküm kuvarsa  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ilavesi, daha güçlü yoğunlaşma sinterlenmesi sağlar. Bunun sebebi, birincisinde alçı döküm tanelerin sıkı paketlenmesini ve daha iyi tane, por boyut dağılımından kaynaklanabilir.



Şekil 2.5 Alüminaya silika ilavesinin reaksiyon sinterleme eğrileri, RSQ = Kuvars + alümina, RSC = Kristobalit + alümina, RSS =  $\text{SiO}_2$  cam + alümina, ( T.Y. = teorik yoğ.), RSC, RSQ(P), RSS değerleri tanelerin preslenmesiyle, RSQ(S) ise alçı-döküm ile üretilen numunelerdir (Mullite and Mullite Ceramics)

Kristobalite  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ilavesinde 1100-1450 °C arasında zayıf bir büzülme görülür. Bu durum kuvars-kristobalit formasyonu esnasında oluşan geçici  $\text{SiO}_2$  camının meydana getirdiği sıvı faz sinterlenmesinden kaynaklanabilir. Katı-hal difüzyon mekanizmasının gerçekleşmesinden dolayı yaklaşık 1450 ve 1520 °C 'ye kadar çekilme oranı daha yüksek olur. Yaklaşık 1520 °C 'de büzülme oranı azalır ve kuvarsa  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ilavesinde meydana gelen duruma benzer sebepler öne sürülebilir. Yaklaşık 1650 °C 'nin üzerindeki numunelerde kristobalitin ergimesine bağlı olarak meydana gelen sıvı faz sinterlemesiyle bir küçülme olur. Kuvars +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  durumundakinden farklı olarak müllitleşmeden hemen önce düşük yoğunluk sağlanır.[4]

Reaksiyon sinterlemesi çalışmalarındaki önemli sonuçlar :a) Son yoğunluğun büyük bir kısmı müllitleşmeden önce gerçekleşir. b) Tam yada kısmi sıvı faz sinterleme prosesi düşük sıcaklıklarda ( $\leq 1500^\circ\text{C}$ ) sağlanır.[kuvars+  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sistemi,  $\text{SiO}_2$  + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sistemi ]. Eğer katı-hal difüzyonu ana sinterleme mekanizması ise [ kristobalit +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sistemi ], müllitleştirmeden önce kısmi yoğunlaşma elde edilir, yoğunlaşmanın tamamlanması müllit formasyonu ile gelişir. Bundan dolayı,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  + kristobalit sisteminde reaksiyon sinterlemesi sonucunda kuvars +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  , silika camı +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sistemlerinden daha az yoğunlaşma olduğu görülür.

## 2.5. Müllitin Faz Dengesi

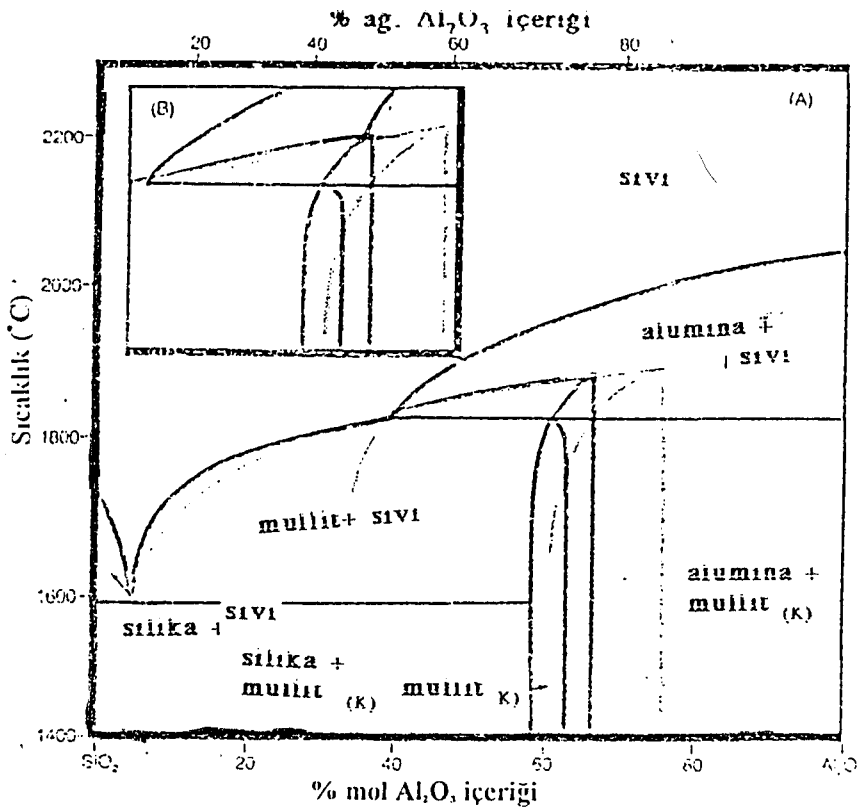
Malzemelerin geliştirilmesinde gerekli şartlardan bir tanesi uygun faz diyagramlarının anlaşılmasıdır. Bizim için başlıca ana diyagram  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ikili sistemidir. Müllit normal atmosfer basınç altında kararlı olan tek kristalin faz olup bileşimi  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  'dir. Müllit katı çözelti aralığının sınırları bazı şartlarda  $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  'e kadar uzayabilir.  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  gibi yüksek alüminalı müllit bileşimi, likidüs sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklıktan alüminalı eriyiğin ani soğutulmasıyla oluşmaktadır;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'nin ergime sıcaklığı altındaki tavlama işlemiyle ise oluşmamaktadır. Aşırı yüksek alüminalı müllit, son yıllarda kimyasal metodlar kullanılarak üretilmektedir.

X -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  , gibi üçlü sistemler de ilgi çeken sistemlerdir. Faz dengesine CaO, MgO, BaO,  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi 3. bileşenlerin ilavesinin etkisinin belirlenmesinde,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ikili sistemi temeldir. Bu etkiler, üçlü faz denge diyagramları ile gösterilirler. En önemli amaç, ilave edilen oksitle üçlü ötektik sıcaklığının bulunmasıdır.

Müllitin normal yada anormal ergidiği ayrıca katı çözeltisinin sıcaklık ve bileşimle sınırlarının nasıl değiştiğine dair literatürde pek çok anlaşmazlıklar bulunmaktadır.[4]

Yeni  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sisteminin faz dengesi çalışmalarının önemli sonuçları Şekil 2.6 ve 2.7'de görülmektedir. Şekil 2.6 Aksay and Pask [5], Şekil 2.7 de Klug tarafından yapılan çalışmaların sonuçlarını vermektedir. İlk bakışta bu diyagramların, başlıca özellikleri müllitin birbirine benzeyen anormal ergime davranışlarıdır. İki diyagram

arasındaki başlıca farklar ise (a) peritektik derecesi ve bileşimi (b) çözeltisi aralığının derecesi olmaktadır. Uygun yaklaşım, her iki deney sonuçlarının doğruluğudur, fakat farklılıklar sonuçların yorumlanmasındadır. Klug'un en son faz diyagramını Aksay and Pask 'ın [5] Şekil 2.6.A 'daki diyagramının Şekil 2.7'de üstüste gösterilmiştir. Bu şekildeki kompozit diyagram, iki önemli noktaya işaret etmektedir.(1) Bir diyagramdaki yarı kararlı bölge diğerindeki kararlı bölgeyi tamamen kapsamaktadır.(2) Kuvarssız (normal) ergime sıcaklığı, mükemmel bir şekilde diğerinin kararlı (anormal) ergime sıcaklığıyla bağdaşmaktadır. Kararlı ve yarı kararlı bölgeler arasındaki farkları görmek suretiyle şartların anlaşılmasıyla problemler azalacaktır. Difüzyon çifti tekniğine dayanarak, Şekil 2.6.A.'daki diyagram hesaplanır ve bu yöntem günümüzde kararlı ve yarı kararlı alanlar hakkında yorumları birleştirmektedir.[5]



Şekil 2.6  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  sisteminin faz diyagramı A) Eriyiklerin tavlanmasıyla karakterizasyon ve difüzyon çiftiyle hesaplanmış kararlı ve yarıkararlı  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  sisteminin faz diyagramı B) Klug tarafından hazırlanmış müllitin katı çözelti aralığının yeniden düzenlenmesi (Aksay, İ.A.)

## 2.6. Müllitin Kristal Yapısı

Müllitin kristal yapısı sillimanitin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) hatalı yapısıdır. Müllit stekiometrisi tekrarlayan alüminyum ve silikon sütunlarında tetraedral köşelerde  $\text{Si}^{+4}$  iyonlarının yerini  $\text{Al}^{+3}$  iyonlarının almasıyla sağlanır, şeması ;  $2\text{Si}^{+4} + \text{O}^{-2} = 2\text{Al}^{+3} + \square$  ekinde gösterilir. Kristal yapısı ortorombiktir ve ortalama bileşim aralığı  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (3/2) 'den  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (3/1) 'e kadar değişir. Genellikle yapı hataları kesin olarak kabul edilmiş bu hata yapısı modeli içinde müllitin bileşimi,  $\text{Al}_2^v (\text{Al}^{v}_{2+2x} \text{Si}_{2-2x}) \text{O}_{10-x}$  şeklinde ifade edilir. X indisi, formüldeki kayıp oksijen miktarıdır ve VI ve IV sırasıyla altı ve dört koordinasyonlu alüminyum düzenlemesidir, ve bu düzende silikon dördü koordinasyon bölgelerine yerleşmiştir. Sillimanit tipte  $(\text{Al},\text{Si})^v$  alüminyum düzenlemesi gözlenemese de yeni  $(\text{Al})^v$  konumu ve yerleri XRD ve elektron difraksiyon analizi ile bulunabilir.[5]

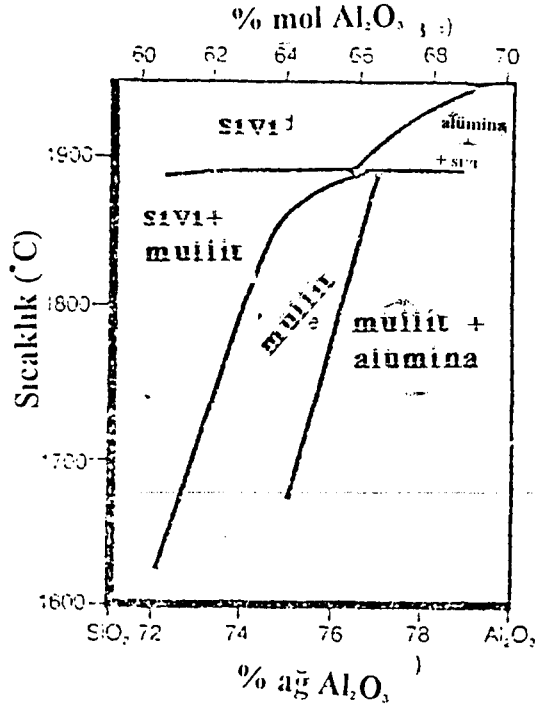
$\text{O}_3$  kısmındaki boşlukların düzenlenmesiyle paralel olarak x 'in devamlı olarak 0,17'den 0,6 'ya değiştiği görülür.  $x=0,25$  için, bileşim  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  olur. Birim hücre boyutları,  $a=7,540 \text{ \AA}$ ,  $b=7,680 \text{ \AA}$ ,  $c=2,885 \text{ \AA}$  ( $1\text{ \AA}=10^{-10}\text{m}$ ) olarak saptanır.[5]

Yapısal çalışmalar, kinetik, sıcaklık ve bileşimin etkisi üzerine yoğunlaşmış ve alüminanın olması veya olmaması durumları için farklı müllit yapılarının ortaya çıkmasıyla sonuçlanmıştır. Tüm bu etkenler, oksijen boşluklarının düzenli yada düzensiz dizilimlerinden dolayı müllitin yarıkarakarlı hallerinin gelişimine yolaçar. Müllitteki dizilim olayının XRD ve elektron difraksiyon paterninde oluşan ekstra yansımaların piklerin incelenmesiyle anlaşılmasına çalışılmaktadır. Yüksek alümina içerikli eriyikten sentezlenen ve oda sıcaklığına ani olarak soğutulan müllit yüksek oranda düzenli yapıya sahiptir ve matriksten  $\{h0l\}$  etrafında bir çift keskin yansıma vardır. Keskinlik yapıdaki alümina içeriği bakımından değişmektedir. Müllit ergimiş yapıdan elde edildiği zaman müllitteki alüminanın katı-çözülebilirlik limiti, % 83,2 ağırlık (% 76 mol) gibi yüksek bir değere kadar genişleyebilir. Alüminalı bu bileşim aralığında müllit latisinde, nanometre aralığında ikizlenmeler görülür. Bu durumda, alüminanın başlangıç konsantrasyonuna ve soğutma prosedürüne bağlı olarak,  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  oranı 1,5'den 3,17'ye kadar değişebilen müllitin bileşimi elde edilir. Müllit alümina ve silika difüzyon çiftlerinden oluştuğu zaman 3/2 alümina ve silika bileşimine sahip kararlı yapı elde edilir. Yüksek çözünürlük elektron mikroskopu (HREM) sayesinde, 3/2 bileşimindeki müllitin çok ince ( $< 20\text{ \AA}$ ) tabakalarında  $\text{O}(3)$  tip dizilimler boyunca oksijen boşlukları varlığı gözlenmiştir.[5]

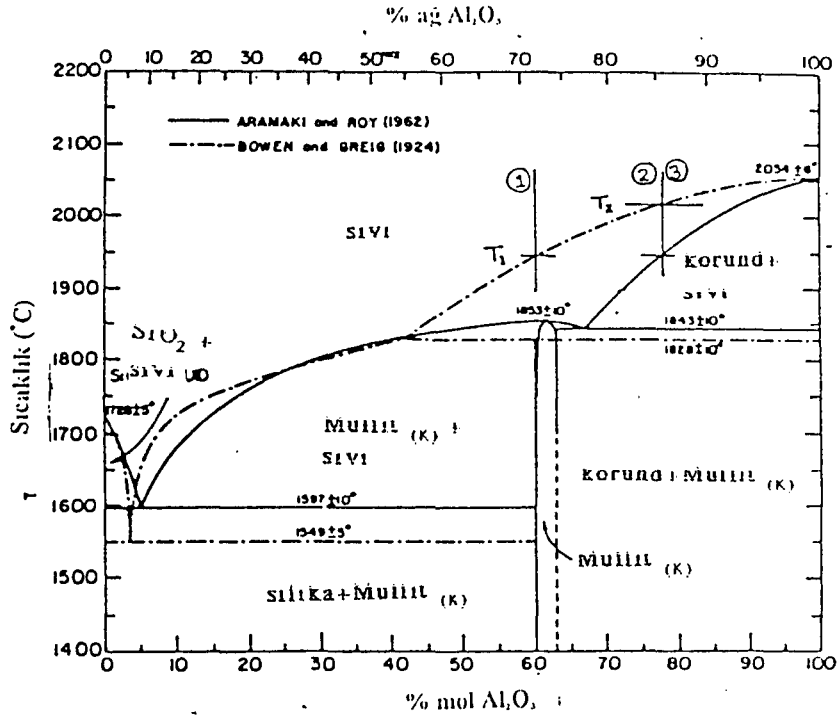
Katı-hal reaksiyonları sonucunda yada ergitilmiş numunelerde oluşan değişik müllitlerin yapısal analiz çalışmaları müllitin katı-çözünürlük aralığının, faz dengelerine uygun olarak yaklaşık % 70'den % 84 ağırlık'a değişen oranlarda alümina olduğunu göstermektedir.[5]

Başlangıç malzemelerinin hazırlanmasında, proses işlemlerindeki önemli farklar dikkate alınmalıdır.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve silika Bowen and Greig, Aksay and Pask, Armaki and Roy tarafından geliştirilen diyagramlarda başlangıç malzemesi olarak kullanılmışlardır (Şekil 2.8, Şekil 2.9). Bu diyagramlarda sıcaklığın artmasıyla müllit katı-çözelti bölgesi yüksek alümina bileşimlerine doğru kaymaktadır. İlk iki diyagramdaki  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , likidüs peritektik pozisyonu daha düşük alüminyum içerir. Klug 'un kullandığı başlangıç



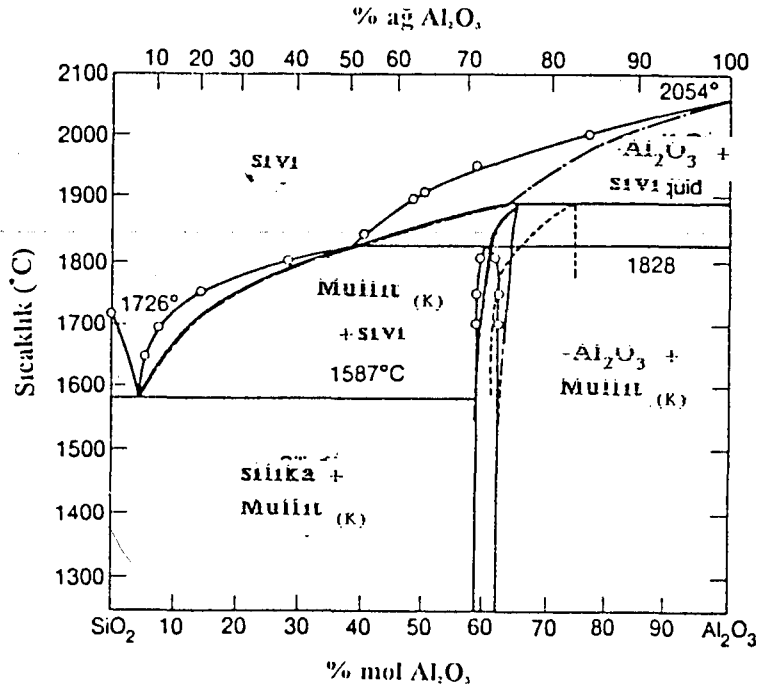


Şekil 2.7 Tavlanmış numunelerin, mikroyapısal karakterizasyonu ile elde edilmiş SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengeli diyagramı. Bu diyagram önceki diyagramda (2.6.A.) yeniden düzenlenmiştir (Aksay, İ.A.)



Şekil 2.8 Bowen and Greig, Aramaki and Roy tarafından düzenlenmiş SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengeli diyagramı (Mullite and Mullite Ceramics)

malzemeleri,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  içermeyen, sol-gel prosesi ile elde edilen homojen alümina silikat tozları olup Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Bundan dolayı denebilir ki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve silika arasındaki katı-hal reaksiyonları kritiktir ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  'ün olmaması durumunda, alümina silikat tozları içinde reaksiyonlar farklı bir yol izlemektedir.[4]



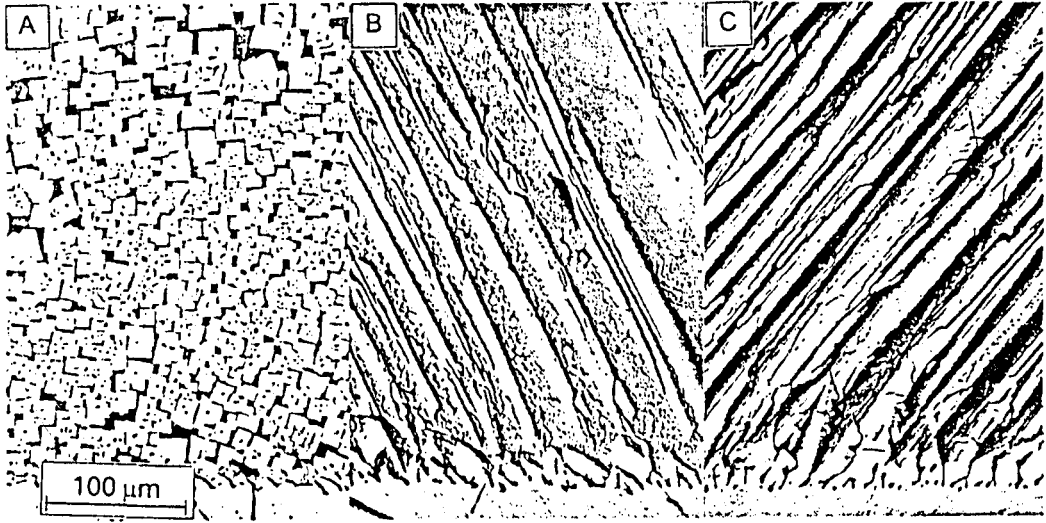
Şekil 2.9 Klug 'un faz denge diyagramı (1987). (noktalı çizgi). Aksay and Pask 'ın diyagramı (Mullite and Mullite Ceramics)

## 2.7. Katı-hal Reaksiyon Mekanizmaları

Ergimiş silika ve tek kristalli safir ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) difüzyon çifti, seçilen sıcaklıkta belirli bir süre tutulur ve aniden soğutulur.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  'nin arakesitinin parlatılmasından sonra yapılan elektron mikroskop analizinde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  'nin konsantrasyon profili verileri elde edilir.[4]

**Soğutma hızının etkisi.** Aksay'ın deneylerinde safir ve ergimiş silikadan hazırlanmış difüzyon çifti 1900 °C'de 15 dk. birlikte ısıtılmışlardır, daha sonra fırın kapatılmış numunelerin üzerine Helyum gazı gönderilerek hafif soğutma hızı ile soğutulmuşlardır. Şekil 2.10 'da üç numunenin arayüzeylerine dikey olarak alınmış kesitlerin mikroyapılarını göstermektedir, safir en altta yer alır. Ergimiş silikadaki difüzyon profili, arayüzeydeki %63 ağırlık  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (% 53 mol) bileşimiyle aynıdır. A fotoğrafındaki numune hızlı soğutulmuştur, sıvı içinde çökelmiş müllit partiküllerini

gösterir. C fotoğrafındaki numune daha yavaş soğutulmuştur,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'nın çökmesini gösterir. B fotoğrafında ortada bir sıcaklıkta soğutulmuş olup, cam faz arasında küçük  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kristalleriyle birlikte geniş müllit çökmesi görülür. B ve C'de arayüzeyde yer alan kristal tabakaları  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'dır, çünkü heterojen nükleasyon için safirin bir çekirdeklenme merkezi oluşturmaktadır. Soğutma esnasında  $\text{Al}_2\text{O}_3$  molekülleriyle doymun hale gelen sıvı yapıda, sürekli yavaş soğutmayla ayrışmanın serbestleşip çökmesiyle uzamış  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kristalleri oluşur.[4]



Şekil 2.10 Safir ve ergimiş silika çiftinin difüzyon zonundaki mikroyapıları (1900°C'de 15 dk. tavlansın) A) Hızlı soğutulmuş, B) Orta bir hızda soğutulmuş, C) Yavaş soğutulmuş A) açık-gri, müllit, B) açık-gri, alümina, C) açık-gri, müllit (Mullite and Mullite Ceramics)

**Peritektik reaksiyonla müllitin oluşumu.** Aksay and Pask [4] tarafından yapılan diğer önemli bir deney, peritektik reaksiyonla müllitin oluşumunu gösterir. % 71,8 ağırlıkta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeren karışım, 1950°C 'de 460 dakika homojenize edilmiş, 30 dakikada 1750 °C'ye soğutulmuş 29,4 gün 750°C 'de tavlansın ve daha sonra hızla soğutulmuştur. Müllit çevresindeki bileşim profili 1750°C'de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / $\text{SiO}_2$  difüzyon çiftinden elde edilen verilere benzemektedir. Homojenleşmiş sıvı ,yeteri kadar yavaş 1828°C'ye soğutulularak sıvıdaki  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  kristallerinin müllit formunda çökmesine sebep olur. Bu reaksiyon yavaştır, çünkü hızı kontrol eden faktör alümina iyonlarının  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'dan müllit yoluyla silikalı sıvıya difüzyonudur.

Deneylerin son iki aşamasının önemi, 1900-1950°C'nin altında yavaş soğutulularak % 65-71 ağırlıkta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eriyikten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  çökmesidir. Eriyiğin hızlıca tavlansın müllitin çökmesine sebep olur. Önemli nokta,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'nın farklı şartlar

altında eriyikten çökme yapmamasıdır, eğer faz denge diyagramındaki peritektik bileşim % 75 ağırlıkta  $Al_2O_3$  'den büyükse termodinamiksel sabit şartlarla anlatılmaktadır.[4]

## 2.8. Müllitin Katı Çözelti Aralığı

Arafazdaki faz denge bileşiminin hesaplanmasında anahtar faktörler müllitin, bağ kuvveti ve serbest enerjisi, alümina silikat sıvısı  $\alpha-Al_2O_3$  'dir. Diğer bir faktör, serbest enerjinin azalmasına bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla yapısındaki  $Al_2O_3$  moleküllerinin miktarının doyumluğa kadar artması için itici gücü sağlayan silikalı sıvının bulunmasıdır. Şekil 2.9 'daki diyagramdan belirleyici unsur, reaksiyon periyotlarında  $\alpha$  alüminanın başlangıç malzemesi, Şekil 2.9 'daki diyagramda ise  $\alpha-Al_2O_3$  'den farklı olan ve sol-gel prosesiyle hazırlanmış alümina silikat tozları başlangıç malzemesi olarak kullanılmasıdır.

$\alpha-Al_2O_3 / SiO_2$  difüzyon çifti Aksay ve Pask [4] tarafından başlangıç malzemesi olarak ele alınmıştır. Bu analizler  $1828^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda  $\alpha-Al_2O_3$  ile alümina silikat sıvısı arasında bağ enerjilerinde bir denge oluştuğunu göstermektedir. Sıvının yapısal serbest enerjisi müllitten daha negatif olduğundan, müllitin kristalleşmesini önler.  $1828^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda, sıvının serbest enerjisi müllitinkinden daha yüksek olduğundan Davis ve Pask'a göre arafaz bölgesinde müllit oluşumu meydana gelir.  $\alpha-Al_2O_3$  ile dengedeki müllitin bileşimi bağ enerjileri arasındaki dengeden hesaplanır. Benzer şekilde arafazda yer alan silikalı sıvı ile denge durumunda olan müllitin bileşimi, her iki fazın serbest enerjileri ya da aradaki bağ enerjileri arasındaki dengeden hesaplanır.

Yaklaşık  $1600^\circ C$ 'de ve üzerindeki noktalarda bileşimin hesaplanmasında kullanılan başlangıç malzemeleri, homojen moleküler karışıma sahiptirler.  $\alpha-Al_2O_3$  'ün olmadığı müllitin katı çözelti aralığı içerisindeki bir bileşimi elde etmek için yapılan çalışmalarda difüzyon reaksiyonundan daha ziyade atomların yeniden düzenlenmesiyle müllit oluşmaktadır.  $\alpha-Al_2O_3$  için gerekli  $Al_2O_3$ , müllitin alümina içeriği maksimum doyumluk bileşimi olan  $2Al_2O_3 / SiO_2$  'ye kadar artar. Eğer başlangıçtaki  $Al_2O_3$  miktarı doyumluk sınırından daha fazla ise,  $Al_2O_3$  fazlalığı sistemden ayrışır. Bu moleküller yeniden düzenlenerek  $\alpha-Al_2O_3$  şeklinde kristalleşirler.  $\alpha-Al_2O_3$ , müllitten  $Al_2O_3$  'ün ayrışmasıyla büyümeye başlamaz çünkü, ayrışmanın itici gücü müllitteki atomik bağları kırarak kadar büyük değildir. Eğer başlangıç bileşimi doyum miktardan daha fazla  $SiO_2$  içermekte ise atomların yeniden düzenlenmesi sırasında  $SiO_2$  fazlalığı müllitten ayrılır. Eğer ayrışan miktar yeterince küçük ise müllitten küçük bir miktar  $Al_2O_3$  ile birleşerek denge bileşimi sağlanır.

