

**T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM TİTANAT KATKILI PORSELENLERİN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Murat SAÇLI
(2010 FEY069)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Tahsin BOYRAZ

**SİVAS
EYLÜL 2014**

MURAT SAÇLI'nın hazırladığı ve “Alüminyum Titanat Katkılı Porselenlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Tahsin BOYRAZ**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Ünsal AÇIKEL**
Cumhuriyet Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Hülya KURŞUN
Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Murat SAÇLI, 2014

Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

Tarih 08.09.2014

Murat SAÇLI

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı hazırlama sürecinde, benden yardımlarını esirgemeyen, akademik çalışmalarıyla ufkumu açan, kırılma anlarımda kırmayıp her zaman destek ve teşviklerini gördüğüm danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Tahsin BOYRAZ 'a teşekkür ederim. Deneysel çalışmalardaki XRD desteğinden dolayı Jeoloji Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi Prof. Dr. Hüseyin YALÇIN' a, DSC analizlerimizdeki yardımlarından dolayı Netbor Plastik Boru A.Ş. ' ne ve Kimya Müh. Süha GÜREN'e, desteklerinden dolayı Ezgi ÖZSOY, Umut ÖNEN ve Ebru ÇITAK'a, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü Öğretim Üyeleri ve Araştırma görevlilerine ve her konuda sabırla yardımcı olan, manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

ÖZET

ALÜMİNYUM TİTANAT KATKILI PORSELENLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Murat SAÇLI

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tahsin BOYRAZ

2014, 150+xvi sayfa

Porselen kil karışımı, kuvars ve feldspattan formüle edilmiş en karmaşık seramik kompleks yapılardan birisini temsil eder. 1200°C - 1400°C arasında sinterlenerek bir cam seramik kompozit şeklini alır. Alüminyum titanat (Al_2TiO_5), çok iyi termal şok direncine, düşük termal iletkenliğe ve ergimiş metalde iyi bir kimyasal dirence sahiptir.

Bu çalışmada farklı oranlarda (%0, 5, 10, 20) Al_2TiO_5 katkılı alüminyum titanat / Porselen seramikler toz metalürjisi tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Sonra karışımlar 50 MPa da preslenmiştir. Kompakt numuneler dakikada 5 °C ısıtılan bir fırında normal atmosfer şartlarında 1350 °C de 2 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin mikroyapı karakterizasyonu SEM kullanılarak, değişik fazlar ve morfoloji parametreleri ise EDS ve XRD kullanılarak yapılmıştır. Alüminyum titanat / Porselen seramiklerin termal davranışları ve termal genleşme katsayıları DSC, TGA ve Dilatometre kullanılarak yapılmıştır. Termal şok direnci davranışı suda soğutma yöntemiyle değerlendirildi. Sonuç olarak, alüminyum titanat ilavesinin alüminyum titanat / Porselen seramiklerin özelliklerini geliştirdiği saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Alüminyum titanat, Porselen, Karakterizasyon

ABSTRACT

INVESTIGATION AND CHARACTERIZATION OF PORCELAINS WITH ALUMINIUM TITANATE

Murat SAÇLI

Master of Science Thesis

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Tahsin BOYRAZ

2014, 150+xvi pages

Porcelain represents one of the most complex ceramics, formulated from a mix of clay, feldspar and quartz are sintered to temperatures between 1200°C and 1400°C to conform a glass-ceramic composite. Aluminium titanate (Al_2TiO_5) have extremely good thermal shock resistance and low thermal conductivity coupled with good chemical resistance in molten metals. In the study, Aluminium titanate / Porcelain ceramics with different percentages (%0, 5, 10, 20) of Al_2TiO_5 was prepared using powder metallurgy techniques. Then, mixtures were pressed at 50 MPa. The compacts were sintered in air using a heating rate of $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ at 1350 °C for 2h. Microstructural characterization of the sintered samples were carried out using scanning electron microscope (SEM). The morphological parameters of the various phases were characterized by using a semiautomatic image analyser, EDS and the formed phases were analysed by X-ray powder diffractometer. The thermal behaviour of the Aluminium titanate / Porcelain compositions were characterized by differential scanning calorimetry (DSC). Thermal expansion coefficients of sintered Aluminium titanate / Porcelain compositions were measured by using dilatometer. Thermal shock testing were performed on samples by water-quenching and micro hardness methods. As a result, the addition of aluminium titanate to aluminium titanate/porcelain ceramics was improved on the properties of the aluminium titanate / Porcelain ceramics.

Key Words: Aluminium Titanate, Porcelain, Characterization

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGE DİZİNİ	xv
KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1 GİRİŞ	1
1. 1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2 SERAMİK MALZEMELER	4
2.1 Seramiğin Tanımı Ve Tarihçesi	4
2.2 Seramik Malzemelerinin Sınıflandırılması	7
2.3 Geleneksel Seramikler	9
2.4 İleri teknolojik seramikler	10
2.4.1 Fonksiyonel seramikler	11
2.4.2 Yapısal seramikler	12
2.4.3 İleri teknolojik seramiklerle geleneksel seramiklerin karşılaştırılması	15
2.5 Seramik Malzemelerinin Özellikleri	15
2.5.1 Kimyasal Özellikler	15
2.5.2 Mekanik Özellikler	15
2.5.3 Fiziksel Özellikler	16
2.5.4 Termal Özellikler	16
2.5.5 Elektriksel Özellikler	17
2.5.6 Manyetik Özellikler	17
2.6 Seramiklerin Uygulama Alanları	17
2.6.1 Yapısal Uygulama Alanları	18
2.6.2 Askeri Uygulamalar	18
2.6.3 Kesme Takımları ve Aşındırıcılar	19
2.6.4 Kara ve Hava Taşıtlarındaki Kullanım Alanları	20
2.6.5 Yüksek Sıcaklık Uygulamaları	21
2.6.6 Enerji Üretiminde Seramikler	22
2.6.7 Biyoteknoloji Uygulamaları	23
2.6.8 Elektriksel, Elektronik ve Manyetik Uygulamalar	24
2.7 Seramik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	25
2.7.1 Feldspat	25
2.7.2 Kuvars	26
2.7.3 Kil	27
2.7.4 Kaolen	27
2.7.5 Kalker	28
2.7.6 Dolomit	29
2.7.7 Magnezit	29
2.7.8 Alümina	29
2.7.9 Zirkon	30
2.8 Seramiklerin Şekillendirilmesi	30
2.8.1 Seramik Tozlarının Özellikleri	31
2.8.2 Asıltı (Silip) döküm	33

2.8.3 Şerit (Tape) döküm	33
2.8.4 Ekstrüzyon Yöntemiyle Şekillendirme	34
2.8.5 Enjeksiyon Kalıplama İle Şekillendirme	34
2.8.6 Tek Eksenli Kuru Presleme Yöntem	36
2.8.7 İzostatik Presleme	36
2.8.8 Sıcakta Presleme	37
2.8.9 Soğuk İzostatik Presleme	38
2.9 Seramiklerin Kurutulması	39
2.9.1 Kurutma Yöntemleri	41
2.9.2 Kurutma Hataları	43
2.10 Seramiklerin Sinterlenmesi	44
2.10.1 Sinterleme Mekanizmaları	45
2.10.2 Sinterleme İşlemini Etkileyen Parametreler	47
2.10.3 Katı Hal Sinterlemesi	48
2.10.4 Sıvı-Faz Sinterlemesi	50
2.10.5 Buhar-Faz Sinterlemesi	52
2.10.6 Reaktif –Sıvı Sinterlemesi	52
2.10.7 Sinterlemede Tane Ve Gözenek Büyümesi	53
2.10.8 Sinterleme Süreçlerinde Karşılaşılan Problemler	54
3. PORSELENLER	56
3.1 Giriş	56
3.2 Porselenin Tanımı	56
3.3 Porselen Özellikleri	57
3.4 Porselen Türleri	58
3.4.1 Sert Porselen	60
3.4.2 Yumuşak Porselen	61
3.5 Porselen Hammaddeleri	63
3.5.1 Kaolen	63
3.5.2 Feldspat	64
3.5.3 Kuvars	65
3.5.4 Alüminyum titanat	66
3.5.4.2. Alüminyum Titanatın Uygulama Alanları	67
3.6 Porselen Sır Hammaddeleri	68
3.7 Porselen Üretimi	70
3.7.1 Porselen Çamur Ve Sır Hazırlama	72
3.7.2 Porselen Çamurunun Şekillendirilmesi	71
3.7.3 Porselenin Çamurunun Kurutulması	79
3.7.4 Porselen Bünyenin Sırlanması	79
3.7.5 Porselen Bünyenin Dekorlanması	81
3.7.6 Porselen Bünyenin Pişirimi	82
4. ALÜMİNYUM- TİTANAT SERAMİKLER	87
4.1 Alümina	87
4.1.1 Alümina Özellikleri	87
4.1.3 Alüminanın Kullanım Alanları	89
4.2 Titanyum Dioksit	90
4.2.1 Titanyum Dioksit Özellikleri	90
4.2.2 Titanyum Dioksidin Kullanım Alanları	91
4.3 Alüminyum Titanat	92
4.3.1 Alüminyum Titanatın Özellikleri	92
4.3.2 Alüminyum Titanatın Kullanım Alanları	92

4.4 Literatür Çalışmaları	93
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	96
5. 1 Seramiklerin Şekillendirilmesi ve Üretimi	96
5. 1.1 Kullanılan Hammaddeler	96
5.1.2 Toz Hazırlama ve Faz Oluşturma	97
5.1.3 Karışım Hazırlama ve Şekillendirme	99
5.1.4 Sinterleme (Pişirme)	100
5.2 Karakterizasyon	101
5.2.1 Partikül Boyutu	101
5.2.2 Termal analizler	101
5.2.3 Faz analizi	101
5.2.4 Yoğunluk ölçümü	102
5.2.4.1 Yoğunluk ve Gözeneklilik Ölçümü	102
5.2.4.2 Su Emme	103
5.2.5 Pişme Küçülmesi	103
5.2.6 Mikroyapı Analizi	104
5.2.7 Sertlik Ölçümü	104
5.2.8 Termal Şok Testi	105
6. DENEYSEL SONUÇLAR	106
6. 1. Seramik Tozlarının Özellikleri	106
6.1.1 Kimyasal bileşim ve Tane Boyutu	106
6.1.2 Faz analizi	106
6. 2. Termal özelliklerin incelenmesi	109
6.3. Şekillendirme ve Sinterleme	113
6.3.1 Pişme Rengi	115
6.3.2 Yoğunluk, Porozite ve Su Emme Ölçümleri	117
6.4 Mikroyapı İncelemesi	120
6.5 Termal Genleşme Katsayısı	129
6.6 Sertlik	130
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	132
7. 1. Sonuçlar	132
7. 2. Öneriler	133
KAYNAKLAR	134
ÖZGEÇMİŞ	144

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Seramiklerin sınıflandırılması	7
Şekil 2.2. Mühendislik malzemelerinin mukavemet değerlerinin karşılaştırılması.....	13
Şekil 2.3. Bazı malzemelerin yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikleri	13
Şekil 2.4. Kuvarsın sıcaklıkla polimorfik dönüşümü.....	26
Şekil 2.5. Tek yönlü kuru preslemenin şematik gösterimi	36
Şekil 2.6. Bourry kuruma diyagramı.....	40
Şekil 2.7. İki partikül için sinterleme profili	45
Şekil 2.8. Temas noktasından başlayan sinterleme boyunca partiküller arası bağın gelişimi ve porozitenin azalması.....	45
Şekil 2.9. Katı hal sinterleme aşamaları. A) Yapışma, B) Başlangıç safhası, C) Ara aşama, D) Son aşama.....	49
Şekil 2.10. Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları.....	51
Şekil 3.1. Bölgelerine göre porselen türleri, A:Yüksek mekanik direnç, B: Sıcaklık değişikliklerine karşı yüksek direnç C: Yüksek elektriksel Direnç	59
Şekil 3.2. Bileşimlerine göre porselen türleri, 1: Sert Porselen, 2: Yumuşak Porselen, 3: Teknik Porselen, 4: Mekanik Dirençli Elektro Porselen, 5: Yalıtma Güçlü Elektro Porselen, 6: Sağlık Gereçleri Porseleni.....	60
Şekil 3.3. Kuvarsın polimorfları için dönüşümler ve hacimsel değişimler	66
Şekil 3.4. $TiO_2-Al_2O_3$ faz diyagramı	67
Şekil 3.5. Porselen üretim proses akım şeması	70
Şekil 3.6. Filter presin şematik gösterimi	72
Şekil 3.7. Vakum presin şematik gösterimi	72
Şekil 3.8. Tornada tabak şekillendirilmesi (a) Sucuk dilimlerinin kalıp üzerine yerleştirilmesi (b)Kafanın dönerek çamuru şekillendirmesi	73
Şekil 3.9. Tornalarda fincan şekillendirilmesi (a) Fincanların şekillendirilmesi (b) Kulp yapıştırma makinesi ile kulpların yapıştırılması	74
Şekil 3.10. Boş döküm yoluyla şekillendirme (a) çamurun kalıba dökülmesi (b) ürün istenilen kalınlığa ulaştığında çamurun geri boşaltılması (c) kalıbın ayrılması (d) rötuşlanmaya hazır ürün.	75
Şekil 3.11. Dolu döküm yoluyla şekillendirme (a) çamurun kalıba dökülmesi (b) çamurun suyu tamamen emilene kadar kalıpta bekletilmesi (c) kalıbın ayrılması (d) rötuşlanmaya hazır ürün.....	75
Şekil 3.12. Basınçlı döküm makinesi	76
Şekil 3.13. İzostatik pres şematik görünümü	77
Şekil 3.14. Tabak şekillendirmede kullanılan presler.....	78
Şekil 3.15. Yuvarlak olmayan formların şekillendirildiği pres ve rötuşlama sistemi.....	78
Şekil 3.16. Sırlama (Lippert) makineleri (a) daldırma yöntemi (Lippert (a) 2008) (b) püskürtme yöntemi (Lippert (b) 2008).....	80

Şekil 4.1.	Bayer prosesi	89
Şekil 4.2.	Anataz (a), rutil (b) ve brokitin (c) kristal yapısı	91
Şekil 4.3.	Al_2O_3 - TiO_2 faz diyagramı	93
Şekil 5.1.	Deneysel çalışmaların genel akış diyagramı.	97
Şekil 5.2.	Porselen oluşturulmasında kullanılan faz diyagramı	98
Şekil 5.3.	Alüminyum titanat fazlarının oluşturulmasında kullanılan faz diyagramı	98
Şekil 5.4.	Toz hazırlamada kullanılan değirmen sistemi ve alümina bilyalar.	99
Şekil 5.5.	Kurutma ve sinterlemede kullanılan etüv ve fırın.	99
Şekil 5.6.	Kuru pres ve preslenmiş Alüminyum Titanat- porselen numuneler.	100
Şekil 5.7.	Alüminyum Titanat - Porselen numunelerin sinterlemesinde sıcaklık-zaman çevrimi	101
Şekil 5.8.	Söğütsen seramik kurşunlu tesislerinde kullanılan su emme cihazı	103
Şekil 5.9.	Karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar	105
Şekil 6.1.	Deneylerde kullanılan kaolen tozunun x – ışınları difraksiyon paterni	107
Şekil 6.2.	Deneylerde kullanılan K-Feldispat tozunun x – ışınları difraksiyon paterni	107
Şekil 6.3.	Deneylerde kullanılan kuvars tozunun x – ışınları difraksiyon paterni	108
Şekil 6.4.	Deneylerde kullanılan Al_2O_3 tozunun x – ışınları difraksiyon paterni	108
Şekil 6.5.	Deneylerde kullanılan TiO_2 tozunun x – ışınları difraksiyon paterni	108
Şekil 6.6.	Al_2O_3 tozunun TGA eğrisi	110
Şekil 6.7.	TiO_2 tozunun TGA eğrisi	110
Şekil 6.8.	$Al_2O_3.TiO_2$ tozunun TGA eğrisi	111
Şekil 6.9.	Deneylerde kullanılan Al_2O_3 başlangıç tozunun DSC eğrisi	111
Şekil 6.10.	Deneylerde kullanılan TiO_2 başlangıç tozunun DSC eğrisi	112
Şekil 6.11.	Deneylerde kullanılan kaolen başlangıç tozunun DSC eğrisi	112
Şekil 6.12.	Deneylerde kullanılan K-Feldispat başlangıç tozunun DSC eğrisi	112
Şekil 6.13.	Deneylerde kullanılan kuvars başlangıç tozunun DSC eğrisi	113
Şekil 6.14.	Deneylerde kullanılan başlangıç tozunun DSC eğrisi	113
Şekil 6.15.	Alüminyum Titanat ilaveli test numunelerinin sinterleme sonrasında oluşan makro görüntüleri	114
Şekil 6.16.	Sinterleme prosesi için sıcaklık-zaman çevrimi	114
Şekil 6.17.	Deneylerde kullanılan porselen tozunun x – ışınları difraksiyon paterni	115
Şekil 6.18.	Deneylerde kullanılan Alüminyum Titanat (Al_2TiO_5) tozunun x – ışınları difraksiyon paterni	115
Şekil 6.19.	Deneylerde kullanılan PAT0 numunesinin x – ışınları difraksiyon paterni	116
Şekil 6.20.	Deneylerde kullanılan PAT5 numunesinin x – ışınları difraksiyon paterni	116
Şekil 6.21.	Deneylerde kullanılan PAT10 numunesinin x – ışınları difraksiyon paterni	116

Şekil 6.22.	Deneylerde kullanılan Alüminyum Titanat, PAT0 ve PAT10 numunelerin x – ışınları difraksiyon paterleri	117
Şekil 6.23.	% Porozite- % AT grafiği	118
Şekil 6.24.	% Su emme - % AT grafiği	119
Şekil 6.25.	% Küçülme - % AT grafiği	119
Şekil 6.26.	PAT0 numunesinin SEM görüntüsü.	121
Şekil 6.27.	PAT5 numunesinin SEM görüntüsü.	122
Şekil 6.28.	PAT10 numunesinin SEM görüntüsü.	123
Şekil 6.29.	PAT20 numunesinin SEM görüntüsü.	124
Şekil 6.30.	PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin 1000X SEM görüntüsü.	125
Şekil 6.31.	PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin 3000X SEM görüntüsü.	126
Şekil 6.32.	PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin 10000X SEM görüntüsü.	127
Şekil 6.33.	PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin 1000X, 3000X ve 10000X SEM görüntüleri.	128
Şekil 6.34.	PAT10 numunesinin EDS analizi.	128
Şekil 6.35.	PAT20 numunesinin EDS analizi.	129
Şekil 6.36.	PAT10 numunesinin termal şoktan önceki ve sonraki termal genişleme katsayısı (CTE) değişimi	129
Şekil 6.37.	PAT0, PAT5, PAT10 VE PAT20 numunelerinin termal şoktan önce ve sonra mikrosertlik değerleri	130
Şekil 6.38.	PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunesinin termal şoktan önce ve sonra sertlik değerindeki % değişim – % Alüminyum Titanat grafiği.	131

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Bazı ileri teknolojik seramiklerin özellikleri.....	14
Çizelge 2.2 Bazı şekillendirme işlemleri için seramik tozlarına katılması gereken maddeler ve ön hazırlıklar.....	31
Çizelge 2.3 Klasik sinterleme aşamaları	49
Çizelge 4.1 Alüminanın bazı özellikleri	87
Çizelge 4.2 Titanyum dioksidin fiziksel ve mekaniksel özellikleri	91
Çizelge 5.1 Hazırlanan Alüminyum titanat - Porselen tozların bileşimleri	100
Çizelge 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan seramik tozlarının kimyasal bileşimleri	106
Çizelge 6.2 Sinterlenmiş numunelerin fiziksel özellikleri	118

KISALTMALAR DİZİNİ

SiO₂	: Kuvars
Al₂TiO₅	: Alüminyum Titanat
TiB₂	: Titanyum diborür
AlN	: Alüminyum nitrür
Si₃N₄	: Silisyum nitrid
SiC	: silisyum karbür
PSZ	: kısmi stabilize zirkonya
ZrO₂	: zirkonyum dioksit
BaTiO₃	: Baryum titanat
B₄C	: Bor karbür
MoSi₂	: Molibden disilisid
SiN	: Silisyum nitrür
PbTiO₃	: Kurşun titanat
TiO₂	: Titanyum dioksit
Al₂O₃	: Alüminyum Oksit
XRD	: X-Ray Diffraction
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
DTA	: Diferansiyel termal analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetrisi
TG	: Termal Gravimetre
Al₂TiO₅	: Alüminyum Titanat
PAT0	: Normal porselen reçetesi
PAT5	: %5 alüminyum titanat katkılı porselen numunesi
PAT10	: %10 alüminyum titanat katkılı porselen numunesi
PAT20	: %20 alüminyum titanat katkılı porselen numunesi

1.GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada ilk önce sırayla Seramikler konusuna girilecektir. Burada seramiklere genel bir bakıştan sonra seramik üretim prosesi anlatılacaktır. Seramik proseslerde hammadde hazırlama, şekillendirme ve sinterleme konularına girilecek ve şekillendirme yöntemlerinden kuru presle şekillendirmeye detaylı değinilecektir. Sonraki bölümde Porselen ve Alüminyum Titanat esaslı porselen anlatılacaktır. Bu bölümün detayında da Alüminyum Titanat esaslı porselen üretimi ve özelliklerine değinildikten sonra literatür çalışmaları ile sonlandırılacaktır. Daha sonra da deneysel çalışmalar ve karakterizasyon çalışmaları ile devam edecek olan tez çalışmaları deneysel sonuçların ve karakterizasyon testlerinin değerlendirilmesi ve bunların neticesi olarak da sonuç ve önerilerle sona erecektir.

Yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılığın yüksek olması, çok sert olmaları, metallere hafif olmaları (özgül ağırlıkları düşük), hammaddenin bol ve ucuz olması, erozyon ve aşınmaya karşı dayanım, oksidasyon direncinin yüksek olması, sürtünme katsayısının düşük olması, basma kuvvetinin yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı seramikler ilgiyi çekmektedir.

Seramiklerin üretim prosesini genel olarak tozların hazırlanması, homojen bir şekilde karıştırılması, şekillendirilmesi ve sinterlenmesi şeklinde ifade edebiliriz. Hammadde reçetesi doğrultusunda tartılıp harman haline getirilen karışım, bilyeli değirmende sulu veya susuz öğütmeye tabi tutulup homojen hale getirilir. Bileşenlerin birbirleriyle en iyi şekilde etkileşimi sağlanmış olur. Seramik tozların şekillendirilmesi için kullanılan genel yöntemler; kuru veya yarı kuru preslemenin uygulandığı kuru ve soğuk izostatik presleme, konsantre süspansiyon veya çamur dökümünün uygulandığı şerit ve yaş döküm, plastik şekillendirmenin uygulandığı ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamadır.

Basit ve ucuz bir yöntem olan kuru preslemede toz veya serbest haldeki granül malzemeler kullanılarak basit şekilli parçalar elde edilir. Kuru presle şekillendirmede bir miktar rutubete ihtiyaç vardır. Soğuk izostatik preslemede şekillendirilecek malzemeler kırılğan granüller halindedir. Uygulanan hidrostatik basınç ile yoğunluk

arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu yöntem, büyük hacimli ve karmaşık şekilli parçaların şekillendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yaş döküm yoluyla şekillendirilecek malzeme az bağlayıcı içeren akışkan bir çamurdur. Yaygın olarak kullanılan bu yöntemde alçı kalıplar kullanılır. Bu yöntem ile şekillendirilen parçalar belirli oranda çekme gösterir. Bu yöntemde ince karmaşık şekiller üretilir.

Enjeksiyon kalıplamada şekillendirilecek malzeme granüle edilmiş toz karışımı ve katı bağlayıcıdan ibarettir. Enjeksiyon kalıplama ile küçük, karmaşık şekiller elde edilir. Basıncsız sıcak şekillendirme yöntemi ise, çeşitli toz hazırlama yöntemleri ile hazırlanmış seramik tozlarının uygun bir bağlayıcı sistemiyle karıştırılarak sıcak olarak döküm yoluyla şekillendirilmesi esasına dayanır. Bağlayıcı sistemi temel bağlayıcı ve yüzey işlemci olmak üzere iki bileşenden oluşur. Diğer şekillendirme yöntemlerine nazaran daha düşük maliyetli ve daha kolay bir üretim prosesine sahiptir. Bu yöntemde bağlayıcı kullanılması ve bağlayıcı uzaklaştırma işleminin yapılması ise bazı yöntemlere göre bir dezavantajdır.

Sinterleme, tozları oluşturan temel fazın ergime sıcaklığının altında tozların katı bir maddeye dönüşümüdür. Temelde poroz bir yapıdan porların uzaklaştırılması ve aynı zamanda taneler arasında güçlü katı bir bağın oluşması olarak ta ifade edilebilir. Genelde bu esnada çekilme meydana gelir. Sinterleme için gerekli itici güç, yüzey enerjisinin giderilmesidir. Sinterleme de önemli parametreler; tane boyutu, viskozite ve yüzey enerjisi' dir. Tane boyutu ne kadar küçükse sinterleşme zamanı o kadar kısalmır. Üretilen seramiklerin yukarda saydığımız bütün kademelerinde uygulanan yöntem ve metotlar, seramiklerin özellikleri üzerinde çok etkilidirler.

Geleneksel seramikler en az üç temel bileşenden oluşur. Bu hammaddeler kaolin veya kil, kuvars ve feldspattır. Porselen, doğal hammaddelerden üretilen, üzeri tamamen şeffaf sır ile kaplanan, beyazlığını, parlaklığını ve saydamlığını kullanan bu hammaddelerden alan, 1400 °C civarında pişirilerek elde edilen, sağlıklı ve dayanıklı bir seramik malzemedir. Porselenin yüzeyinin belirgin göze batan parlaklığı, ışık geçirgenlik özelliği, su emmemesi, vurulduğunda kulağa hoş gelen çınlama sesi, korozyona karşı dayanıklılığı, en belirgin özellikleridir. Porselen, %50

oranında kaolin, %25 oranında kuvars ve %25 oranında feldspat maddesinden üretilir. Kaolin, porselen hamurunun kolay yoğrulmasını ve şekillenmesini sağlayan maddedir. Aynı zamanda kaolin porselenin beyaz rengini sağlayan hammaddedir. Kuvars ise porselenin iskelet yapısını oluşturan hammaddedir ve camsı faz oluşumu sağlayarak feldspat içinde çözünür. Böylece porselen hamurunun sert, camsı, ısıya ve kimyasal etkilere dayanıklı olmasını sağlar. Seramik porselenlerde mullit içeren camsı bir faz oluşur ve kısmen çözünmemiş dağınık kuvars parçacıkları içerir. Mullit oluşumu türü ve oranı kullanılan kaoline bağlıdır. Saf olmayan kaolinit kullanıldığında 1200°C üzerinde, saf ve iyi kristalize kaolinit kullanıldığında ise 1000°C üstünde de mullit oluşumu gerçekleşir. Çeşitli porselen türleri vardır. Bunlardan bazıları Sert, yumuşak veya kemik porselenidir. Sert porselen ağırlıkça % 50 kaolin, % 25 kuvars ve % 25 feldspat içermektedir.

Alüminyum Titanat (Al_2TiO_5) düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal şok dayanımı, yüksek refrakterlik ve iyi korozyon direncine sahip bir malzemedir. Genel olarak bu malzeme düşük termal iletkenlik ve yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. (1860 °C). Düşük genleşme katsayısına ek olarak üretim için bu malzemenin nispeten düşük güçte sinterlenmiş malzeme oluştururken mikro çatlaklara neden olan etkiye sahiptir. Alüminyum titanate (Al_2TiO_5) erime noktası 1860 °C yüksek, düşük ısıl genleşmeye sahip malzeme olarak nitelendirilir. Ancak, düşük genleşme sinterlenmiş bünyede anizotropiden kaynaklanan çatlak oluşturma eğilimindedir. Ayrıca, Al_2TiO_5 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve TiO_2 (rutil) 900-1280 °C sıcaklık aralığında parçalanır. Tane boyutu küçüldükçe Al_2TiO_5 seramiklerin mekanik dayanımı artar.

Bu tezde ise, farklı Porselen numuneler üzerinde fiziksel, termal ve mekanik testler uygulanarak, alüminyum titanat katkısının Porselenlerin özellikleri üzerine etkileri incelenecektir.

2. SERAMİK MALZEMELER

2.1.Seramiğin Tanımı ve Tarihçesi

Seramik, en basit tarifiyle “çok yüksek sıcaklıkta pişirilmiş toprak” demektir. Seramikler geleneksel bir anlatım dili ile şu şekilde tanımlanırlar; organik olmayan malzemelerin oluşturduğu bileşenlerin, çeşitli yöntemlerle şekil verildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilim ve teknolojisidir[1].

Seramikler, metal oksitler, boridler, karbitler, nitridler ya da bunların bileşiminden oluşan malzemeleri kapsarlar.

Genel bir tanımla seramik tabii veya sentetik minerallerden üretilen ürünlerdir. Önemli miktarlarda karbürlü, borlu ve nitrürlü seramikler üretilmesine rağmen, seramiklerin çoğu kompleks oksitleri ve silikatları içerir. Teknolojik açıdan ise seramik inorganik maddelerin harmanlanmasının ardından biçimlendirilmesi ve kurutularak pişirilmesi sonucu oluşan üründür[2].

Terim olarak seramik Yunanca “Keramos” kelimesinden gelir. Keramos pişirilmiş eşya anlamına gelir.

Seramiğin tarihçesi insanların ateşi bulmaları ile başlamaktadır. Suyu taşımak muhafaza edebilmek için kaplar yapma zorunluluğundan seramik doğmuştur. Seramik insanlık tarihi kadar eski, köklü bir uğraş olarak günümüze kadar uzanır.

Uygarlıklar oluşturulurken önce su, sonra toprak ve daha sonra ise ateş kullanılmıştır. Hepsi beraber uygarlığın yaratılmasında rol almıştır. Yapılan incelemeler sonucunda ilk seramik, kil olarak adlandırılan toprağın, şekillendirilip pişirilmesi ile elde edilmiştir ve M.Ö onuncu ve dokuzuncu binlerde üretildiği saptanmıştır. Araştırmalara göre Türkistan’ın Aşkava bölgesinde (M.Ö.8000), Filistin’in jericho bölgesinde (M.Ö.7000), Anadolu’nun çeşitli höyüklerinde hacılar (M.Ö.6000) ve Mezopotamya olarak adlandırılan Dicle-Fırat nehirleri arasında rastlanmıştır.

İlk çanak çömlek tipi seramikler M.Ö. 6000 yıllarında Anadolu da, ilk sırlı seramikler ise M.Ö. 4000 yıllarında Mısırda yapıldığı tespit edilmiştir. Romalılar tarafından Avrupa'ya taşınan seramiğin, teknik yönden en gelişmiş olan porselen ise M.S ilk çağlarda Çinliler tarafından yapılmıştır.

Türklerin Anadolu'ya adım atmasından sonra önce Selçuklular, sonra ise Osmanlılar insanlık uygarlığının tarihsel mirasını yeni ufuklara götürmüştür. Seramik çanak çömlek Osmanlının dünyaca ünlü çinilerine dönüşmüştür. Bugün bile birçok tarihi yapıda yaşayan görenleri hayran bırakan çiniler özellikle İznik çinileri, Osmanlının çini geleneğinin doruğu olmuştur.

Birçok endüstrinin temel taşları olan seramikler, metalürji sanayisinde refrakter, makine-takım endüstrisinde aşındırıcı olarak rol alırlar. Çeşitli özel seramikler, bilgisayar ve diğer birçok elektronik devrelerin yapı bileşenleridir. Bu gelişmeler geleneksel seramiklerin alanına girmektedir. Günümüzde ileri seramikler ilgili araştırmalar yapılmaktadır.

Seramik malzemelere ilginin artma sebepleri

- Yüksek sıcaklık dayanımı
- Kimyasal kararlılığının yüksek olması
- Çok sert olmaları
- Metallerden hafif olmaları
- Hammadde olarak bol miktarda bulunması ve metallere kıyasla ucuz olması
- Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç duyulmaması
- Erozyon ve aşınmaya karşı dirençlerinin yüksek olması
- Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması
- Sürünme katsayısının düşük olması
- Basma mukavemetinin yüksek olması[3].

Bütün bu üstün özelliklerine rağmen, seramiklerin istenmeyen en önemli özelliği gevrek olmalarıdır.

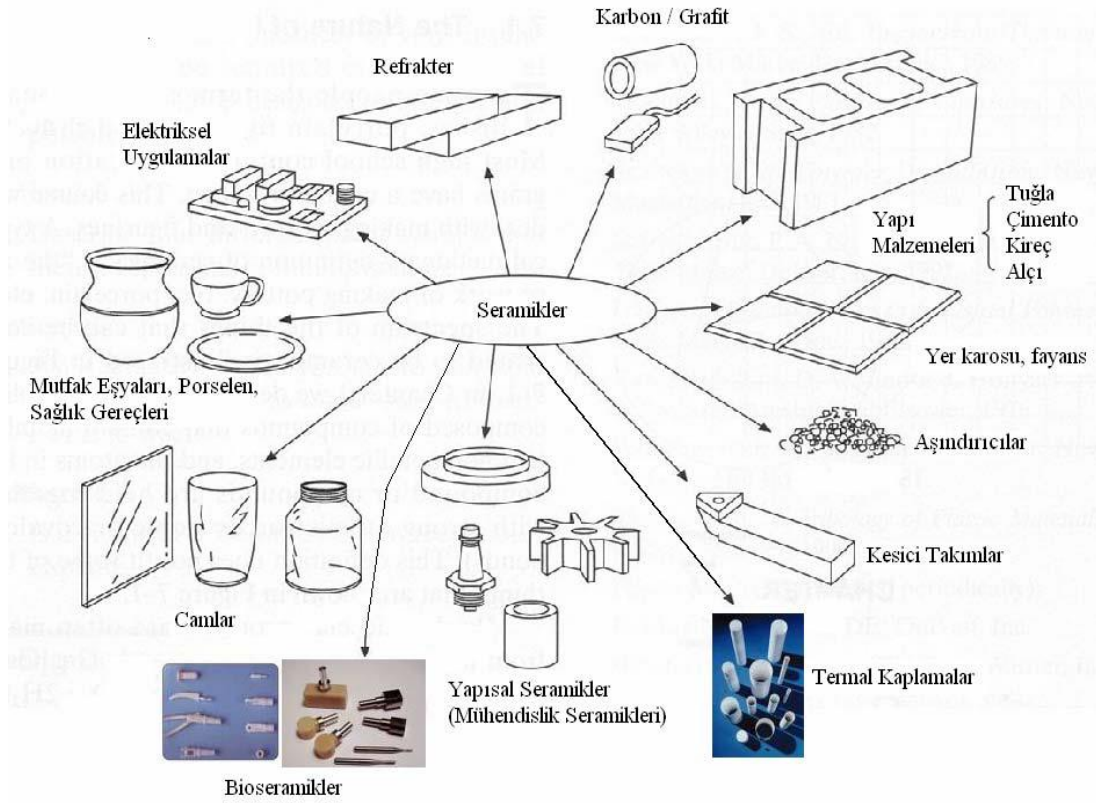
Bugün seramikler taşıdığı özellikleri ile çanak çömlek dışında duvar ve yer karoları, yapı tuğlaları, yüksek gerilim izolatörleri ve cam ürünlerde seramik malzemeler sınıfına girer. Bunların 'da ötesinde nükleer reaktörler, uzay araçları, elektronik malzemeler, pompalar, metal işleme fırınları, optik cihazlar, koruyucu kaplamalar gibi özel uygulama alanlarında seramikler karşımıza çıkmaktadır.

Haberleşme, inşaat, ulaştırma, kuvvet santralleri, sağlık teşkilatı, uzay araştırma ve tıp gibi teknolojinin önemli alanları gelişmelerini bir ölçüde seramiklere borçludurlar.

Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte ancak içinde bulunduğumuz yüzyılın ikinci yarısından itibaren seramik alanında büyük gelişmeler olmuştur. Bunun sebepleri;

- Son zamanlarda seramik konusunda çalışma koşulları geliştirilmiş, araştırmalar artmıştır.
- Çağdaş araştırma gereçleri seramik konusunda da kullanılmaya başlanmıştır. (x ışınları, elektron mikroskobu, diferansiyel termik analiz, termal gravimetri gibi)
- Hızla gelişmekte olan, elektronik, tıp, nükleer enerji ve uzay çalışmaları alanlarında gereksinimin çok olması araştırmacıları zorlamıştır.
- Jeoloji, mineraloji, kimya, fizik, fizikokimya, yüksek sıcaklık kimyası bilimleri ile seramik bilimindeki teoriler açıklanmıştır. Faz diyagramları ile oksitlerin ısı davranışları belirlenmiştir.
- Seramik malzemelerin birçok özelliklerinin standart ölçülere dayandırılarak üretilmesi zorunluluğu çalışmaları yoğunlaştırmıştır.

Bu sebeplere dayanarak, çok uzun bir geçmişine rağmen, seramiğin dünyada ve özellikle ülkemizde, yeni bir bilim dalı olduğu söylenebilir[4].



Şekil 2.1 Seramik malzemelerinin sınıflandırılması [5].

2.2 Seramik Malzemelerinin Sınıflandırılması

1.Yapı Seramikleri

- Tuğla
- Kiremit
- Duvar kaplama malzemeleri
- Yer kaplama malzemeleri
- Sağlık gereçleri (lavabo, klozet, pisuar vs.)
- Su boruları
- Kanalizasyon boruları
- Baca boruları

2.Ev Eşyası Seramikler

- Saksı, çanak, çömlek
- Süs eşyası (vazo, biblo, heykel)
- Sofra seramiği (tabak, kase, fincan vs.)

3.Elektirik Seramikler

- Şalter parçaları
- Sigorta parçaları
- Alçak gerilim izolatörleri
- Yüksek gerilim izolatörleri
- Ateşleme buji seramikleri
- Yalıtım seramikleri

4.Elektronik Seramikler

- Manyetik seramikler
- Elektrik seramikler
- Piezoelektrik seramikler

5.Refrakter Seramikler

- Ateş tuğla
- Silika tuğla
- Bazık tuğla
- Karbon tuğla
- Grafit
- Silisyum karbür
- Refrakter harçları
- Ateş çimentosu
- Oksit refrakterler
- Seramik elyaflar
- Monolitik refrakterler

6.Aşındırıcı Seramikler

- Zımpara taşları
- Zımpara tozları
- Sentetik elmas

7.Biyoseramikler

- Seramik kemikler
- Seramik dişler
- Seramik protezler

8.Nükleer Seramikler

- Nükleer yakıt sistem seramikleri

- Radyasyona karşı ağır betonlar

9.Mekanik Seramikler

- Piston, Yatak
- Motor gövde

10.Sermetler

- Seramik metal karışımları

11.Uzay Araç Seramikleri

- Isı ve sürtünmeye dayanıklı kılıflar ve uçuş pist platformu

12.Süper İletken Seramikler

- Enerji iletim sistemleri

2.3 Geleneksel Seramikler

Geleneksel seramiklerin tarihi oldukça eski olup günümüze kadar önemli gelişmeler kaydetmiştir. Kil, Kaolen ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), Feldspat ($K_2O-Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), Kuvars (SiO_2) gibi diğer minerallerin kombinasyonu sonucunda elde edilen ürünler bu sınıfta nitelendirilir. Geleneksel seramik hamurlarının ortak ana malzemesi ve plastikleştirici, özlüleştirici öğeleri kildir. Kilden üretilen, fayans, karo, porselen, tuğla, kiremit, elektrik yalıtım malzemeleri, refrakterler, camlar ve çimento malzemeleri bu guruba girmektedir. Doğada bol miktarda bulunan kil ve kili topraklar çok eski çağlardan beri çanak, çömlek ve benzeri eşya yapımında kullanılmaktadır. Kilin başlıca türü olan kaolen beyaz seramiklerde, ince fayansta ve porselende kullanılır. Bu kile plastik olmayan malzemeler (kum, kuvars, şamot gibi sertleştiriciler) ve masseyi camlaştıran feldspat, tebeşir gibi eriticiler katılır.