Tartışılan diğer bir faktörde müllitin ergime davranışıdır. Müllitin anormal ergimesi,  $\alpha-Al_2O_3$  likidüs bileşim eğrileri esas alınarak açıklanmaktadır, (örneğin sadece  $\alpha-Al_2O_3$  mevcut olduğu durumlarda). Difüzyon çifti tekniği kullanıldığında, bu sonuçlar  $1828^\circ C$ 'nin altında arafazda müllitin görünmesi,  $1828^\circ C$ 'nin üzerinde ise bulunması neticesinde ortaya çıkmaktadır. Erime sırasında, sıvı ve  $\alpha-Al_2O_3$  'nin birlikte buldukları peritektik bileşiminin içerdiği  $Al_2O_3$  daha düşüktür. Bowen ve Greig saf

sentetik  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  'yi başlangıç malzemesi olarak kullanmışlardır. 1828°C'nin üzerindeki deneylerde ve % 50  $\text{Al}_2\text{O}_3$  'ten fazla miktardaki karışımlarda çözelti reaksiyonları sistemde bir miktar  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  artması ile tamamlanmaktadır. Klug tarafından hazırlanmış bileşim yeniden düzenlenip atomik karışımın ısıtılmasıyla müllit oluşumu sağlanmıştır. 3/2 oranındaki müllitin 1828 °C 'nin üzerine ısıtılmasıyla güçlü yapısal bağlarından dolayı  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve sıvı faz ayrışmamaktadır. Buna rağmen sıcaklık 1890 °C' ye çıkarıldığı zaman  $\text{SiO}_2$  bir kısım alüminayla bir sıvı faz birde bileşimi  $2\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{SiO}_2$  olan kristali meydana getirmektedir. Sürekli ısıtmayla eğer çekirdeklendirici yüzeyler varsa  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  çekirdekleri büyüyen tane şeklinde olacaklardır. Bu ergime davranışı normal veya anormal olarak açıklanmaktadır.[4]

## 2.9. Özet

Katı-hal kimyasal reaksiyon kinetikleri ve mekanizmaları üzerinde yapılan çalışmalar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  sisteminin yüksek alümina bölgesinde normal atmosfer basıncı altında pekçok termodinamik olarak kararlı veya yarı kararlı bölgelerin olduğu bulunmuştur. Temel ayırıcı özellik müllitin düzenli yada düzensiz olarak ergimesini belirleyen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  likidüsünün pozisyonudur. Sıvı ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  'nın faz sınırlarını belirleyen likidüs müllitten daha az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriyorsa bu durumda müllit anormal ergime yapar. Eğer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miktarı müllit içeriğinden fazlaysa, o zaman müllit normal erir.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  likidüsünün yeri başlangıç malzemelerinin doğasına ve deneysel çalışma metodlarına bağlıdır. Denge durumu katı-hal kimyasal reaksiyonlar neticesinde olduğundan bağ kuvvetleri, serbest enerji ve mevcut fazların atomik yapıları önem taşır.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  'nin oluşum serbest enerjisi yüksek negatif değerlerdedir ve bundan dolayı bağlarını kopartmak için gerekli enerji oldukça yüksektir. Dolayısıyla  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve silikat sıvısı başlangıç malzemeleri olduğu zaman ve müllitin ergime sıcaklığının üzerinde reaksiyon difüzyon yoluyla arafazda alüminyum silikat meydana getirecek şekilde, bağ enerjileri arasında bir denge oluşuncaya kadar gerçekleşir. Bu noktada alümina silikat sıvısı  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  'nin yüksek bağ enerjisi yüzünden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  molekülleriyle doymuş hale gelmemiştir. Diğer yandan, eğer  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  olmadan bazı kimyasal prosesler ile oluşan, bileşimi verilen başlangıç malzemeleri kullanılırsa reaksiyonlar difüzyona bağlı olmaksızın gerçekleşirler ve denge fazları kısa mesafeli difüzyon ve yeniden yapılanma ile meydana gelir. Eğer verilen bileşim, aynı yüksek sıcaklıklarda tavlandığında,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazlasına sahip olursa, alümina silikat sıvısı  $\text{Al}_2\text{O}_3$  molekülleriyle ve fazlalık  $\text{Al}_2\text{O}_3$  molekülleriyle doymuş olur ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristalleri topaklanır ve çekirdekler meydana getirir. Önceki durumlarda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  likidüsü düşük  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içerir ve ikinci durumda ise yüksek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içerir. Birinci durumda müllit termodinamik olarak anormal davranış gösterir ve sonraki durumda genellikle normal ergime yapar. Benzer olarak, iki metotla elde edilmiş faz diyagramlarından birincisi,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  'nin varlığında diğeri ise  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  'nin olmadığı durumlarda çıkartılmıştır.

Benzer yaklaşım, müllitin katı çözeltilisinde meydana gelen değişimleri açıklamak içinde kullanılabilir. Bu durumda, test sıcaklıkları müllitin ergime noktası altındadır ve müllit reaksiyon ürünüdür. Alümina silikat sıvısı durumunda olduğu gibi başlangıç karışımındaki  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'dan oluşan müllit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile doymamıştır ve müllit bileşimi 1828 °C 'ye kadar sabit kalmaktadır. Benzer şekilde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  yokluğunda ve değişen atomik homojen başlangıç bileşimleri ile birlikte müllitteki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  'nın doymuşluk limiti, sıcaklığın artmasıyla artış gösterir ve normal ergime davranışı gösterdiği yaklaşık 1890 °C 'de  $2\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{SiO}_2$  bileşimine yaklaşır. Diğer bir analizde, eğer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  'den oluşan başlangıç karışımı 1828 °C ve üzerindeki sıcaklıklara hızlıca çıkartılırsa müllit oluşumu gerçekleşmez, çünkü  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'nın bağ kuvveti,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moleküllerinin serbest kalmasına elvermeyecek ölçüde yüksektir. Bununla beraber sıcaklık eğer yavaşça artarsa müllit 1828 °C 'nin altında oluşur ve 1890 °C 'ye kadar ergime davranışı göstermez. Müllitin bağ kuvveti 1828 °C'den 1890 °C'ye kadar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moleküllerinin serbest kalmasına izin vermeyecek ölçüde kuvvetlidir, bütün müllit yapısı bozularak sıvı fazı oluşturmaktadır.

1828 °C ile 1890 °C arasında sıcaklık aralığı kritiktir. Müllit numunesi 1890 °C'de normal olarak ergir, fakat 1828 °C 'de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve sıvı oluşturacak şekilde anormal ergime davranışı gözlenmemektedir. Müllitin grup yapısal bağ kuvvetleri, alümina silikat sıvısı ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kritik parametrelerdir. Anormal ergimede  $\text{Al}_2\text{O}_3$  molekülleri müllit yapısından ayrılırlar, fakat müllit yapısının yüksek stabilitesi ve kovalentliği yüzünden dolayı  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  çekirdeklenmesinin önünde yüksek engeller bulunmaktadır.[4]

**Doymuluk ve süper doymuluk;**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  faz denge analizleri, sıvının doymuluk ve süper doymuluğunun bilinmesinde önemli bir katkı sağlamıştır. Burada olay, kimyasal reaksiyon gibi ele alınmıştır. Bu durumda reaksiyon alümina silikat sıvısı yanında  $\text{Al}_2\text{O}_3$  'ün çözeltilisini de içerir. Çözelti için itici güç sıvı yapı içersine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moleküllerinin katılırken açığa çıkardıkları enerji miktarıdır, örneğin sıvının serbest enerjisinin azaltılması gibi. Direnç kuvveti,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moleküllerini çıkarmak için gerekli enerji miktarıdır. Bu kuvvetler eşitlendiği zaman denge çözeltilisi oluşmaktadır, fakat sıvı yapı tamamen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  molekülleriyle doymamış olabilir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moleküllerinin serbestleşmesini daha az enerjiyle sağlayabilecek başka bir alümina kaynağı kullanılırsa o zaman daha fazla miktarda alümina ayrışabilir. Sıvının doymuş yada doymamış haline bağlı olmaksızın denge bileşimlerine ulaşabilir. Sıvıda  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'nın sağlayabileceğinden daha çok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tutulduğunda sıvı  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'ya göre süper doymuluğa ulaşmış olur. Sıvının doymuluk derecesi kritiktir. Sıvının soğutulmasını takiben,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doymuluk derecesi artar. Eğer sıvı yapı soğutmayla doymuk hale gelirse  $\text{Al}_2\text{O}_3$  molekülleri yapıdan uzaklaşacaktır, bunlar kolayca kümelenerek çekirdek ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tanelerini meydana getirecektir. Eğer soğutmayla doymuluk artmazsa  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  formasyonu daha zor olur. Başlangıç malzemelerinde bir miktar  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'nın olması üzerine faz denge diyagramları türetilmiştir ve bu diyagramlar termodinamiksel olarak karardır,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  'nın olmamasında ise termodinamiksel olarak yarı karardır. Bunu

doğrulan en güçlü delil homojenleştirmeden sonra % 72 'ye kadar  $Al_2O_3$  içeriği taşıyan bileşimlerden soğutma sırasında çökelmenin gerçekleşmesidir.[4]

## 2.10. Müllit Seramiklerinin Mekanik Özellikleri

Bu bölümde, müllit seramiklerinin mekanik dayanımları, kırılma tokluğu, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklardaki mikroyapı sertlikleri ve sürünme direnci anlatılmıştır.

### 2.10.1. Mekanik Dayanım ve Kırılma Sertliği

Müllit, porselen ve refrakterlerin ana malzemesi olarak bilinir. Yoğunlaşması çok zor olup, bununla beraber hammadde içersindeki bulunan safsızlıkların olduğu veya olmadığı durumlarda gerçekleştirilen sıvı faz sinterlemesi günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek saflıkta müllit seramiklerinin üzerinde yapılan çalışmalara Dokko et al. [4] tarafından başlatılmıştır. Yüksek saflıkta müllitin, çok iyi sürünme dayanımı olduğu görülmüştür. Müllit seramiklerinin mekaniksel özelliklerindeki iyileştirmeler Kanzaki et al.[4] tarafından gerçekleştirilmiştir. Kanzaki, sprey piroliz metodu ile kimyasal olarak homojen ve yüksek saflıkta ince müllit tozları hazırlamıştır. Yaklaşık % 95 relativ yoğunluk, 1650 °C'de 4 saat pişirmeyle başarılıdır. Bu müllit seramiğinin eğilme mukavemeti 360 MPa ve kırılma tokluğu 2,8 MPa.m<sup>0.5</sup> olarak bulunmuştur. Kanzaki müllitin eğilme mukavemetinin 1400 °C'ye kadar sabit olduğunu söylemektedir. Müllitin yüksek sıcaklık mekanik verilerinin alümina, TZP ( polikristalin tetragonal zirkonya) ve magnezyadan daha yüksek seviyede olması dikkat çekicidir. Bundan dolayı, müllit yüksek sıcaklık mühendislik uygulamalarında önemli bir malzeme haline gelmektedir ve Kanzaki 'nin raporunun yayınlanmasından sonra müllit seramikleri üzerinde yoğun çalışmalar başlamıştır.[4]

### 2.10.2. Oda Sıcaklığındaki Mekanik Özellikler

İyi mekanik özellikler elde edebilmek için, müllit seramiklerinin hazırlanma yöntemine uygun hammadde özellikleri düşünülmelidir. İsmail at.al. [6], sol-karıştırma metoduyla hazırlanmış müllit seramiklerinin mekanik özellikleri incelemiştir. İsmail at.al. oda sıcaklığında eğilme mukavemetini 405 MPa, 1300 °C'de 350 MPa, kırılma tokluğunu 2,73 MPa.m<sup>0.5</sup>, Youngs modülü 246 GPa, Vickers sertliği 11,96 GPa olarak belirtmiştir. Itoh at.al. [6], kaolini ve  $Al(OH)_3$  'ü (1,32µm) başlangıç malzemesi olarak 800 °C'de 1 saat kalsine etmiş, sonra bilyalı değirmende 96 saat yaş öğütmüş tozlarda 1650°C'de 2 saat pişirmiş % 95,6 relativ yoğunluk elde etmişlerdir. Adı geçen bu müllitin eğilme mukavemeti 415 MPa 'dır. Müllit seramikleri doğal hammaddelerden olsa bile proses aşamalarının optimize edilmesi iyi mekanik özelliklerin elde edilmesi için gereklidir. İyi mekanik özelliklerde üç ana etkeni dikkate almak gerekir, daha küçük por boyutu (~1µm), üniform tane boyutu ve tane sınırlarında daha az camsı faz. Başlangıç malzemelerinin iyice öğütülmesi ince ve üniform mikroyapının gelişimine sebep olur, bu gelişme de iyi mekanik özelliklere dönüşür. Yamada et.al. [4], eğilme

mukavemeti ve kırılma tokluğu ile müllit seramiklerinin tane boyutu ve poroziteleriyle aralarındaki bağıntıyı incelemiş ve şu formülü vermiştir :

$$\text{Eğme Mukavemeti (MPa)} = a \cdot d^{-0.433} \exp.(-0,036 P) \quad (2-1)$$

$$\text{Kırılma Tokluğu (MPa.m}^{0.5}) = b \cdot d^{0.182} \exp.(-0,036 P) \quad (2-2)$$

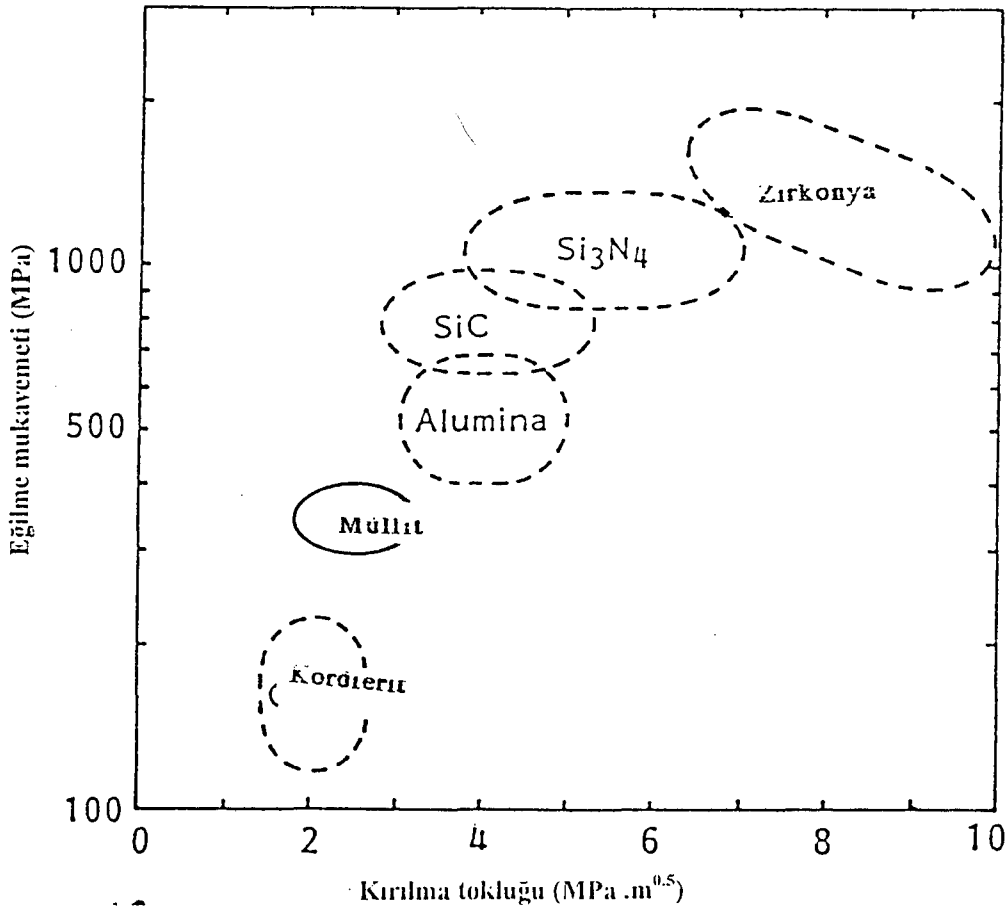
Burada;

a ve b =sabitler

d =tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )

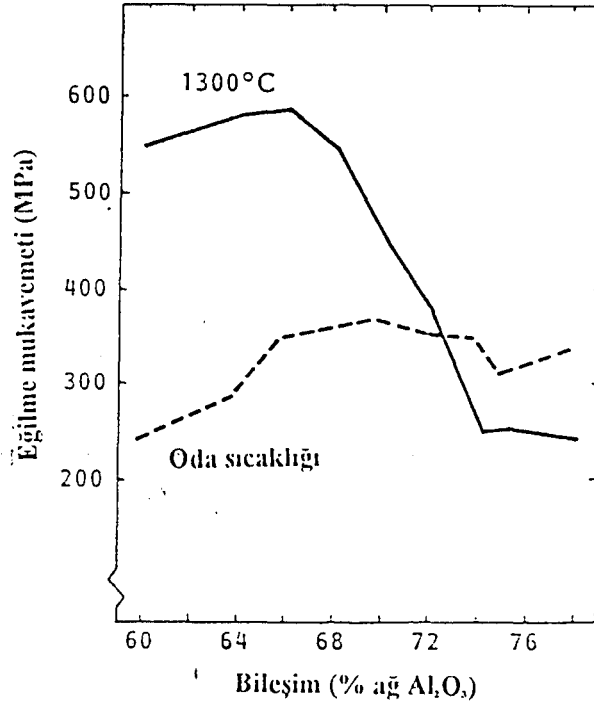
P % porozitedir.

Bu eşitliklerden artan tane boyutuyla, eğme mukavemeti düşer, kırılma tokluğunun arttığı görülür. Oda sıcaklığında basınçsız sinterlemeyle hazırlanmış müllit seramiklerinin mekanik özellikleri, eğme mukavemeti 300-400 MPa ve kırılma tokluğu 2-3  $\text{MPa.m}^{0.5}$  olarak özetlenebilir. Sıcak presle hazırlanmış müllit seramiklerinin eğme mukavemeti biraz daha yüksektir ve 400 den 500 MPa 'a kadar değişmektedir. Bu değerler diğer seramiklerle karşılaştırıldığında bilhassa kırılma tokluğu açısından göreceli olarak düşüktür.(Şekil 2.11).[4]



Şekil 2.11 Bazı önemli seramiklerin kırılma tokluğu ve eğme mukavemetleri (Müllite and Mullite Ceramics)





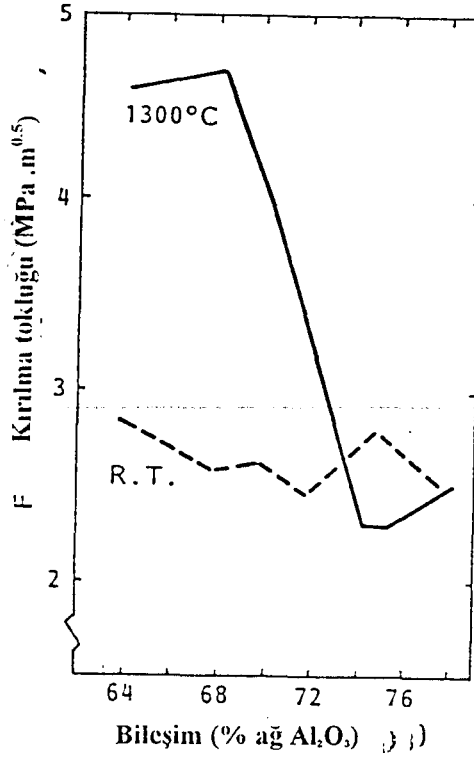
Şekil 2.12. Kimyasal bileşime göre 1300°C'de ve oda sıcaklığındaki müllitin eğilme mukavemeti (Mullite and Mullite Ceramics)

Numunelerin kimyasal bileşiminin mekanik özellikler üzerindeki etkisini Kumazawa [6] incelemiştir. Sprey piroliz metoduyla hazırlanmış % 60-78 ağırlık Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aralığında değişen tozlar 1650 °C'de 4 saat sinterlenmiştir. Kimyasal bileşimle, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu arasındaki bağıntı Şekil.2.12 ve Şekil.2.13'de gösterilmiştir. % 66-78 ağırlık Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşim aralığında numunelerin kırılma tokluğu ve eğme mukavemetinde önemli değişiklik görülmez. % 66 ağırlık Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'dan az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'lü numunelerde eğme mukavemeti hafifçe azalır, fakat kırılma tokluğu azalmaz. Sıvı faz miktarı müllitin oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerini önemli miktarda etkilemez.[4]

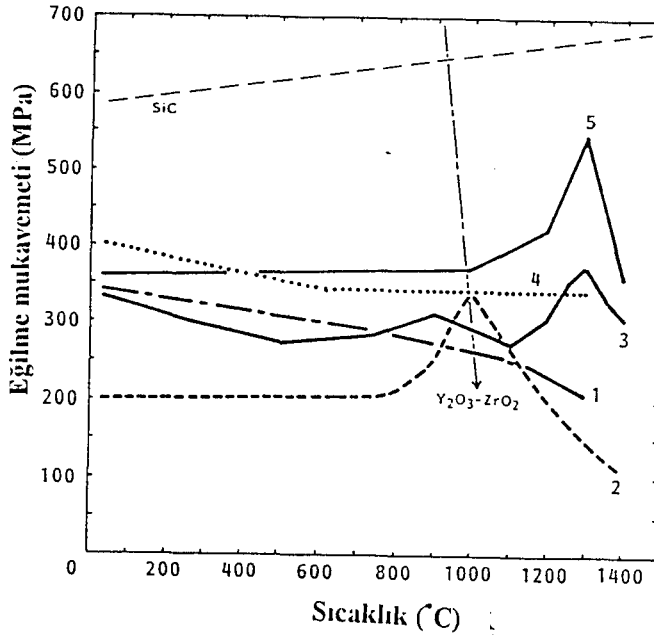
### 2.10.3. Yüksek Sıcaklıktaki Mekanik Özellikler

- Müllit seramiklerinin eğme mukavemetlerinin sıcaklıkla değişimi çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenmiştir ve Şekil 2.14'de gösterilmektedir. Farklı iki grup eğri görülmektedir.1. grup eğriler (2,3 ve 5) yüksek sıcaklıkta mukavemet maksimumunu gösterir. 2. tip eğrilerde (1 ve 4) artan sıcaklıkla dayanımın azaldığı görülür. 1. grup eğrilerin mikroyapıları, tane sınırındaki sıvı faz ve müllit tanelerinden oluşur. 2. grup eğrilerin mikroyapıları, müllit tanelerinden ve çok küçük miktarda camsı fazdan oluşur ki bu camsı faz tane sınırlarında değilde üçlü tanelerin birleşme noktalarında görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta mukavemetin maksimum görülmesi yumuşayan camsı fazın gevşemesine ve/veya çatlakların birleşmesine sebebiyet vermesinden dolayıdır.

Bundan dolayı, maksimum dayanım sıcaklığı, camsı fazın kimyasal bileşimine göre hızlanır. Şekil 2.14'de 2 nolu numunede maksimum dayanım 1000 °C 'dir, % 1,35 ağ.



Şekil 2.13. Oda sıcaklığında ve 1300°C'deki müllitin kırılma tokluğu (Mullite and Mullite Ceramics)



Şekil 2.14 Sıcaklığa göre müllit seramiklerinin eğilme mukavemeti 1. eğri Hamano (1991), 2., 3. eğri Osnishi (1990), 4. eğri Ismail (1987), 5. eğri Kumazawa (1988). Tüm numuneler basınçsız sinterleme metoduyla pişirilmiştir (Mullite and Mullite Ceramics)

(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + MgO) safsızlıklarını içerir. Diğer bir yandan 1300 °C 'de maksimum dayanıma sahip numunede ise % 0,03 ağırlıkta safsızlıklar bulunmaktadır. Camsı fazın artmasıyla, maksimum dayanıklılık önemli hale gelmektedir. Numunelerin 1300 °C 'deki kimyasal bileşimle ve eğilmemükavemetleri arasındaki bağıntı Şekil 2.12.'de gösterilmiştir ve yüksek sıcaklıklarda camsı fazın olmamasına bağlı olarak mekanik özelliklerdeki farklılık görülmektedir. % 74 'den daha fazla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren örneklerin eğilme mukavemetleri daha düşüktür. Osnishi [4], maksimum sıcaklıklara göre değişen farklı kırılma modlarını tarif etmiştir. Kırılma düşük sıcaklıkta, tane sınırları boyunca ve yüksek sıcaklıklarda taneleri keserek oluşur. Maksimum mukavemet sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yavaş çatlak büyümesi durumuna çokça rastlanmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki kırılma sertliği davranışı, eğme mukavemetiyle benzer bir eğilimdedir. Şekil 2.12 'de gösterilmektedir.[4]

#### 2.10.4. Mikrosertlik ve Sürünme Dayanımı

Müllitin mikrosertliği, kristallografik b ve c eksenlerine dik kesilen tek kristal disklerle ölçülür. Oda sıcaklığındaki mikrosertlik ~ 15 GPa 'dır. Sıcaklığın artmasıyla müllitin mikrosertliği 1000 °C 'ye kadar azalır, bu noktadaki mikrosertlik değeri 10,5 GPa bulunmuştur. Sıcaklığa bağlı mikrosertlik şöyle tarif edilebilir :

$$H = H_0 / e^{-kT} \quad (2-3)$$

Burada;

H= verilen sıcaklıktaki sertlik

H<sub>0</sub> = 0 °C 'deki sertlik

k= sabit

T= sıcaklık (°C)

Sıcaklığın fonksiyonu olarak müllitin sertliğinin α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiC tek kristalleriyle karşılaştırılması Şekil.2.15.'de görülmektedir. Oda sıcaklığındaki sertlikler α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'ün 19 GPa, SiC 29 GPa, müllitin mikrosertliği ise 15 GPa 'dan daha fazladır. Bununla beraber, artan sıcaklıkta α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiC 'ün sertliği hızla azalır. Sıcaklıkla daha az değiştiğinden müllitin sertliği ~ 300 °C 'de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'ün sertliğinden daha fazladır, 1000 °C 'de de SiC 'den daha fazladır.

Dokko et al. [4], müllit tek kristallerinin yüksek sürünme direncine sahip olduğunu ilk gösterenlerdir. 1500 °C 'ye kadar ve gerilme seviyesi 900 MPa da plastik deformasyona rastlanmamıştır. Müllit seramikleri üzerindeki birçok sürünme dayanımı araştırmalarının momentumunu bu çalışma oluşturmaktadır. Müllitin sürünme oranı (ε), aşağıdaki denklemle ifade edilir :

$$\varepsilon = (ADGb) / (kT) (b/d)^m (\sigma/G)^n \quad (2-4)$$

Burada;

A= sabit

D= difüzyon katsayısı

G= kayma modülü

b= burgers vektörü

k= Boltzmann sabiti

T= mutlak sıcaklık

d= tane boyutu

m= ters tane boyutu sayısı

$\sigma$ = gerilme

n= gerilme sabiti olmaktadır.