2.4 İleri Teknoloji Seramikleri

Yüzyılımızın en çarpıcı gelişmesi sonucu ortaya çıkan ileri teknoloji ve buna bağlı olarak yepyeni uygulama alanları arasında "İleri Teknolojik Seramiklerde" de vardır. İnsanoğlunun her geçen gün geliştirmekte olduğu ve giderek daha fazla önem kazanan bir malzeme türüdür. Son yıllarda tüm teknolojilerde olduğu gibi hız kazanmış ve önemli bir bilim dalı olmaya başlamıştır.

Diğer bilim dallarındaki gelişmeler seramiğin gelişmesinde büyük bir etken olurken, Seramikteki hızlı gelişmeler de birçok bilim dalı ve sanayinin gelişmesine katkı sağlamış ve katkı sağlamaya devam etmektedir.

Nitelik olarak bu sınıflamaya giren seramikler, geleneksel seramiklerden farklı olarak saflaştırılmış, içyapısı son derece iyi kontrol edilmiş ve üretim süreçleri hassasiyetle belirlenen kompozisyonların hatasız mikroyapıları oluşturmasıyla üretilirler[6].

Seramik malzemelerin kırılma özelliği dışındaki diğer özellikleriyle başka malzemelere ve maddelere göre üstün olabileceği görülmüş ve seramikler üzerine çok yönlü araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar bilinen klasik seramik hammaddeleri olan kil, kaolen, kuvars, feldspatlarla yürütülmekle beraber asıl ağırlık borürler, alümitler, karbürler, nitrürler, silisitler, titanatlar, zirkon, tungsten, berilitler, krametler, fosfatlar, uranyum, plutonyum, toryum, telluritler gibi çok geniş bir hammaddeler gurubuna yaygınlaştırılmıştır.

Seramik araştırmalarda hammadde aralığı giderek artarken, ilgili olduğu bilim dallarında da çok genişlemiş ve jeoloji, mineraloji, cevher hazırlama, cevher işleme, kimya, fizik, mekanik, elektrik, elektronik, biyoloji, termodinamik, reaksiyonlar kinetiği, yüksek sıcaklık reaksiyonları, metalürji, optik, telekomünikasyon gibi birçok bilim dalıyla iç içe geçmiştir.

Seramik malzeme üretiminde kullanılan hammaddeler, şekillendirme işlemi ile pişirme işlemleri seramik ürünün yapısını, dolayısıyla özelliklerini belirler.

Bunun yanında ortam, sıcaklık ve çalışma koşulları da özellikleri etkileyen dış faktörler olarak sayılabilir. Seramiklerin hangi yöntemle üretileceği ve uygulamada hangi koşullara maruz kalacağı çok önemlidir. Bundan dolayı malzeme seçiminde bu etkenlerin tümünün birlikte değerlendirilmesi gerekir[7].

Seramiklerin sınıflandırılmasında pek çok yaklaşım mümkündür. Seramikleri kimyasal bileşim, mineral içeriği, üretim yöntemleri, özellikleri veya kullanım alanlarına göre sınıflandırabiliriz. İleri teknolojik seramikleri; “fonksiyonel” ve “yapısal” olmak üzere iki grupta toplarız.

Elektronik, elektromekanik, optik, manyetik fonksiyonları olan seramikler Fonksiyonel seramiklerdir. Daha karmaşık olan seramikler ise özellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı makine parçaları gibi Yapısal seramiklerdir.

2.4.1 Fonksiyonel Seramikler

Fonksiyonel ileri teknolojik seramikler genel olarak manyetik parçalarda, makine elamanlarında ve biyokimyasal alanlarda uygulama alanı bulunmaktadır. Fonksiyonel ileri teknolojik seramikler elektronik, elektro-mekanik, optik ve manyetik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Bu tür seramiklere örnek sensörler, optik malzemeler, katı elektrolitlerdir. Bu sınıftaki en basit örnek sodyum lambalarında kullanılan saydam alüminadır[8,9].

Seramik malzemeler alanında yapılan çalışmaların çoğunluğu bu alanda yoğunlaşmıştır. Bunlara ilave olarak, ergimiş fazın katılaştırılması, seramik tozlarının şok dalgaları ile sinterlenmesi ve mikro ışın teknolojisi gibi yeni teknolojiler fonksiyonel seramiklerin kullanılması için yeni uygulama alanları oluşturmaktadır. Örneğin hızlı soğutulmuş LiNbO_3 ve PbTiO_3 gibi fonksiyonel ileri teknolojik seramikleri yüksek dielektirik sabiti sağlayarak elektronik seramikler alanında kullanım alanı bulmaktadırlar. Ayrıca bu tür seramikler katı elektrolit, gaz ve iyon sensörü, elektronik bellek parçaları, pil ve iyon pompası olarak çok kristalli fonksiyonel ileri teknolojisi içinde kullanılabilmektedirler[10].

2.4.2 Yapısal seramikler

Seramik malzemelerin kırılma dayanımı ve aşınma direnci gibi mikro yapısal değişkenlerin etkilenen özellikleri ile sertlik, yoğunluk, ısıl dayanım, yüksek elastik modül gibi kristal yapısı ve atomlar arası bağlanmadan etkilenen özelliklerin önem kazandığı uygulamalarda kullanılan seramiklere “yapısal amaçlı ileri teknoloji seramikleri” denilmektedir[11]. Mekanik fonksiyonlar açısından yapısal ileri teknolojik seramikleri yüksek mukavemet ve aşınma dayanımı gibi özellikler sağlamaktadır. Yüksek sıcaklığa dayanıklı yapısal seramiklerin çeşitli ısı motorlarında ve enerji santrallerinde kullanılması önemli ölçüde enerji tasarrufu

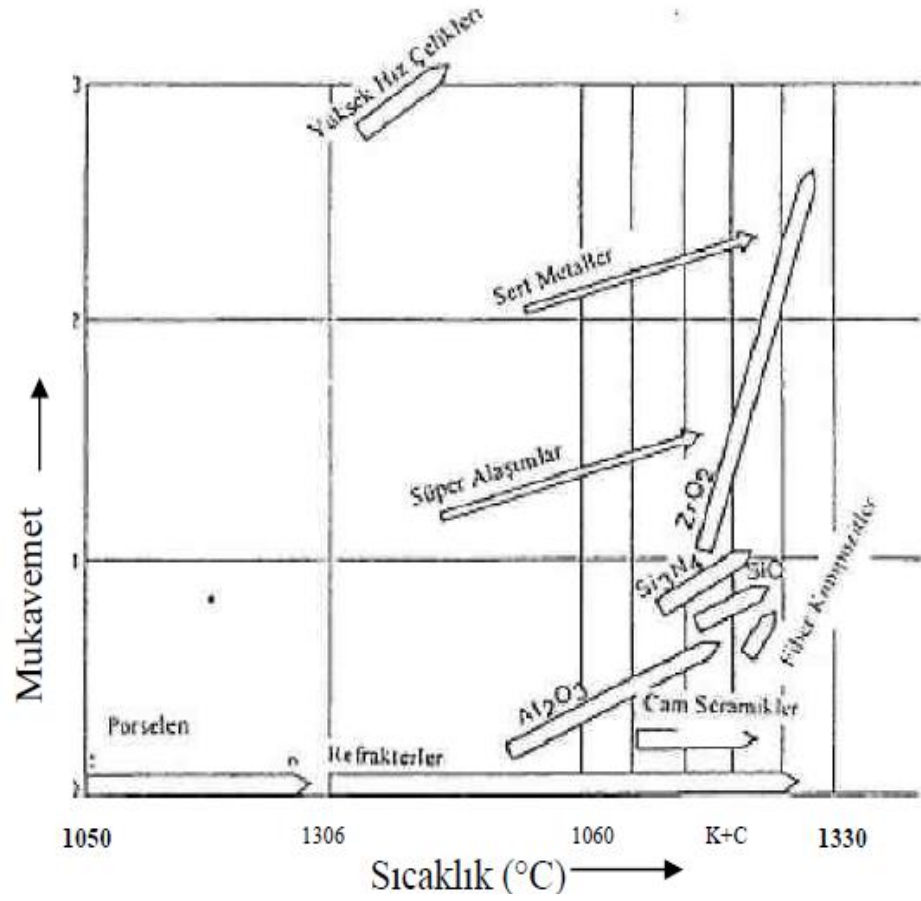
sağlamaktadır. İnce seramikler ayrıca, kesici takım olarak kullanıldığında hızlı bir üretim yapma imkânı doğmakta ve sorunsuz bir üretim gerçekleştirebilmektedir[12].

Yapısal ileri teknolojik seramikleri, 10 GPa' dan 40 GPa'a kadar oldukça yüksek mekanik mukavemet değerleri oluşturmaktadır. Yüksek bağ mukavemetleri nedeniyle yüksek bozunma sıcaklığına, sertlik ve aşınma dirençlerine sahiptir. Yüksek spesifik modüle sahip olmaları bu seramikleri diğer mühendislik malzemelerine göre daha üstün hale getirmiştir. Bu seramiklerin en büyük dezavantajı kırılma tokluklarının düşük olmasıdır. Bu durumda bu tür seramikler çekme yükleri altında düşük plastik deformasyon ile kötü kırılma davranışı göstermektedirler. Yapılan çalışmalarla bu tür seramiklerin kırılma tokluklarını artırmaya yönelik olarak gelişmiştir[13].

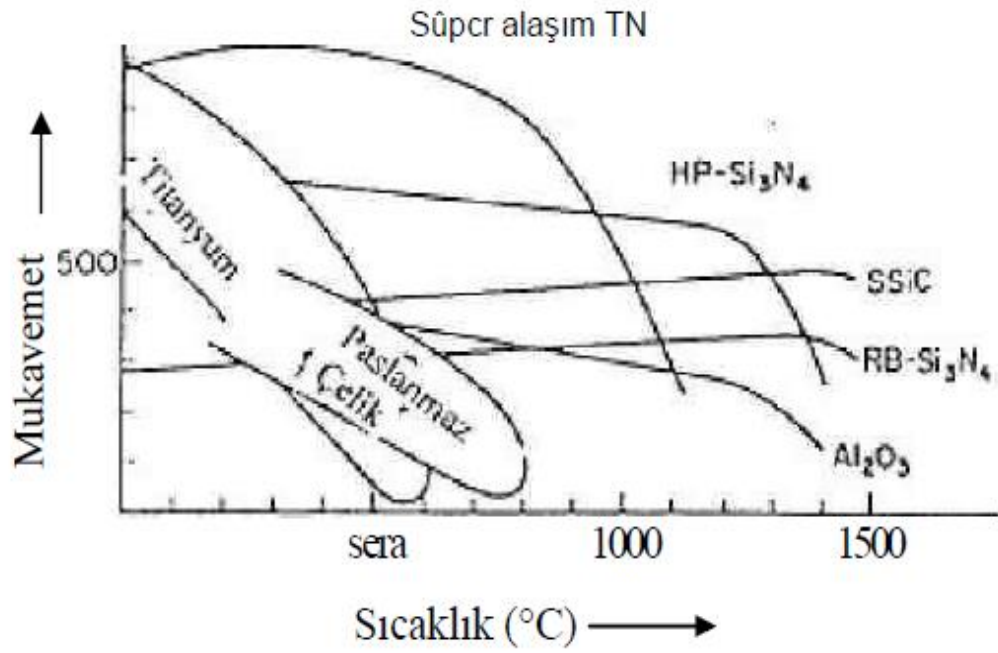
Yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için kullanılan en önemli monolitik malzemeler: silisyum nitrür(Si_3N_4), SiAlON, silisyum karbür (SiC), kısmi stabilize zirkonya (PSZ), alümina (Al_2O_3) ve mullittir ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$). Bu tür seramiklerin kullanım alanları turbo kompresör motorları, valfler, türbin rotorları, nozüller, pervane kanatları, piston halkaları, kesici uçlar ve şekillendirmede kullanılan parçalar, pompalar, boru tesisatları, tanklar, ısı dönüştürücüler, üretim kalıpları, filtreler, ısıtıcılar, laboratuvar malzemeleri, membranlar, koruma tüpleri, bilyeler, aşınmaya dayanıklı parçalar, diş protezleri gibi biyomedikal uygulamalar olarak sıralanabilir.

Örneğin Şekil 2.2'de mukavemet açısından bu tür malzemeleri diğer malzemelerle karşılaştırmaktadır. Şekil 2,3'de ise sıcaklık ve mukavemet özelliklerini değerlendirmektedir[14].

Şekilde görüldüğü gibi zamanla çelik ve demir bazlı malzemelerin yerini seramik malzemeler almaya başlamıştır. Seramik malzemelerin daha yüksek sıcaklıkta sağladığı refrakterlik özellikleri bu malzemeleri daha da cazip hale getirmiştir[15]. Yapısal seramikler; oksitler, karbürler, nitrürler, borürler, silisürler gibi gruplara ayrılırlar.



Şekil 2.2 Mühendislik malzemelerinin mukavemet değerlerinin karşılaştırılması.



Şekil 2.3 Bazı malzemelerin yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikleri

Genellikle bunlar kimyasal bakımdan ikili bileşikler olan ve tozlardan sinterlenerek elde edilen ürünlerdir. Sert ve ateşe dayanıklı malzemeler (alümina Al_2O_3 , silis SiO_2 , zirkon ZrO_2 ve glusin BeO), dielektrikler ($BaTiO_3$), manyetik ferritikler (Fe_3O_4), nükleer enerji yakıtları (UO_2) oksitli ileri teknoloji seramikleri olarak sayılabilir. Silisyum karbür (SiC) ve tungsten karbür (WC , kesme takımları) karbürü ileri teknoloji seramikleri olarak sayılabilir.

Silisyum karbür üstün yüksek sıcaklık yükseltgenme direncine sahip, çok sert, kimyasal yansızlıkta, aşınmaya dirençli bir karbürdür. 970 yılından bu yana termomekanik seramiklerin (motorların ateşleme donanım parçaları), özellikle silisyum nitrür (Si_3N_4), SiALON ve bor nitrür (BN) bileşiklerinin gelişimine tanık olunmaktadır. TiB_2 gibi borürlü ileri teknoloji seramik malzemeler çok sert ve aşındırıcıdır. $MoSi_2$ gibi silisidli ileri teknoloji seramikleri korozyona karşı yüksek bir direnç gösteren malzemelerdir[16]. Bazı ileri teknolojik seramiklerin özellikleri Çizelge 2.1’ de verilmiştir[9].

Çizelge 2.1 Bazı ileri teknolojik seramiklerin özellikleri [9].

Tipi	Atomal Bağ	Örnekler	Özellikler
Oksitler	İyonik	Al_2O_3 Cr_2O_3 Fe_2O_3 MgO	Sert aşındırıcı Sürtünme özellikleri iyi Çok sert
Karbürler	Az iyonik yer alan bileşikler	ZrC TiC VC NbC	Elastik modül yüksek
	Kovalent	B_4C SiC WC	Yüksek sıcaklıkta kararlı Sürtünme kötü Kesici takımlarda aşındırıcı olarak ve kalıplarda kullanılır.
Nitrürler	Kovalent	BN Si_3N_4 AlN $SiALON$ TiN	Düşük yoğunluk Yüksek sıcaklıkta kararlı Çok sert Sürtünme direnci iyi Kesici takımlarda, gaz türbinlerinde.
Borürler	Kovalent	LaB_6 ZrB_2	Çok iyi iletken Sürtünme özellikleri iyi

2.4.3 İleri Teknolojik Seramiklerle Geleneksel Seramiklerin Karşılaştırılması

İleri teknoloji seramikleri, geleneksel seramiklerden başlıca, hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapı açısından bariz farklılıklar göstermektedir.

- Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, ileri teknoloji seramiklerin hammaddesi işlem görmüş doğal hammaddelerden veya sentezleme yöntemi ile yapay olarak hazırlanmaktadır.
- İleri teknoloji seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran bir diğer özellik ise pudra halinde çok ince tozlardan üretilmesidir. Günümüzde ileri teknoloji seramik tozları 1 μm ' nin altında üretilmekte ve tamamen yoğun seramikler elde edilmektedir.
- Geleneksel seramikler silip döküm ve seramik çarkı ile şekillendirilirken, ileri teknoloji seramikleri sıcak veya soğuk izostatik presle şekillendirilirler.
- Geleneksel seramiklerin mikroyapısı, optik mikroskopla incelenirken, ileri teknolojik seramiklerin mikroyapısı SEM ve TEM ile incelenir.
- Geleneksel seramiklerin maliyeti düşük iken ileri teknolojik seramiklerin maliyeti yüksektir.

2.5 Seramik Malzemelerin Özellikleri

Seramiklerin sahip oldukları kimyasal, mekaniksel, fiziksel, termal, elektriksel, manyetik özellikler seramikleri diğer metal ve plastik gibi malzemelerden ayırır.

2.5.1 Kimyasal Özellikler

Seramik malzemelerin yapıda kullanımla ilgili olarak karşılaşılabilecek bazı belirgin kimyasal olaylar ve etkenler vardır. Bileşimi, ortamdan etkilenmesi-korozyon, oksidasyon vs.

2.5.2 Mekanik Özellikler

Seramikler, oldukça sert, basınç ve eğilme mukavemet değerleri yüksek malzemelerdir. Eğilme mukavemeti, seramiklerin dayanımlarının belirlenmesinde sıklıkla kullanılır. Seramik malzemelerin başarısında sertlik, mukavemet, esneklik katsayısı ve tokluk gibi mekanik kavramlar anahtar özelliklerdir. Çevrimsel

gerilimlerin bulunduğu ortamlarda yorulma davranışı önem kazanır. Yüksek sıcaklıklarda bir seramiğin sürünme dayanımı büyük önem taşır. Erozyon ve aşınma olguları ortam ve malzemeye özgüdür.

En dayanıklı seramiklerden biri olan zirkonyum dioksit (ZrO_2), çeliğe yakın bir eğilme mukavemeti değerine sahiptir. Zirkonyalar, bu mukavemet değerlerini 900 °C'nin üzerinde bile korurlar.

Silisyum karbür (SiC) ve silisyum nitrür (SiN) ise eğilme mukavemet değerlerini 1400 °C'nin üzerinde muhafaza edebilirler. Her ne kadar, seramik malzemeler sert, sıcaklığa dayanıklı olsalar da bu malzemeler oldukça gevrek ve kırılgandırlar. Hızlı bir şekilde ısıtıldıklarında ve soğutulduklarında veya düşürüldüklerinde kırılabilirler.

2.5.3 Fiziksel Özellikler

Malzemelerin çoğunda gözle görülen ve görülmeyen boşluklar vardır. Özellikle seramik gurubunda bulunan taş yapıli malzemelerde, kompozit malzemelerde ve hafif yapı malzemelerinde boşluklar bulunur. Seramiklerin fiziksel özellikleri, yoğunluk, özgül ağırlık, porozite vb. özelliklerdir.

2.5.4 Termal Özellikler

Seramiklerin birçoğı yüksek ergime noktasına sahiptir ve diğeri malzemelere göre mukavemetlerini yüksek sıcaklıkta kaybetmezler. Birçok seramik, örneğiri alümina, mullit ve magnezya yüksek sıcaklıktaki kararlılıkları ile bilinir. Malzemeler içinde bilinen en yüksek ergime sıcaklığı seramik bir malzeme tarafından sergilenir (HfC, 3890 °C). Örneğiri, silisyum karbür (SiC) ve silisyum nitrür (SiN) gibi seramiklerin sıcaklık değışimlerine dirençleri birçok metalden daha iyidir.

Yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek sıcaklıklarda ısı yalıtımı gerektiren yaygın uygulamalar dışında, ısıli özelliklerin önemli olduğı birçok durum vardır. Örnek olarak elektronik devreler, sert malzemelerin işlenmesi ve çok sayıda ısıtma-soğutma çevrimi gerektiren (yanmalı motorlar gibi) uygulamalar gösterilebilir. Önemli ısıli özellikler arasında ısıli iletkenlik, ısıli genleşme katsayısı, ısıli sığası ve

ergime sıcaklığı bulunur. Isı sığası, ısı iletkenlik ve ısı ıl genleşme katsayısı gibi fiziksel özellikler malzemenin atom yapısında ısı ıl olarak ortaya çıkarılan ve fonon denen titreşimlerle açıklanabilir[17].

2.5.5 Elektriksel Özellikler

Bazı seramikler elektriği iletirler. Örneğin, krom dioksit (CrO_2) elektriği birçok metal kadar iyi iletir. Silisyum karbür (SiC) gibi bazı seramikler, elektriği iyi iletmez, fakat bu tür seramikler yarı iletkenlerin yapımında kullanılırlar. Alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi bazı seramikler ise elektriği hiç iletmez. Bu tür seramikler, yalıtkan olarak bazı elektrikli aletlerde ve elektronik devrelerde kullanılırlar.

Porselen gibi bazı seramikler ise düşük sıcaklıklarda yalıtkan iken, yüksek sıcaklıklarda elektriği iletirler.

2.5.6 Manyetik Özellikler

Manyetiklik temel olarak elektronların manyetik alan ve birbirleri ile etkileşimleri sonucu ortaya çıkar[18]. Seramik malzemeler manyetik malzemeler arasında önemli bir yere sahiptir çünkü metal manyetik malzemeleri tamamlayıcı özellikler gösterirler. Elektronik özellikleri gözönüne alındığında manyetik seramikler yarıiletken veya yalıtkan dır. Demir oksit (Fe_2O_3) içerikli seramikler; demir, nikel ve kobalt gibi manyetik malzemeler ile benzer manyetik özelliklere sahip olabilirler. Bu tür demir oksit içerikli seramikler ferritler olarak isimlendirilirler. Diğer manyetik özelliklere sahip seramikler ise nikel oksitleri, mangan ve baryumdur. Manyetik seramikler, elektrik motorlarında ve elektronik devrelerde kullanılır.

2.6 Seramiklerin Uygulama Alanları

Seramik malzemelerin bilim ve endüstrideki kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Çünkü seramikler, sahip oldukları dayanım, uzun ömür ve sertlik gibi mekanik özellikler sayesinde malzeme bilimi içerisinde oldukça önem arz ederler. Elektriksel ve manyetik özellikleri, seramikleri yalıtkan, yarı iletken, iletken ve manyetikler olarak kullanıldıkları elektronik uygulamalarında değerli kılmaktadır. Seramikler aynı zamanda, yapılarda, uzay sanayisinde, biyomedikal ve nükleer endüstride önemli bir kullanım alanına sahiptirler.

2.6.1 Yapısal Uygulama Alanları

Kırılgan doğası nedeniyle seramik malzemeler gerilme odaklayıcı olarak etki eden kusurlara karşı duyarlıdır. Seramik malzemelerin yapısal uygulamalarına bazı örnekler rulmanlar, sızdırmazlık elamanları, balistik kalkanlar, astarlar, püskürtme uçları ve kesme takımlarıdır. Günümüzde yüksek maliyetleri nedeniyle seramik rulman ve muylular (mil uçları) yalnızca yüksek hassasiyetteki düzeneklerde kullanılmaktadır. Si_3N_4 bilyalar kesici uçlar için kullanılan rulmanlarda, türbomoleküller pompalarda, dişçi matkaplarında ve özel gereçlerde kullanılır[19]. Boron karbür ve tekil kristal safir (alümina), rulman ve sızdırmazlık elamanlarında kullanılır. Silikon nitrür ve sialonlar gaz türbin rulmanlarında kullanılmak üzere geliştirilmektedir. Seramiklerin yüksek dielektrik dayanım, bozunma direnci ve mekanik dayanım gibi özellikleri bir arada barındırması onların birçok uygulamada kullanılmasını sağlamıştır. Bunların arasında elektrik kontrol devreleri, lazerler, radar düzenekleri, hızlandırıcılar, yüksek güçlü yayın aygıtları, sigortalar, yüksek gerilim yalıtıcıları ve özel lamba yuvaları sayılabilir.

2.6.2 Askeri Uygulamalar

Yüksek performanslı seramikler günümüzde silahların ve savunma donanımının önemli bileşenleridir. Elektronik ve optik seramikler füze kılavuz donanımı, uçaklar ve askeri yer araçlarında kullanılır. Çoğu askeri radar iletişim düzeni seramiklerden yararlanır. Örneğin Patriot füze düzeneklerindeki radarlarda seramik parçalar algılayıcı olarak kullanılmaktadır. Seramiklerin askeri uçaklardaki kullanımı giderek artmaktadır. Örneğin Bosna üzerinde uçmuş olan NATO C-130 taşıma uçaklarının ön panelinde Kevlar/cam seramik kalkanlar kullanılır. Seramikler askeri manevralarda gerekli olan donanımda, örneğin Apache helikopterlerinde de kullanılmaktadır. Hafif seramikler birçok çağdaş askeri saldırı helikopterlerinde kalkan malzemesi olarak kullanılır[20].

C-C karma malzemelerin uygulama alanları arasında füze ve askeri hava araçlarında kullanılan parçalar bulunur. Önemli uygulama alanları arasında stratejik füzeler için atmosfere yeniden dönüş koruma parçaları, füze ve askeri hava araçlarında kullanılan

parçalar bulunur. Önemli uygulama alanları arasında stratejik füzeler için atmosfere yeniden dönüş koruma parçaları, füze uçları ve çıkış konileri; askeri ve ticari uçaklar için fren diskleri bulunur[21].

C-C karma malzemelerin üstünlükleri arasında yüksek özgül dayanım, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek tokluk, ısı darbe direnci erozyon direnci ve yüksek hızda düşük sürtünme bulunur. Seramik malzemeler kalkan uygulamalarında 1. Dünya Savaşından beri kullanılmaktadır. Seramiklerin kalkanlarda ilk kullanımının Almanların tankları düşük etkili silahlar ve metal parçalarına karşı korumak üzere bunlara sert enamel kaplama uygulamaları olduğu düşünülmektedir. Kore savaşı sırasında silikat çekirdekli çelik kalkanlar tankların toplara karşı korunması için geliştirilmiştir. Vietnam savaşı sırasında, Al_2O_3 veya B_4C ile doron veya cam katkılı plastik karma malzemelerin ortak kullanımı kalkan delici cephaneleri de içeren küçük silahlara karşı koruma amaçlı olarak savaş helikopterleri ve askeri personel uçaklarında kullanılmıştır[22]. Günümüzde üretimde olan veya deneysel seramik kalkanlar genellikle Al_2O_3 -SiC, SiC veya B_4C toz katkılı borosilikat cam, LANXIDE™ gibi karma malzemeler ve Al_2O_3 , B_4C , SiC, TiB_2 veya AlN tekil seramiklerin üstün özellikli olanlarından yararlanılmaktadır[23].

2.6.3 Kesme Takımları ve Aşındırıcıla

Seramik malzemeler kesici takım olarak da kabul görmüş malzemelerdir. Seramik takımlar yüksek sıcaklıkta sertliklerini koruyabilir ve genellikle işlenen parça ile tepkimeye girmez. Diğer üstün özellikleri arasında uzun takım ömrü, çok yüksek hızda işleme olanağı ve çok yüksek talaş alma hızı bulunur. Bazı uygulamalarda uygun bağlayıcılarla bağlanmış seramik tozlar kullanılsa da birçok kesme ucu tek parça seramikten yapılır. Bağlayıcı kullanılarak üretilen kesme takımlarına örnek verirse, reçine ile birleştirilmiş elmas ve SiC kesme takımları ve sert karbür kesme uçları verilebilir.

Sert karbürle bir bağlayıcı (çoğunlukla Co) ile birleştirilmiş WC, TiC, TaC veya NbC gibi sert karbürlerden oluşur. Sert karbürlerin çok geniş bir kullanım alanları vardır. Bu kesici uçların çoğu çelik, dökme demir, Ni alaşımı, Al gibi yumuşak malzemeler veya çillendirilmiş dökme demir ve Ti gibi sert malzemelerin

işlenmesinde kullanılabilir[24]. Son yıllarda birçok yeni seramik kesme takımı geliştirilmiştir. Bunlara örnek, ZTA, SiC içgrecik katkılı Al_2O_3 , Si_3N_4 , sialonlar ve KKZ bulunur. Elmas giydirilmiş veya elmasla kaplanmış kesme uçları özellikle Nomex balpeteği parçaların, SiC/Al ve C-C karma malzemelerin ve Kevlar lif içeren karma malzemelerin işlenmesinde yüksek verim elde edilmesini sağlar[25]. Önemli bir uygulama aşındırıcısı da Si-Al alaşımlarının tornalanması ve frezelenmesidir.

Aşındırıcılar başka malzemelerin kesilmesi ve aşındırılması için kullanılan sert malzemelerdir. Bunlar genellikle özel biçimlerdeki taşlama diskleri taşlama takımlarında kullanılır. Aşındırıcı tozlar genellikle fenol reçineleri, şellak, lastik, camsı bağlayıcılar ve metal bağlayıcılarla birleştirilir. Aşındırıcılarla kaplanmış kumaş, kâğıt veya polimer sırt malzemeleri piyasada kayış veya disk biçiminde bulunur. Bu aşındırma işlemleri aşındırıcı çamurlardan yararlanır. Cam, mermer, metal ve seramik gibi çeşitli malzemelerin perdahlama ve parlatma işlemleri SiC, Al_2O_3 veya elmas gibi serbest aşındırıcıların bulunduğu çamurlarla yapılır[26]. Çamur, dönen veya titreşen bir disk üzerine takılan uygun bir kumaş üzerine uygulanır. Aşındırıcı malzemelerde aranan özellikler yüksek sertlik, aşınma dayanımı, tanelerin tek başına tokluğu ve aşındırıcı takımın işlem sırasında yüzeyden malzeme kaybedebilmesidir[27]. Endüstride kullanılan ilk aşındırıcılar zımpara (yaklaşık %50 Al_2O_3 ve magnetit- Fe_3O_4 gibi diğer oksitler), doğal alümina ve elmas gibi doğal, sert malzemelerdir.

İlk sentetik aşındırıcılar 1891’ de Acheson işlemi ile geliştirilmiştir[28]. Çeşitli aşındırıcı işlemlerde kullanılan yaygın seramik malzemeler arasında Al_2O_3 , SiC, k-BN ve elmas gelir. Al_2O_3 en yaygın kullanımlı aşındırıcıdır ve ondan sonra SiC gelir.

2.6.4 Kara ve Hava Taşıtlarındaki Kullanım Alanları

Seramiklerin kara taşıtlarındaki kullanım alanları arasında türbodoldurucu rotorlar, egzost kanal astarları, katalitik dönüştürücüler için petekler, bujiler, dizel ateşleme bujileri ve algılayıcılar bulunur[29]. Dizel motorlarında salım denetimi için çeşitli seramik filtreler bulunur. Bu filtreler yanmamış hidrokarbonlar ve Na, Ca, Zn, Fe, V gibi inorganik maddeleri içeren ve karbon içeren katı tanelerin süzülmesi için gereklidir.

Kullanımda seramik filtreler arasında şu türleri bulunmaktadır;

1. %35-50 gözenek içeren üçgen, altıgen veya kare kanallı, kalıptan itilmiş tek parça filtreler.
2. Metal çekirdek üzerine sarılmış, lif çaplarının ortalama 3 μm ve gözenekliliğin %90 olduğu seramik lif hasırlar.
3. Genellikle polimer köpüklerin uygun bir seramik öncül karışım ile doldurulup polimerlerin ısıtma işlemiyle yakılması ve pişme sonucu elde edilen seramik köpükler.

Gözeneklilik %55 ile 92 arasında değişir. Dizel filtrelerde kullanılan seramik malzemeler SiC, mullit, kordierit ve titanyum alüminat (TiAl_2O_5) bulunur. Katalitik dönüştürücüler, lamda algılayıcıları ile birlikte 1970' den beri taşıt araçlarında salım denetiminde kullanılmaktadır. Katalitik dönüştürücü genellikle itmeli kalıplama ile üretilmiş bir veya iki parça kordierit petek gövdeden oluşur[30]. Salım denetiminde kullanılan lamda algılayıcıları genellikle seramik bir gövde ve gözenekli bir ZrO_2 elektrottan oluşur. Lamda algılayıcısı, elektronik yakıt püskürtme donanımı veya elektronik karbüratör için bilgi sağlayan bir oksijen algılayıcısıdır. Otomotiv uygulamalarda kullanılan diğer algılayıcılar piezoelektrik seramiklerden yararlanan vuruntu algılayıcıları, yuva basınç algılayıcıları, sıcaklık algılayıcıları, yağ ve sıvı düzey algılayıcıları, darbe algılayıcıları ve yol yüzey algılayıcılarıdır. Araçlarda silindir başlarının ısıtma yalıtımında kullanılan kanal astarları alüminyum titanattan yapılır. Otomotiv alanında kullanılan diğer seramik parçalar arasında buji yalıtımı ve baryum titanattan yapılan yakıt ısıtıcıları bulunur.

2.6.5 Yüksek Sıcaklık Uygulamaları

Seramik malzemeler yüksek sıcaklığa dayanımları ile tanınır. Yüksek sıcaklık seramikleri buhar kazanları, taşıma potaları, seramik fırınları ve diğer kazanlarda astar olarak kullanılır. Bu katmanlar ergimiş metal, cüruf, akışkan taneler, yüksek hızlı bozundurucu gazlar ve bozundurucu atıklar gibi bozundurucu ve aşındırıcı ortamlara dayanmak zorundadır. Buhar kazanlarının ısıtma yüzeyleri HCl gazı ve ona eşlik eden ağır metal içeren uçucu kül nedeniyle bozunma ve aşınmaya açıktır. Yanma odalarında astar olarak tercih edilen seramik tuğlalar %80-90 SiC içeren SiC

tuğlalar; %60 Al_2O_3 içeren silimanit ve andalusit tuğlalar ve %85-90 Al_2O_3 içeren alümina tuğlalardır.

2.6.6 Enerji Üretiminde Seramikler

Seramik malzeme türleri nükleer uygulamalarda kullanılmaktadır ve gelecekte de yeni uygulama alanları öngörülmektedir. Atom parçalanması (filyon) tepkimelerinde B_4C , denetim çubuğu ve nötron soğurucu olarak kullanılır[31]. Seramik algılayıcılar sıvı metal soğutmalı hızlı (nötron) üretken tepkiyicilerdeki sıvı sodyum soğutucularındaki oksijen düzeylerinin izlenmesi için kullanılır. Başka bir uygulamada ise minik bir elektromotor kuvvet hücresi yakıtın kullanım (yanma) süresine bağlı olarak oksijen potansiyelindeki değişiminin ölçümünde kullanılmıştır. Hızlı üretken tepkiyiciler için önerilen diğer seramik yakıtlar arasında ThO_2 ve ileri çekirdeksel yakıtlar olarak anılan uranyum veya plütonyumun karbürleri, nitrürleri ve karbonitrürleri bulunur.

Atomsal birleşme (füzyon) tepkiyicilerinde de seramikler için çeşitli uygulamalar öngörülmektedir. Bu tepkiyicide olası uygulamalardan bazıları manyetik sargılar, etken sargılar ve saptırma sargıları için yalıtkanlar; radyo frekanslı ısıtma için pencere ve yalıtkanlar; yapısal parçalar; akım kesiciler ve yüksüz ışın enjektörleri, mıknatıslar ve doğrusal dönüştürücüler için yalıtkanlardır. Hafif korumalı manyetik sargı yalıtkanları için aday malzemeler magnezyum alüminat spinel (MgAl_2O_4), MgO ve Al_2O_3 'dür. Radyo frekans ısıtma genellikle pencere kullanımı gerektirir. Bu pencereler Al_2O_3 , BeO , Si_3N_4 , SiC ve spinel'den üretilebilir.

Seramik malzemeler çekirdeksel atık depolama malzemesi olarak özellikle bozdurucu ortamlara karşı geliştirilmektedir.

2.6.7 Biyoteknoloji Uygulamaları

Diş ve kemik aşılarından mikrop hareketsizleştirici yataklara kadar çeşitli biyoteknoloji uygulamalarında seramikler kullanılmaktadır. Biyoseramik malzemeler insan kalça, diz, omuz, dirsek, parmak ve bileklerinin onarımı ve değiştirilmesinde kullanılır[32]. Biyoetkisiz seramikler arasında dokunun büyümesine izin veren ve iyi

bir mekanik bağ oluşmasını sağlayan mikrogözenekli Al_2O_3 gözenekli metaller üstünde hidroksiapatit (HA) kaplama bulunur. Biyoetken seramikler kemik veya çevresindeki dokularla etkileşime girer ve kimyasal bağ oluşturur. Bu tür seramiklere örnek HA, biyoetken camlar, ve biyoetken cam seramikler gösterilebilir. HA'nın kullanım alanları arasında dişçilik, travmatoloji ve ortopedide kemikteki boşlukların doldurulması, plastik cerrahide sert doku hatalarının düzeltilmesi, travmatoloji ve ortopedide kemiklerarası aralıklarda köprü oluşturulmasında kullanılır[33]. Diz ve kalça için kullanılan biyomedikal aşırı Ti ya da paslanmaz çelik tel veya Ti ve Ag tanecik katkılı Ca, Na fosfosilikat cam malzemelerinden yararlanılır. Dişçilikte kullanılan ilk seramikler üç bileşenli porselen malzemeleridir. Bu bileşenlerden kil ve kuvarsın çıkartılması ile estetik özellikler iyileştirilmiştir. Çene saplamaları alümina, HA, ve biyoetken camlardan yapılır.

Bir başka uygulamada ise kanser tedavisinde itriya alüminosilikat cam mikrokürelerin kullanımıdır. Bu mikroküreler kanserli bölgeye ışıının iletilmesinde kullanılmıştır[34].Gözenekli seramikler enzim, antikor, antijen ve mikrop hareketsizleştirme yüzeylerinde yüksek kimyasal, ısı ve biyolojik dirençleri nedeniyle kullanılır.

2.6.8 Elektriksel, Elektronik ve Manyetik Uygulamalar

Günümüzde elektronik seramikler ileri teknolojik seramiklerin en büyük pazar payını oluşturmaktadır. Seramikler kimyasal olarak etkisiz olup yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzeme oldukları için seramikler elektronik devrelere uygun yapıdadırlar. Teknolojik önemi olan elektronik seramik türleri arasında yalıtkanlar, dielektrikler, yarıiletkenler, hızlı yükün iletkenler, varistörler, termistörler, piezoelektrikler, manyetik seramikler, elektrooptik seramikler ve yüksek sıcaklık aşırıiletkenleri bulunur. Birçok seramik, elektronik hareketliliğe yüksek direnç gösterir. Yalıtkan seramiklerin en önemli uygulama alanı elektronik devrelerdeki alt katmanlardır. Al_2O_3 elektronik devre malzemesi olarak yaygın biçimde kullanılır[35]. Dielektrik seramikler elektronik devrelerin ve cihazların küçültülmesinde anahtar konumundadır. Yaygın olarak kullanılan dielektrik seramik malzeme $BaTiO_3$ 'tür.

Piezoelektrik malzemeler güç çeviricilerinde (titreştiriciler, çalıştırıcılar), algılayıcılarda (ivmeölçerler, mikrofonlar, pikap iğneleri, klavyeler) ve sinyal aygıtlarında (filtreler, rezonatörler) kullanılır.

Isıl elektrik seramiklerin en önemli uygulama alanı kızılötesi ışıyım algılayıcılardır. Çeşitli ısıl elektrik seramiklere örnek triglisin sülfat (TGS), LiTaO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, SrTiO_3 verilebilir.