D difüzyon katsayısını, aşağıdaki denklem vermektedir ;

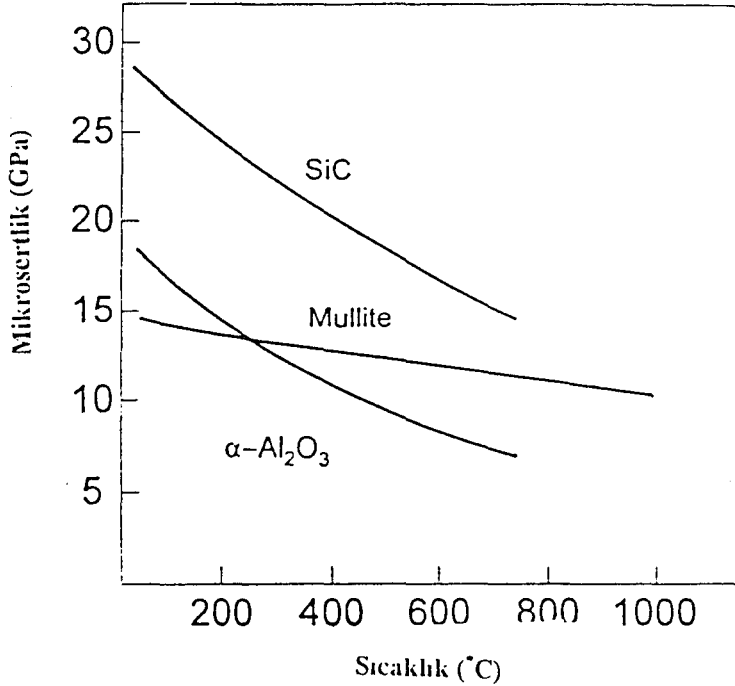
$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2-5)$$

Burada;

D= frekans faktörü

Q= difüzyon prosesi için gerekli aktivasyon enerjisi

R= gaz sabiti olmaktadır.



Şekil 2.15 (001) yüzeyindeki müllit tek kristallerinin Vickers mikrosertliği,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) ve SiC (0001) için karşılaştırılma yapılmıştır (Mullite and Mullite Ceramics)

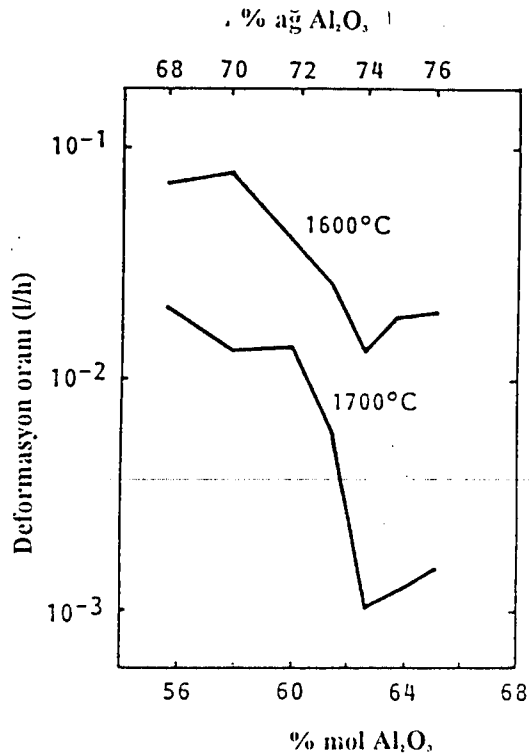
Polikristallerin sürünme mekanizmaları,  $m$  ve  $n$ ,  $Q$  ve aktivasyon enerjisi değerleriyle ilgilidir. Eğer sürünme deformasyonu, dislokasyonun hareketiyle kontrol edilirse,  $m$  ve  $n$ , 3-5 değerlerini alır.  $m=0$  'ın anlamı, sürünme, tane boyutuna bağlıdır demektir. Sürünme difüzyon reaksiyonuyla kontrol edilirse tane boyutunun değişimiyle  $n$  değeri, 1 olur. Nabarro - Herring tipi sürünme için  $m$  değeri, 2 'dir (intergranüler difüzyon yoluyla kontrol edilir.) ve tane sınırı difüzyonu ile kontrol edilen Coble sürünmesi için, 3 'tür. Eğer sürünme tane sınırı kaymasıyla kontrol edilirse  $m$  değeri 1 'e ulaşır.  $n$  değeri mikroyapıyla değişir. Tane sınırında camsı faz bulunduğu  $n=1$ , diğer camsı fazın tane sınırlarında bulunmadığı durumlarda  $n=2$  değerini alır.

Polikristallerin sürünme davranışı mikroyapıya, kimyasal bileşime ve aynı zamanda test metoduna da kuvvetle bağlıdır. Müllit seramikleri için  $m$  ve  $n$  değerleri aralığı  $n \sim 1-2$ ,  $m \sim 1,2-2,5$  arasında değişmektedir. Her ne kadar mikroyapıları değişik olsada  $m$  değerleri ve kimyasal bileşim arasında açık bir ilişki gözlenmemiştir. % 60 mol  $Al_2O_3$  'dan daha az örneklerin mikroyapıları, iğnesel ve ince müllit taneleri, tane sınırlarını kaplayan camsı fazdan oluşur. % 62,6 mol  $Al_2O_3$  'den daha fazla  $Al_2O_3$  ' lı numunelerde müllit ve alümina vardır ve tane sınırlarında camsı faz yoktur. Ara bileşimdeki örneklerin mikroyapılarında ya müllit taneleri, cam içermez yada bazı durumlarda az miktarda camsı faz vardır. Bu yüzden müllit seramiklerinin sürünme mekanizmaları, difüzyon yada yırtılmaya yol açan tane sınırı kaymasıyla kontrol edilir.

Her ne kadar  $n$ ,  $m$  ve  $Q$  değerleri ve kimyasal bileşimler arasında önemsiz bir ilişki olmasına rağmen yüksek sıcaklıkta sürünme oranları kimyasal bileşime bağlı olarak değişim göstermektedir. Kimyasal bileşim ve deformasyon oranı arasındaki bağıntı Şekil.2.16.'da verilmektedir. Deformasyon oranı % 60 mol  $Al_2O_3$  'e kadar yüksektir ve bileşimdeki artan  $Al_2O_3$  ile adım adım düşer. En düşük deformasyon oranı % 62,6 mol  $Al_2O_3$  ile elde edilir. Yaklaşık bu bileşimde, deformasyon oranı tekrar yavaşça artar. % 60 mol  $Al_2O_3$  'den daha az  $Al_2O_3$  içeren müllit örneklerinde müllit ve tane sınırlarında camsı faz bulunur. Bundan dolayı yüksek deformasyon oranı düşük vizkositeli camsı faz deformasyonundan dolayıdır.[4]

Alümina sürünme oranı genelde müllitten daha fazladır, tane sınırı kayması sonucu üçlü noktadaki gerilme, alümina tanelerinin sürünme deformasyonu sonucu gevşer. Bundan dolayı, deformasyon oranı  $\alpha-Al_2O_3$  tanelerinin miktarının artmasıyla artar. Deformasyon oranı, tane sınırlarında ne camsı faz nede  $\alpha-Al_2O_3$  içermeyen, % 62,6mol  $Al_2O_3$  ' lı saf müllit en düşük olarak bulunur. Camsı faz içeren müllitin deformasyon oranı, camsız müllite göre on kat daha fazladır.

Şekil.2.16'da 1600°C ve 1700°C 'de pişirilen örneklerin dataları karşılaştırılmaktadır. Burada yüksek sıcaklıkta pişirilmiş örneklerdeki deformasyon oranının düştüğü açıkça bellidir. Bunun anlamı bu örneklerin deformasyon oranının büyük ölçüde müllitin tane boyutundan etkilendiğidir. Ashizuka, müllit seramiklerinde tane boyutunun sürünmeye etkisini araştırmış ve artan tane boyutuyla sürünmenin azaldığını saptamıştır. % 62,6 mol  $Al_2O_3$  içeren müllitin tane boyutunun en büyük olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.16. 1600 ve 1700 °C'de pişirilmiş müllit tanelerinin 19,6 MPa 'lık stres altında kimyasal bileşim ve deformasyon oranı arasındaki bağıntı (Mullite and Mullite Ceramics)

Diğer yandan, % 62,6 mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'den fazla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren örneklerin

## 2.11. Müllitin Termal Özellikleri

Her ne kadar müllit yüksek sıcaklık teknolojisinde aşırı derecede önemli bir mineral isede günümüze kadar müllitin termokimyasal verileri sistematik olarak denenmemiştir. Holm and Kleppa [4], 3/2 müllitin kyanitten, andolizitten, sillimanitten ergimiş oksit çözelti kalorimetrisiyle oluşum entalpisini  $\Delta H$  'ı hesaplamıştır, değerler, 52,75, 45,97 ve 36,68 kJ/mol 'dür. Tüm veriler 298 K içindir. Oksitlerden 3/2 müllitin oluşum entalpisini Holm and Kleppa [4] tarafından 29,14 kJ/mol verilmiştir, fakat Robie ve Kiselema 'da bu değerleri, 38,07 ve 45,10 kJ/mol olarak vermiştir.

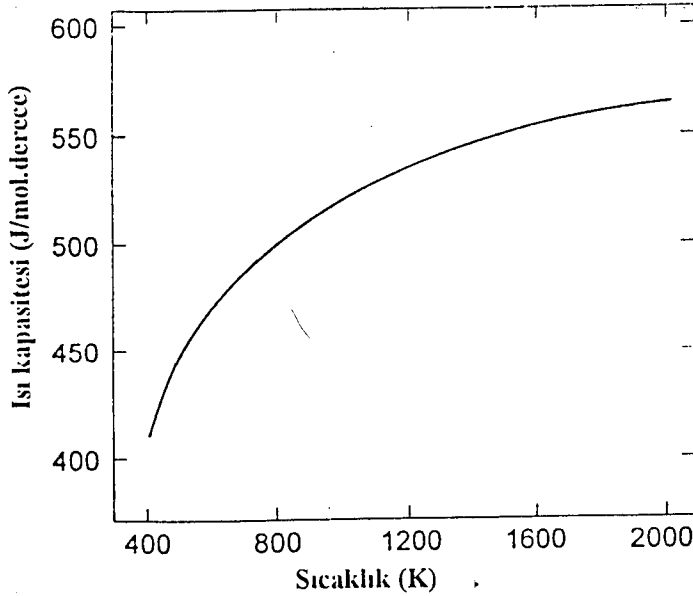
Silika eriyiği için, silikanın aktivitesinin ölçümünden, Rein and Chipmann [4] oksitlerden 3/2 müllit oluşum serbest enerjisinin -23,45 kJ/mol (1823 K'de), Kay and Taylor [4] ise -24,28 kJ/mol vermiştir. Rein ve Chipmansebest [4] enerji oluşum değerleri ve Pankratz 'ın yüksek sıcaklık ısıtma değerlerini esas alarak, Holm and Kleppa [4] 3/2 müllitin standart entropisini  $S_{298 K}^{\circ} = 269,76$  J/mol.K hesaplamıştır. Bu değerler JANAF Termodinamiksel Tablolardaki değerlere ( $S_{298 K}^{\circ} = 275,07$  J/mol.K) (JANAF 6568) uymaktadır, fakat Pankratz [4] değişik fikirdedir. ( $S_{298 K}^{\circ} = 254,46$  J/mol.K). Holm ve Kleppa [4] bu uyuşmazlığı müllitteki alüminyum silisyum düzensizliğinin entropisine bağlamaktadır.[4]

## 2.12. Isı Kapasitesi ve Termal İletkenlik

Isı kapasitesi ve termal iletkenlik seramiklerde termal değişim hızını kontrol eder, bundan dolayı bir malzemedeki sıcaklık farkını belirler.

Isı kapasitesi sıcaklığı değiştirmek için gerekli termal enerjiye eşittir. Sıcaklığın artmasıyla ısı kapasitesi artışı malzemenin bağ kuvvetine, elastik sabitlere ve ergime noktasına bağlıdır. Müllitin ısı kapasitesi eğrisi oda sıcaklığında  $\sim 400$  J/mol.K 'den  $1700^\circ\text{C}$ 'de  $\sim 550$  J/mol.K 'ya artar (Şekil 2.17). Isı kapasitesi katyon düzensizliğinin artışıyla artar.

Müllit düşük termal iletkenliğe sahiptir, müllitin termal iletkenliği  $800^\circ\text{C}$  'ye kadar sıcaklıktan bağımsızdır ve sonra hızlı bir şekilde azalır (Şekil 2.18.). Müllitin düşük termal iletkenliği, yüksek sıcaklıkta yapıda oluşan yabancı katyonların da bulunmasından dolayı daha fazla düşebilir.[4]



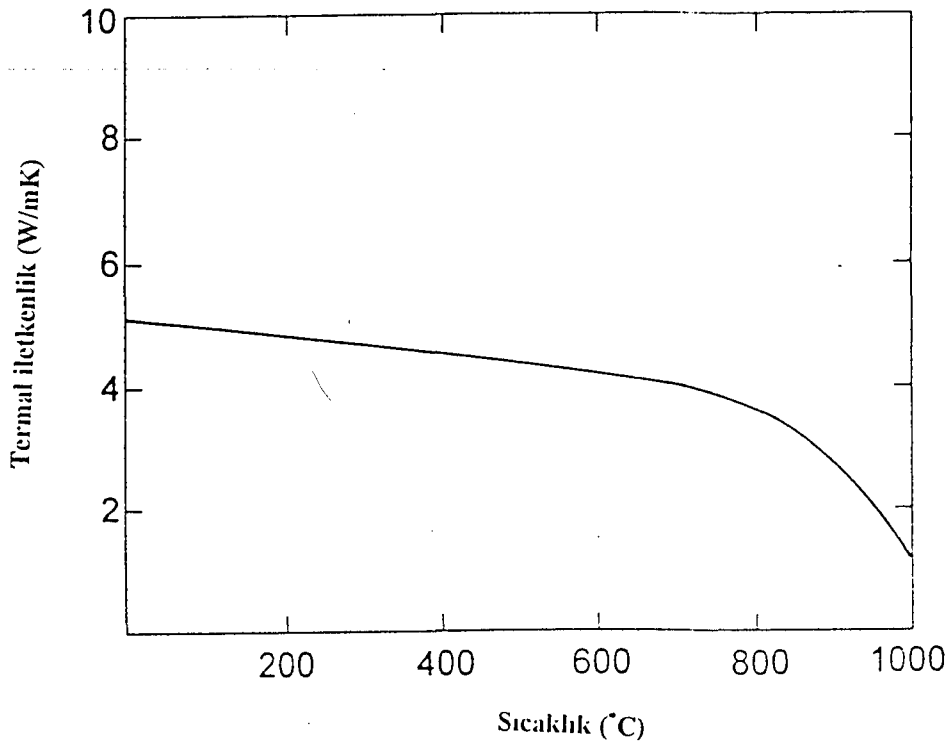
Şekil 2.17 Sıcaklık değişimine göre 3/2 müllitin ısı kapasitesi değerlerinin değişim eğrisi (Mullite and Mullite Ceramics)

## 2.13. Termal Genleşme

Termal genleşme dataları, numunelerin yüksek sıcaklıkta şeklini koruyabilmesi ve seramik bünyedeki sıcaklıkla oluşabilmesi mümkün gerilmeler için fikirler verdiğinden dolayı önemlidir.

Katkısız sinter müllit ve ergimiş müllitin, krom (% 15 ağırlıkta  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ve demir katkılı (% 10,3 ağırlıkta  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sinter müllitin termal genleşme katsayısı Guinier X-ışınları difraksiyon tekniğiyle  $25^\circ$  ile  $900^\circ\text{C}$  arasında ölçülmüştür. Müllit düşük ve lineer olmayan termal genleşme gösterir, fakat  $\sim 300^\circ\text{C}$  'de geniş ve lineer genleşme görülür. Halbuki sıcaklığa bağlı c eksenindeki genleşme katsayısı  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miktarına daha az bağlı gibi görünmektedir, müllitin a ve b eksenlerindeki termal genleşme katsayısı, önemli derecede değişir. Saf müllitte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miktarının artmasıyla termal hacim genleşmesi azalır, aynı zamanda anizotropik termal genleşmede azalır. Müllitin termal

genleşmesinin yapısal esasları, kristal yapısı müllite çok benzediğinden sillimanitin davranışlarından bir sonuç çıkartılabilir. Winter ve Ghose tarafından yapılan tek kristal X-ışınları çalışmaları gösterirki silimanitin termal genleşmesi elastik oktaedral Al-O bağlarının uzamasıyla oluşan genleşme ile kontrol edilir. Al-O bağları b ile  $30^\circ$  açıyla oluşur.[4]



Şekil 2.18 Sıcaklığa göre değişen polikristalin müllitin termal iletkenliği (Mullite and Mullite Ceramics)



### 3. ALÜMİNA ve SİLİKA HAKKINDA GENEL BİLGİLER

#### 3.1. Alümina Hakkında Bilgiler

Alüminanın en önemli oksiti  $Al_2O_3$  formülü ile gösterilen alüminadır. Alüminyum, yer kabuğunda en yaygın olarak bulunan 3. element olup, daha çok alümina silikat halinde bulunur. Doğada serbest oksit halinde çok az olarak bulunur. En fazla gibsit (alüminyum tri hidroksit), böhmit (alüminyum oksit hidroksit) ve diaspor (alüminyum oksit hidroksit) şeklinde bulunur ki bunlara genel olarak boksit adı verilmektedir.

Alümina seramik malzemelerin büyük bir kısmında ana fazlardan birisi olduğu gibi, yüksek ergime sıcaklığı ve sertliği ile düşük ısıl iletkenlik gibi özellikleri alüminaya mühendislik seramikleri içerisinde önemli bir yer sağlamıştır.

Hegzagonal sıkı düzende paketlenmiş yapıya sahip olan  $Al_2O_3$  alüminyumun tek kararlı oksiti olup korund olarak adlandırılır ve metamorfik ile katılma kayalarında görülebilir. [6]

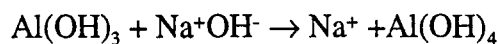
Alüminanın geniş çapta ticari üretimi ve kullanımını 1930'ların başlarına rastlar. Alümina aşınmaya karşı dirençli oluşu, sertliği ve mekanik dayanımı nedeniyle öğütücü değirmen bilyalarında, tekstil endüstrisinde, kesici takımlarda kullanılmaktadır. Ayrıca bu özelliklerinden dolayı merkezi ısıtma sistemlerinde kullanılan sirkülasyon pompalarının yataklarında, otomobillerin soğutma sistemlerinde, tekstil endüstrisinde iplik klavuzu, zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında biyomalzeme olarak eklem ve diş protezlerinde aynı özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Elektronik sanayiinde altlık (taban plakası) olarak kullanılmak üzere milyonlarca adet alümina parça üretilmektedir. Bujilerde yalıtım malzemesi, termokupl tüpleri, kaynak uçları alüminanın kullanım alanları içersindedir. Bugün özellikle alümina yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. [6,7]

Seramik ve refrakter endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılan alümina, aşındırıcı toz olarak da geniş bir kullanım alanına sahip bulunmaktadır.

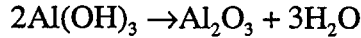
#### 3.1.1. Alüminanın Elde Edilmesi

Bugün dünya alümina eldesinin % 90' nından fazlası Bayer Teknolojisi ile üretilmektedir. Basit bir proses oluşu, yüksek saflıkta son ürün vermesi bu prosesin önemli avantajlarından birisidir. Burada önemli diğer bir noktada bu prosesin yüksek kaliteli boksitlerde ekonomik olarak uygulanabilmesidir, Bayer prosesi ile ancak % 3-6  $SiO_2$  içerikli cevherlere uygulanır. Bayer prosesinin esası, boksit cevherindeki  $Al_2O_3$  'nun sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele sonucu çözünürleştirilmesine dayanır. [8]

Karl Joseph Bayer 'in 1887 de geliştirdiği proses [6] kısaca şöyle özetlenebilir: Boksit minerali homojen bileşime sahip olması için iyice karıştırılır ve 1,5 mm'den daha ince olacak şekilde öğütülür. Öğütme kuru yada yaş olarak yapılabilir. Aşağıdaki reaksiyona göre gereken miktarda NaOH çözeltisi ile boksit karıştırılır ve basınç altında  $300^\circ C$ 'ye kadar ısıtılır.



Bu sırada mevcut tüm alüminyum oksitin çözeltiye alınması gerekir ki bu ya sıcaklık yada NaOH 'ın konsantrasyonu artırılarak gerçekleştirilir. Çözünmeyen oksitler süzülerek uzaklaştırılır ve 100 ° C 'deki süspansiyon 60-70 ° C 'ye soğutulularak alüminyum hidroksit çöktürülür. Elde edilen çözelti 1100-1200° C 'de kalsine edilerek kararlı olan alüminaya dönüştürülür.



Bu alüminanın büyük bir kısmı elektroliz yoluyla alüminyum eldesinde kullanılır, küçük bir kısmı da seramik sanayiinde kullanılır.[6]

### 3.1.2. Alüminanın Özellikleri

Korund olarak adlandırılan  $\alpha$ -alümina, pek çok seramik malzemede bulunan ana fazlardan birisidir. Alümina hem asitlere hemde alkalilere karşı aynı direnci gösterir. Elektriksel özellikler açısından alümina çok iyi bir yalıtkandır. Fakat nemden etkilendiğinden kısa devreye sebep olacağından yüzeyi teflonla kaplanarak veya sırlanarak kullanılmaktadır. Yüksek elastik modülüne (~300 GPa) ve sertliğe sahip olan alümina, kırılğan olduğundan zirkonya katkısı ile tokluğu ve dayanımı artırılmakta ve yaklaşık 800 °C 'ye kadar bu özelliklerini korumaktadır.  $\alpha$ -alüminanın molekül ağırlığı 101,96 g/mol, buharlaşma sıcaklığı 2980°C, soğuk suda çözünme 1/10000 (~98 ppm)'dir.[6] [9]

Ergime noktası 2000  $\pm$ 30 °C olan alüminyum oksit, orta sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden birisidir. Kullanımdaki sınırlama nispeten düşük ergime noktasından ileri gelir. Alümina, suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde hem de bazlarda çözünmez. Alümina, HF asidine karşıda dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda, sodyum peroksit saf alümina potalarda çok az bir tahribatla eritilebilir. 1700-1800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. [7]

Alüminadan poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genellikle ergimiş alüminadan yapılır ve bunlar, 1900 °C 'ye kadar çıkan yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak kullanılır. Ergimiş alümina %99,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerir. Saflık yükseldikçe, sıcak mukavemet, elektrik ve aşınma direncinde artış kaydedilir. [7]

Yeniden kristalleşmiş, poroz olmayan alümina, ergimiş alüminadan daha saftır. Yüksek sertliği ve aşınmaya olan direnci nedeniyle, iplik mekiklerinde, sprey nozullarında ayrıca öğütme bilyası ve laboratuvar malzemesi olarakta kullanılmaktadır. Yoğun alümina buji üretiminde de kullanılmaktadır.

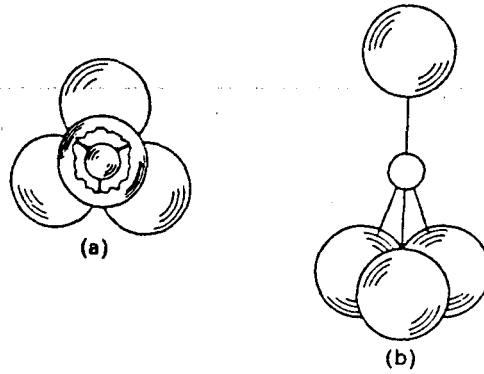
Alümina ürünler slip-dökümlerle, ekstürüzyonla, soğuk ve sıcak presle şekillendirilmektedir. Şekillendirilmede polivinil alkol, doğal reçine gibi organik bağlayıcılar ve yağlayıcılar kullanılmaktadır. [7]

### 3.2. Silika Hakkında Genel Bilgiler

SiO<sub>2</sub> yeryüzünün % 25 'ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun bir bileşimidir. Kuvars olarakta bilinir, kimyasal formülü SiO<sub>2</sub> olup, mol ağırlığı 60 g/mol' dür. Sertlik derecesi Mohs sertliğine göre 7'dir. Silikanın ergime

sıcaklığı yaklaşık  $1650^{\circ}\text{C}$ , lineer termal genişmesi  $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , Vickers sertliği  $540 \text{ kg/mm}^2$ , X-ışınları yoğunluğu  $2,648 \text{ g/cm}^3$  tür.[10,11]

Doğada kristal olarak kuvarsit, kuvars, kuvars kumu olarak, amorf olarak ise flint ve sileks taşları şeklinde bulunur. Ana kayalar içindeki kuvars tek başına dış etkenlerden etkilenmediği halde, ana kayanın doğa etkileri ile bozulmasından dolayı açıkta kalan kuvars sularla yıkanıp sürüklenerek başka bölgelerde tek başına çökebilir. Bu çökme işlemi çoğu zamanda ham kaolin ile birlikte olur ve bu olay da kaolinin içindeki serbest kuvarası oluşturur. Çöken kuvarstan kumtaşı, kuvarsit, kum gibi maddeler oluşur.[10]



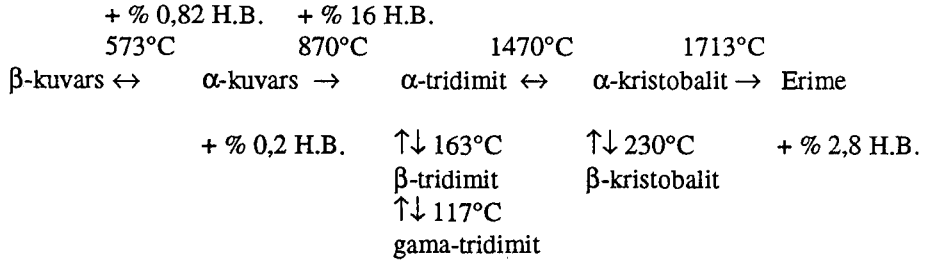
Şekil 3.1 SiO<sub>2</sub> 'nin kristal yapısı (Rado,P.)

Silisyum dioksitin diğer formlarından olan kristobalit ve tridimit seyrek de olsa doğada bulunabilirler fakat hammadde ekonomisi açısından önemli değillerdir.

Filint taşlarının seramik endüstrisinde en yaygın diğer bir kullanım alanında, bilyalı değirmenlerde doğada buldukları şekilleri ile öğütme bilyası olarak kullanılmalarıdır.

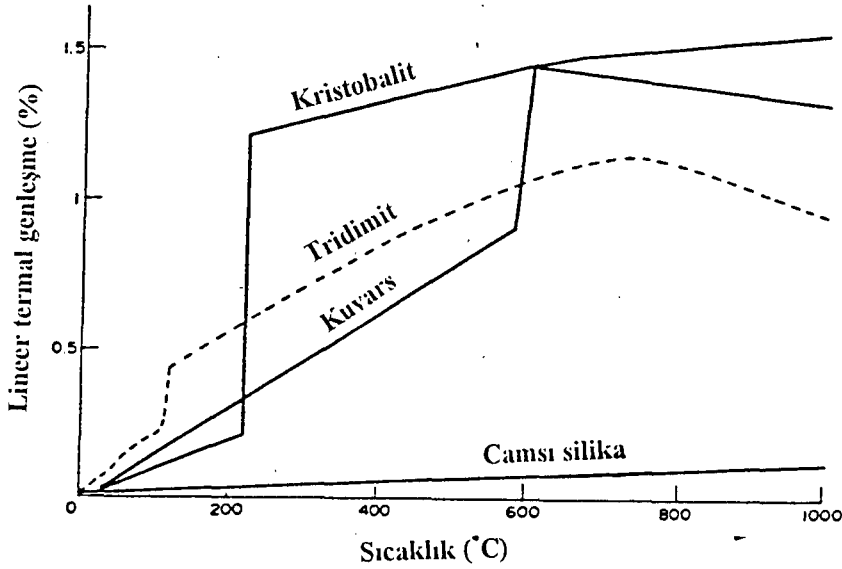
Silisyum dioksitin oda sıcaklığındaki değişmez formu  $\beta$ -kuvars'tır.  $\beta$ -kuvars'ın  $573^{\circ}\text{C}$  'ye kadar ısıtılması ile, bu sıcaklıkta  $\alpha$ -kuvars oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşlü olup bu sırada kuvars hacimce büyüme de gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi durumunda  $\alpha$ -kuvars bu kez  $870^{\circ}\text{C}$  'de alfa-tridimite ve  $1470^{\circ}\text{C}$  'de de alfa-kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi  $1713^{\circ}\text{C}$  'de erime ile son bulur. Bu silisyum dioksitin dönüşümleri Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. [10].

Silisyum dioksitin yüksek sıcaklıktaki formlarından olan tridimit ve kristobalit, soğuma sırasında birden düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. Bu formlardan olan beta-tridimit  $163^{\circ}\text{C}$  'de, gama tridimit  $117^{\circ}\text{C}$  'de ve beta kristobalit  $230^{\circ}\text{C}$  'de oluşur. Silisyum dioksitin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formlarının hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptir. Dönüşümler dizisindeki reaksiyonların özellikleri ve herbirinin geri dönüşlü olması çeşitli faktörlerden etkilenir. Örneğin yavaş ısıtma ve soğutma, silisyum dioksitin içinde doğadan gelen yabancı maddelerin bulunup bulunmaması gibi.



Şekil 3.2 Kuvars 'ın dönüşüm şeması (Arcasoy, A.)

Kuvars kristali elektroteknik alanda önemli sayılan bir özelliğe sahiptir. Kristale uygulanan basınç ve çekme gibi mekanik etkiler, onun elektrik ile yüklenmesine neden olur. Bu mekanik etkilerin kaldırılması ile elektrik yükü de ortadan kalkar. Bu olay "piezo elektrik" konusu kapsamına girer.[10]



Şekil 3.3 Silikanın termal genişleme davranışı (Rado, P.)

Silisyum dioksit seramik çamur ve sırlarda önemli görevler yüklenerek geniş bir kullanım alanına sahiptir. Seramik endüstrisinde  $\text{SiO}_2$  'nin en çok kuvars kumu ve kaya kuvarısı şeklinde olan türleri kullanılır. Kuvars katkısı çamurlarda şu etkileri gösterir:

- Çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci, katkı oranı arttıkça azalır.
- Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar.
- Kuruma ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranının çok artması ile küçülme yerine büyüme görülür.[10]

Kristalin silika 200 yıldan beri seramiği oluşturan bir malzemedir, bununla beraber, seramik üretiminde birçok dezavantajdan da sorumludur. Bu dezavantajlar şöyle açıklanabilir :

- Eğer çok hızlı pişirilir yada soğutulursa seramik ürünlerde çatlaklara neden olur.
- Seramik ürünlerde mekanik dayanımı azaltır.[12]

#### 4. RULOLU FIRINLAR ve RULOLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Son yıllarda rulolu fırınlar, endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu tip fırınlarda ürünler , uzun tüp şeklindeki dönen rulolarca taşınmaktadır. Aynı zamanda bu pişirme tekniği, metalurji sektöründe , pencere camının tavlama sırasında başarıyla uygulama sahası bulmakta, bunlara ilave olarak mutfak gereçleri, elektrik seramikler, seniteri, duvar ve yer karosu üretiminde geniş çapta kullanılmaktadır.

Rulo malzemesinin seçimi, pişirme eğrisi, maksimum sıcaklık, fırın şekli, baca gazı bileşimi ve ürün ağırlığı gibi kriterlere bağımlı olmaktadır. Tablo 4.1 çeşitli rulo malzemelerin maksimum kullanım sıcaklıklarını göstermektedir.

Problemsiz bir fırın işletimi için, ortalama 1100-1200 °C 'de yeterli bir termal şok direncine sahip olan Tablo 4.1'de verilen rulo tipleri ,uygun özellikleri taşımaktadır. Termal şok direnci gibi birçok özellik önceden hesaplanabilir. Proses değişkenleri rulo hareketlendiricilerine bağımlı olarak önem kazanırlar.[13]

Tablo 4.1 Çeşitli malzemelerin maksimum kullanım sıcaklıkları

<i>Malzeme</i>	<i>Maks.Sıcaklık (°C)</i>
AISI 310	800
AISI 310	1000
INCONEL 601	1100
ALOXİ 80(ker530)	1350
ALOXİ NG	1650
KERAMOX	1700

#### 4.1. Önemli Parametreler

Rulolar, düzgünlük ve gerekli uzunluk gibi tolerans ölçüleri dikkate alınarak özel pişirim teknikleri ve üretim yolları ile üretilirler. Genellikle bu kriterler,ürün ve fırın tipine bağımlı olarak fırın üreticileri tarafından belirlenir.

Tam belirlenmemiş çap toleransları, fırın boyunca karoların kontrolsüz bir şekilde ilerlemesine neden olacaktır. Fırının arıza yapmaması için ruloların düzgünlüğüne ihtiyaç vardır, çünkü plakalar rulolar üzerinde gider. Rulolar sır yada baca gazından etkilenirler, bu yüzden sertleşme eğiliminde olup sarkmanın negatif etkisinde artırırlar.

Karoların boyutlarının küçülmesiyle, ruloların daha sık aralıklarla yerleştirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Rulo dış çapı  $\pm 0.3$  mm olmalıdır. Alox-80 ruloları kullanım esnasında düzgün doğrusal hale gelmektedir. Ayrıca rulo boyunca sarkma, 360°C için -2.5 mm olmalıdır. Bu durum merkezde görülür ve önceden hesaba katılır.

Ekstrüzyon ile şekillendirilmiş rulolar genellikle düşey olarak pişirilirlir. Çapta meydana gelen değişiklik rulonun kendi ağırlığıyla sarkmasından kaynaklanır.[13]

## 4.2. Ruloların Fırın İçindeki Davranışları

Seramik rulolar , fırına yerleştirilmeden önce yüksek poroziteden dolayı taşınma esnasında, rutubet alırlar ve dolayısıyla kurutma işlemine tabi tutulurlar.

Bu yüzden operasyon sırasında karolar, rulolar üzerinde hareket ettiğinden tüm rulolarda, eşit düzeyde bir aşınma sağlanması için bunların, belli aralıklarla sık sık değiştirilmeleri gerekir.

Ruloların düzenli olarak değiştirilmeleri temizlik açısından önem taşır; baca gazı, sırt kalıntılarının kekleşmelerine, topaklanmalara neden olur. Bu kirlenmiş rulolar, bazı seramik rulo temizleyici makinalarda temizlenebilirler.

Değiştirme işlemi sonucunda, tüm rulo çaplarının üniform olması sayesinde pişmiş ürünlerin dalgalanması ve kırılması önlenmiş olur.

Rulolar fırından her çıkarılışlarında termal şoka maruz kalırlar. Onun için ilk çıkarıldıklarında akkor durumundaki rulolarda, bu işlem sırasında her türlü güvenlik tedbirinin alınması zorunludur. Pişirim sırasında ruloların patlaması sadece malzeme kaybına yolaçmaz, aynı zamanda insanlara da zarar verebilir.

Rulolu fırınlarda bir teknik arıza durumunda, ruloları döndüren motor kapatılmamalıdır. 500 °C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ruloların dönmediği durumda karolar , zarar görebilirler Ruloların iç kısmı ile dış kısmı arasında meydana gelebilecek büyük sıcaklık farkları , ısı gradyanlarının meydana gelmesine yol açabilir. Bu durumu önlemek için rulo ağızları, her fırının cinsine göre seramik yünlerle kapatılıp ısının muhafaza edilmesi gerekmektedir.[13]

## 4.3. Rulo Üretimi

Seramik ruloların kırılmaları genellikle üç yoldan gerçekleşir: Termal, mekanik ve kimyasal. Yüksek sıcaklıklar, oldukça ağır yükler ve/veya alkali etkiler, ruloların daha erken kırılmalarının nedeni olup , fırın işletme problemlerinin nedenleridir. Refrakter rulolar ile ürünler ve üzerindeki buharın kimyasal reaksiyonu, ruloların bozunup bir işe yaramaz hale gelmelerine yol açmaktadır. Genellikle ruloların refrakterliğinin artması, mukavemet artışında yol açar, buna karşılık termal şok direncinde bir düşme gözlenir.

Ruloların yerleştirilmesi ve çıkarılması esnasında oluşan ani sıcaklık değişimleri, çok yüksek pişirme sıcaklıkları, termal şoklara, rulo içindeki camsı yapının artmasına ve yumuşamasına neden olarak, deformasyon olayının ortaya çıkmasına neden olur. Fırın içersindeki çeşitli gazlarla, refrakter rulolar arasında oluşan reaksiyonlar ruloları kullanılmaz hale getirir.[14]

En son üretilen ruloların özellikleri kısaca şöyledir:

- Cam bileşikleri içermeyen yüksek refrakterlik özellikler taşıyan matriks.
- Çok düşük porozite ve geçirgenlik.
- Yüksek sıcaklıkta, ruloların rahatlıkla çıkarılması ve takılmasına izin veren termal şok performansı .
- Yüksek pişirim sıcaklığında mükemmel performansı şeklinde özetlenebilir.

Tablo 4.2 Novaref firmasının farklı rulolarının özellikleri (Novaref S.p.A)

	Nova HF	Nova 14	Nova 422	Nova 421
Kimyasal Analiz (%)				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80.00	78.00	74.00	75.00
SiO <sub>2</sub>	15.00	16.00	20.00	21.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.50	0.50	0.60
Yoğunluk (kg/dm <sup>3</sup> )	2.85	2.60	2.45	2.35
Görünür Porozite (%)	17.00	25.00	28.50	26.50
Su Emme (%)	6.00	9.60	11.60	11.20
M.O.R (N/mm <sup>2</sup> )	45.00	38.00	45.00	40.00
1000°C'de Termal Genleşme(%)	0.60	0.60	0.65	0.55
Termal Şok Direnci	Çok İyi	Çok İyi	İyi	Çok İyi

M.O.R.; Eğme mukavemeti.

Yüksek sıcaklıkta, bir malzemenin belli bir süre yük altında bulunması kademeli olarak deformasyona yol açar. Buna sürünme denir ve ruloların kırılmasıyla sonuçlanır. Değişik sıcaklık ve yüklerde, sürünme hızının değişmesine, bağlı olarak ruloların ömrü değişir. Şekil 4.1, 1250-1300 °C'deki sabit ruloların,  $\sigma=40$  kg/cm<sup>2</sup>'lik bir gerilme uygulanması durumundaki eğilme mukavemetlerini, farklı tipteki rulolar için göstermektedir. Tablo 4.2'de ise aynı firmanın rulolarının kimyasal-fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Bu ruloları üretmek için iki tip düşey, 1700 °C'lik 15 ve 33 m<sup>3</sup>'lük iki kapaklı fırın imal edilmiştir.[14]

Modern pişirim prosesleri, sadece rulolu fırınlarda hızlı pişirimi değil, fakat klasik arabalı fırınlardaki kompleks pişirme tekniklerini de içermektedir. Çünkü yeni tip fırınlarda ulaşılabilen daha yüksek fırın sıcaklığı, rulolara olan talebi artırmaktadır, bunun sonucu olarak üretim sırasında pişirme sıcaklıklarında çeşitlilik ortaya çıkmıştır. Almanya, İtalya ve İspanya'daki 1300 °C'ye kadar çıkan sıcaklıklarda standart ruloların üretimi halen geçerlidir ve yüksek kaliteli Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'ün malzeme olarak kullanılması yönünde çalışmalar ağırlık kazanmaktadır. Bu rulolar, kalitelerine bağlı olarak sadece 1400-1480 °C arasında değil aynı zamanda 1650 °C'ye kadar çıkabilen bir sıcaklıkta pişirilebilirler.

Seramik ruloların pişirimi için özel bir arabalı fırın geliştirilmiştir. Bu özel seramik ruloların pişirilmesinde kullanılan bu fırının yapısı, ruloların arabalarda asılı pozisyonda olması şeklindedir. Söz konusu modern teknoloji, birçok üretici firma tarafından kullanılmaktadır. Bu fırında geliştirilmiş yüksek hızlı brülör, otomatik kapılı ve arabalı taşınım sistemleriyle fırının otomatik olarak çalışması sağlanmaktadır.

Modern teknoloji ve fırının ürüne göre uygun bir biçimde dizaynı sayesinde ürün ve fırın yapı malzemeleri arasında avantajlı bir oran sağlanır; buna bağlı olarak pişirim çevrimleri azaltılarak ekonomiklik artırılabilir.[15]

Yeni fırınlar ve bunların yedek parçaları açısından oksitli seramik rulolara olan ihtiyaç oldukça yüksektir. Hammadde dikkatli seçilmeli, uygun refrakterliği yüksek kil

ve kaolinler yüksek miktarda bulunmalıdır. Refrakterliği azalttığından dolayı  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi bileşenler minimum olmalıdır.

Fırın kullanımı sırasında, ruloların değiştirilmesini üreticiler talep edebilir. Yüksek termal şok dayanımı istendiğinden, gözenekli malzemeler üretim sırasında tercih edilir. Diğer kalsine edilmiş killer veya ergimiş korundum istenen poroziteyi sağlamak için kullanılabilir.[1]

Üretimin ilk aşamasında bilyalı değirmene şarj yapılır ve çamur hazırlanır. Öğütme bitince çamur tanklara aktarılır, buradan istenen bağlayıcı su miktarını elde etmek için, filterprese gönderilir. Her şarjın artık su miktarı aynı olmalıdır, çünkü,değişik nem oranları, kurutma esnasında çekme farklılıklarına yolaçar. Nem miktarı fazla olursa kurutma sırasında deformasyon olur ve rulo silindirik olmaz.

Diğer bir problem ise; filtre keklerindeki mevcut farklı nem oranlarıdır. Bilindiği gibi keklerdeki nem oranı kekin içinden dışına doğru farklılık gösterir. Bu nem farkını önlemek ve homojenliği sağlamak açısından çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Bu yöntemlerden biri; keki kesmek, şiddetlice karıştırmak, sonra da preslemek (ekstrüzyon), diğer bir yol ise, keki, nem ve sıcaklık kontrollü bir odada bekleterek kurutmaktır. Bu odanın çok büyük olması gerekir ve bu odalar çok pahalıdır.

Diğer bir yol ise filterpres kullanmadan, sprej kurutucu kullanılarak suyun alınması ve sonraki bir işlemle yeniden memlendirilip, ekstrüzyona tabi tutulmasıdır. Buradaki sorunda sprejli kurutma sırasında değişik tane boyutundan kaynaklanır. Homojen dağılım elde edilemez. Bu sorun, daha sonraki çiğneme (yoğurma) işleminde bile engellenememektedir.

İstenen homojenlikte çamurun üretimi pahalıda olsa, çamur elde edildikten sonra, ikinci aşamada yatay yada düşey ekstrüzyon makinalarına gönderilir. Oksit seramik bileşimi ekstrüzyon kalıbını aşındırdığından ,kalıplar sert metalden yapılırlar. Rulolarda çap, yuvarlaklık ve düzgünlük toleranslarının çok küçük değerlerde olması arzu edilir.

Çatlakları önlemek için rulolar, homojen olarak kurutulmalı ve kurutma çok hızlı olmamalıdır. Kurutma sonunda %0.5'lik nem pişirme için çok uygundur. Nem miktarı fazla ise pişme sırasında hızlı buharlaşmadan dolayı rulolarda patlama olayı meydana gelebilir.

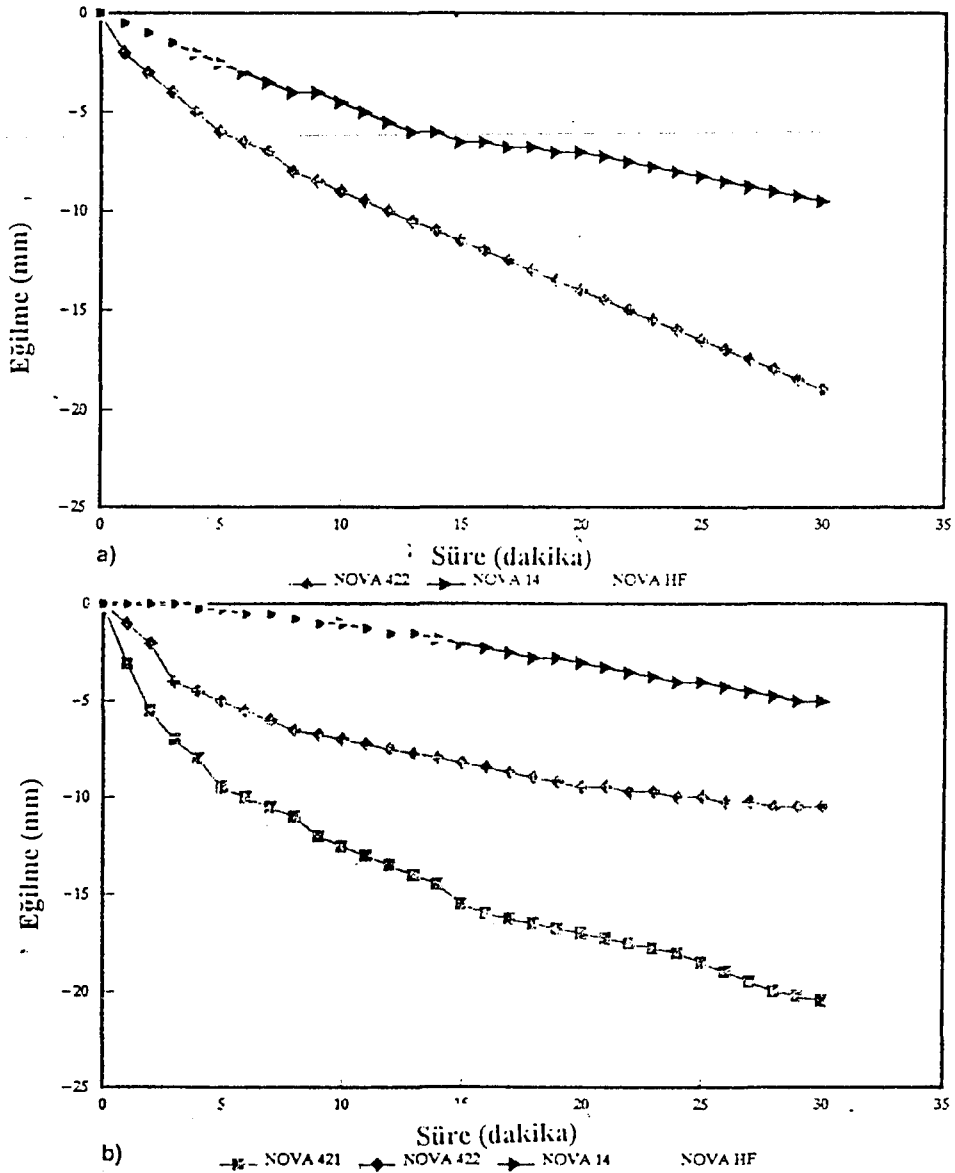
Ruloların pişirilmesi için, üstten kapaklı ve oda tipi fırınlar uygundur. Odalı fırının bir dezavantajı,ürünü fırına girip almadan önce uzunca bir süre fırının soğumasını beklemektir. Fakat bu fırınlar üstten kapaklılara göre daha ucuzdur. Oda fırının ikinci bir dezavantajı, bir sonraki şarjın fırın boşaltıldıktan sonra yapılmasıdır. Üstten kapaklı fırında ise, bir göz boşaltılırken diğer bir göz doldurulabilir ve dolayısıyla üretimde esneklik sağlanmaktadır.[1]

Üstten kapaklı fırınlar çok kullanışlıdır. Fırın eğrisi ve nihai pişirim sıcaklığı bünyeden bünyeye,üreticiden üreticiye, değişiklik gösterir.

1200-1230 °C'de kullanılacak uygun kalitedeki rulolar saatte 100 K 'lik bir ısıtma hızıyla pişirilirlir. Rulolar maksimum sıcaklıkta (1400-1450 °C) yaklaşık 2 saat kalarak olgunlaştırılırlar. Bu sırada fırın brulörleri kapanır. Son işlem kademesinde, fırın tipine bağlı olarak yaklaşık 100°C'ye 20-30 saat kadar bir sürede soğutulur ve rulolar fırından alınırlar.



1200-1230 °C'ye kadar olan sıcaklıklar için kullanılan rulolara ek olarak farklı iki tip 1250-1300 °C'de kullanılan ve Sillimantin ve Sillimantin NG ruloları vardır, üretimleri için 1700 °C 'nin üzerine çıkılmalıdır. Bunlar diğerlerine göre daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler veya aynı sıcaklıkta daha fazla yük taşıyabilirler. Ektrüzyondan sonra rulolar istenen uzunlukta kesilirler.[1]

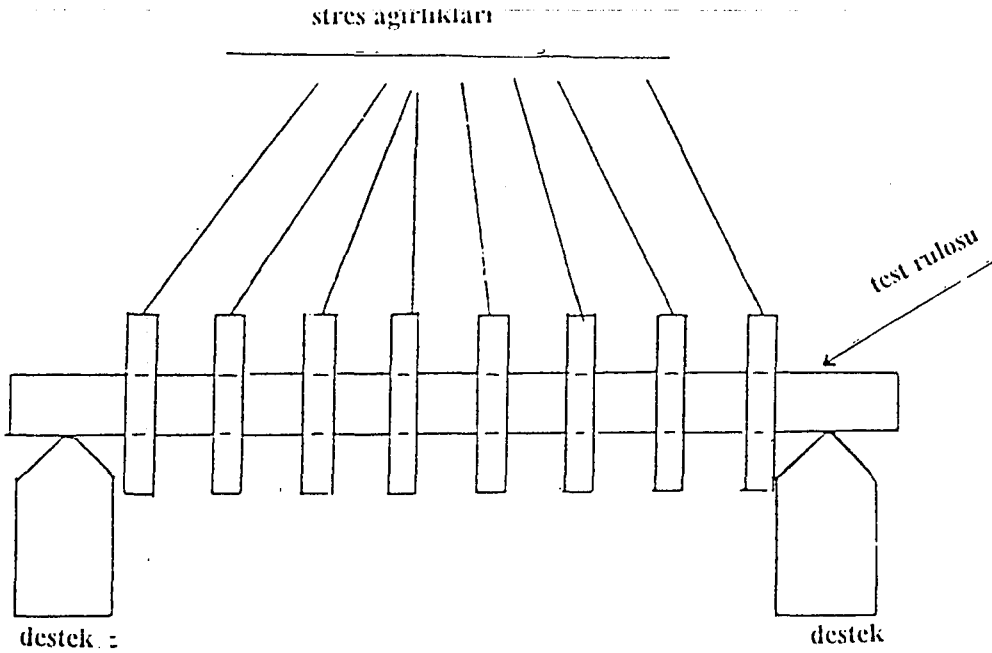


Şekil 4.1 40 kg/cm<sup>2</sup> 'lik basınç altında 1250 ve 1300°C 'deki eğilme eğrileri (Novaref S.p.A.)

#### 4.4. Ruloların Özellikleri

Son yıllarda, bazı tolerans ölçüleri, daha dar bir aralıkta tutulmaktadır. Ve bu ölçüler,  $\pm 0.5$  mm kabul edilmiştir. Günümüzde bu limitler  $\pm 0.2-0.3$  mm'dir. Beş yada altı yıl önce 3 mm'lik bir eğilme kabul edilirdi, günümüzde bu değer 1-1.5 mm 'ye inmiştir. Rulolarda şu anda bir uçtan bir uca koniklik standardı verilmiştir ve maksimum eğiklik 1 mm 'den fazla olmamalıdır. Aksi takdirde rulolarda sürünme meydana gelir.

Refrakterlik, sürünme ve termal şok dayanımı rulonun kalitesini belirleyen çok önemli faktörlerdir. Tabii ki birçok kullanıcı düşmelere, ufalanmaya ve pullanmaya karşı da bir dayanım istemektedir. Fırın üretici ve kullanıcıları çeşitli kriterler saptamıştır. Bunlar, sürünme direnci, termal şok direnci olarak gösterilmiştir.[1]



Şekil 4.2 Yüksek sıcaklıkta bir rulonun taşıma kapasitesinin hesaplanması test düzeneği (Bettges, H.)

#### 4.5. Kalite Testleri

Sürünme dayanımını hesaplamak için bir metod vardır. Şekil 4.2'deki gibi bilezik şeklindeki ağırlıklar, 1200-1500 mm uzunluktaki ruloya takılırlar. Rulo iki destek üzerinde ağırlıklarla fırına verilir, test sıcaklığına kadar (Örneğin, 1200 °C) ısıtılır. 5 saat kadar ısıtıldıktan sonra soğutulur. Rulo fırından alınır, ağırlıklar çıkarılır, oluşan eğilme ölçülür.

Termal şok testi, rulodan kesilen halka şekilli numunelere veya tüm yekpare numunelere uygulanarak saptanır. Bu testte 10 mm genişliğinde çok sayıda halkalar kesilir. Bu numuneler soğuk kırma dayanımı için kırılır ve bu değer  $N/mm^2$  olarak

bulunur. Diğer halka numuneler, test fırınına konur ve ısıtıldıktan sonra 20 °C 'deki suya atılır. Bu numunelerde test makinesinde kırılır ve mukavemetleri N/mm<sup>2</sup> olarak bulunur. Bu farklı iki değerden % olarak termal şok direnci düşmesi hesaplanır.

Pratikte, bir önemi olması için rulonun en az 3/4 uzunluğunun, test fırınına konulması ve ısı verilmesi (Örneğin, 1200 °C) gerekir. Denge sağlanması için 20 dk. fırında bekletilir sonra fırından çıkartılır ve havada soğumaya bırakılır. Bu teste numune kırılana dek devam edilir; kırılana dek geçen çevrim sayısı rulonun kalitesinin işaretidir. İyi Sillimantin 60 yada 65 oksit seramik ruloları 10-12 çevrim vermektedirler. Yüksek sıcaklık oksit seramik ruloları düşük poroziteden dolayı 6-8 çevrim sonrası kırılırlar.[1]

İnce taneli ve düzgün yüzeyli rulolar düşük termal şok dayanımına sahiptir. Ruloların aşırı kirlenmesi durumunda rulo yüzeyleri , engobla kaplanabilir. Saf kaolinden elde edilen engopla kaplama yapılabilir. Çok az üretici bu işlemi uygular ancak, aşırı kirlenme durumunda (özellikle pişirilen mamul yüksek miktarda eritici madde içeriyorsa ) engoplama iyi bir yoldur.-Yapışan parçaları rulodan temizlemek daha kolay olur ve her temizlenişten sonra rulolar tekrar kaplanır

#### 4.6. Kullanım Yerine Göre Ruloların Seçimi

Oksitli seramik rulolar, porselen, seniteri, yer ve duvar karosu fırınlarında kullanılabilirler.1280-1350 °C gibi yüksek sıcaklık aralıklarında SiSiC rulolarla değiştirilirler, çünkü Sillimantin 60NG rulolarının bile sürünme dayanımı yeterli olmamaktadır. Bazı hallerde bu iki tip rulo beraber kullanılabilir.