Yarıiletkenler varistör ve ısıldirenç olarak önemli uygulama alanları bulmuştur. Varistörlerin iyi bilinen uygulama alanları arasında ısıtma elemanları (SiC ve MoSi_2) ve doğrultmaçlar (Cu_2O) bulunur. Doğrultmaçlar alternatif akımı doğru akıma çeviren aygıtlardır. Isıl direnç uygulamalarına örnek sıcaklık algılayıcıları, sıcaklık dengeleyicileri, kızılötesi algılayıcıları, anahtarlar ve ısıtma düzenekleri gösterilebilir. Yarı iletken seramikler gaz algılayıcılarında da kullanılır[36]. SnO_2 veya ZnO_2 seramikler gaz ve nem algılayıcı olarak kullanılmaktadır.

Sintilatörler önemli bir elektrooptik seramik türüdür. Sintilatörler X ışınları, γ ışınları, α veya β parçacıkları gibi yüksel enerjili fotonlarının çarptığı durumda ışık salan ışıyım algılayıcılarıdır. Tıbbi tanı, endüstriyel parçaların incelenmesi, doz ölçümü ve yüksek enerji fiziği gibi çoğu uygulamada sintilatörler temel ışıyım algılayıcılarıdır.

Sintilatör uygulamaları için geliştirilmiş seramik malzemeler arasında şunlar bulunur;

1. $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu, Pr}$
2. $\text{Gd}_2\text{O}_2:\text{Pr, Ce, F}$
3. $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr, Ce,}$
4. $\text{BaHfO}_3:\text{Ce}$

Ferritler yüksek doğrultudaki hoparlörler ve küçük elektrik motorlarında bulunan mıknatıslar, manyetik alan algılayıcıları, ses ve görüntü kayıt bantları, bilgisayar diskleri, jeneratörler, video kayıt aygıtlarında kullanılır.

2.7 Seramik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Seramik hammaddeleri yer kabuğunda bol bulunur ve elde edilmesi kolay olan hammaddelerdir. Seramik hammaddeleri özlü ve özsüz olmak üzere ikiye ayrılır.

Özlü Seramik Hammaddeleri: Su ile yoğurulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurudukları zaman verilen şekli muhafaza eden hammaddeler özlü seramik hammaddeleri olarak tanımlanır. Örnek; bentonit, kil ve kil gurupları

Özsüz Seramik Hammaddeleri: Çok ince öğütölmelerine rağmen su ile kolayca şekillendirilemeyen, şekil verilse bile bir dış etken sonucu şeklini muhafaza edemeyen, dağılan seramik hammaddelerine denir. Örnek; albit ve silis

2.7.1 Feldspat

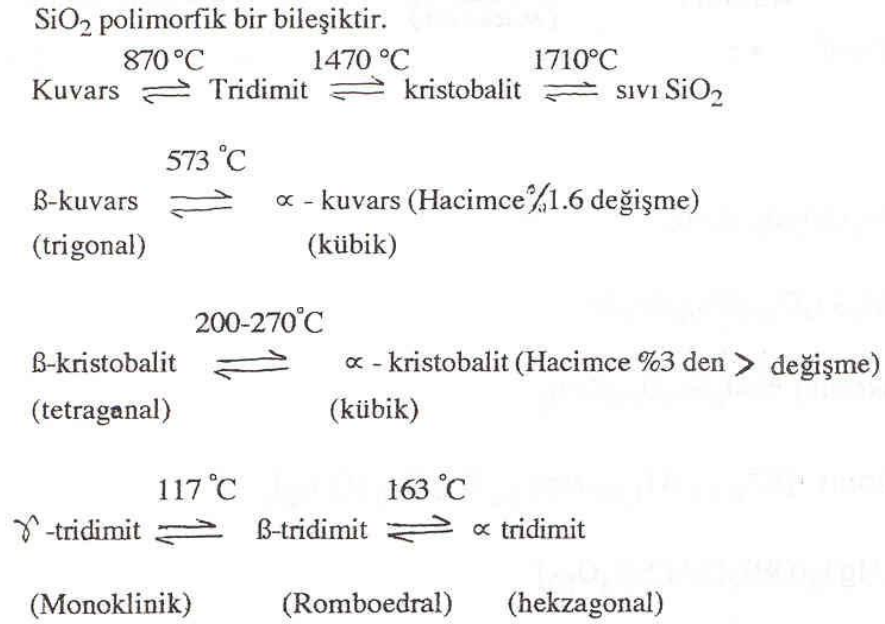
Özsüz bir seramik hammaddesi olmasına karşı yapı içindeki tanelerin birbirine kaynaşmasını sağlayan iyi bir ergitici olarak kullanılır. Genel tanımlaması ise içinde belli bir oranda alkali içeren alümina silikat olarak tanımlanabilir. Feldspat bir magmatik kayaç olup genellikle kuvars ile ve sık sık da glimmer ile karışmış olarak bulunur. Doğal feldspatlarda Na, K, Ca, Li, Ba, Cs gibi oksitler farklı oranlarda bulunur.

Beyaz seramiklerin üretiminde feldspatlar, bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayarak, sinterleme sıcaklığının düşürölmesi amacıyla kullanılır. Fırın rejimini belirleyen en önemli hammaddedir. Kullanılan feldspatın türü ve miktarı, pişme sırasında bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ürünün fırında istenen camlaşma derecesinde çıkmasını sağlar. Feldspatların ergitici özelliğine etki eden faktörler arasında silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemli olarak toplam alkali içeriği ile Na₂O, K₂O, Li₂O gibi alkali oksitlerin oranları etkilidir.

2.7.2 Kuvars

Yeryüzünün bilinen kısmının %2'sini oluşturur. Oksijenden sonra tabiatta en çok rastlanan silisyumun, bir bileşimidir. Kimyasal formölü SiO₂ olup mol ağırlığı 60, sertlik derecesi mohs'a göre 7'dir. Doğada kristal olarak dağ kristali, ametist,

kuvarsit, kuvars ve kristal kuvars kumu olarak amorf olarak ise flint veya sileks taşları, kizelgur şeklinde bulunur. Kuvars kristali granit, gnays gibi ana kayaların içinde bulunabildiği gibi, tek başına, tanecik yapısında olarak damar şeklinde diğer mineraller ile karışmış olarak bulunur. Seramik sektöründe kullanılacak kuvarsın SiO₂ içeriği %96-98, Fe₂O₃ %0.1 tane boyu ise 8 mesh olmalıdır. Kuvars 1650-1710 °C arasında ergir.



Şekil 2.4 Kuvarsın sıcaklıkla polimorfik dönüşümü;

Kuvars seramik bünyenin iskeletini oluşturur. Kuvars oranı arttıkça sertlik ve sıcaklık artar. 573-870 °C iki basamakta genleşme görülür ve bu sıcaklıklar yavaş geçilir. Seramiklerde genelde α-kuvars ve tridimit polimorfları gözlenir.

Kuvars seramik bünyede şu etkileri gösterir;Çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci katkı oranı arttıkça azalır.Pişmiş çamurda su emme ve gözeneklilik artar.Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranının çok artması ile birlikte küçülme yerine büyüme görülür.

2.7.3 Killer

Kil terimi hem birkaç kayaç terimi olarak, hem de tane boyu terimi olarak kullanılmaktadır. Kayaç olaraksa, bozunma ürünleri ya da hidrotermal olaylarla oluşmuş çökeltmeler için kullanılan bir terimdir. Mineralojik bileşiminde %90 kadar kil minerali bulunduran kayaçlara kil denilmektedir.

Kil mineralinin bileşimi genellikle alüminyum hidrosilikatlardan oluşmaktadır. Killerin özellikleri en azından 5 temel faktör tarafından kontrol edilmektedir. Bunlar; kil minerallerinin ve kil minerali olmayanların bileşenlerin bileşimi, organik materyaller, eriyebilir tuzlar ve değişebilen iyonlar ile yapı-dokudur. Bunlar içerisinde en önemli olanı kil mineralinin bileşimidir. Bugün kil mineralinin kimyasal yapısı x-ışınları, elektron mikroskobu, diferansiyel termik analiz (DTA) ve termal gravimetri (TG) gibi yöntemlerle incelenmektedir. Genel olarak kil, tanecik büyüklüğü 2 mikrondan küçük olan tanelerin çoğunlukta olduğu, su ilave edildiğinde plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan alüminyum silikat hidrat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir.

Killer beş guruba ayrılır;

1. Kaolin
2. Bağlama kili
3. Şamot (ateş killeri)
4. Bentonit
5. Fuller toprağı olarak sınıflandırılabilir.

2.7.4 Kaolen

Kaolen, alkali feldspatların bozuşması ile meydana gelen alüminyum hidrosilikattır. Kile oranla daha saf bir kaolinit olup, bünyesinde killerde olduğu kadar çok yabancı organik ve anorganik madde bulunmaz. Bu nedenle daha yüksek ısılara dayanıklı ve pişme renkleri daha beyazdır. Kimyasal bileşimi ise $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklindedir. Kaolen oluşumu sırasında asit karakterli hidrotermal eriyiklerin etkisiyle feldspatların içindeki SiO_2 'nin bir kısmı ile sodyum ve potasyumun tamamı kaybolur. Böylece mineral bünyesine bir miktar su girer ve kaolinit minerali oluşur.

Kaolen, aşağıdaki nedenlerden dolayı masse içerisinde kullanılır[37].

- a) Kaolen, kristal suyunu 300-450 °C kaybeder. Sinterleşme noktası 1410°, ergime noktası 1730-1800 °C civarındadır.
- b) Kaolen, beyaz olmayan killerin rengini örtüp kapattığından karışıma beyazlık vermek üzere katılır.
- c) Massede kaolen miktarı arttıkça, oluşan ürünün mukavemeti artar.
- d) Kaolen miktarı massede fazlaştığı oranda, karışımın pişme derecesi yükselir ve ısı değişimlerinden etkilenmez.
- e) İri taneli kaolen karışımı maddenin porozitesini artırır. Kuru küçülme ve dolayısıyla çekme azalır. İnce taneli kaolende ise durum tam tersidir.
- f) Kaolen plastik bir madde olmasına rağmen, plastisitesi ve bağlanması fazla değildir.

2.7.5 Kalker

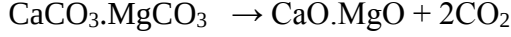
Kalker (kireç taşı), yaygın olarak kullanılan çok geniş bir uygulama alanına sahip olan önemli bir tortul kayadır. Bileşimi kalsiyum karbonat (CaCO_3) olan kalsit mineralinden meydana gelmiştir. Sertliği Mohs'a göre 3, yoğunluğu 2.7 g/cm^3 . Kalkerin yüksek basınç ve sıcaklık etkisiyle uzun zaman başkalaşımıyla mermer oluşur. Kalker jeolojik devirlerde, deniz hayvanlarının kabuklarının birikmesi ve sedimanter kayaç oluşması ile meydana gelmiştir. Kalker veya bir maddenin içinde kalkerin olup olmadığı hidroklorik asitle anlaşılabilir[38].

Kalker, kalk taşı şeklinde çimento ve kireç üretiminde hammadde olarak kullanılır. Seramik endüstrisinde kalk taşından en çok metalürji fırınlarında kullanılan silika tuğlalarının üretilmesinde yararlanır. Mermer küçük CaCO_3 kristallerinden oluşur ve seramik endüstrisinde çamur ve sırların bileşimine girer[39].

2.7.6 Dolomit

Dolomit, kalsiyum karbonat ve magnezyum karbonattan oluşmuş ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) bir endüstri mineralidir. $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ bileşimindeki dolomit CaCO_3 %56,

MgCO₃'da % 44 oranında yer alır. Dolomitin sertliği mohs'a göre 3.5-4, yoğunluğu 2.8-3 g/cm³'tür. Kullanım alanlarında kalsinasyona uğradıklarında karbon dioksiti aşağıdaki gibi uzaklaşır;



Elde edilen CaO,MgO kalsine dolomittir. Bu işlem 1850-1950 °C'de ısıtılmasına tabi tutulursa sinter dolomit oluşur. 1650 °C 'de demir oksit (Fe₂O₃) ile birlikte yakılmasıyla elde edilen ürün yanmış dolomittir. Seramik endüstrisinde dolomitten, ateşe dayanıklı tuğlalar üretilir. Akçini çamuru elde edilmesinde de kullanılır.

2.7.7 Magnezit

MgCO₃ bileşiminde olan magnezit doğada sert parçalar şeklinde, kristal ve amorf olarak bulunur. Saf MgCO₃'ın sinterleşme ve erime noktaları birbirinden uzakta bulunur. Bu özelliğinden de faydalanılarak MgCO₃'tan ateşe dayanıklı (1600 °C nin üzerinde) Magnezit ve kromit tuğlalar yapılır. Magnezit katkısı, seramik çamurlarında CaCO₃'ın yaptığı etkiyi yapar. Magnezit MgO olarak sırlarda artistik dokuların ve ergiticilerin oluşmasını sağlar.MgCO₃ kalsine edilip MgO şekline dönüştürülmesinden sonra magnezitin yarısı klorür haline dönüşecek şekilde HCl ile birleştirilirse, MgO.MgCl₂ bileşiminde, su ile çimento gibi sertleşebilen 'sorel çimentosu' oluşur[39].

2.7.8 Alümina

Ergime noktası 200 ± 30 °C olan alüminyum oksit, vasat sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden birisidir. Kullanımındaki sınırlama nispeten düşük ergime noktasına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Alümina HF' ye karşı dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit, saf alümina potalarda çok az tahribatla eritilebilir. 1700-1800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı dayanıklıdır. Alümina, oksitleyici ve redükleyici atmosferlerde 1900 °C'ye kadar kullanılabilir. 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. Saflık yükseldikçe, sıcak mukavemet, elektrik ve aşınma dirençlerinde artış kaydedilir. Saf alümina tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır[40].

2.7.9 Zirkon

Zirkon, $ZrSiO_4$ veya $ZrO_2.SiO_2$ kimyasal formülü ile gösterilir. Zirkonun ergime noktası $2420\text{ }^{\circ}\text{C}$ dir. Zirkon $1730\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde parçalanır bu parçalanma zirkonun bu sıcaklıkta termal şok direncini olumsuz yönde etkiler. Zirkon, kimyasal bileşim olarak % 67.23 ZrO_2 ve % 32.77 SiO_2 içerir. Zirkonun mohs'a göre sertliği 7.5-8 arası ve yoğunluğu $3.8-4.7\text{ g/cm}^3$ arasında değişir. Zirkon % 1-2 oranında hafniyum-toryum içerir. Zirkon her tip magnetik kayaç içinde aksesuar mineral olarak bulunur. Mükemmel termal özelliklere sahiptir. Doğal zirkondan zirkon silikat mineraller elde edilir. Zirkon alkalilerin etkisiyle $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ayrışır. Zirkon, alümina ve magnezya ile karıştırıldığında korozyon ve ısıl şok dayanımı artırılmış refrakterler elde edilir[41].

2.8 Seramiklerin Şekillendirilmesi

Şekillendirme, tozların uygun şekillendirme yöntemleri kullanılarak yarı ürün ya da son ürün boyutlarında, belirli bir mukavemete sahip parça üretme tekniği olarak tanımlanabilir. İleri teknoloji seramiklerin şekillendirme açısından geleneksel seramiklerden farkı, kil içermedikleri için su yerine özel bağlayıcı ve yağlayıcı organik katkılara ihtiyaç duymasıdır. Bu nedenle, ileri teknoloji seramikleri, daha çok toz metalürjisinde metal tozlarının şekillendirilmesinde kullanılan yöntemlerle şekillendirilirler[42].

Seramiklerin şekillendirme yönteminin seçiminde, üretilecek parçanın boyutları, miktar ve fiziksel özellikleri, üretilecek parça sayısı, maliyet ve süre göz önüne alınır.

2.8.1 Seramik Tozlarının Özellikleri

Toz boyutunun çok ince olması, reaksiyon yüzeyini artıracığından sinterleşmeyi kolaylaştırmaktadır. Dolayısıyla, daha düşük sıcaklıklarda veya daha kısa sürede reaksiyonun gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Seramiklerin ergime sıcaklıklarının yüksek olması sebebi ile ekonomik açıdan eritilip şekillendirilmesi ve yoğun bir ürün elde etme maliyeti yüksektir ve aynı zamanda zor bir prosestir. Böyle bir yöntemle üretimde, örneğin silika için ergime sıcaklığı 1725 °C ve bu değer alümina için 2050 °C gibi oldukça yüksektir. Toz üretiminin seçilmesindeki ikinci sebep ise seramik malzemelerin kırılgan olmasıdır. Sinterleşmenin kolay olması için tozların mikron altı boyutta olması istenir.

Şekillendirme prosesine bağlı olarak tozlara bir takım katkı malzemeleri ilave edilir. Bunlar;

- Bağlayıcılar: Pişmemiş, ham ürüne mukavemet kazandırmak amacı ile ilave edilir.
- Yağlayıcılar: Presleme esnasında tozlar arasındaki sürtünmeyi azaltır.
- Sinterleme amacı ile ilave edilen katkı maddeleri densifikasyonu artırır.
- Tozlara, deflokülanlar, plastisiteyi ve ıslatma özelliklerini kontrol eden malzemelerle, termoplastiklerin ilavesi belirli şekillendirme yöntemleri için gerekli kolaylığı sağlar.

Çizelge 2.2 Bazı şekillendirme işlemleri için seramik tozlarına katılması gereken maddeler ve ön hazırlıklar[40].

PRESLEME	SLİP DÖKÜM	ENJEKSİYON KALIPLAMA
Bağlayıcı ilavesi Yağlayıcı ilavesi Sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilaveler Sprey veya granülasyonla serbest toz üretimi	Çamur hazırlama Bağlayıcı ilavesi Deflokülan ilavesi pH kontrolü Vizkozite kontrolü Katı miktarının kontrolü Havayı emme	Termoplastik ilavesi Plastisiteyi artırıcı ilavesi Islatıcı ilavesi Yağlayıcı ilavesi Sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilaveler Havayı emme Granüller veya pelet haline getirme

Seramik malzemelerin üretiminde, son özelliklere etkili olan en önemli parametre kullanılan tozların özellikleridir. İstenilen kimyasal kompozisyonun her zaman elde edilmesi gerekir.

Bu özellikler şu şekildedir;

- 1) Aktif toz: İdeal olarak tozların % 100 yoğunluğa kolaylıkla sinterlenmesi istenir.
- 2) Boyut olarak tamamen kontrollü ve üretilebilir tane boyutu: Genellikle 0.5 mikronun altında tane boyutu ister. Çünkü tane boyutu sinterlemeyi kontrol eden en önemli parametredir.
- 3) Boyut dağılımı: İyi bir sinterleme işleminin olabilmesi için ileri teknoloji seramiklerinde dar boyut dağılımına sahip tozlar istenir.
- 4) Tane şekli: Tozların şekli aspect oranı ile tanımlanır. İdeal olarak küresel boyutta tozlar istenir. Genellikle seramik tozları düzensiz bir şekle sahiptirler ve ideal bir paketleme için uygun değildir. Düzensiz şekilli tozların preslenmesinden sonra porozite genellikle % 35'den fazladır. Bazen % 50'den fazla da olabilir. Yoğunlaşma sırasında bu büyük miktardaki poroziteyi yok etmek oldukça güçtür. Preslenmiş seramik ürünündeki yüksek miktardaki porozite, ürün sinterlendikten sonra da yüksek miktarda porozite ile sonuçlanacaktır. Örneğin; başlangıç porozitesi % 40 olan alümina kompaktı sinterlemeden sonra % 0.25 ve 2 µm tane boyutu ile sonuçlanır. Başlangıç porozitesi % 60 olan kompakt ise sinterlemeden sonra % 10 porozite 55 µm tane boyutu oluşturur. Düşük porozite ve ince tane boyutu yüksek mukavemetli bir seramik ürünün üretilmesinde yararlı olacaktır.
- 5) Homojenlik: Partiküllerin içinde yoğunluk değişimleri istenmez. Atomik boyutta kimyasal homojenite istenir.
- 6) Saflık: İleri teknolojik seramiklerinde genellikle % 99.999 saflıkta toz istenir. Saflık seramik malzemelerin yüksek sıcaklık özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Mekanik özellikler üzerinde de safsızlıkların etkisi önemlidir.