30,40-42 mm çaplı rulolar değişik uzunluklara sahip olup standart olarak kabul edilmişlerdir. Çapı 33.7 mm'ye kadar olan ruloların boyu 1700-2400 mm, çapı 33,7 mm'den fazla olanların boyu 2370-3100 mm'dir. Önceden belirlenmiş bir uygulamada rulonun kalitesinin ve çapının belirlenmesi için toplam boy, desteklenmiş uzunluk, rulo başına gelen gerilme, fırın sıcaklığı gibi bilgilere ihtiyaç vardır. Bu bilgilere dayanarak, rulonun çapı belirlenebilir.[1]

#### 4.7. Ruloların Değişimi

Fırın çalışırken rulo değiştirilmesi tecrübe isteyen bir iştir. Prensipite rulonun, kuru olması gerekir, eğer mümkünse 400-500 °C gibi bir ön ısıtma yapılmalıdır. Isıtma işlemi için rulo, fırının üzerine yada altına yerleştirilebilir .Daha sonra bir kişi ruloyu iterken, diğer yandan başka biri ruloyu metal yada ahşap maşayla çeker veyerine oturtur. Rulonun değiştirilme işlemi bitmiştir.Bu işlem tecrübeye göre 2-4 dk. sürer. Bu süre tahrik eleman sisteminde bağlıdır.

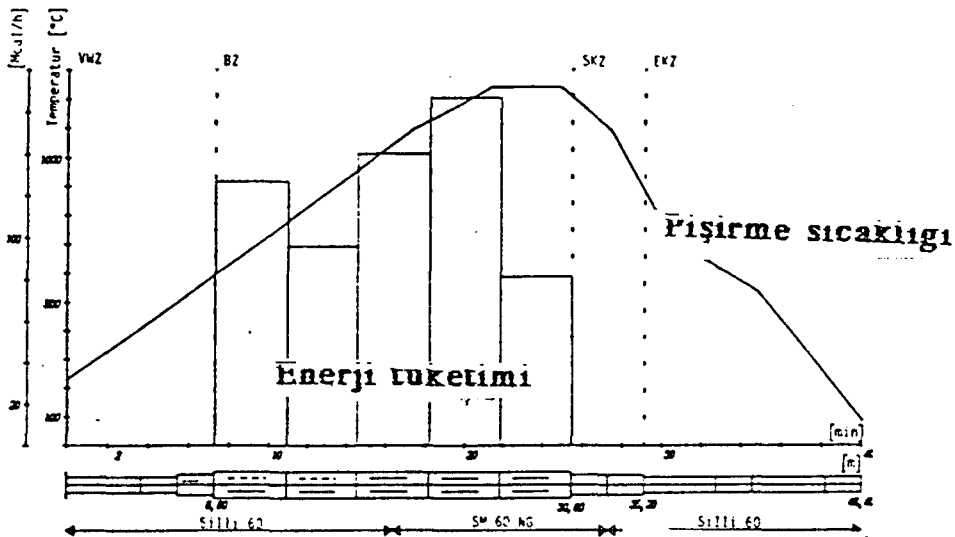
Ruloların, temizlenme amacıyla çıkarılması kolay olmaz. Birçok zaman rulolar bu işlem sırasında zarar görür. En iyi yöntem rulo çıkarıldıktan sonra 20-30 mm kalınlıktaki bir fiber battaniye üzerine konup sarılması ve bekletilmesidir. Bu yöntemle rulonun yavaşça ve homojen olarak soğutulması sağlanır.[1]

#### 4.8. Rulolu Fırınlarda Uygulama Alanları ve Pişirim Limitleri

Geleneksel tünel fırından, rulolu fırına geçiş, teknolojik atılım bakımından cesaret isteyen bir aşamayı ve başlangıç zorlukları içermekteydi. Rulolu fırın hızlı pişirim karo üretmek için geliştirilmiş ve bu yüzden tercih edilmiştir. Karolarda kullanılan rulolu fırınlardaki, teknolojik gelişmeler halen tamamlanamamıştır. Değişik parametrelere bağlı olarak ( boyut, porozite, şekillendirme prosesi, masse bileşimi, yüzey yapısı, karo rengi ) pişirim çok farklı koşullarda yapılabilir.

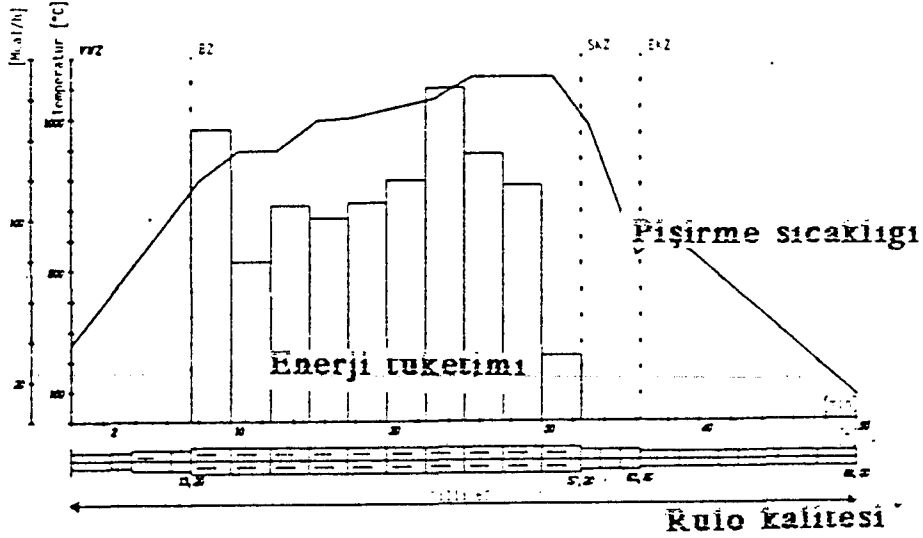
Öncelikle İtalya'da rulolu fırında hızlı pişirim için gerekli şartlar, karo ve massenin ayarı ile sağlanmıştır. Günümüzde pişirilecek ürünün, istenen özelliklere göre fırın ve pişirme şartları ayarlanmakta ve prosedür uygulanmaktadır. Farklı ürünler için farklı pişirim eğrileri verilmiştir: Mozaik, monoporoz (Şekil 4.3,4.4).

Rulolu fırınlar hızlı pişirimi gerçekleştirmek için imal edilmişlerdir. Hızlı pişirimin ön şartları, iyi ısı dağılımı ve transferinin sağlanmasıdır. Pişirilecek ürüne olan ısı transferi yüzeyden merkeze doğru kesin fizik kurallarıyla belirlenmiştir. Ürün kalınlığının artmasına bağlı olarak zaman üssel olarak artmaktadır. Massenin kalınlığı arttıkça pişme prosesi daha güç gerçekleşir, pişme süresi dahada artar. Massedeki organik madde miktarı hızlı pişirime engel olur; çünkü merkeze doğru iletilen ısının bir kısmı organik maddelerin yanması için harcanmaktadır.



VWZ= Ön ısıtma zonu      SKZ= Hızlı soğutma zonu  
BZ= Pişirme zonu      EKZ= Son soğutma zonu

Şekil 4.3 Sırlı mozaik karolar için rulolu fırın. Seramik rulolar arası mesafe 35 mm, enerji tüketimi pişmiş ürün için ~ 420 kcal/mol'dür (Schoppe, K.H.)



VWZ= Ön ısıtma zonu      SKZ= Hızlı soğutma zonu

BZ= Pişirme zonu      EKZ= Son soğutma zonu

Şekil 4.4 Monoporoza (tek pişirim poroz duvar karosu) için rulolu fırın. Enerji tüketimi pişmiş ürün için ~ 510 kcal/mol'dür (Schoppe, K.H.)

Bu, şu demektir; oksijen, zamana bağlı difüzyon prosesi neticesinde ürüne girer ve orada organiklerin yanmasına neden olur. Yanma ürünleri ters bir akımla tekrar yüzeye difüze ederler. Dolayısıyla organik madde miktarının artışına bağlı olarak, pişme süresi artmaktadır. Bu etkiler massenin kalınlığıyla da, üssel bir şekilde artış gösterir. Bütün bunlara bağlı olarak ürün özellikleri süreyi etkilediğinden, limit parametresi olmaktadır ve hızlı pişirimi gerçekleştirmek için iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. [16]

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

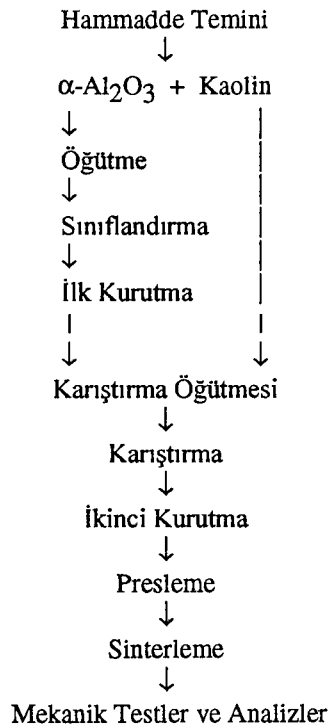
### 5.1. Hammadde Temini

Deneysel çalışmalara ilk olarak hammadde temini ile başlanmıştır. Hammadde olarak  $\alpha$ - $Al_2O_3$  ve Grolleg kaolini tercih edilmiş olup kaolinin teknik verileri şöyledir;

Kimyasal Bileşim (%ağ.)		Tane Boyutu (%ağ.)	
SiO <sub>2</sub>	48,0	+ 53 mikron	0,01 (0,05 maks.)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,0	+ 10 mikron	8
SiO <sub>2</sub>	0,02	- 2 mikron	58
CaO	0,06		
MgO	0,30		
Na <sub>2</sub> O	0,10		
A.Z.	12,2		

Hammadde temininden sonra deneysel aşamaya kada uygulanan işlemler Tablo 5.1'de gösterildiği gibi devam etmiştir :

Tablo 5.1 Deneysel işlemlerin akım şeması



**Öğütme.** Kaolinin yeteri kadar ince tane boyutuna sahip olmasından dolayı ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) öğütülmesine gerek kalmamış, sadece  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  öğütülmüştür.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  öğütülmeden önce, lazer difraksiyon prensibiyle tane boyutu ölçülmüş<sup>1</sup> ve şu sonuçlar alınmıştır :

Tanelerin	% 90' nının geçtiği boyut aralığı	77,20 $\mu\text{m}$
Tanelerin	% 50' sinin geçtiği boyut aralığı	45,60 $\mu\text{m}$
Tanelerin	% 10' nının geçtiği boyut aralığı	20,20 $\mu\text{m}$

Daha sonra alüminanın 3, 6, 12 ve 72 saatlik öğütme süresiyle-tane boyutu arasındaki ilişki araştırılmıştır (Şekil 5.1). Genel sonuçlar Tablo 5.2'de verilmektedir.

Tablo 5.2 Alüminanın öğütme süresiyle-tane boyutu arasındaki bağıntı

Öğütme Süresi (saat)	Tanelerin %90 geçtiği aralık ( $\mu\text{m}$ )	Tanelerin %50 geçtiği aralık ( $\mu\text{m}$ )	Tanelerin %10 geçtiği aralık ( $\mu\text{m}$ )
0	77,20	45,60	20,20
3	37,10	15,00	18,00
6	25,20	11,00	2,500
12	9,000	21,90	2,300
72	17,20	5,800	1,200

Kaolenle, reaksiyona girmesi için en küçük tane boyutuna sahip 72 saatlik öğütülmüş  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tozları sprey dryer<sup>2</sup> kullanılarak ince ve kalın toz olmak üzere iki sınıfa ayrılmıştır. Bu iki  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tozunun tane boyutu analizi Tablo 5.3.'de görülmektedir.

Tablo 5.3 Sprey kurutucudan alınan toz ürünlerin tane boyutları

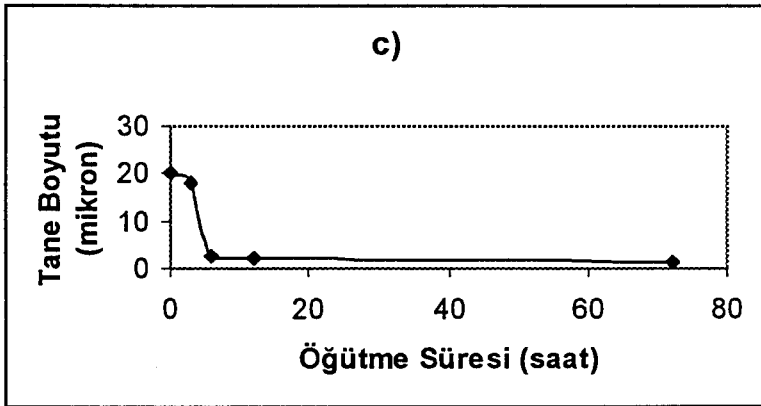
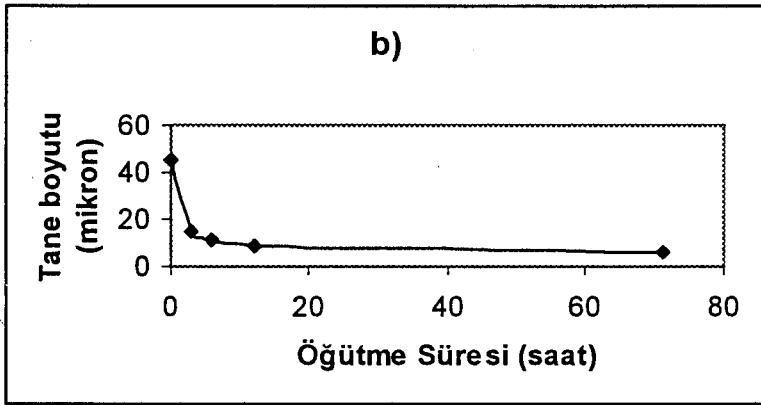
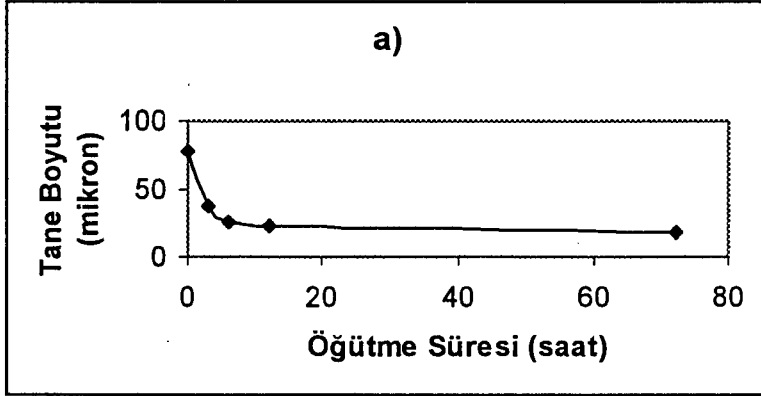
Tozun cinsi	Tanelerin %90 geçtiği aralık ( $\mu\text{m}$ )	Tanelerin %50 geçtiği aralık ( $\mu\text{m}$ )	Tanelerin %10 geçtiği aralık ( $\mu\text{m}$ )
İnce Toz	17,20	5,80	1,20
Kalın Toz	35,20	18,50	7,50

Öğütme işlemi, 0,5 lt.'lik PVC öğütme kabı içersine 1M  $\text{NH}_3$  çözeltisi ve saf suyla  $\text{pH} \sim 11$  ortamında, bilya ağırlığı  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  miktarının iki katı olacak şekilde,  $\sim 200$  g.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  , çapı 1,2 cm, boyu 1,3 cm olan silindirik bilyalarla 80 devir/dakika 'lık bir değirmen hızı ile yaş öğütme yapılarak gerçekleştirilmiştir.

72 saatlik öğütülmüş  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pülpu alınarak bilyalar distile su ile yıkanıp 5 dakika karıştırıldıktan sonra pülp çıkış basıncı 21 mbar, hava sıcaklığı maksimum 200 °C, aspiratör yüzdesi % 80, pompa çıkış yüzdesi % 49 olacak şekilde sprey dryer 'a verilmiş ve ince, kalın olmak üzere iki ürün elde edilmiştir.

<sup>1</sup> MALVERN Instrument 2600 Powder Module cihazıyla ölçüm yapılmıştır.

<sup>2</sup> BÜCHI B191 Mini Sprey-Dryer cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.1 Öğütme süresine göre  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  'ün geçtiği boyut aralığı  
a) % 90 b) % 50 c) % 10 'nunun geçtiği boyut aralığı ( $\mu\text{m}$ )



**Kurutma.** Kurutma işlemi, sıcaklığı 100 °C 'de tutulan etüvde<sup>3</sup> gerçekleştirilmiştir.

## 5.2. Karıştırma Öğütmesi

72 saatlik ince ve kalın tozlar için % 75 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 25 SiO<sub>2</sub> olacak şekilde kaolin + α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı, 1 M NH<sub>3</sub> ve distile su ile ayarlanan p<sup>H</sup> ~ 11 ortamında, bilya ağırlığı öğütülecek ürünün iki katı olacak şekilde, 80 devir / dakika 'lık bir hızla dönen değirmende silindirik alümina bilya kullanılarak 18 saat öğütmek suretiyle karıştırma öğütmesi yapılmıştır.

Kaolinden bu karışıma % 0,02 'lik bir safsızlık (TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O) gelmektedir.

## 5.3. İlk Kurutma

Hazırlanan karışım değirmenden alınarak etüvde 100 °C 'de kurutularak α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + kaolin karışımı elde edilmiştir.

## 5.4. Karıştırma

Karıştırma işlemi, ince ve kalın tozlar için 1 M HCl kullanılarak p<sup>H</sup> ~ 4 'e ayarlanarak homojen bir karışım elde etmek için 15 dakika karıştırıldı, pülpde bir topaklanma gözlemlendi. Böylece kaolin ile alümina tozlarının birbirine yapışması sağlandı.

## 5.5. İkinci Kurutma

Hazırlanan kaolin+α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı, etüvde 100°C 'de kurutuldu.

## 5.6. Presleme

Preslenecek kaolin+α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışım tozları, 150 MPa 'lık bir basınç altında 60 mm ve 13 mm çaplarındaki kalıplarda preslenmişlerdir<sup>4</sup>.

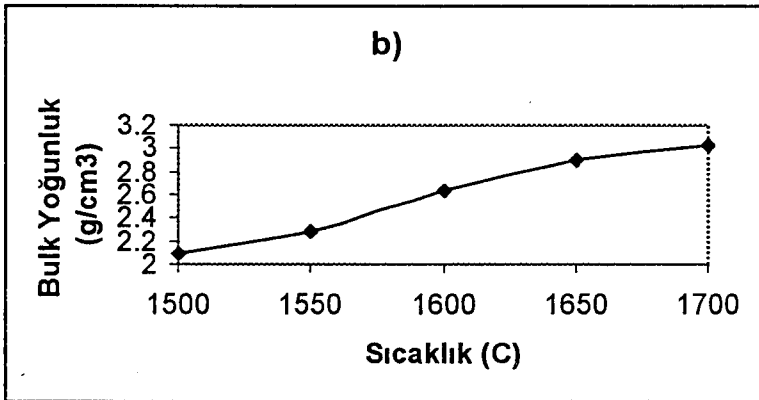
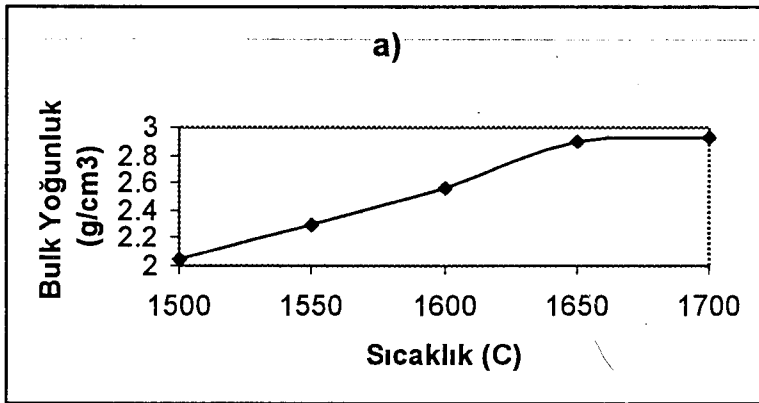
## 5.7. Sinterleme

150 MPa 'da preslenen numuneler bulk yoğunluk, görünür porozitelerin sıcaklığa göre değişimini incelemek için değişik sıcaklıklarda 2 saat süreyle basınçsız sinterlenmiştir<sup>5</sup>. Bu sıcaklıklar 1500°C, 1550°C, 1600°C, 1650°C,1700°C olarak seçilmiştir. Bulk yoğunluk ve porozite değerleri orjinal rulo ile karşılaştırıldığında 1550°C 'deki verilerin orjinal verilere daha yakın olduğu görülmüştür (Şekil 5.2 -5.3).

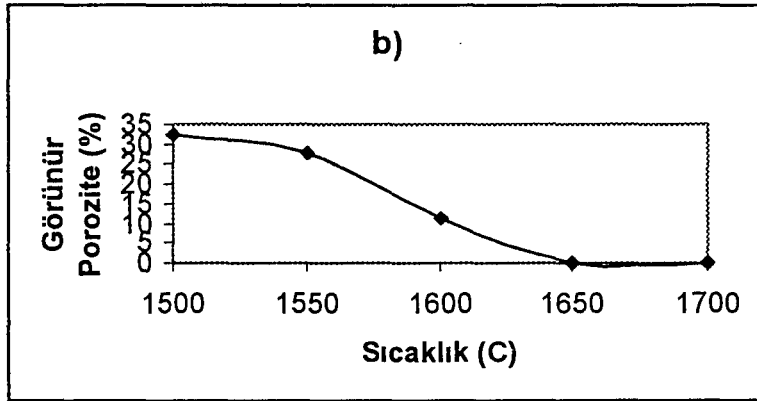
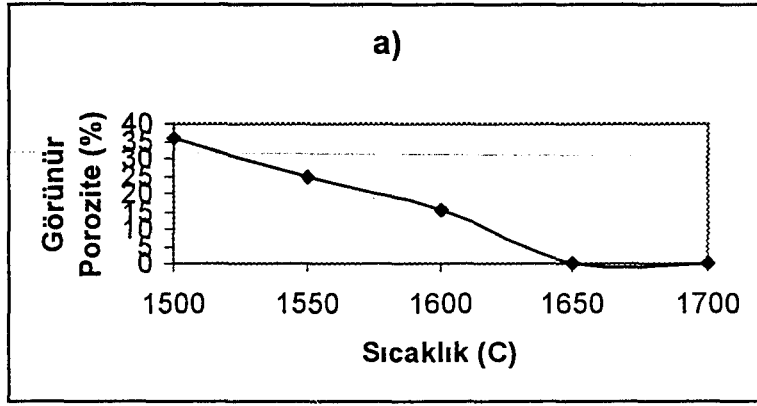
<sup>3</sup> NÜVE FN 500 cihazı kullanılmıştır.

<sup>4</sup> Presleme işlemi, KOÇAŞ Beton Pres (200 t) aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

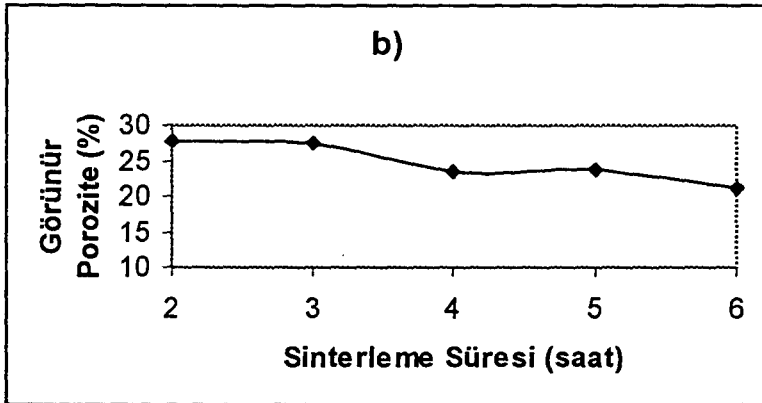
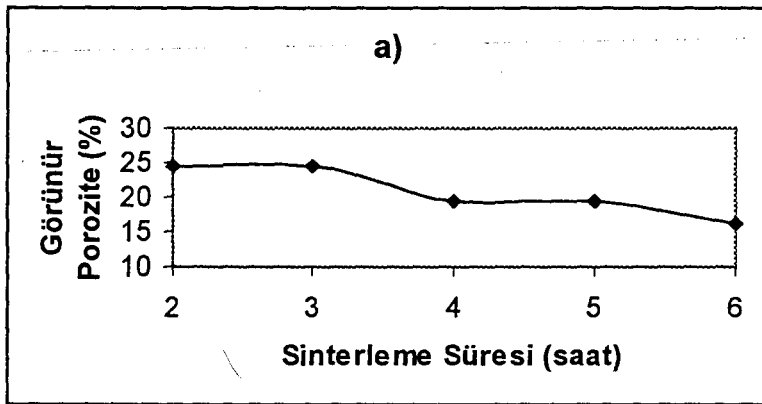
<sup>5</sup> Sinterleme, Nabertherm Program Controller ve HT 08/17 fırınlarında yapılmıştır.



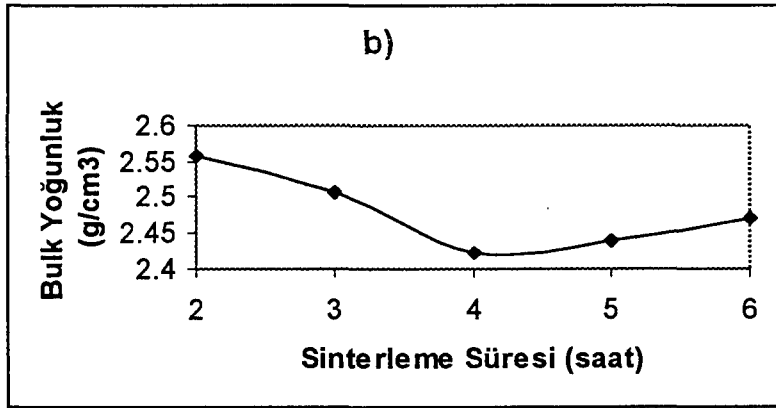
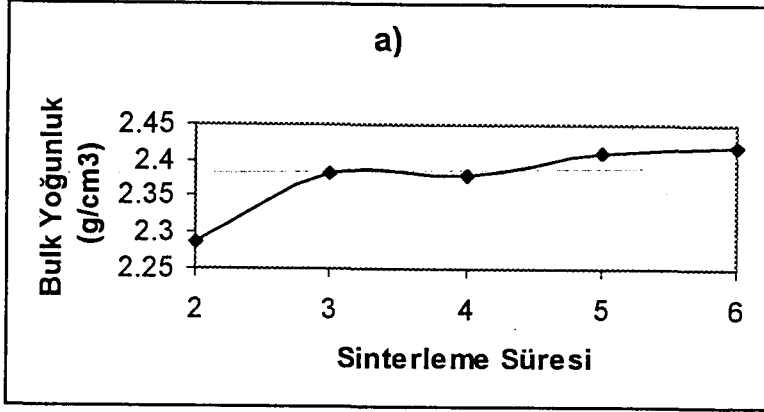
Şekil 5.2 Sıcaklığa göre yoğunluk gelişimi  
a) İnce toz ile hazırlanan numune  
b) Kalın toz ile hazırlanan numune



Şekil 5.3 Sıcaklığa göre % porozitenin değişimi  
a) İnce toz ile hazırlanan numuneler için  
b) Kalın toz ile hazırlanan numuneler için



Şekil 5.4 1550 °C'de sinterleme süresinin % poroziteye etkisi  
a) İnce toz ile hazırlanan numuneler için  
b) Kalın toz ile hazırlanan numuneler için



Şekil 5.5. 1550°C'de sinterleme süresine bağlı olarak yoğunluğun değişimi  
a) Kalın toz ile hazırlanan numuneler için  
b) İnce toz ile hazırlanan numuneler için

Porozite ve bulk yoğunluk ölçümünde numuneler bir beher içerisindeki distile su içerisinde 1 saat kaynatılıp daha sonra soğutulmaya bırakılarak archimedes prensibine göre aşağıdaki formüller yardımıyla % görünür porozite ve bulk yoğunluk hesaplanmıştır.

$$\% \text{ görünür porozite} = [W_c - W_a / W_c - W_b] \times 100 \quad (5-1)$$

$$\text{Bulk yoğunluk} = [W_a / W_c - W_b] \times D_w \quad (5-2)$$

Burada;

$W_a$ , havada numunenin kuru ağı.

$W_b$ , numunenin suda asılı haldeki ağı.

$W_c$ , numunenin sudan çıktıktan sonraki ağı.

$D_w$ , suyun 23 °C 'deki yoğunluğu.

Daha ileri aşamada ise, numuneler sinterleme süresinin, yoğunluk ve poroziteye olan etkisini incelemek amacıyla 1550°C 'de 2, 3, 4, 5 ve 6 saat süreyle sinterlenmiştir. Bu incelemeye göre de 1550°C 'de 5 saat sinterlenen numunelerin yoğunluk ve porozitelerinin diğerlerine göre orijinal rulo numunesi verilerine daha yakın olduğu görülmüş, analizler ve mekanik testler bu örnekler üzerinde yapılmıştır (Şekil 5.4.-5.5.).

Sinterleme işlemi tüm numunelerde, fırın sıcaklığı 5°C/dakika 'lık bir hızla artırılmış ve bekleme süresinin ardından 5°C/dakika 'lık bir soğutma hızıyla azaltılmıştır.

## 5.8. Analizler ve Mekanik Mukavemet Testleri

Değerlendirme açısından, porozite ölçümü, bulk yoğunluk ölçümü, (XRD) X-ışınları difraksiyonu, termal genişlemenin ölçülmesi, mekanik mukavemet değeri açısından da eğilme mukavemeti ve su emme testleri yapılmıştır.

Yüzde porozite ve yoğunluk ölçümlerinde numuneler, 1 saat distile suda kaynatılıp, soğumaya bırakılmıştır. Archimedes prensibine göre ince ve kalın tozlardan hazırlanarak 1500-1700°C arasında 2 saat sinterlenmiş olan numunelerin yüzde görünür poroziteleri, bulk yoğunlukları hesaplanmış veriler Tablo 5.4.'de gösterilmektedir.

Tablo 5.4 Sıcaklığa bağlı olarak 2 saat süreyle sinterlenmiş örneklerin porozite ve bulk yoğunluk verileri

Sıcaklık(°C)	İNCE TOZ NUMUNELERİ		KALIN TOZ NUMUNELERİ	
	Bulk Yoğunluk. (g/cm <sup>3</sup> )	Görünür Porozite(%)	Bulk Yoğunluk. (g/cm <sup>3</sup> )	Görünür Porozite(%)
1500	2,040	35,800	2,080	32,300
1550	2,294	24,520	2,287	27,600
1600	2,557	15,300	2,630	11,500
1650	2,889	0,0050	2,906	0,0330
1700	2,923	0,0035	3,022	0,0037

Ayrıca 1550°C'de ince ve kalın tozlardan hazırlanan, farklı sinterleme süreleriyle (2-6 saat) sinterlenmiş numunelerin verileri de Tablo 5.5.'de verilmiştir.

Yapılan incelemelerde 1550°C 'de 5 saat sinterlenen numuneler orjinal ruloya yakın özellikler göstermektedir. Bu yüzden mekanik mukavemet deneyleri ve dilatometre ile termal genleşme ölçümü bu numunelerde yapılmıştır.

X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi<sup>6</sup> 1500, 1550, 1600, 1650 ve 1700°C 'de 2 saat sinterlenmiş numunelerde yapılmıştır. (Bkz.Ekler.Ek-1)

Tablo 5.5 1550°C 'de sinterleme süresine göre sinterlenmiş örneklerin porozite ve bulk yoğunluk verileri

Sinterleme Süresi (saat)	İNCE TOZ NUMUNELERİ		KALIN TOZ NUMUNELERİ	
	Bulk Yoğunluk. (g/cm <sup>3</sup> )	Görünür Porozite (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Görünür Porozite (%)
2	2,557	24,52	2,287	27,60
3	2,508	24,48	2,382	27,33
4	2,423	19,52	2,380	23,37
5	2,440	19,41	2,410	23,60
6	2,474	16,17	2,420	21,07

Doğal olarak,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +SiO<sub>2</sub> karışımı sinterlendiğinde müllit yada müllit+alümina matriksleri oluşmaktadır. Bizim yaptığımız çalışmada ise müllit+alümina matriks elde edilmiştir.

İkinci olarak 1550°C 'de 5 saat sinterlenmiş numunelerden 45,6x5x4 mm 'lik numunenin dilatometrede termal genleşmesi ölçülmüştür.<sup>7</sup> (Bkz.Ekler.Ek-2)

Rulolarda eğilme mukavemeti önem taşımakta olduğundan bu çalışmada eğilme mukavemeti<sup>8</sup> incelenmiştir. Bunun için değişik boylarda, 1550°C 'de 5 saat sinterlenerek numuneler hazırlanarak deneyler aşağıdaki formüle uygun olarak yapılmıştır. [17]

$$\text{Eğilme Mukavemeti} = (3.P_{\text{max.}}.L/2.BH^2) \quad (5-3)$$

Burada ;

P<sub>max.</sub> : kırılma anındaki numuneye uygulanan yük (kN)

B : numune genişliği (mm)

H : numune kalınlığı (mm)

L : mesnetler arası açıklık (mm).

Her deney öncesi kalın ve ince numunelerin uzunlukları, kalınlıkları, genişlikleri, mesnetler arası mesafe ve kırılma anındaki yük dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Eğilme mukavemeti değeride kg/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu veriler Tablo 5.6'da gösterilmiştir.

<sup>6</sup> XRD analizleri -----

<sup>7</sup> Termal genleşme ölçümleri Netzsch marka dilatometre cihazında yapılmıştır.

<sup>8</sup> Eğilme deneyi ADOMEL LHOMARGY mekanik test cihazında yapılmıştır.

Eğilme deneyi, oda sıcaklığı 14,5°C 'de yapılmış ve kuvveti uygulayan kolun hızı 0,2 mm/dakika olarak seçilmiştir. Grafiklerde ise x eksenini, kuvvet çubuğunun 1 mm 'lik hareketine karşılık 10 mm ilerlemiştir. (Bkz.Ekler.Ek-3).

Su emme deneyinde numuneler distile su içersinde bir saat kaynatılmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.Numunelerin distile su içersinde kaynatılmadan önce kuru ağırlıkları ölçülmüştür.Numunelerin, kaynatıldıktan sonra üzerindeki su alınarakta yaş ağırlıkları ölçülmüştür.Su emme oranı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [18].

$$W = (( G_s - G_k ) / G_k ) \times 100 \quad (5-4)$$

Burada;

W :Su emme oranı (%)

G<sub>s</sub>:Numunenin kuru ağırlığı(g)

G<sub>k</sub>:Numunenin yaş ağırlığı(g)

Tablo 5.6 Eğme mukavemeti deneyi sonuçları

	Uzunluk (mm)	Genişlik (mm)	Kalınlık (mm)	Mesnetler arası mesafe (mm)	Kuvvet (kN)	Eğme mukavemeti (kg/cm <sup>2</sup> )
<b>İ</b>	36,30	5,90	4,20	21,10	0,17	527,04
<b>N</b>						
<b>C</b>	18,50	5,80	4,10	10,00	0,44	690,00
<b>E</b>	26,30	5,60	4,40	20,00	0,24	677,00
<b>K</b>	42,00	4,20	5,60	22,50	0,19	661,78
<b>A</b>	42,00	6,10	4,30	24,40	0,19	628,55
<b>L</b>	45,80	7,80	5,10	24,50	0,26	480,15
<b>I</b>	23,80	6,20	4,80	16,30	0,28	488,60
<b>N</b>	22,90	6,20	4,80	15,60	0,42	701,00
	18,50	5,80	4,40	12,70	0,28	484,27

Farklı sıcaklıklarda iki saat süreyle sinterlenen numunelerin % su emme oranları ve 1550°C 'de farklı sinterleme sürelerinde sinterlenmiş numunelerin % su emme oranları Tablo.5.7 ve Tablo.5.8 'de verilmiştir.

Tablo.5.7 Farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen numunelerin % su emme oranları

Sıcaklık (°C)	% Su emme İnce numune	% Su emme Kalın numune
1500	15.61	17.81
1550	10.74	12.18
1600	4.350	6.170
1650	0.2175	0.600
1700	0.1560	0.137



Tablo.5.8 1550 °C 'de farklı sürelerde sinterlenmiş numunelerin % su emme oranları

<i>Sinterleme Süresi(saat)</i>	<i>% Su emme İnce numune</i>	<i>% Su emme Kalın numune</i>
2	10.74	12.18
3	9.740	11.47
4	7.360	9.760
5	7.970	10.06
6	6.580	8.410

SEM'de (Taramalı Elektron Mikroskobu)<sup>9</sup>, ticari bir rulo, kalın ve ince tozdan hazırlanmış 1550°C'de 5 saat sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey fotoğrafları çekilmiştir.1000 büyütme oranları ile çekilen fotoğraflarda porozitenin yüksek oranda olduğu görülmektedir.Orjinal rulodaki iğnemsli müllit şekillerinin 6000 büyütme kalın numunenin kırık yüzey fotoğrafında da görülmektedir.(Bkz.Ek-8, 9, 10)

<sup>9</sup> Fotoğraflar, CamScan S4 Taramalı Elektron Mikroskobundan alınmıştır.

## 6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, 1500-1700 °C arasında müllit+alümina matriks elde edilmiş bulunmaktadır. Seramik rulolar da müllit, müllit+alümina rulolar gibi çeşitleri bulunmaktadır. Tablo 6.1'de müllit + alümina matrikse sahip olan bir orjinal rulonun özellikleri verilmiştir.

Tablo 6.1 Orjinal rulonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [ 19 ] ]

Kimyasal Bileşim (%)		Fiziksel Özellikler	
SiO <sub>2</sub>	<19		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>79	Yoğunluk	2,5-2,55 g/cm <sup>3</sup>
TiO <sub>2</sub>	< 0,3	Su emme	% 9-10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,5	Porozite	% 22-25
CaO	<0,2	Eğilme mukavemeti	350-400 kg/cm <sup>2</sup>
MgO	<0,1	Termal genleşme	5,5-5,9.10 <sup>-6</sup> /°C
K <sub>2</sub> O	<0,5	Çalışma sıcaklığı	Maks. 1300°C
Na <sub>2</sub> O	<0,2	Minerolojik bileşim	Müllit+Alümina

İncelemelere görede, sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunluk göreceli olarak artmakta, porozite ise düşmektedir. 1600°C 'de 2 saat sinterlenmiş numunede yoğunluk açısından orjinal numuneye (bulk yoğ. 2,557 g/cm<sup>3</sup>) yaklaşılmış fakat % porozitesi ( % 15,3), orjinal değere yeteri kadar ulaşmamıştır. Bu değerlere göre ruloların termal şoklara karşı dirençli olmasındaki en önemli etken olan porozite gözönüne alınırsa da 1550°C numunesi % 25,25 poroziteyle dikkat çekmektedir. 1550°C 'de hazırlanan numuneler optimum özellikler taşımaktadır. Bu yüzden 1550°C 'de yapılan sinterlemelerde, sinterleme süresinin özelliklere olan etkisini araştırmak üzere numuneler 2, 3, 4, 5 ve 6 saat sürelerle sinterlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları Tablo 5.5 'de verilmiştir. En önemli kriterler olan yoğunluk ve porozitenin herikisini de gözönüne alacak olursak 5 saatlik sinterleme sonuçlarının optimum olduğu görülmektedir. Bulk yoğunluk ve % porozite değerleri sırasıyla incelendiğinde, ince tozla hazırlanan toz için 2,44 g/cm<sup>3</sup>, % 19,41 'dir, kalın tozla hazırlanan numune için bu değerler sırasıyla 2,41 g/cm<sup>3</sup>, % 23,6 'dir. (Tablo 6.2)

Tablo.6.2 1550°C'de 5 saat sinterlenmiş kalın ve ince tozla hazırlanmış numunelerin özellikleri

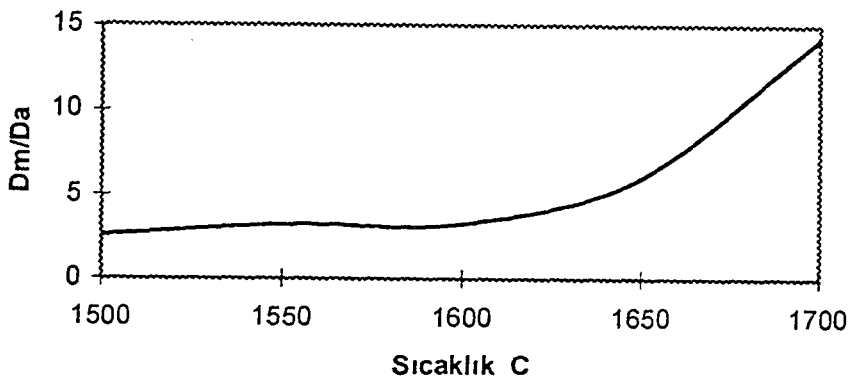
	İnce Tozla Hazırlanmış Numune	Kalın Tozla Hazırlanmış Numune
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2.44	2.410
Su Emme (%)	7.97	10.06
Porozite (%)	19.41	23.60
Eğilme Mukavemeti (kg/cm <sup>2</sup> )	527-661	480-700
Termal Genleşme		5.17.10 <sup>-6</sup> /°C
Minerolojik Bileşim	Müllit+Alümina	Müllit+Alümina

Bu iki tip numuneler alınarak mekanik mukavemet testleri yapılmıştır (Bkz.Tablo 5.6). İnce numunelerde ortalama  $631 \text{ kg/cm}^2$ , kalın numunelerde ise ortalama  $574 \text{ kg/cm}^2$  'lik bir eğilme mukavemeti ölçülmüştür. Tüm bu eğilme mukavemet sonuçları orjinal rulo değerinden ( $\sim 400 \text{ kg/cm}^2$ ) yüksektir.

Dilatometreyle termal genleşme ölçümünde  $1550^\circ\text{C}$  'de 5 saat sinterlenen numunede ölçüm yapılmıştır ve  $0-1000^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ortalama olarak  $\sim 5,17 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  değeri bulunmuştur. Bu değerde orjinal rulodaki değer altında ( $5.5-5.9 \cdot 10^{-6}$ ) olduğu görülmektedir. Buda fırın içinde çalışma esnasında rulonun daha az genleşeceğini göstermektedir.(Bkz.Ek-2)

X-ışınları paternleri incelendiğinde, doğal olarak hammadde içersinde bulunan silikanın ve alüminanın müllit oluşurması beklenmektedir. Numunelerde  $\alpha$ -alümina + müllit oluştuğu görülmüştür.  $1500, 1550$  ve  $1600^\circ\text{C}$  'de sinterlenen numunelerde  $\alpha$ -alümina piki ( $\sim 30,74^\circ (2\theta)$  açısında,  $\sim d=3,74-3,80 \text{ \AA}$ ) görülmektedir.  $1650^\circ\text{C}$  'de de  $\alpha$ -alüminanın en şiddetli piki çok az görülmekte olup  $1700^\circ\text{C}$  'de ise tamamen kaybolmaktadır.(Bkz.Ek-1)

Sıcaklık arttıkça  $\alpha$ -alümina piklerinin şiddetleri azalmakta, müllit piklerinin şiddeti ise artmaktadır. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda müllit oluşumu artmakta, sıcaklık azaldıkça da reaksiyona girmeden kalan alüminalar olmaktadır. Tüm sıcaklıklarda Müllit + alümina matris gözlenmekte, kuvars ise görülmemektedir. Sıcaklık arttıkça, müllit oluşumunun nasıl bir yol izlediğini tespit etmek için müllitin en yüksek pikinin şiddetini ( $DI_{\text{müllit}}$ ),  $\alpha$ -alüminanın en şiddetli pikine ( $DI_{\text{alümina}}$ ) oranının sıcaklığa göre değişimi incelenmiştir. Bu şekilden de, sıcaklık arttıkça müllit oluşumunun fazlaştığı görülmektedir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Sıcaklıkla müllit oluşumu arasındaki bağıntı

Taramalı Elektron Mikroskobu 'ndan alınan kırık yüzey fotoğrafları incelenirse ticari ruloda iğnemsî yapıda müllit kristalleri görülmektedir.6000 büyütmele fotoğraflara bakılırsa 1550°C'de 5 saat sinterlenmiş kalın numune fotoğrafında da iğnemsî müllit şekilleri görülmektedir.1000 büyütmele fotoğraflara bakılırsa da porozite miktarlarının benzer olduğu görülmektedir.(Bkz. Ek-8, 9, 10)

Bu çalışmada oluşan matriksin mekanik ve fiziksel özellikler açısından istenen rulo özelliklerine yakın olduğu görülmektedir. Çalışmalara, değişik basınçlar altında çalışılarak, sinterleme süresi, sinterleme sıcaklığı parametreleri değiştirilerek hazırlanacak numularda oluşacak yoğunluk, % görünür porozite, eğilme mukavemeti, ve minerolojik bileşim incelenerek optimum bir sonuç elde etmek için çalışmalara devam edilmesi bu konunun daha ayrıntılı olarak incelenmesinin yararlı olacağı şüphesizdir.

İlave değişik çalışmalara bu çalışma genişletilerek ülkemiz sanayii ve bilim açısından faydalı bir hale getirilmesi ekonomimize katkı sağlayacağı kuşkusuzdur.

## KAYNAKLAR

1. BETTGES, H., *High Alumina Rollers for Roller Kılın*, Interceram, Vol.39, No.7, s.28-30, 1990.
2. SCHNEIDER, H., *Foreword*, Jouurnal of the European Ceramic Society, Vol.16, No.2, s.99-100, 1996.
3. Processing and Characterisations of Mullite Based Ceramics., KARA, F..Doktora Tezi., Cambridge Üniversitesi, 1994, 143.
4. OKADA, K., PASK, J.A., SCHNEIDER, H., *Mullite and Mullite Ceramics*, John Wiley and Sons, 1994.
5. AKSAY, İ.A., *Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications*, Journal of the American Ceramic Society, Vol.74, No.10, s.2345-2348, 1991.
6. KINIKOĞLU, S., *Müllit-Zirkonya Kompozitlerinin Reaksiyon Sinterlemesi Yöntemi İle Elde Edilmesi ve SrO<sub>2</sub> İlavesinin Etkisi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1992.
7. GEÇKİNLİ, E., *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul, 1992.
8. KOZA, F.G., *Zonguldak (Kokaksu) Bölgesi Boksitlerinden Alümina Üretim Parametrelerinin Saptanması ve Ekonomik Değerlendirilmesi*. İ.T.Ü. Fen Fakültesi Matbaası, İstanbul, 1985.
9. WEAST, R.C., ASTLE, M.J., *Handbook of Chemistry and Physics*. 68th Editions, B.68, 1981.
10. ARCASOY, A., *Seramik Teknolojisi*. Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları, No.2, İstanbul, 1983.
11. RICHESON, D.W., *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. 2nd Editions, M. Decker, New York, 1992.
12. RADO, P., *An Introduction to the Tecnology of Pottery*. Pergamon Press, 2nd Editions, 1988.
13. KUGLER, H., *Roller for Roller Kilns*, Interceram, No.6, s.18-21, 1989.
14. NOVAREF, S.p.A. Italy, *A New Roller Generation for Roller Kilns*, Interceram, Vol.44, No.5, s.336-337, 1995.

15. WISTRA Thermoproze Stechnik, *The Way to Fire Rollers*, Interceram, Vol.43, No.2, s. 100, 1994.
16. SCHOPPE, K.H., *Fields of Applications and Limits of Firing in Roller Kilns*, Interceram, Vol.39, No.3, s.17-19, 1990.
17. TUNCER, E.S., ENSARİ, C., DİKEÇ, F., *Metalik Malzemelerin Mekanik Deneyleri*. İ.T.Ü. Matbaası, 1978.
18. SÜMER, G., *Seramik Sanayii Ek Kitabı*. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1988.
19. JOSE A.LOMBA CAMINA, s.A. ESPANA.

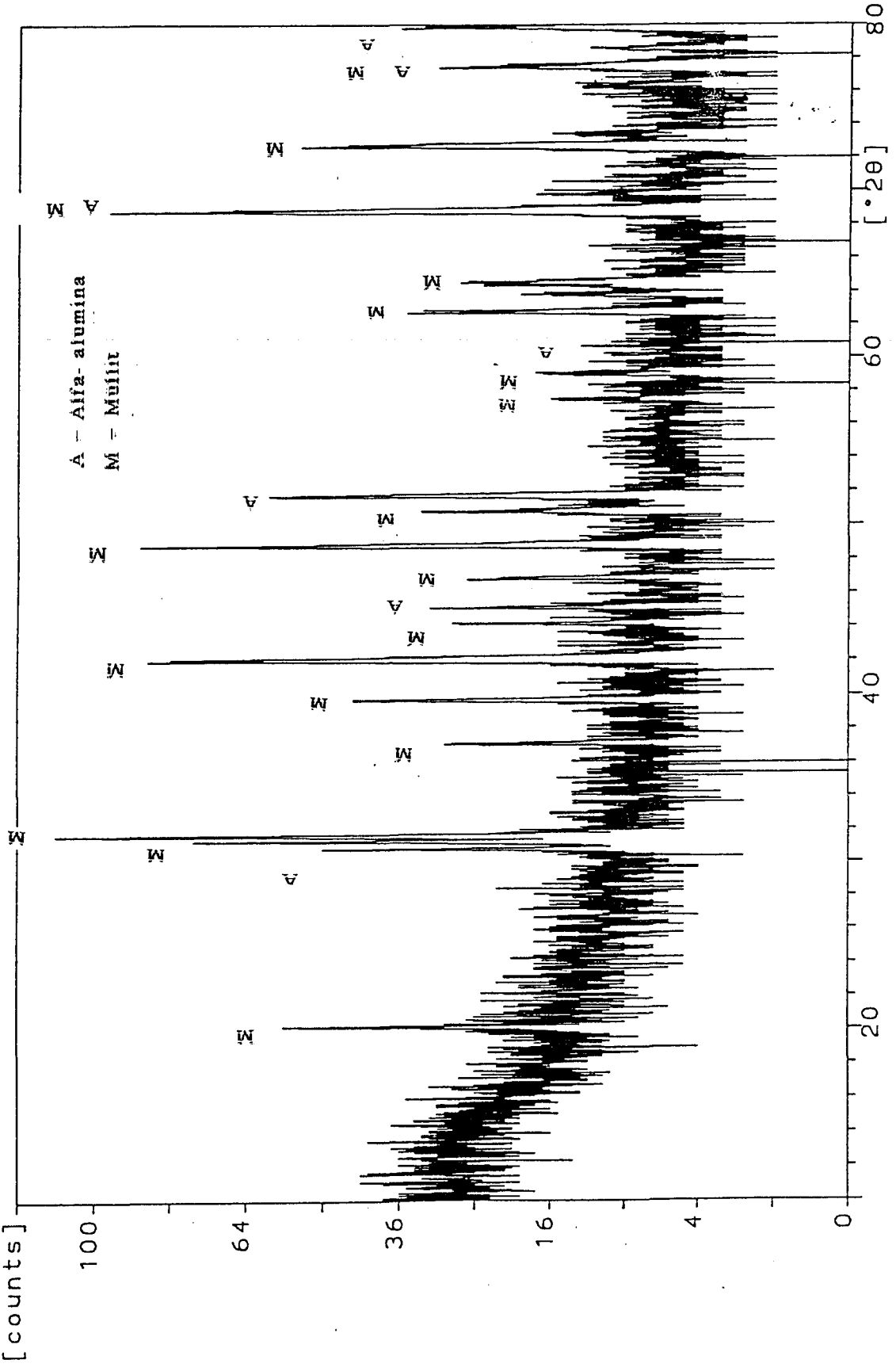
## **EKLER**



EK-1: Numunelerin XRD Paternleri.(1500-1700°C)  
1500°C Numunesi (kalın)