2.8.2 Asıltı (Slip) döküm

Asıltı döküm bir toz şekillendirme yöntemi olup, temeli toz malzemenin uygun bir taşıyıcı sıvı içinde asıltı haline getirilerek, bu asıltının emici özelliğine sahip kalıp içerisine dökülmesiyle istenilen şekilde parça üretilmesine dayanır. Bu işlemlerle, asıltı içindeki taşıyıcı sıvı kalıptaki kılcal gözenekler vasıtasıyla kapiler etkiyle emilir

ve istenilen şekilde bir toz paketi oluşturulur. Daha sonra kalıptan çıkarılan parça, sırasıyla kurutulup pişirildikten sonra nihai ürün elde edilir.

Bu yöntemin en önemli özelliği, maliyeti yüksek kalıp ve yüksek basınç ekipmanları gerektirmeden kendi şeklini koruyabilen ve belli bir ham mukavemete sahip olan parça üretilmesidir. Bunların yanında bu yöntemin bazı dezavantajları vardır. Öncelikli olarak asıltı içerisinde belli bir toz yüklemesi gerekmektedir. Toz partikülleri asıltı içinde hemen çökmemeli ve belli bir süre içinde kek belli bir kalınlığa ulaşınca kadar asıltı halinde kalmalıdır. Bu nedenle çok küçük partikül boyutuna ve bazı ilavelere az miktarda ihtiyaç vardır. Bu ilaveler düşük sıcaklıklarda uçarak bozulmazsa pişme sırasında parçada hatalar oluşmasına sebep olmaktadır.

Kararlı bir asıltı küçük partikül boyutlu toz gerektirmektedir. Çoğunlukla asıltı hazırlamadan önce tozlar öğütülmektedir. Partikül büyük olduğu zaman yerçekiminden kaynaklanan ağırlık kuvveti baskın olmakta ve asıltı elde edilememektedir.

Bu yöntem, basit bir yöntem olup esas olarak her boyut ve şekildeki parça üretimi için elverişlidir. Pişme esnasında çekme miktarı tipik olarak % 25-30 civarındadır. Bu durum, nihai ürünün boyut tahmininde güçlük oluşturur[42].

2.8.3 Şerit (Tape) Döküm

Bugünkü modern teknoloji, ince şerit veya plaka halinde seramiklere gereksinim duymaktadır. Bu ürünler için genellikle “şerit-döküm” yöntemi uygulanmaktadır. Şerit döküm, elektronik seramik endüstrisinin en önemli proseslerinden birisidir. Şerit-döküm yöntemi, inorganik seramik malzemenin sıvı içerisinde dağıldığı seramik çamurunun hazırlanması ile başlar. Burada sıvı faz, solvent içerisinde seyreltilmiş halde organik bağlayıcılar, dağıtıcı ile plastisiteyi modifiye eden katkı maddelerini içermektedir.

Hazırlanan çamur, düz bir yüzeye yayılır ve solventin bünyeden uçurularak uzaklaşması sağlanır. Kurutulan şerit, yüzeyden sıyrılabilir ve kâğıt veya deri gibi ele alınabilir. Bu yöntem yüksek kaliteli seramik plakaların eldesi için kullanılır[40].

2.8.4 Ekstrüzyon Yöntemiyle Şekillendirme

Ekstrüzyon, plastik bir şekillendirme yöntemi olup; seramik malzeme ekstrüzyon sırasında kalıbı doldurabilecek kadar akıcı olmalı ve ekstrüzyon sonrası yeterli yaş mukavemete sahip olmalıdır. Seramik tozları, yeterli plastisiteyi sağlamak amacı ile ilave edilen % 25-30 mertebesinde organik bağlayıcı ve nem ayarı arzu edilen boyutlarda metallerde olduğu gibi ekstrüzyona tabi tutulur. Ekstrüzyon tekniği ile fırın tüpleri, tuğlalar, izolatörler, kapasitör boruları, katalitik altlıklar, termokupl koruyucu tüpler, elektronik altlıklar üretilmektedir[43]. Ekstrüzyon çamurunda seramik toz, bağlayıcı, yağlayıcı, dağıtıcı ve diğer katkı maddeleri bulunur. Burada en önemli parametre seramik tozu olup, tozun tane iriliği ve dağılımı, şekli ve aglomerasyonu çok önemlidir. Tane boyutu 1 µm civarında verimli olup tane boyutu ne kadar küçük ise ekstrüzyon özelliği artmaktadır.

2.8.5 Enjeksiyon Kalıplama İle Şekillendirme

Plastik bir şekillendirme yöntemi olarak enjeksiyonla kalıplama tekniği kompleks şekilli ve ince cidarlı parçaların ekonomik ve hızlı olarak üretilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem, plastik endüstrisinde uzun yıllardan beri kullanılmakta olup; ilk seramik parça üretimi, 1937 yılında yapılmış ve büyük miktarlarda buji üretimi gerçekleştirilmiştir. Bir seramik toz-bağlayıcı karışımının bağlayıcı eriyene kadar ısıtılması ve daha sonra parçanın istenen şekli aldığı ve yeniden katılaştığı bir kalıp boşluğu içerisine basınçla doldurulması enjeksiyon kalıplamanın temel prensibini oluşturur. Doldurulmuş kalıbın soğutulması ile katılaştırılan polimer-seramik karışımından polimerin kontrollü şartlar altında uzaklaştırılması ile sintterlemeye hazır, kompleks nihai şekilli parçalar elde edilir.

Enjeksiyon kalıplamanın üretim proses basamakları şu şekildedir,

1. Seramik tozun hazırlanması ve bağlayıcı formülasyonunun çıkarılması
2. Homojen bir toz/bağlayıcı karışımının hazırlanması
3. Enjeksiyon kalıplama
4. Şekillendirilen parçadan bağlayıcının uzaklaştırılması
5. Parçanın sintterlenmesi

Seramik enjeksiyon kalıplamada, kullanılan seramik tozu aşağıdaki şu özelliklere sahiptir.

- Geniş partikül boyut dağılımı
- Yüksek paketleme yoğunluğu
- Aglomera olmama
- Küresel ve eş eksenli partikül şekli
- Hızlı sinterleme için düşük ortalama partikül boyutu
- Düşük maliyet

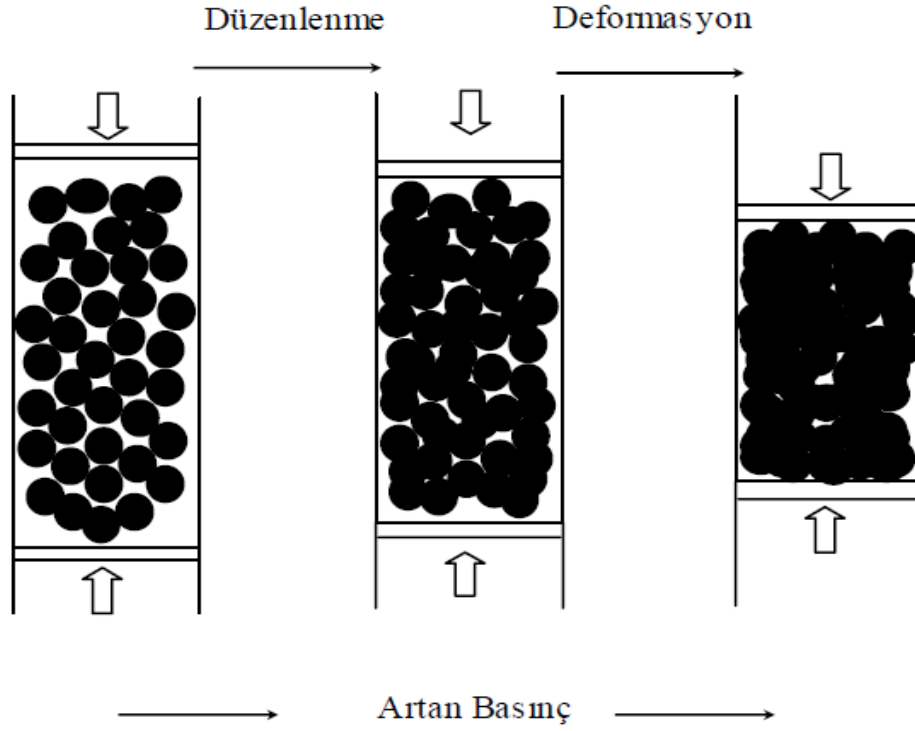
Bu yöntemin avantajları; hızlı ve otomatik kütleli üretim ile hassas boyutlu ve kompleks şekilli parça üretiminin mümkün olmasıdır.

Bu yöntemin dezavantajları ise; üretilebilecek parça boyutlarının sınırlı olması ve sinterleme öncesi bağlayıcı giderme işleminin uzun süre alması, kalıp ve makine maliyetlerinin çok yüksek olması, işlemin kontrolü için pahalı elektronik sistemlerin çevre şartlarına olan hassasiyeti ve tamirleri için uzman personel gereksim duyulması eksik yönleridir.

Bu yöntemle, dişçilik, kamera ve büro makinaları parçaları, döküm refrakter malzemesi, kesici takım uç, mikroelektronik paketlemede, tel sarımında ve diğer motaj aletlerinde, kol saati gövdesinde, kuyumculukta, oksijen sensörü, cerrahi aletlerde ve araç hava yastıkları parçaları üretilmektedir[42].

2.8.6 Tek Eksenli Kuru Presleme Yöntem

Bu yöntem; kalıp boşluğuna doldurulmuş tozlara tek yönlü veya çift yönlü olarak basınç uygulanarak şekillendirme esasına dayanmaktadır. Tozların preslenmesinde ana amaç ham yoğunluk ve dayanımın elde edilmesidir. Bu yöntem en seri üretim metodu olarak uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu yöntemde toz boyut dağılımı önem taşır. Bu yöntem ile plaka gibi düz parçaların üretilmesi için uygundur.



Şekil 2.5 Tek yönlü kuru preslemenin şematik gösterimi

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi, tek eksen boyunca uygulanan basınç sonucu kalıbı dolduran tozlar preslenerek şekillendirilir. Basma sırasında kalıbın aşınması problemi kalıba yağlayıcılar sürülerek giderilebilir. Yağlamanın başka bir amacı da parçanın kalıptan kolay çıkmasını sağlamaktır. Bu yöntemde, seramik tozlarının özelliklerine ve şekline göre harmana uygun bir bağlayıcı (polivinil alkol gibi), yağlayıcı (stearik asit, çinko sterat gibi) veya plastikleştiriciler (polietilen glikol, su gibi) ilaveler edilebilir. Tek yönlü preslemede uygulanan basınç arttıkça toz kütlesinin yoğunluğu artar ve gözeneklilik oranı düşer[44].

2.8.7 İzostatik Presleme

Bu yöntemde; tozlar kuru preslemede olduğu gibi hazırlanır ve sıvı geçirmeyen lastik kalıba konulur. Sistemin havası boşaltılır. Kalıbı çevreleyen sıvı, 400 MNm^{-2} kadar bir basınç altında sıkıştırılır. Bu şekilde yaşı (pişmemiş) yoğunluk % 50 mertebesine ulaşır ve pişme ile de bu değer teorik yoğunluğuna ulaşabilir. Basit geometrideki parçalar daha sonra atölyede nihai şekillendirmeye tabi tutulur.

2.8.8 Sıcakta Presleme

Seramik ürünlerin densifikasyonunu artırmak için genellikle sıcak preslemeye başvurulur. Sinterleme, yüksek sıcaklıkta uzun bir süre yapılırsa bile nihai malzemede, densifikasyon ancak % 80-90 arasında gerçekleşmektedir. Sinterlemede densifikasyon difüzyon prosesine dayandığından tam bir densifikasyon ancak difüzyonun hızlı olduğu ergime noktasına yakın yüksek sıcaklıkta gerçekleşebilir. Ancak bu uygulamada bir takım güçlükler vardır. Örneğin, seramik ve refrakter malzemelerin ergime noktaları çok yüksek olduğundan, çok yüksek sıcaklıklarda hem teknik açıdan hem de ekonomik açıdan mümkün değildir.

Sıcakta presleme iki şekilde uygulanabilir. Bunlardan birincisi, kuru preslemeye benzerdir. Ancak, presleme fırın içerisinde yapılır. Bu yöntemde tozlar tek yönde sıkıştırılır. Diğer yöntem ise ‘‘Sıcak İzostatik Presleme’’ (HIP) olup önemi gün geçtikçe artmaktadır. HIP prosesi, Jeolojide yüksek basınç ve sıcaklık altında kaya veya elmasın oluşumuna benzer biçimde tozların sıkıştırılarak yoğun bir malzeme olmasını sağlar. HIP prosesinde densifikasyon, büyük ölçüde atomların yayınması ile değil, toz malzemenin hareketi ile gerçekleşir. Bunun sonucu olarak, düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede densifikasyon gerçekleşebilmektedir.

HIP kinetiğine etki eden parametreler, sıcaklık, basınç, toz boyutu ve malzemenin mekanik davranışdır. HIP prosesi sonunda meydana gelen densifikasyon, belirli boyuttaki toz ve sıcaklık için HIP basıncına bağlı olarak değişmektedir.

- Sıcaklık ve basıncın etkisi: HIP basıncı arttıkça, sıcak deformasyonla ani olarak densifikasyon sağlanmaktadır.
- Toz boyutunun etkisi: Sinterlemede, toz boyutunun küçülmesi densifikasyon hızını artırmaktadır.
- Tane boyutunun etkisi: İnce tane boyutu, süper plastik deformasyon ihtimalini artırmaktadır. Eğer bu olay yer alırsa, HIP denfikilasyonunun daha süratle gerçekleşebileceği tahmin edilmektedir.
- Sistemde mevcut gazların etkisi: HIP prosesinin potansiyel üstünlüklerinden biriside; densifikasyon işleminde reaktif gazların da etkin olmasıdır[40,42].

2.8.9 Soğuk İzostatik Presleme

Soğuk izostatik presleme (CIP), önceden tespit edilmiş kalıp içerisindeki toz kütlesine, çevre ve oda sıcaklığında yüksek sıvı basıncının uygulandığı bir toz pekiştirme yöntemindedir. Bu yöntemde toz malzemeler kalıp olarak hizmet eden esnek bir elastik kap içerisine yerleştirilir. Toz kütlesi kısmen yoğun bir kompakt şeklinde birleştirilir. Basınç ortamı olarak genellikle su ve yağ kullanılır[43]. CIP sonrası parçalar teorik yoğunluklarının %60-80 arasında yoğunluk kazanır.

CIP ilk olarak metal tozların şekillendirilmesinde, tozların ekonomik olarak son şekle yakın preslenebilirliklerinde, döküm teknikleri yoluyla üretilmesi mümkün olmayan yeni alaşımların eldesinde, zor işlenen (volfram karbür gibi) malzemelerin bu yolla kolayca şekillendirilebilmelerinden dolayı kullanılmış ve daha sonraları seramik tozlarının şekillendirilmesinde de kullanılmıştır.

Diğer yöntemlere göre üstünlüğü, parçanın tüm yüzeyinde basınç izostatik olarak uygulandığı için eksenli preslemeye göre tüm parça boyunca daha üniform yoğunluk sağlar. Ayrıca, kompaktlama ve sinterleme sırasında tatmin edici üniform çekilme neticesinde karmaşık şekillerin yakın boyut toleransları içinde üretilmesi mümkündür. Bütün yönlerden uygulanan basınç, üniform yoğunlukta bir parça oluşumuna sebebiyet verir ki bu durum parçada sinterleme sırasında çok az ya da hiç çarpılmaya uğramayan bir çekilmeye yol açar. Sonuçta elde edilen malzeme homojen bir mikroyapıya sahiptir. Geleneksel presleme ile üretilmesi mümkün olmayan yüksek uzunluk/çap oranına sahip uzun ve dar parçalar bu yöntemle kolaylıkla üretilebilir. İzostatik presleme ayrıca diğer tekniklerle üretilmesi mümkün olmayan şekil ve boyuttaki parçaların üretimini mümkün kılar.

2.9 Seramiklerin Kurutulması

Seramiklerin pişme ve sinterleme işleminden yapılacak olan en önemli işlem kurutmadır. Kurutma; Sulu, yarı yaş veya rutubetli tozlar ile yapılan şekillendirmeden sonra yarı yaş ürünün bünyesindeki serbest suyun uzaklaşması gerekmektedir. Pişme öncesi üründe kalan su uzaklaşmazsa pişirim sırasında porlardaki suyun ısınması ile aniden oluşan aşırı hacim büyümesi ürünün çatlamasına

ve parçalanmasına neden olur. Ürünün kütlesi ve hamurun plastiklik özelliği kurutma zamanını zorlayan unsurlardır.

Şekillendirme yöntemine göre, bir parçada şekillendirme sonunda % 5-35 su vardır. Bu suyun buhara dönüşüp uzaklaşmasına kurutma denir. Seramiklerde kurutma şu şekilde de tarif edilebilir; kurutma fiziksel bir süreç olup rutubetli bir malzemeden şekillendirme suyunun uzaklaştırılıp kurutulması işlemidir. Seramik çamurunun içindeki porlar (gözenekler) aracılığı ile su yüzeye ulaşır. Burada porlar kapiler görevi yaparlar.

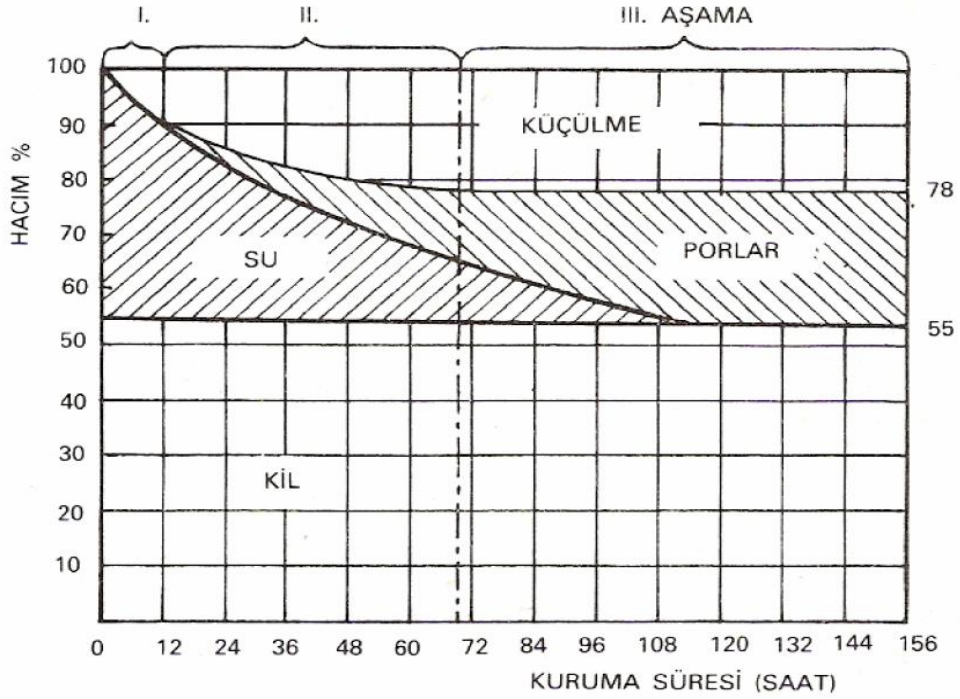
Bir seramik çamurunun içinde soğurulma suyu üç durumda bulunur.

1. Por suyu: Bu tanımlamadan taneciklerin arasında bulunan su anlaşılır. Çamurdaki suyun büyük bir kısmını oluşturur.
2. Yüzey suyu: Kil taneciklerinin filim şeklinde saran sudur.
3. Emme suyu: Kil taneciklerinin yüzeyinden içine emilme yolu ile giren sudur. Bu su seramik çamurunun plastikliğinde söz sahibi olur. Kurutma sırasında çamurdan ayrılan en güç sudur[39].

Kurutma havasının bu yüzden sıcak olması gerekmektedir. Sıcak hava, kuruyacak olan seramik mamulün ısınarak içindeki suyun buharlaşmasına aracı olur.