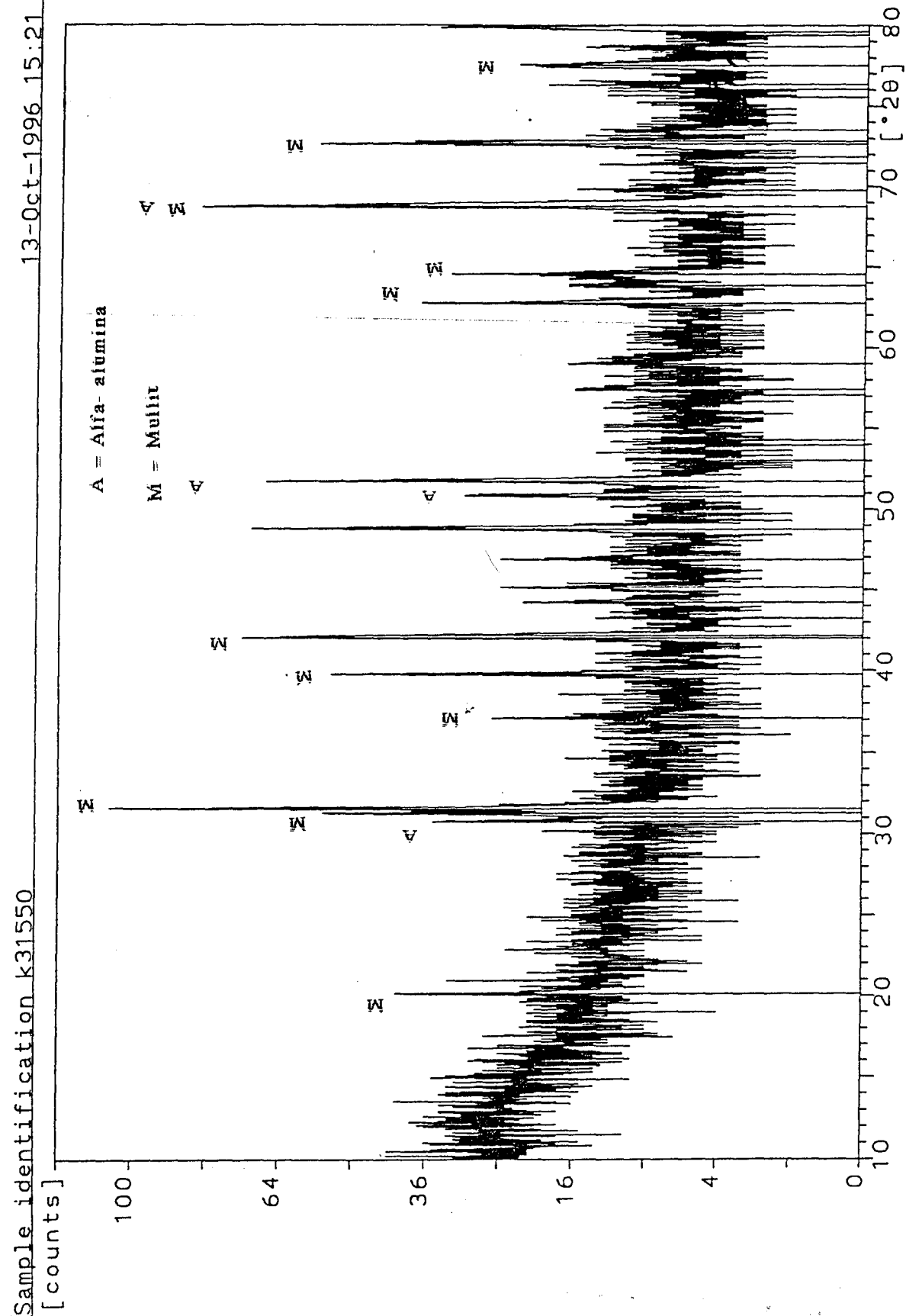
13-Oct-1996 13:18

Sample identification: k11500





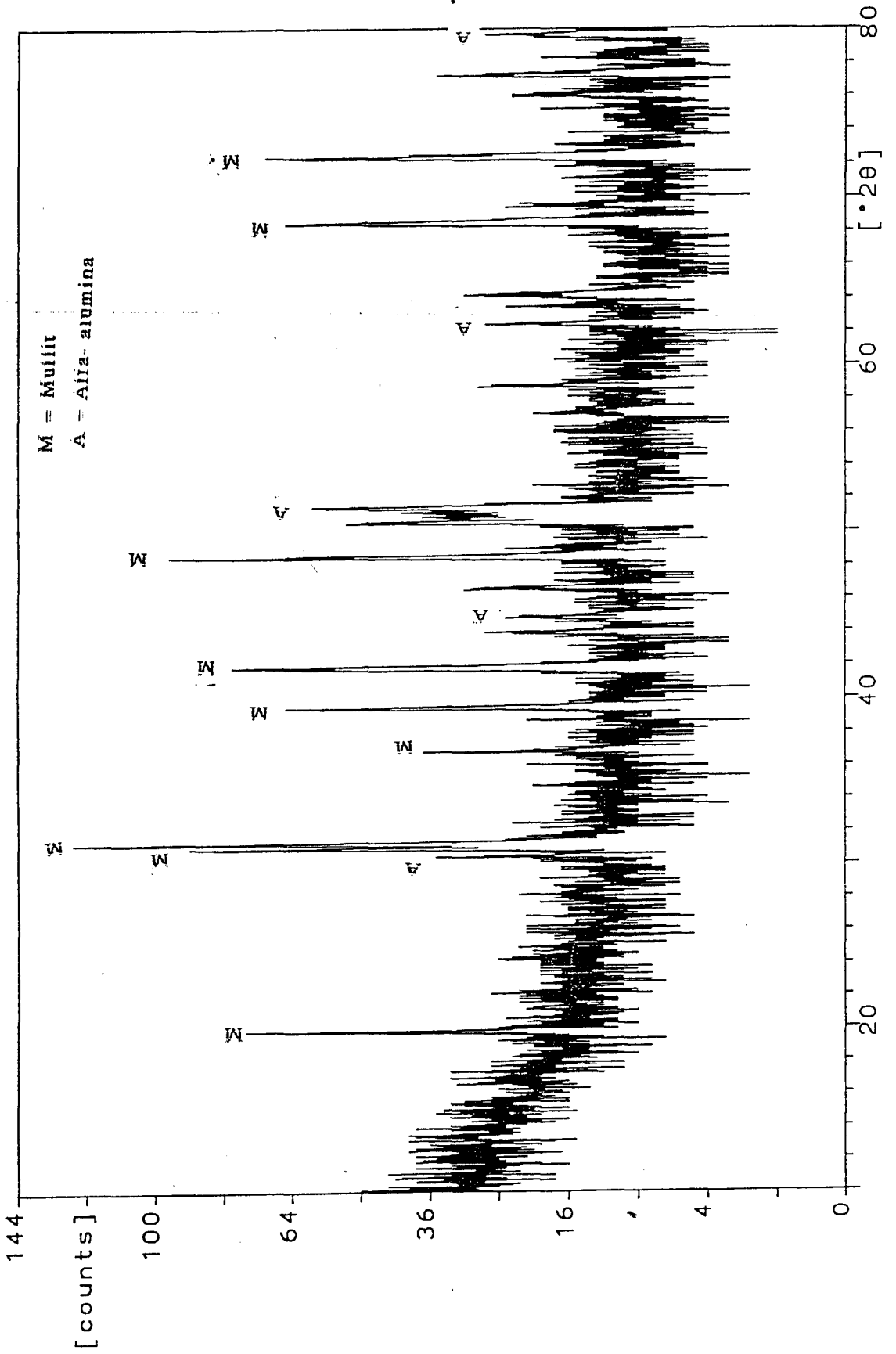
EK-1: (devam) Numunelerin XRD Paternleri. (1500-1700°C)  
1550°C Numunesi (kalın)



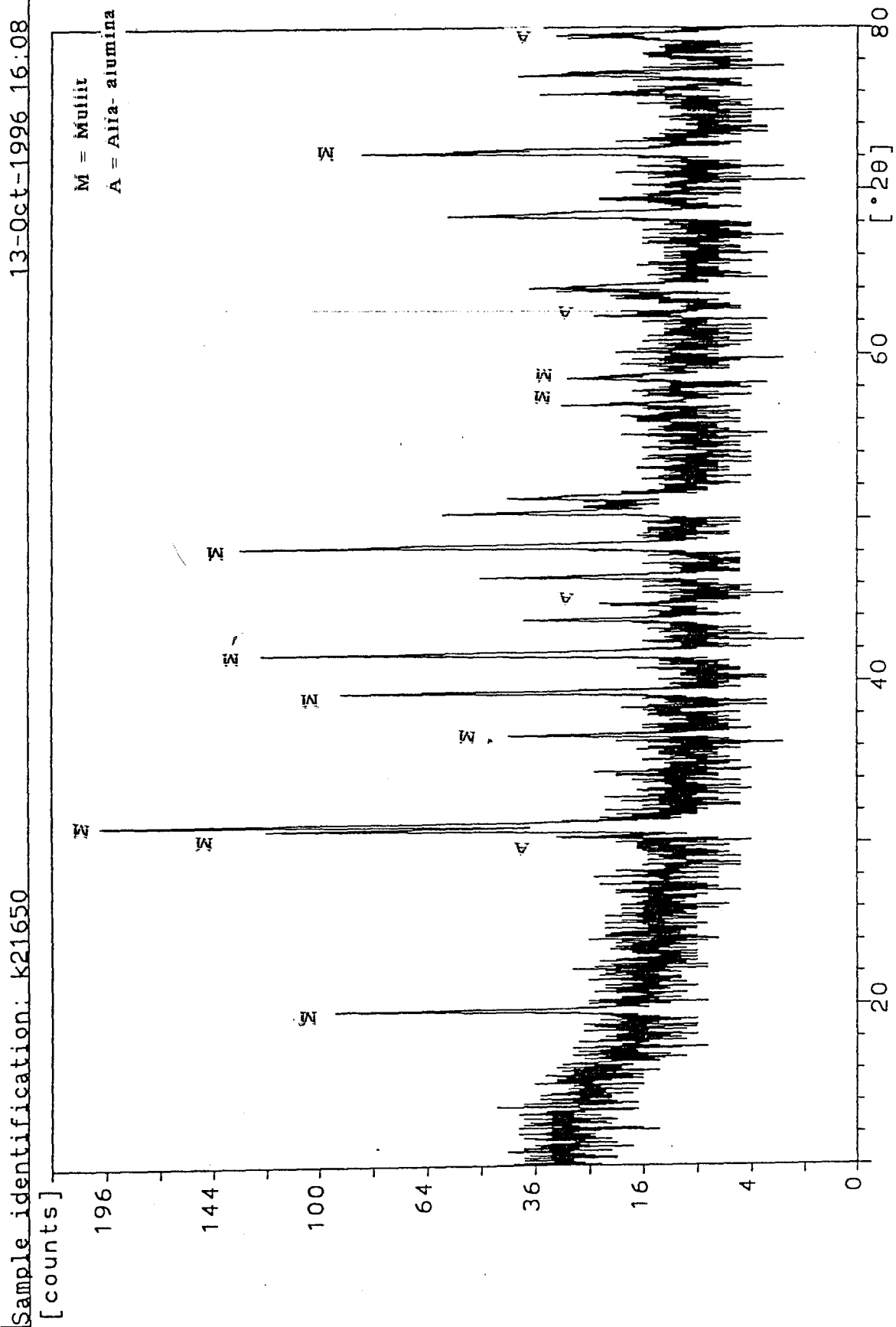
EK-1: (devam) Numunelerin XRD Paternleri. (1500-1700°C)  
1600°C Numunesi (kalın)

13-Oct-1996 14:00

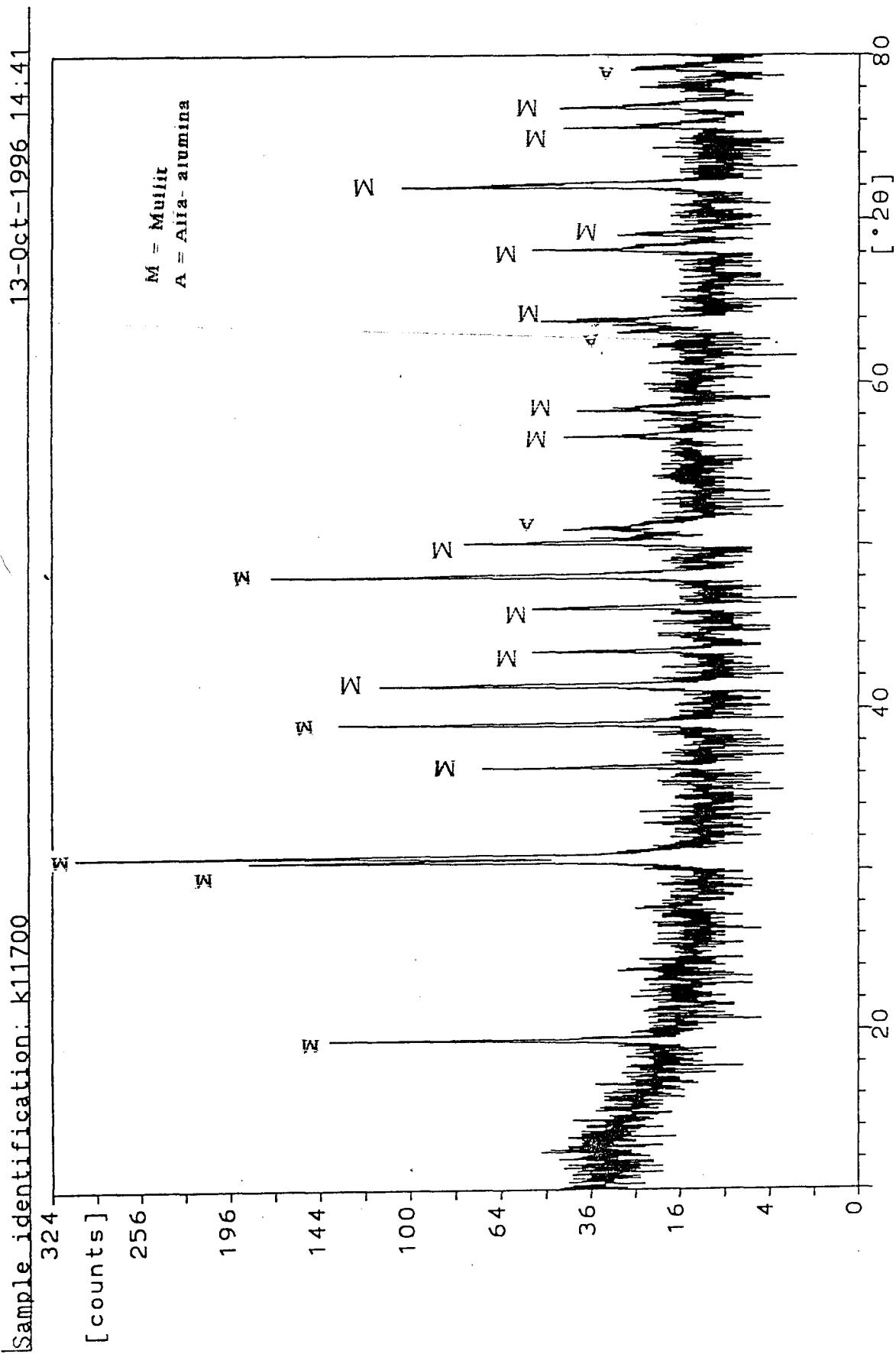
Sample identification: k21600



EK-1: (devam) Numunelerin XRD Paternleri. (1500-1700°C)  
1650°C Numunesi (kalın)



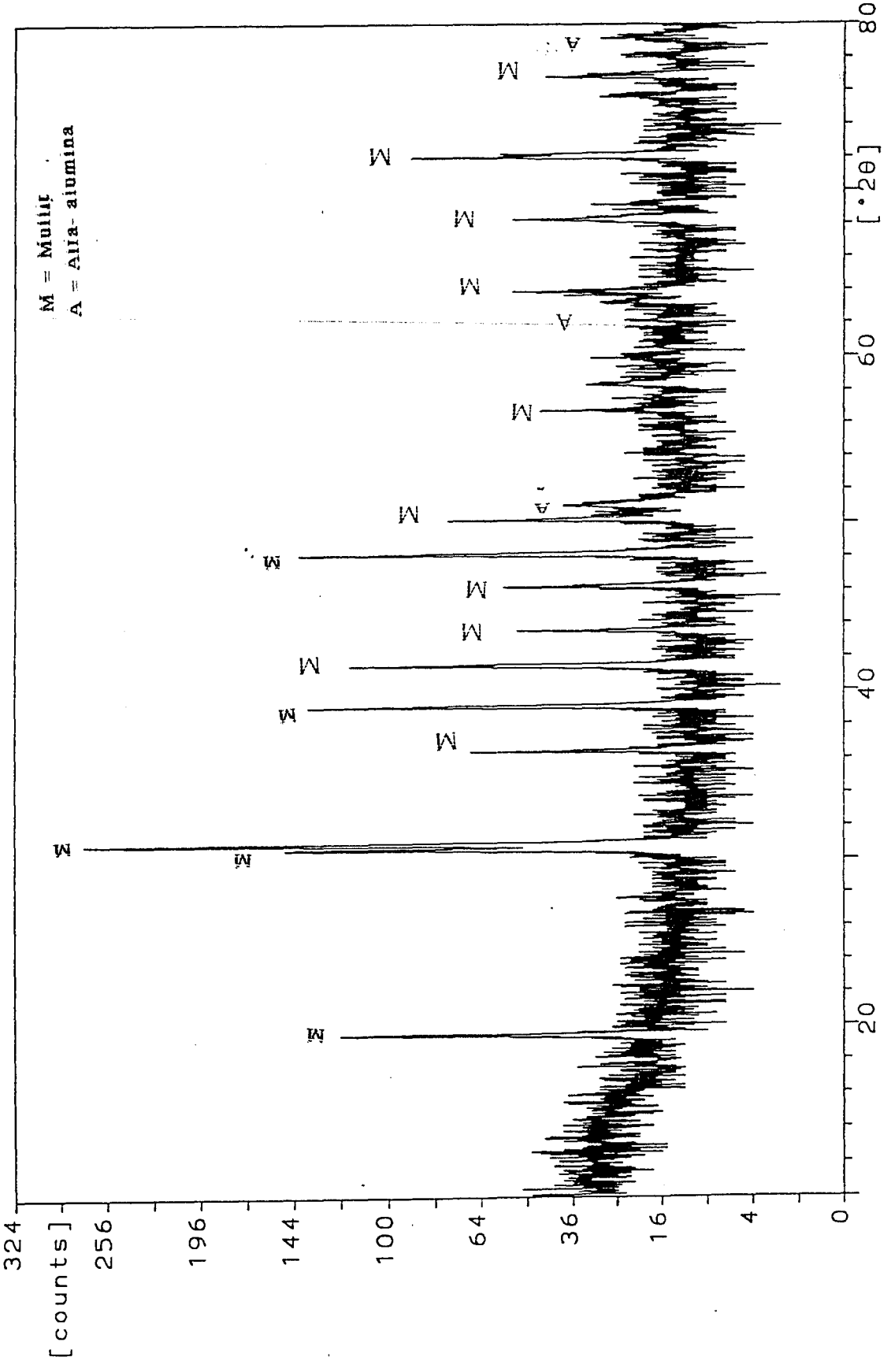
EK-1: (devam) Numunelerin XRD Patemleri. (1500-1700°C)  
1700°C Numunesi (kalın)



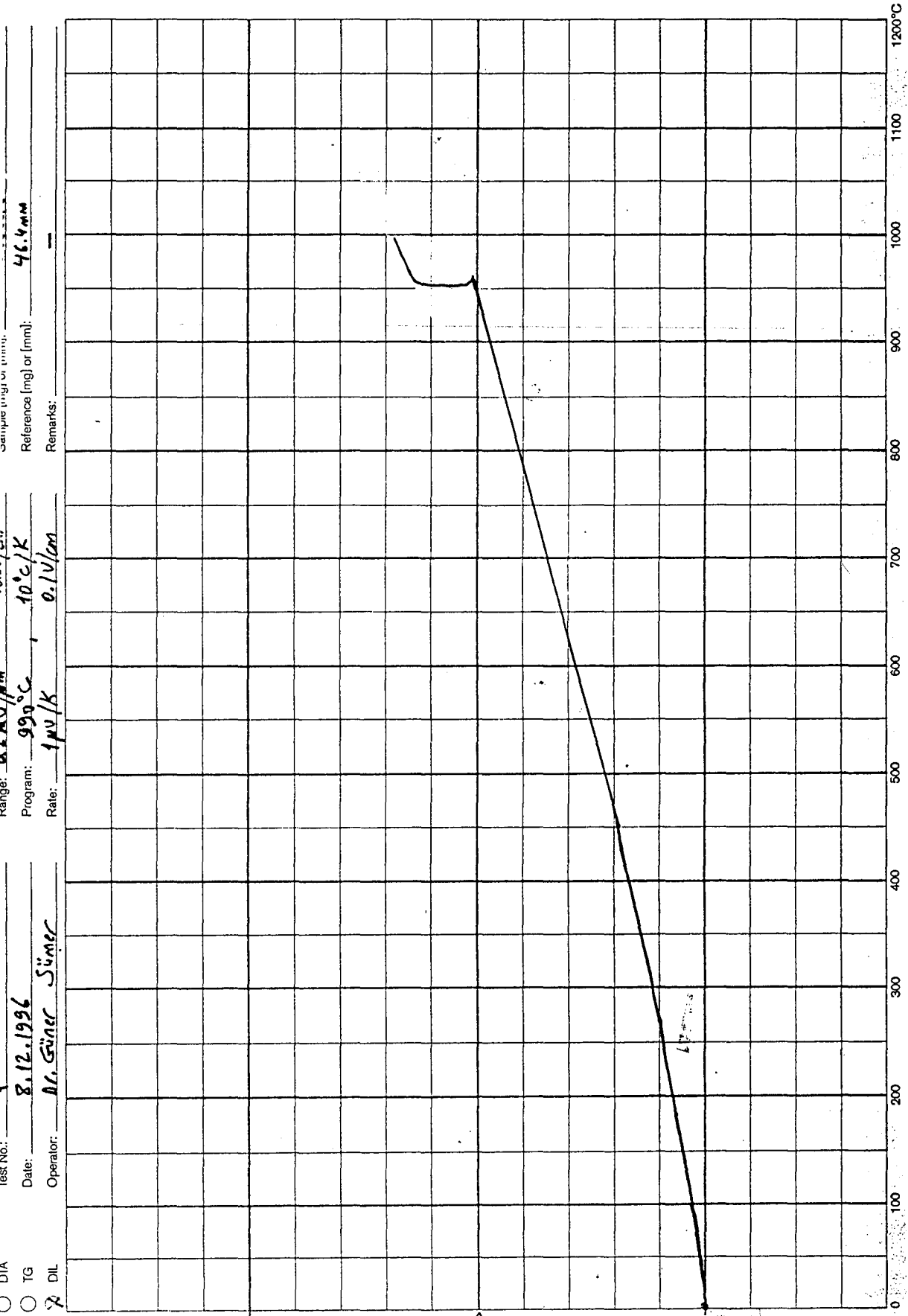
EK-1: (devam)Numunelerin XRD Paternleri.(1500-1700°C)  
1700°C Numunesi (ince)

13-Oct-1996 16:49

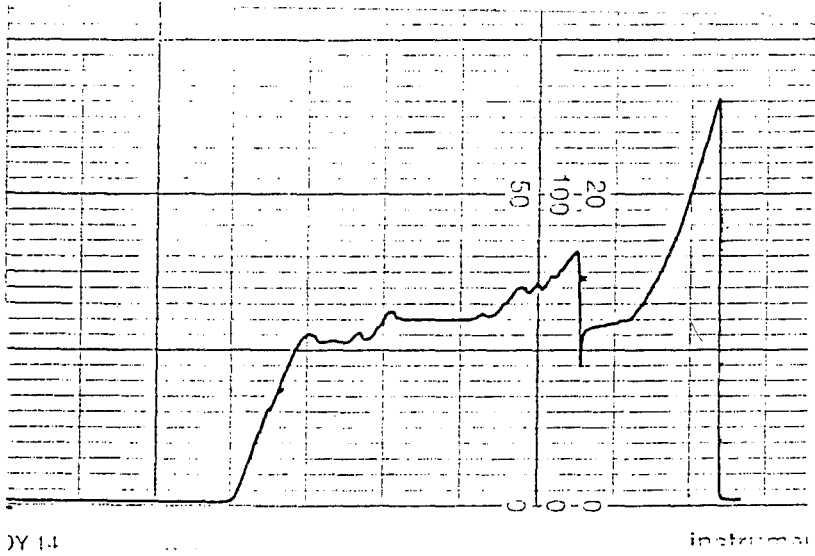
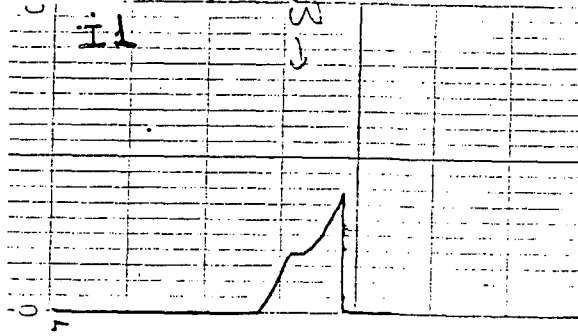
Sample identification: i11700



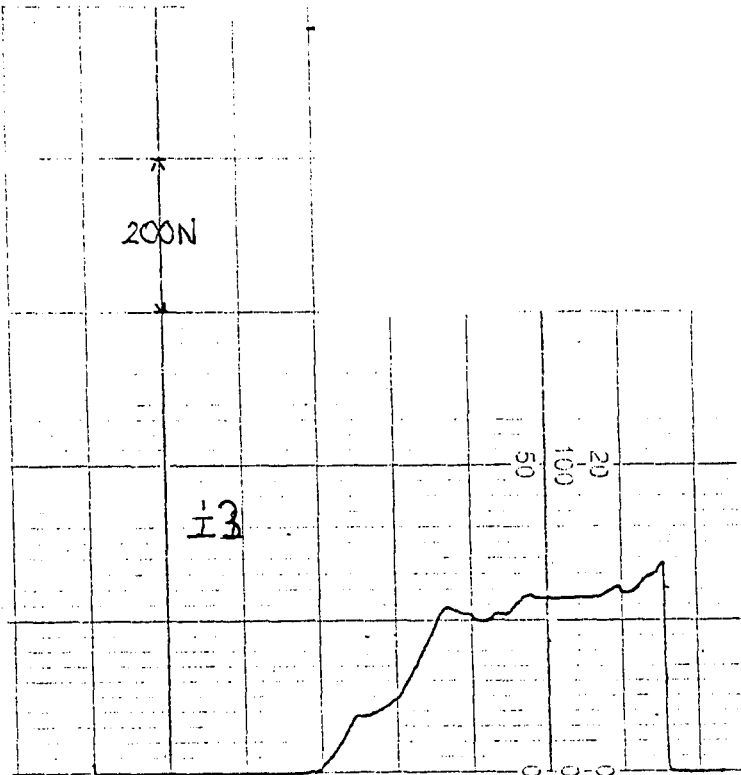
## EK-2: 1550°C'de 5 saat süreyle sinterlenmiş numunenin dilatometre eğrisi



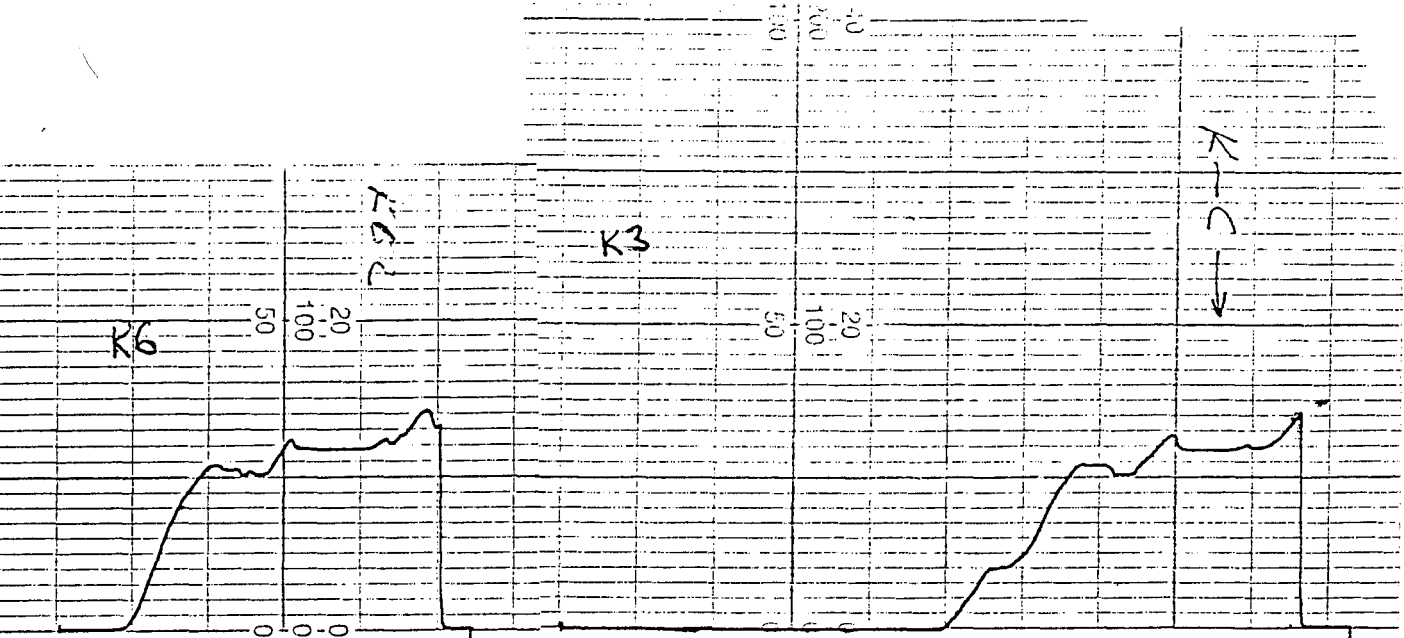
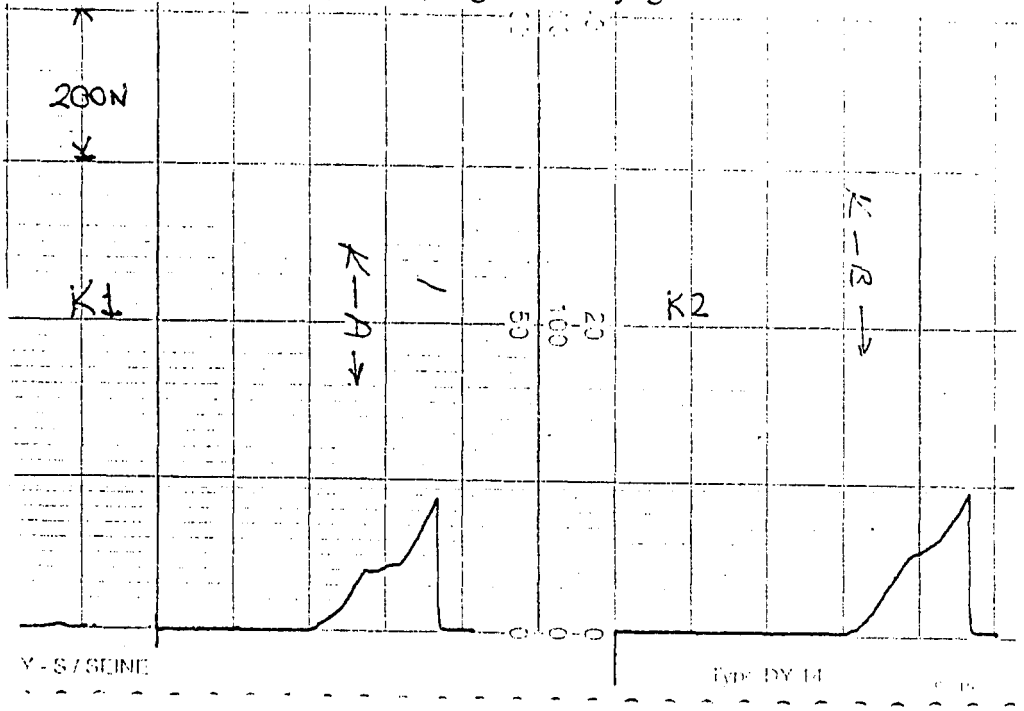
EK-3: Eğilme deneyi grafikleri