Şekillendirme sırasında çamura verilen su, kuruma sırasında tersine bir yapı izleyerek çamurdan uzaklaşır. İlk kuruma yüzeyde başlar, porlardan gelen su yüzeyden buharlaşarak uzaklaşır. Bu sırada kurutma sıcaklığının artması sakınca oluşturabilir. Bu sakınca yüzeyin çok önce kuruyup, içerden gelen suyun geçmesine engel olacak kadar küçülmesidir. Bu durumda oluşan gerilmeler, kuruma çatlaklıklarına ve deformasyonlarına yol açarlar. Çamurdaki gözeneklerden su uzaklaştıkça küçülme sürer. Küçülmenin nedeni taneciklerin birbirlerine yaklaşmalarındandır. Gözeneklerden suyun uzaklaşmasını, tanecik yüzey ve emme suyunun uzaklaşması izler.

Kuruma sırasında oluşan aşamaları, kuruma süresi ile birlikte inceleyen Bourry, kendi adı ile anılan bir diyagramda, bu üç aşamayı şu şekilde belirlemiştir.(Şekil 2.6)



Şekil 2.6 Bourry kuruma diyagramı[39].

- 1.Aşama: Çamurdan buharlaşarak uzaklaşan su buharı ile birlikte hacimsel bir küçülme oluşur.
- 2.Aşama: Çamur küçülmesini sürdürür, bu arada porlar oluşmaya başlar.
- 3.Aşama: Seramik mamulün küçülmesi sona erer. Ortaya çıkan gözenekler buharlaşan su ile orantılıdır.

Kurumaya etki eden faktörler şu şekilde özetlenebilir.

- Çamurun tane büyüklüğü ve dağılımı
- Çamurun bünyesindeki hammaddelerin mineral türleri
- Bünyede eriyen tuzların olup olmaması
- Moleküllerin yağışal düzeni
- Çevrenin rutubet koşulları
- Ortamdaki hava sıcaklığı
- Kurumaya giren seramik ürünlerin boyut, şekil, su, oranlarında beraberlik

2.9.1 Kurutma Yöntemleri

Açık Havada Kurutma: Daha çok tuğla, kiremit ve çömlekçi ürünlerinin kurutulmasında uygulanır. Mamulün kurutulması tamamen hava koşullarına bağlıdır, bu nedenle doğal kurutma olarak da tanımlanır.

Doğal kurutmanın avantajları

1. Herhangi bir kurutma ısısına gerek göstermez.
2. Parçalar çok yavaş kurutulduğundan hemen hiç kurutma hatası göstermez.

Doğal kurutmanın dezavantajları

1. Ortalama 14-20 gün süren kurutma süresine bağlı olarak, büyük kurutma alanları ve yollarına gerek vardır.
2. Açık hava kurutmaları sadece sezon kurutuculardır. İlkbahar ve sonbaharda ortaya çıkan sürekli yağışlar, gece donları, mamule zarar verir.
3. Rüzgâr ve güneş mamullerin büyük kısmının hemen bozulmasına yol açar.
4. İşletme verimi sınırlı olur ve fırınlar her zaman aynı şekilde beslenmez.
5. Mamullerdeki artık rutubet oranının fazla oluşu (% 4-6) fırında ön kurutmanın yapılmasını gerektirir.

Kapalı Alan Kurutması: Şekillendirilmelerin yapıldığı veya stoklandığı sahalar yaygın bir şekilde ısıtılır. Isınan kapalı sahadaki havanın rutubet alma imkânı artar. Bu nedenle üründeki su, sıcaklık etkisiyle buharlaşırken hava da bu rutubeti bünyesine alır. Rutubete doymuş hale gelen hava sıcak olsa da, daha fazla rutubet alamaz. Bu nedenle rutubete doymuş hava kapalı alandan dışarı atılmalı ve yerine rutubete aç olan taze hava kapalı alana alınıp iki hava devamlı olarak sirküle edilmelidir. Bu sırada ısıtmanın en ekonomik şekilde yapılabilmesi için ısıtılmış olan taze havanın yeteri kadar rutubet almadan dışarı atılmasına dikkat edilmelidir. Bu kontrollü otomatik olarak gerçekleştirip havalandırmayı kontrol altına almış sistemlere de klima sistemi denir.

Kamara Kurutma: Isı ve rutubet şartlarında çalışanların rahatsız olmaması ve kurutmanın küçük bir hacme gerçekleştirilmesi nedeniyle daha ekonomik olabildiğini sağlar. Ancak bu sistem kurutulması istenen ürünlerin şekillendirme

sonunda taşınarak kamara kurutma içine yerleştirme ve kuruduktan sonra tekrar boşaltılmasını gerekmektedir. Kamara içindeki hacim bir taraftan ısıtılırken diğer bir taraftan hava sirkülasyonu sağlayacak sistemlerle donatılmıştır.

Kamara kurutma üç şekilde yapılır:

1. Alttan üfleli kamara kurutma
2. Üstten üfleli kamara kurutma
3. Alttan ve geri dönüşümlü üfleli kamara kurutma

Işımalı Kurutucular: Sıcaklık yayıcı olarak ısıtılmış metal plakalar, silis çubuklar ve lambalardan yararlanılır. Kurutma süresi kısa ve sıcaklık kayıpları azdır. Kurutma sıcaklığını mamulün üzerine iletme görevini, bu sistemde hava yapmaz çevredeki hava soğuk kalırken mal ısıtılmış olur. Bu güne kadar seramikte 6 mm derinliğe kadar giren ışınlar kullanılmıştır. Yüksek frekans ile kurutmada, kurutulacak olan parça, bir kondansatörün iki plaka arasına, kuvvetli ve yüksek frekanslı bir elektrik alanı içine yerleştirilir. Oluşan pozisyon, mamulün içindeki suyun buharlaşması için gereken ısıyı oluşturur.

Bant Kurutucular: Sonsuz bir banttı oluştur kontinü çalışır. Kuruyacak olan malzemeler bu bant aracılığı ile kurutma bölgesine götürür. Kuruyacak olan malzemenin bu bant aracılığı ile kurutma bölgesine götürülür.

Kurutucunun bazı bölgeleri vantilatörle havalandırılır. Kaba seramikte az kullanılan bir yöntemdir. Son yıllarda ince tuğla ve kiremit endüstrisinde bant kurutucular kullanılmaktadır.

Salıncaklı Kurutucular: Kontinü çalışan bu tür kurutucularda daha çok, tabak ve kase türünden olan tornada şablonla hızlı üretilen mamuller kurutulur. İnce olmak koşulu ile kaba seramikte, kiremit kurutulmasında da yararlanılır. Prensip olarak hareketli rafların bir kurutma odasında dolaşması olarak tanımlanabilir. Salıncaklı kurutucular ile büyük ölçüde yer ve iş gücü kazanılır.

Döner Masalı Kurutucular: Daha çok ince seramik endüstrisinde fincan kase gibi içi boş mamullerin kurutulmasında kullanılır. Mamuller döner masada bulunan

deliklerin üzerine ters olarak yerleştirilir. Alttan üflenene sıcak kurutma havası seramik mamulleri kurutur.

Döner Silindirik Kurutucular: Genellikle ham kilin kurutulmasında kullanılırlar. Döner meyilli bir silindir esas kurutucuyu oluşturur. Üflenene kurutmanın havası karşı yönden emilir. Kuruyan mal eğimli silindirden sürekli olarak boşalır.

2.9.2 Kurutma Hataları

Çamur hazırlamadan başlayarak, şekillendirme de bilinerek veya bilinmeden yapılan hatalara yanlış kurutma teknikleri de eklenince, kurutma hatalarının ortaya çıkması kaçınılmaz olur.

Şekillendirilen bir parçada eğer farklı et kalınlıkları varsa, kuruma sırasında, ince kısımlar daha çabuk kuruyacaklarından, geç kuruyan kısımlarla arasında bazı gerilimler ortaya çıkar. Bu ise, ince ve kalın kısımların birleştikleri yerlerde “kuruma çatlağı” denen çatlak türünü oluşturur.

Daha önce ince ürünlerde görülen bir kurutma hatası da “deformasyon ve eğilmedir”. Fakat hareketsiz zemin ve raflarda kurutulan büyük parçalarda da görülür. Nedeni, parçanın yetersiz kuruması veya yalnızca yüzeyinin kurumasıdır. Bu hata, yetersiz kurutma düzeneklerinde ortaya çıkar. Ürünlerin kurutma içinde hızlı hareketli veya kurutma havasının iyi ayarlanmayan sıcaklığı ve hızı da kurutma hataların baş nedenleridir.

Hareketsiz kurutmalarda, hep bir taraftan kurutulan parçalar, deformasyonun yanı sıra çokça kurutma çatlakları da gösterirler.

Kurutma sırasında yüzeye doğru hareket eden su, beraberinde ince tanecikleri de taşıyabilir. Bu durumda yüzeyde ince taneciklerden oluşan bir tabakalaşma hatası ortaya çıkar.

Eğer çamurun yapısında çözünebilir tuzlar varsa, kuruma sırasında bunlar kolayca yüzeye taşınabilir ve yüzeyde “renk lekeleri” oluştururlar[39].

2.10 Seramiklerin Sinterlenmesi

Seramik tozları, şekillenme esnasında sıkışarak malzemedeki gözenek miktarı bir miktar azalır. Kurutma ile de tozlar tamamen birbiri ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz kompakt hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur.

Şekillendirilmiş seramik malzemelerde malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak % 25-60 mertebesinde gözenek içerir. Mukavemet, saydamlık, ısı iletkenliği gibi özellikler için yapıda mevcut gözeneklerin elemine edilmesi gerekir. Sinterleme boyunca mevcut fazların bazılarının dönüşümü veya ayrışmasından dolayı bir takım değişiklikler meydana gelir [45,46]. Bu değişiklikler, malzemenin pek çok özelliklerinin değişimine neden olur. Mesela seramik malzemelerde mukavemet, ısıl iletkenlik, yoğunluk, saydamlık ve yarı saydamlık gibi fiziksel özelliklerde iyileşme görülür [47, 48].

Sinterleme, şekillendirilmiş malzemede birbirine değen tanelerin yüksek sıcaklıkta aralarındaki gözeneklerin azalması ve malzemenin yoğunluğunun artması olayı şeklinde tanımlanır. Pişme esnasında, difüzyon hızlandığından birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karmaşık atom difüzyonu, basınç ve ısınım tesiri sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenir. Böylece gözenek miktarı azalır ve densifikasyon sağlanır. İdeal bir sinterleşme sonunda gözenek tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir kitle haline gelir.

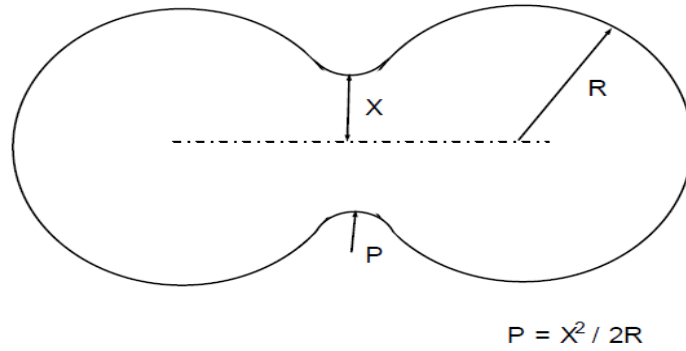
2.10.1 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme mekanizması üç aşamadan gerçekleşir.

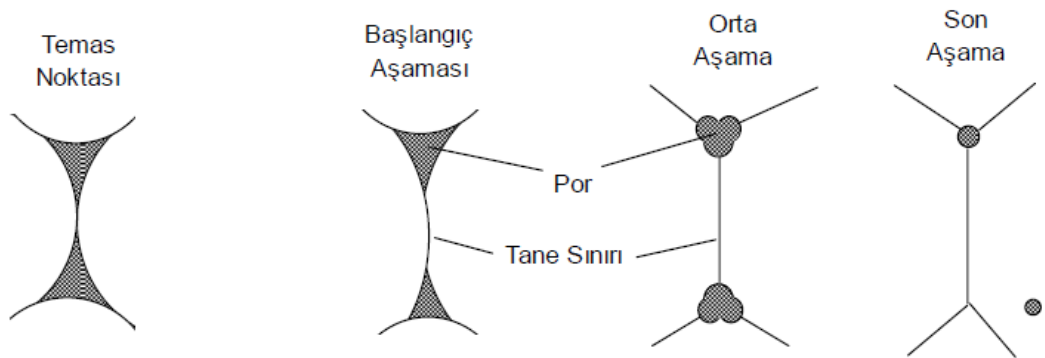
1. Aşamada birbirine değen taneler boyun oluşturur.
2. Aşamada malzemenin yoğunluğu % 90-95'ine ulaşır. Bu aşamada gözenekler hala birbiri ile bağlantılıdır. Eğer tane büyümesi yoksa gözenek miktarının azalması zamanla doğru orantılıdır.
3. Aşama, taneler arasında kapalı olarak kalan gözeneklerin tane sınırlarından yine difüzyonla uzaklaştırılması olayıdır.

Bütün bunlar kristallerin temas noktaları ve toplam kütledeki madde taşınımı ve yeniden kristalleşme süreçleri sonunda gerçekleşir[45]. Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca, atomların yayınması (yüzeysel ve hacimsel) ile vizkoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterleşmeyi sağlayan itici güç, Gibbs serbest enerjisindeki azalmadır.

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi, temas halinde olan iki küresel tane arasında bağlar aynı derecede büyür ve mikroyapıda Şekil 2.8’de görüldüğü gibi değişir.



Şekil 2.7 İki partikül için sinterleme profili[49].



Şekil 2.8 Temas noktasından başlayan sinterleme boyunca partiküller arası bağın gelişimi ve porozitenin azalması[49].

Paketlenmemiş tozlar için boyun boyut oranı (X/R) 0.3’den daha düşük olduğu zaman sinterlemenin durumu başlangıç aşamasında demektir. Bu aşama boyunca,

kinetikler partiküller arası boyuna yakın keskin eğrilik derecesiyle gerçekleştirilir. Por şekli çok düzgün olmasına rağmen por yapısı açıktır ve tamamen birbirine bağlanmıştır. İlk aşama sinterlemesi için itici kuvvet, kütle akışına yol gösteren boyundaki eğrilik derecesidir.

Orta aşamada, por yapısı çok daha düzgün olup porlar küresel yapıda bir bağa sahiptir. Bu noktada hareket partiküller arası boyun büyümesinden tane por yapısına kayar. Orta aşamada, kompaktın üstün özellikleri gelişimi oluşur. İtici kuvvet, yüzey ve tane sınır enerjisinin her ikisini de birden içeren yüzeyler arası enerjidir. Orta aşamanın sonunda tane büyümesi yaygındır. Sonuç olarak ya por hareketi ya da por izolasyonu oluşabilir. Por yapısının çekilmesiyle yaklaşık % 8 poroziteli, dengesiz silindirler oluşur. Bu noktada, silindirik porlar tane büyümesini yavaşlatmada etkin olmayan küresel porlar içerisine çöker.

Pek çok durumda mikroyapı, tane sınırlarından ayrılmış porlar sergiler. Porların tane içerisinde hapis olması (izolasyonu) yoğunlaşma hızını oldukça düşürür. Küreler içerisinde izole edilmiş porlar, sinterlemenin son aşamasının başlangıcında olduğunun ifadesidir. Son aşamada kinetik çok yavaştır. İtici kuvvet por-katı yüzeyler alanın azaltılmasıdır. Son aşamada, por içerisinde bir gaz bulunması yoğunlaşma miktarını sınırlayacaktır[49].

Sinterleme aşamaları arasında çok açık farklar yoktur. Genelde başlangıç aşaması, geniş eğrisel dereceli bir mikroyapıyla ilişkilidir. Orta aşamada porlar daha düz fakat birleşme tamamen bitmemiştir. Teorik yoğunluk % 92'den daha azdır. Sinterlemenin son aşamasında porlar küresel ve kapalıdır. Son aşamada yoğunluk, teorik yoğunluğun % 92'sini geçer ve tane büyümesi meyilli başlar.

2.10.2 Sinterleme İşlemini Etkileyen Parametreler

Toz Karakteristikleri: Başlangıç toz özellikleri (toz boyutu, boyut dağılımı, tane şekli, tane aglomerasyonu, aglomerasyon derecesi ve kimyasal homojenlik), yoğunlaşma ve mikroyapısal gelişim üzerinde önemli etkilere sahiptir. İdeal bir toz, küçük tane boyutlu aglomerasyonsuz, eş tane şekilli, dar tane boyut dağılımı ve yüksek safiyet veya kontrollü katkı içeriğine sahip olması gerekmektedir.

- a. *Toz Boyutu*; Toz boyutu; her bir taşınım mekanizmasında boyun büyümesinde etkili bir parametredir. Yüzey difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu toz boyutuna çok duyarlıdır. Düşük tane boyutlarında ara yüzey difüzyon mekanizmaları çok etkilidir çünkü küçük tane boyutlu tozlar yüksek yüzey alanı nedeniyle birim hacim başına yüksek ara yüzey içeriğine sahiptirler bu ise yüksek itici güç sağlar. Bu faktörler ise sinterlemeyi hızlandırmaktadır.
- b. *Toz Boyut Dağılımı*; Geniş toz boyut dağılım aralığı, sinterlemenin son adımında önemli bir etkiye sahiptir ve bu kademede tane boyut dağılımı başlangıç tozlarındaki partikül boyut dağılımı ile benzer davranış gösterir. Sinterlemenin son adımında dar bir tane boyut dağılımı yüksek sinter yoğunlukları için gereklidir. Dar tane boyut dağılımları yüksek homojenlik verir bu ise sinterleme esnasında yoğunluğu artırır.
- c. *Toz Şekli*; Küresel olmayan tozlar, birim hacimde yüksek yüzey alanına sahiptir, bu ise sinterlemeyi hızlandırır.
- d. *Aglomerasyon*; Yığınlar (agglomerate), küçük kütlelerdeki taneciklerin yüzey kuvvetleri veya katı köprülerle birbirlerine bağlanmasıdır. Topaklaşma (aggregate) ise kaba bileşenlerin kuvvetlice bağlanması ve reaksiyona girerek küme oluşturmuş taneciklere verilen isimdir. Aglomerasyon ve agregalar arasındaki boşluklar toz bileşenleri arasındaki boşluklardan daha büyüktür ve büyük boşluklar daha uzun sinterleme süreleri gerektirir.

Katkı Maddeleri: Toz işlem esnasında yoğunlaşmayı artırmak için katkı maddeleri yaygın olarak kullanılır. Katkı maddelerinin etkileri şu şekilde sıralanabilir;

- Sıvı faz oluşturmak
- İkinci bir faz oluşturarak tane sınırları hareketini engelleyerek tane büyümesini engellemek
- Tane sınırlarını ayırmak
- Tane sınır enerjisi ile serbest yüzey enerji oranını değiştirir.
- Difüzyon katkı maddesini değiştirerek tane büyümesini engellemek

Katkı maddeleri ilavesiyle tane büyümesi önlenmekte ve yoğunlaşma için ideal toz karakteristikleri korunmaktadır.

Sıcaklık ve Pişme Çevrimi: Seramik veya metallerin sinterleme evriminde genellikle maksimum sıcaklığa sabit ısıtma hızı ile çıkılır ve optimum sonuçlar elde edilinceye kadar bu sıcaklıkta beklenir. Geleneksel sinterleme yöntemi ile birlikte farklı yöntemlerde geliştirilmektedir. “Hız Kontrollü Sinterleme” ile ısıtma hızlarının kontrolü ile sinterleme çevrimi ve yoğunlaşma profili de kontrol edilmiştir. Hız kontrolü profil gaz sıkışmasını azaltmakta ve aşırı tane büyümesini önlemektedir. Her iki yöntemde de teorik yoğunluğa ulaşmak mümkün ama hız kontrolü ile daha küçük taneli bir mikroyapı elde edilmektedir.