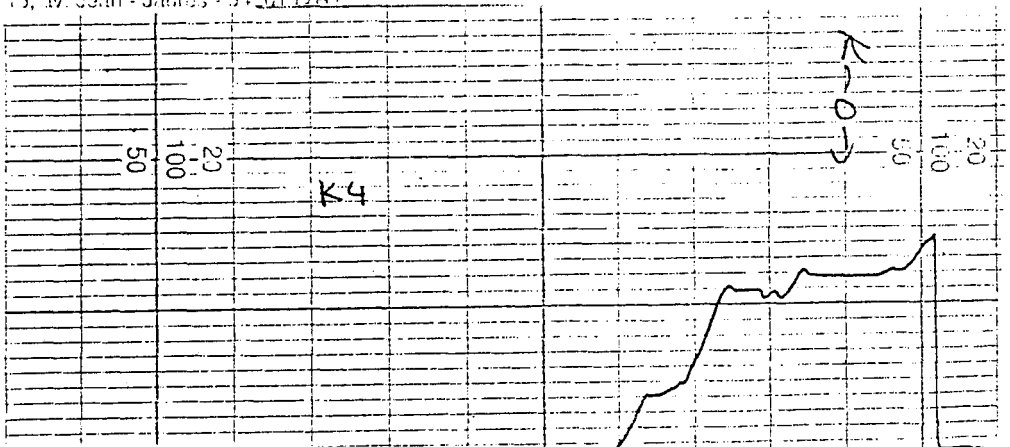
DY 14



EK-3 (devam) :Eğilme deneyi grafikleri



adamel - themargy - 15, av. Jean - Jaurès - 91201 EVRY





## EK-4: Müllitin referans değerleri (XRD için)

Reference pattern: 15-0776

```

=====
Name       : Aluminum Silicate
Name       : Mullite, syn
Formula    : Al6Si2O13
Elements   : O, Al, Si
Groups     : --
Subfiles   : Inorganic, Minerals, Common phases, NBS patterns;
             Forensics, Educational patterns
Pattern deleted: NO

```

```

Radiation   : Co K $\alpha$ 
Wavelength  : 1.79026

```

d value	Angle	Rel.Int.
5.3900	19.119	50
3.7740	27.441	8
3.4280	30.273	95
3.3900	30.621	100
2.8860	36.138	20
2.6940	38.813	40
2.5420	41.236	50
2.4280	43.267	14
2.3930	43.933	2
2.3080	45.640	4
2.2920	45.977	20
2.2060	47.879	60
2.1210	49.926	25
2.1060	50.306	8
1.9690	54.080	2
1.9230	55.483	2
1.8870	56.636	8
1.8630	57.433	2
1.8410	58.185	10
1.7954	59.811	2
1.7125	63.028	6
1.7001	63.541	14
1.6940	63.796	10
1.5999	68.041	20
1.5786	69.088	12
1.5644	69.806	2
1.5461	70.755	2
1.5242	71.928	35
1.5067	72.897	2
1.4811	74.367	2
1.4731	74.840	2
1.4605	75.598	8
1.4421	76.736	18
1.4240	77.894	4
1.4046	79.179	8
1.3932	79.957	2
1.3494	83.112	6

## EK-4 (devam): Müllitin referans değerleri (XRD için)

d value	Angle	Rel.Int.
1.3462	83.354	6
1.3356	84.166	12
1.3290	84.681	5
1.3266	84.870	5
1.3172	85.620	4
1.3120	86.042	3
1.3004	86.999	4
1.2814	88.623	7
1.2771	89.000	13
1.2714	89.506	6
1.2630	90.264	12
1.2574	90.778	2
1.2396	92.458	6
1.2349	92.914	2
1.2199	94.407	2
1.2131	95.103	2
1.1924	97.301	4
1.1855	98.062	3
1.1457	102.759	2
1.1190	106.248	1
1.1032	108.465	4
1.0981	109.207	5
1.0548	116.125	2
1.0172	123.283	4
1.0133	124.106	4
1.0065	125.583	8

EK-5: SiO<sub>2</sub> 'nin referans değerleri (XRD için)

Reference pattern: 11-0252

```

=====
Name           : Silicon Oxide
Name           : high quartz
Formula        : SiO2
Elements       : O, Si
Groups         : SiO2
Subfiles       : Inorganic, Alloys
Pattern deleted: NO

```

```

Radiation      : Co Kα
Wavelength     : 1.79026

```

d value	Angle	Rel.Int.
4.3400	23.806	20
3.4000	30.529	100
2.5000	41.961	2
2.3100	45.598	2
2.1700	48.724	4
2.0100	52.890	4
1.8370	58.324	10
1.6960	63.712	2
1.6730	64.694	2
1.6240	66.897	2
1.5660	69.724	4
1.4770	74.608	2
1.4330	77.314	2
1.3470	83.293	2
1.2760	89.097	2
1.2490	91.562	2
1.2160	94.805	2
1.1720	99.594	2

EK-6:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  'nın referans değerleri (XRD için)

d	2.09	2.55	1.60	3.48	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$					
I/I <sub>1</sub>	100	90	80	75	ALPHA ALUMINUM OXIDE (CORUNDUM)					
Rad. $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda$ 1.5405 Filter Ni Dia.					d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off I/I, DIFFRACTOMETER					3.479	75	012	1.1382	1	311
Ref. NAT. BUR. STANDARDS (U.S.) CIRC. 539 2 (1959)					2.552	90	104	1.1255	5	312
Syz. TRIGONAL S.G. $D_{3D}^6 - R\bar{3}c$					2.379	40	110	1.1246	3	128
$a_0$ 4.758 $b_0$ $c_0$ 12.991 A C					2.165	<1	006	1.0988	7	0.2.10
$a$ $\beta$ $\gamma$ Z 6 $D_x$ 3.987					2.085	100	113	1.0831	3	0.0.12
Ref. I.B.I.D.					1.964	1	202	1.0781	7	134
$\epsilon$ $\alpha$ $n$ $\omega$ $\beta$ $\epsilon$ $\gamma$ Sign					1.740	45	024	1.0426	13	226
2V D mp Color					1.601	80	116	1.0175	1	402
Ref.					1.546	3	211	0.9976	11	1.2.10
SAMPLE ANNEALED AT 1400°C FOR FOUR HOURS IN AN $\text{Al}_2\text{O}_3$					1.514	5	122	.9857	<1	1.1.12
CRUCIBLE. SPECT. ANAL. SHOWED <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca,					1.510	7	018	.9819	3	404
Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni.					1.404	30	124	.9431	<1	321
CORUNDUM STRUCTURE.					1.374	50	030	.9413	<1	1.2.11
PATTERN MADE AT 26°C.					1.337	1	125	.9345	3	318
REPLACES 5-0712					1.276	3	208	.9178	3	229
					1.239	15	1.0.10	.9076	13	324
					1.2343	7	119	.9052	3	0.1.14
					1.1898	7	220	.8991	7	410
					1.1600	<1	306	.8884	<1	235
					1.1470	*5	223	PLUS 11 LINES TO .7931		

Ek-7: Numunelerin Orjinal XRD Değerleri  
1500°C Numunesi (kalın)

File: K11500.DI

13-Oct-1996 13:15

=====

X-RAY LABORATORY OF MATERIALS ENG.(ITU)

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: k11500

Data measured at: 13-Oct-1996 12:44:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Co

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1°

Receiving slit: 0.1

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 10.010

End angle [°2θ]: 79.990

Step size [°2θ]: 0.020

Maximum intensity: 84.6400

Time per step [s]: 0.500

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 26

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
20.085	5.1295	5.1407	0.120	26	14	30.7	1.41
25.220	4.0972	4.1061	0.480	3	11	3.0	0.80
30.740	3.3748	3.3821	0.060	28	9	33.2	1.07
31.210	3.3252	3.3324	0.100	67	9	79.4	1.95
31.545	3.2907	3.2979	0.080	85	9	100.0	1.07
37.105	2.8113	2.8174	0.160	15	7	18.0	1.14
39.710	2.6336	2.6393	0.160	37	6	44.0	2.59
42.040	2.4937	2.4991	0.240	69	6	81.4	4.96
44.160	2.3796	2.3847	0.100	18	6	21.8	1.01
45.080	2.3335	2.3385	0.160	20	6	23.9	1.51
46.865	2.2493	2.2542	0.160	15	6	18.0	1.17
48.705	2.1692	2.1739	0.080	83	5	97.8	1.26
50.770	2.0865	2.0910	0.160	26	5	30.7	1.19
51.650	2.0533	2.0578	0.080	49	5	57.9	0.87
57.490	1.8600	1.8640	0.160	9	5	10.6	0.84
58.995	1.8166	1.8206	0.400	9	4	10.6	2.26
62.675	1.7199	1.7236	0.160	24	4	28.4	1.32
63.805	1.6926	1.6962	0.240	10	4	11.4	1.70
64.565	1.6748	1.6784	0.320	17	4	19.9	1.37
68.710	1.5851	1.5885	0.100	83	4	97.8	1.60
69.765	1.5641	1.5675	0.160	11	4	12.9	0.78
72.610	1.5107	1.5140	0.100	49	4	57.9	1.05
73.445	1.4959	1.4992	0.320	6	4	7.4	0.90
76.265	1.4486	1.4517	0.320	7	4	8.0	0.83

Ek-7 (devam):Numunelerin Orjinal XRD Değerleri  
1550°C Numunesi (kalın)

File: K31550.DI

13-Oct-1996 15:22

=====

X-RAY LABORATORY OF MATERIALS ENG.(ITU) PC-APD, Diffraction software

Sample identification: K31550

Data measured at: 13-Oct-1996 14:50:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Co

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1°

Receiving slit: 0.1

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 10.010

End angle [°2θ]: 79.990

Step size [°2θ]: 0.020

Maximum intensity: 77.4400

Time per step [s]: 0.500

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 29

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
20.125	5.1195	5.1306	0.120	24	14	31.0	2.29
30.775	3.3710	3.3783	0.160	23	8	29.8	1.39
31.290	3.3169	3.3241	0.120	45	8	58.0	1.81
31.575	3.2877	3.2948	0.100	77	8	100.0	2.25
37.115	2.8106	2.8167	0.120	14	6	18.6	1.39
39.770	2.6298	2.6355	0.140	48	6	61.5	2.35
42.005	2.4957	2.5011	0.060	67	5	86.8	0.83
42.175	2.4861	2.4915	0.140	50	5	65.1	1.28
44.200	2.3775	2.3827	0.160	15	5	19.6	0.83
45.145	2.3303	2.3353	0.160	16	5	20.7	1.00
46.870	2.2491	2.2540	0.160	14	5	17.7	0.76
48.760	2.1669	2.1716	0.100	59	5	76.6	1.49
50.810	2.0850	2.0895	0.160	24	5	31.0	0.92
51.720	2.0507	2.0552	0.060	62	5	80.6	1.69
53.025	2.0038	2.0082	0.160	6	4	7.4	0.77
57.415	1.8622	1.8662	0.160	8	5	10.9	1.10
59.015	1.8161	1.8200	0.160	10	5	13.2	0.81
62.755	1.7179	1.7217	0.160	26	5	33.6	1.39
63.855	1.6914	1.6951	0.160	7	5	9.4	0.99
64.550	1.6751	1.6788	0.120	18	5	23.9	0.82
68.745	1.5844	1.5878	0.200	66	4	84.7	3.03
69.755	1.5643	1.5677	0.240	7	4	8.7	1.65
71.455	1.5318	1.5352	0.320	4	4	4.7	0.78
72.665	1.5098	1.5130	0.080	48	4	61.5	1.01

Ek-7 (devam):Numunelerin Orjinal XRD Değerleri  
1600°C Numunesi (kalın)

File: K21600.DI

13-Oct-1996 13:57

=====

X-RAY LABORATORY OF MATERIALS ENG.(ITU)

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: k21600

Data measured at: 13-Oct-1996 13:26:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Co

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1°

Receiving slit: 0.1

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 10.010

End angle [°2θ]: 79.990

Step size [°2θ]: 0.020

Maximum intensity: 116.6400

Time per step [s]: 0.500

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 25

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
19.805	5.2013	5.2126	0.060	58	15	49.5	2.75
30.485	3.4023	3.4097	0.120	13	10	11.1	1.40
30.935	3.3540	3.3613	0.100	72	11	61.9	1.93
31.255	3.3205	3.3277	0.100	117	11	100.0	2.49
36.825	2.8319	2.8381	0.120	23	10	19.8	1.27
39.390	2.6541	2.6599	0.120	35	9	29.8	1.54
41.870	2.5034	2.5088	0.240	58	9	49.5	4.35
43.870	2.3945	2.3997	0.240	12	9	10.5	1.79
44.855	2.3446	2.3497	0.320	8	9	7.2	0.87
46.650	2.2591	2.2640	0.200	19	9	16.6	1.64
48.450	2.1800	2.1847	0.060	79	9	67.9	2.98
50.550	2.0950	2.0995	0.160	36	9	30.9	1.51
51.420	2.0619	2.0664	0.160	41	9	35.1	1.08
57.085	1.8720	1.8761	0.320	7	8	6.2	0.78
58.710	1.8247	1.8286	0.160	12	9	10.5	0.80
62.450	1.7255	1.7292	0.160	15	8	13.0	1.14
64.255	1.6820	1.6856	0.320	14	7	12.4	1.21
68.555	1.5682	1.5917	0.240	49	8	42.0	3.42
69.560	1.5681	1.5715	0.320	7	7	6.2	0.89
72.370	1.5151	1.5183	0.120	58	7	49.5	0.94
73.170	1.5008	1.5040	0.100	6	7	5.4	0.93
75.995	1.4530	1.4561	0.320	10	7	8.8	1.12
77.190	1.4339	1.4370	0.160	28	7	24.1	2.20
78.250	1.4175	1.4206	0.240	6	7	5.4	0.81

Ek-7 (devam):Numunelerin Orjinal XRD Değerleri  
1650°C Numunesi (kalın)

File: K21650.DI

13-Oct-1996 16:06

-----  
X-RAY LABORATORY OF MATERIALS ENG. (ITU)

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: k21650

Data measured at: 13-Oct-1996 15:35:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Co

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1°

Receiving slit: 0.1

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 10.010

End angle [°2θ]: 79.990

Step size [°2θ]: 0.020

Maximum intensity: 187.6900

Time per step [s]: 0.500

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 26

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
19.670	5.2367	5.2480	0.140	77	16	41.3	3.60
30.345	3.4176	3.4251	0.160	15	10	8.1	0.83
30.810	3.3673	3.3746	0.120	110	10	58.7	3.15
31.125	3.3340	3.3413	0.120	188	10	100.0	4.93
36.645	2.8454	2.8515	0.100	29	8	15.5	1.05
39.290	2.6606	2.6664	0.060	85	8	45.1	3.26
41.695	2.5134	2.5189	0.060	110	7	58.7	2.33
43.785	2.3989	2.4041	0.120	26	7	13.9	0.80
44.720	2.3513	2.3564	0.240	10	8	5.5	1.13
46.440	2.2687	2.2737	0.080	32	8	17.3	0.79
48.325	2.1853	2.1900	0.060	125	8	66.8	4.34
50.385	2.1014	2.1060	0.080	46	9	24.6	0.77
51.280	2.0671	2.0716	0.240	31	9	16.7	2.50
57.030	1.8737	1.8778	0.240	8	10	4.2	1.88
58.560	1.8289	1.8329	0.160	16	10	8.5	0.83
62.400	1.7267	1.7305	0.240	8	8	4.2	1.27
64.070	1.6863	1.6900	0.120	20	8	10.8	1.16
68.410	1.5912	1.5946	0.160	44	7	23.2	1.15
69.445	1.5704	1.5738	0.320	8	7	4.2	0.94
70.250	1.5546	1.5580	0.240	5	7	2.6	0.86
71.070	1.5390	1.5424	0.480	4	7	2.1	0.92
72.240	1.5174	1.5207	0.100	74	7	39.4	1.81
72.450	1.5136	1.5169	0.100	42	7	22.5	1.18
75.900	1.4545	1.4577	0.240	14	7	7.3	0.78



Ek-7 (devam):Numunelerin Orjinal XRD Değerleri  
1700°C Numunesi (kalın)

File: K11700.DI

13-Oct-1996 14:39

=====

X-RAY LABORATORY OF MATERIALS ENG. (ITU)

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: k11700

Data measured at: 13-Oct-1996 14:07:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Co

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1°

Receiving slit: 0.1

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 10.010

End angle [°2θ]: 79.990

Step size [°2θ]: 0.020

Maximum intensity: 299.2900

Time per step [s]: 0.500

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 23

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
19.395	5.3102	5.3217	0.080	117	17	39.0	1.58
30.550	3.3952	3.4026	0.120	156	12	52.2	4.93
30.840	3.3641	3.3714	0.120	299	12	100.0	5.77
36.370	2.8661	2.8724	0.080	61	10	20.3	0.97
39.015	2.6787	2.6845	0.100	108	10	36.1	2.37
41.420	2.5294	2.5349	0.060	96	10	32.1	1.97
43.535	2.4120	2.4173	0.160	35	10	11.6	1.96
46.140	2.2827	2.2876	0.100	40	10	13.3	1.76
48.060	2.1966	2.2014	0.080	159	10	53.0	2.10
50.120	2.1118	2.1164	0.080	59	10	19.8	1.13
51.060	2.0754	2.0800	0.320	21	11	7.1	1.01
56.685	1.8841	1.8882	0.120	22	12	7.4	0.80
58.295	1.8365	1.8405	0.160	22	12	7.4	0.81
63.135	1.7086	1.7124	0.120	16	11	5.3	0.99
63.865	1.6911	1.6948	0.120	38	11	12.8	1.35
68.225	1.5950	1.5984	0.080	44	9	14.6	0.85
69.080	1.5776	1.5810	0.120	15	9	5.1	0.75
71.960	1.5225	1.5258	0.100	71	9	23.6	2.06
72.180	1.5185	1.5218	0.080	56	9	18.8	0.92
75.605	1.4593	1.4625	0.080	23	9	7.7	0.81
76.815	1.4398	1.4429	0.100	32	8	10.9	0.83
78.070	1.4203	1.4234	0.480	6	8	2.1	1.82
79.180	1.4036	1.4066	0.320	10	8	3.4	1.42

Ek-7 (devam):Numunelerin Orjinal XRD Değerleri  
1700°C Numunesi (ince)

File: I11700.DI

13-Oct-1996 16:47

=====

X-RAY LABORATORY OF MATERIALS ENG. (ITU)

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: i11700

Data measured at: 13-Oct-1996 16:15:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Co

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1°

Receiving slit: 0.1

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 10.010

End angle [°2θ]: 79.990

Step size [°2θ]: 0.020

Maximum intensity: 231.0400

Time per step [s]: 0.500

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

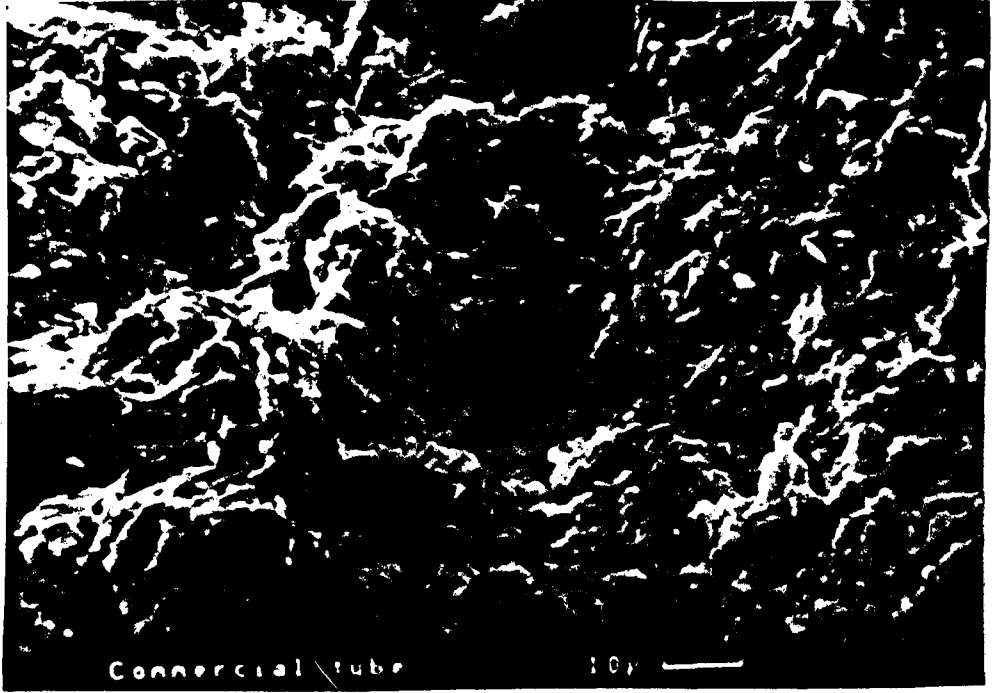
Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

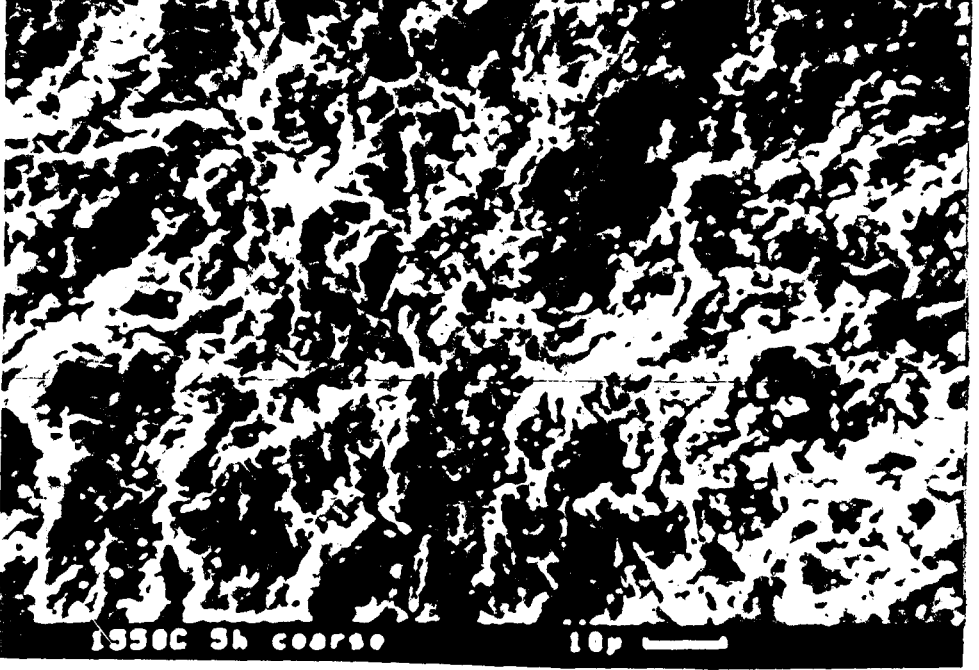
Number of peaks: 25

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
19.465	5.2913	5.3028	0.100	98	18	42.4	2.69
26.830	3.8555	3.8639	0.100	10	13	4.2	0.76
30.620	3.3877	3.3950	0.120	132	12	57.2	3.29
30.905	3.3572	3.3645	0.120	231	12	100.0	5.46
36.430	2.8616	2.8678	0.080	42	10	18.3	0.77
39.065	2.6754	2.6812	0.080	125	10	54.3	1.38
41.485	2.5256	2.5311	0.080	106	10	45.9	1.29
43.575	2.4099	2.4152	0.100	36	10	15.6	1.42
46.185	2.2806	2.2855	0.060	46	10	20.0	1.69
48.120	2.1940	2.1988	0.060	130	10	56.3	0.86
50.185	2.1092	2.1138	0.060	66	11	28.4	1.56
51.100	2.0739	2.0784	0.240	20	12	8.8	2.02
56.765	1.8817	1.8858	0.120	16	13	6.9	1.14
58.345	1.8351	1.8390	0.160	18	14	7.6	1.00
60.025	1.7883	1.7922	0.320	4	14	1.7	0.81
63.265	1.7055	1.7092	0.240	12	13	5.3	1.22
63.910	1.6901	1.6938	0.120	24	13	10.4	1.47
68.295	1.5975	1.5970	0.120	37	12	16.1	1.25
69.235	1.5745	1.5779	0.320	10	12	4.2	1.15
72.030	1.5212	1.5245	0.100	72	11	31.3	2.33
72.245	1.5173	1.5206	0.100	48	11	20.6	1.09
75.750	1.4570	1.4601	0.320	10	11	4.2	1.24
76.885	1.4387	1.4418	0.120	23	11	10.0	1.59
77.615	1.4273	1.4304	0.140	3	10	1.1	0.82

Ek-8:Ticari bir rulonun Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) çekilmiş kırık yüzey görüntüsü (Üstte 1000, altta 6000 büyütme)



Ek-9:Kalın tozla hazırlanmış 1550°C 'de 5 saat sinterlenmiş numunenin Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) çekilmiş kırık yüzey görüntüsü (Üstte 1000, altta 6000 büyütme)



Ek-10:İnce tozla hazırlanmış 1550°C 'de 5 saat sinterlenmiş numunenin Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) çekilmiş kırık yüzey görüntüsü (Üstte 1000, altta 6000 büyütme)