Sinterleme Atmosferi: Sinterleme atmosferinin yoğunlaşma ve mikroyapı üzerine etkisi gaz çözünürlüğü, katkı ve toz ile reaksiyon ile ilgilidir. Örneğin, Al_2O_3 sinterlenmesinde O veya H_2 kullanıldığında teorik yoğunluğa ulaşılırken N_2 , He, Ar gazları kullanıldığında yoğunluk düşük kalmaktadır çünkü bu gazlar Al_2O_3 içerisinde sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir. Eğer gazlar malzeme içinde çözünmezlerse kapalı porlar ile hapsolür ve yoğunlaşmayı engeller. Sinterleme atmosferi katkı maddeleri ile seçici olarak reaksiyona girebilir bu ise yoğunlaşma işlemi için önem taşımaktadır.

2.10.3 Katı Hal Sinterlemesi

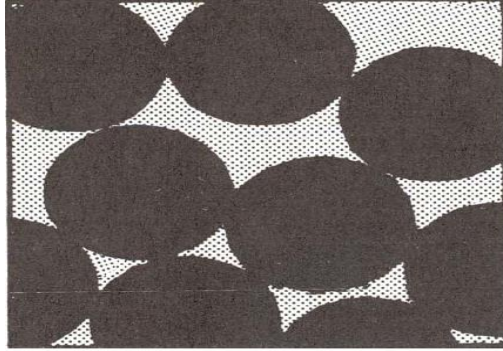
Katı hal sinterleme, yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Bu proses için gerekli olan itici güç, boyun bölgesi ile tanenin yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji farkıdır. Sinterleme sırasında ısıtma ile birlikte partiküller arasında katı bağlar oluşur. Bağların oluşmasıyla meydana gelen tane büyümesinde meydana gelen tane büyümesi sonucunda tane sınırları ortadan kalkar ve sonuç olarak serbest yüzeyler indirgenir.

Katı hal sinterleme aşamaları, Çizelge 2.3 verildiği gibi ve Şekil 2.9 görüldüğü gibidir.

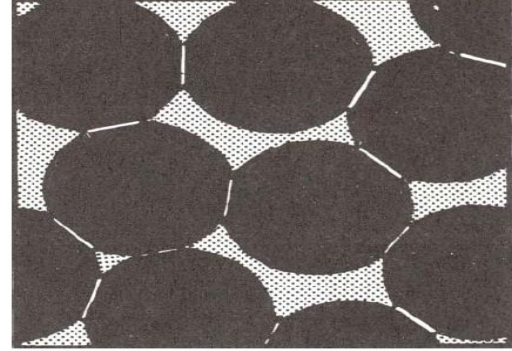
- a.Yapışma: Tozlar arasında bağ (boyun) oluşması
- b. Başlangıç: Boyun büyümesi
- c.Ara: Gözeneklerin yuvarlaklaşması ve uzaması
- d. Son: Gözeneklerin küçülmesi ve yoğunlaşmasıdır.

Çizelge 2.3 Klasik sinterleme aşamaları[49].

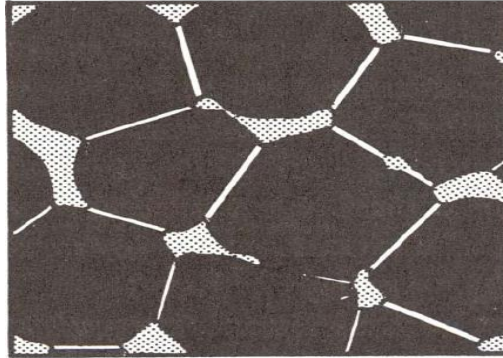
Aşama	Proses	Yüzey alan kaybı	Yoğunlaşma	Büyüme
(A) Yapışma	Temas oluşturma	En az, eğer yüksek basınçta paketlenmediyse	Yok	Yok
(B) Başlangıç	Boyun büyümesi	Belirgin, % 50 kadar kayıp	Başlangıçta küçük	En az
(C) Ara	Gözenek yuvarlaklaşması ve uzaması	Neredeyse açık gözeneklerin tamamının kaybı	Belirgin	Tane ve gözenek çapında büyüme
(D) Son	Gözenek kapanması ve son yoğunlaşma	Önemsiz kayıp	Yavaş ve nispi olarak en az	Kapsamlı tane ve gözenek büyümesi



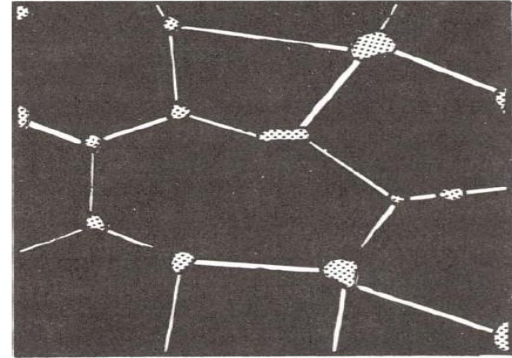
(A)



(B)



(C)



(D)

Şekil 2.9 Katı hal sinterleme aşamaları[47]. A) Yapışma, B) Başlangıç safhası, C) Ara aşama, D) Son aşama

Bağ oluşumu, atomların yayınması ve bunu takip eden tane sınırlarının oluşumunu içerir. Bağ oluşturma işleminin büyük bir kısmı sinterleme sıcaklığına kadar geçen ısıtma ve sabit sinterleme sıcaklığının ilk zamanlarında oluşur. Boyun büyümesi sinterlenen kütle içerisinde malzeme taşınımını gerektirir, fakat gözeneklerde azalma olmaz. Yani kütlede büzülme olmaz ve gözeneklerin devamlılığını etkilemez.

Gözenek kanallarının yuvarlaklaşması ve uzamasında gözenek yüzeylerinden boyun kısmına malzeme (kütle) taşınımıyla gözenekler daha yuvarlaklaşır ve kanallara doğru uzar. Gözenek kapanması ve yoğunlaşmasında gözenekler tamamen kapanır ve daha sonra gözenek küçülmesinin en önemli göstergesi olan sinterlenen parçanın hacimce küçülmesi meydana gelir.

Bu olay katı malzemenin gözeneklere, gözeneklerdeki gazların da dış yüzeye hareketini içermektedir. Daha yüksek sıcaklıkta veya daha uzun sürede yapılan Sinterlemede tane büyümesi ve gözenek büyümesi olur. Toplam gözenek sayısı azalırken, gözenek yüzdesi değişmez ve yoğunluk artışı olmaz.

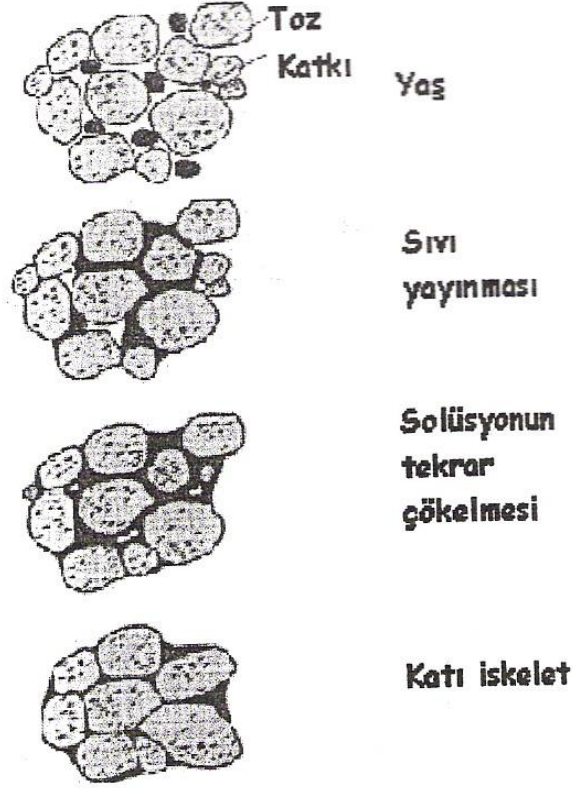
Sinterlemede parçaların atomik hareketleri genelde yayınma ağırlıklı oluşmaktadır. Pişirme sırasında birçok kütle taşınım olayı gerçekleşmesine rağmen en önemli ve belirgin olan, yüzey ve hacimsel taşınım olmaktadır. Yüzey taşınım, buharlaşma-yoğunlaşması, yüzeysel yayınma ve yayınma taşınmasıdır. Hacimsel taşınım ise latis yayınması, tane sınırı yayınması ve plastik akıştır. Hacimsel taşınım yoğunlaşmayı yani büzülmeyi gerçekleştirirken yüzeysel taşınım kaynaşmayı sağlayıcı ve tozlar arasındaki bağları kuvvetlendirici etki yapar[46].

2.10.4 Sıvı-Faz Sinterlemesi

Yüksek ve düşük ergime sıcaklığına sahip farklı tozların sinterlenmeleri sırasında oluşan sıvı faz sinterlemesi düşük ergime sıcaklığına sahip toz partiküllerinin ergiyerek katı tanelerin etrafını sarması ve kaynaşması bu sıvı köprü yardımı ile sağlanması prensibine dayanır.

Bu proseste sinterleme sıcaklığında, fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlenmesinde görülür.

Sıvı faz, katı haldeki tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda 1000 psi (0.7 kg/mm²) varan yüksek kapiler basınç meydana gelir. İnce tozlarda, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleme kolaylaşır. Sıvı faz sinterlemesi, silikat sistemlerde geniş ölçüde uygulanır.



Şekil 2.10Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları[49].

Sıvı faz sinterlemesi üç temel aşamadan oluşur.

1. *Aşama:* Sıvı faz içinde taneler önemli ölçülerde hareket etmektedir. Bu hareket tanelerin tekrara düzenlenmesini ve yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Sıvı faz, şekilde verilmiş parçadaki gözeneklerin içine akar ve katı taneleri taşıyarak bu boşlukların yerini alır.
2. *Aşama:* Sadece katı fazın sıvı faz içerisinde çözünürlüğü varsa olur. Bu aşamada yoğunlaşma olur; fakat yoğunlaşma hızı birinci aşamaya göre daha azdır. Katının dışbükeyliği arttıkça (yani toz boyutu küçüldükçe) sıvı içindeki katı çözünürlüğü artar ve bunun sonucunda büyük tozlar daha fazla büyüyerek yuvarlaklaşırken, küçük tozlar çözünerek kaybolurlar. Malzeme taşınımı, sıvı faz içerisinde yayınma ile hızlı bir şekilde olur.
3. *Aşama:* Eğer sıvı fazın katı fazı ıslatması tamamlanmamışsa, katı taneler birbirine değerkler. Eğer sıvı faz, katı fazı ıslatmazsa; sıvı faz, sinterlenen parçalardan dışarı çıkabilir ve parçanın üzerinde damlacıklar halinde görünür, buna “terleme” adı verilir. Eğer, sinterleme sıcaklığında sıvı katı içerisinde

özünüyorsa, maksimum çözünürlük durumunda sıvı faz miktarı azalır ve tükenir. Eğer bu çok çabuk olursa, gerçek sıvı faz sinterlemesi ve yoğunlaşması olmaz[42].

Sıvı- faz sinterlemesi, birçok endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılan metalik ve seramik ürünlerinin fabrikasyonunda sıkça kullanılan bir üretim metodudur. Bu üretim metodunun başlıca avantajları şu şekildedir;

1. Düşük sinterleme sıcaklığı
2. Hızlı yoğunlaşma ve homojenleşme
3. Yüksek nihai yoğunluklardır.

2.10.5 Buhar-Faz Sinterlemesi

Buhar faz sinterlemesi sadece birkaç sistemde önem taşır. Bu prosesi iten güç, yüzey eğriliğı nedeniyle buhar fazından meydana gelen farktır. Tozların yüzeyi, pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan, iki tozun birbirine temas ettiğı boyun bölgesinde eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. Bu proste porların morfolojisi değışebilir fakat densifikasyon gerçekleşmez[50].

2.10.6 Reaktif –Sıvı Sinterlemesi

Bu sinterleme türü sıvı faz sinterlemesine benzer. Fakat sıvı ya bileşimini değıştirir yada ayrışarak kaybolur. Bu proses, sinterleme sıcaklığında katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarda özünebildiğı sistemlere uygulanabilir. Bu proste sıvı fazdaki negatif eğrilik yarıçapı, katı tozlara kıyasla negatif basınç yaratır ve tozları bir arada tutar. Bu arada boyun bölgesinde oluşan basma kuvvetleri sıvı içerisinde katının çözünürlüğünü artırır. Böylece tozlar arasındaki malzeme çözünerek birbirine kenetlenir.

2.10.7 Sinterlemede Tane Ve Gözenek Büyümesi

Sıcaklık artışıyla sinterlemenin arttığı çok açıktır, ancak gereğinden yüksek sıcaklıkta yapılan sinterlemede malzemelerin özelliklerinin iyileşmediğı gibi tane ve gözenek büyümesi ile zayıfladığı bilinmektedir. Sinterleme sırasında en önemli konu

taneleri büyütmeden yüksek yoğunluğa ulaşmaktır. Bunun için iki çözüm yolu vardır.

Bunlar; yoğunlaşma hızını artırma ve tane büyüme hızını yavaşlatmaktır. Yoğunlaşma hızı latis yayınması veya tane sınırı yayınmasını artırarak yapılabilir. Tane büyüme hızını yavaşlatmak ise yüzey yayınmasını azaltmak, buharlaşma-yoğunlaşmayı azaltmak veya latis yayınmasını ve tane sınırı yayınmasını azaltmakla olabilir. Bunun için tane sınırı hareketini zayıflatıcı katkılar yapılmaktadır. Bunlar tane sınırlarında gözenekleri tutarak veya kendileri durarak tane sınırı hareketini güçleştirirler.

Tane ve gözenek büyümesi incelendiğinde, tane büyümesi tane sınırının hareketiyle olmaktadır, bu nedenle artan sıcaklık ile tane sınırı hareketin artması tane büyümesine neden olmaktadır. Küçük toz tanelerin yüzey bükümlerinin fazla olmasından dolayı artan sıcaklığın yardımıyla büyük tanelerle birleşerek onları büyütmetedir.

Yapıda toz dağılımı başka bir deyişle toz dağılımı homojen ve dar boyut aralığında olursa, sinterleme ve gözenek küçülmesi tüm noktalarda aynı olmaktadır. Böylece gözenekler tane sınırının hareket kabiliyetini zayıflatmaktadır. Yoğunlaşmanın % 90'ı tamamlandıktan sonra tane büyümesi çok hızlanmakta ve gözenekler kapanmaktadır. Bu aşamadan sonra tanelerin büyümesini en fazla etkileyen tane sınırındaki katkısızlardır.

Sinterlemenin son safhasında izole olmuş gözenekleri yok etmek çok zordur. Gözeneklerin yok edilmesi için tane sınırına doğru yayınma gerekmektedir, bu ise çok yavaş bir işlemdir. Aşırı sinterlemede (gereğinden yüksek sıcaklıkta veya gereğinden uzun yapılan sinterlemede) gözenek büyümesiyle ortalama gözenek çapı büyürken gözenek adedi azalmaktadır. Gözeneklerin çaplarına göre yüzey bükümleri farklı olduğu için küçükler yok olarak büyükleri büyütür, buna “ostwald olgunlaşması” denmektedir. En önemlisi, bu gözeneklerin basınçlarını azaltmak için büyümeleri, toplamda yapının hacmini artırır. Sıcaklık artışıyla basınç artacağı için bu büyüme sıcaklık yükseldikçe de fazla olmaktadır. Gözenegin en büyüğü daha fazla büyüyeceği için yapıda büyük gözeneklerden kaçınılmalıdır[51].

2.10.8 Sinterleme Süreçlerinde Karşılaşılan Problemler

Teknolojide, sinterleme esnasında bazı problemlerle karşılaşılır. Bunlar çökme, aşırı yanma, bağlayıcıların yanması, ayrışma tepkimeleri ve polimorfik dönüşümlerin yer almasıdır.

Sinterleme sırasında çökme genellikle malzemenin yetersiz desteklenmesinden kaynaklanır, bu probleme çözüm olarak fırın içinde birtakım tedbirler alınabilir ve malzemenin pişme esnasında fırındaki konumu değiştirilir. Çökmeye aynı zamanda yaş malzemenin yoğunluğunun yer yer değişik olması neden olur bu durumda heterojenliğin daha önceki kademelerde ortadan kalkması sağlanmalıdır.

Malzemenin istendiğinden daha fazla pişmesi ve erimesi, fırın sıcaklığının gereğinden yüksek olması sonucunda ortaya çıkar. Yakıtın verdiği sıcaklığın, fırın içinde iyi bir dağılım göstermeyerek, bazı yerlerde fazla yakıtın kullanılması, o bölgedeki malların erimesine neden olur. Fırında bazı malların az pişmesi, fırının az ısıtılmış bölgelerinde görülür. Bu mallar sağlamlıktan ve dirençten yoksun olup, vurulduğu zaman çınlama yerine kof bir ses çıkartır. Malların fırın içinde yerleştirme şekilleri de pişmenin az veya çok olmasına etkili olur. Genellikle ısı kayıplarının fazla olduğu, kapı ve duvar yakınları ile sıcaklığın erişemediği fırının alt ve üst, iç bölgelerinde, sıcaklık kayıpları büyük olduğundan, buralarda pişmesi gereken mallar az pişerler.

Soğuk malların fırında, içinde yüksek oranda su buharı bulunan gazlar ile veya düşük sıcaklık da rutubetli hava ile ısıtılması çatlamalara yol açar. Malların üst yüzeylerinde yoğunlaşmış olan su buharı tabakası, malların yüzeyinde bir yumuşamaya yol açar. Bu sırada malın ısıtılması sonucu suyun aniden uçması nedeniyle çatlaklar ortaya çıkar. Bu tür çatlaklar sadece malların üst düzeylerinde ortaya çıkar derinlere inen çatlakların nedeni ise malların yeterince kurutulmadan fırına girmesinden kaynaklanmaktadır.

Fırın ısıtmasında kullanılan kükürtlü yakıtlardan fırın içinde SO_2 ve SO_3 içeren yanma gazları oluşur. Bu gazlar malın rutubetinden kaynaklanan su buharı ile

birleşerek sülfirik aside dönüşürler. Bu da malzeme yüzeyinde beyaz lekeler yol açar. Bunları önlemek için, çıkış gazlarını yoğunlaşma sıcaklığının altına düşürmek ve malları fırına kuru olarak sokmak gerekir. Aynı zamanda, fırına giren malları, çıkma gazları ile değil, kuru sıcak hava ile kurutmak gerekir.

Diğer bir pişme hatası da, fırın sıcaklığının çok çabuk yükselmesi sonucu ortaya çıkan pişme çatlaklarıdır. Bu olay daha çok, kimyasal suyun uçtuğu 400-600 °C arasında olur. Pişen malların çok çabuk soğumasında çatlaklara yol açar. Bunlara soğuma çatlağı adı verilir. Ayrışma reaksiyonları, tuzların, nitratların ve hidratların kullanılması halinde meydana gelir. Karbonatların ayrışması 1000°C ve sülfatların ayrışması 1200 °C gerçekleştiğinden bu sıcaklıkların altındaki sinterlemelerde sorun yaratmaz polimorfik dönüşümler, özellikle soğuma esnasında problem yaratır[50].

Pişme sonucu görülen şişmeler diğer bir pişme hatasıdır. Bunun nedeni, sıcaklığın ani yükselmesi sonucu malzemenin yüzeyinin sinterleşmesi ve arada kalan gaz tabakasının genişleyerek, şişip dışarı baskı yapmasıdır. Killerin içindeki, doğadan gelen maddelerin yanması sonucu oluşan gaz basıncı su buharının yardımıyla, sinterleşen malzemelerde şişmeye neden olur. Şişmenin kaynaklandığı diğer bir neden ise, demir bileşikli (Fe_2O_3 , FeS_2) hammaddelerinin CO'li yanma gazlarının etkisi ile reaksiyon göstermesidir. CO, 400 °C Fe bileşiklerinin katalizatörlüğü altında CO_2 ve C'ye ayrışır. Başka bir ifade ile demirli malzeme yaklaşık 400 °C' de CO ile birleşirse bünyesinde C hapseder. Yüksek sıcaklıklarda, oksijen oranına göre, bu C yine CO ve CO_2 olarak yanar. Oluşan bu gaz ise şişme nedenidir. Bu hatayı önlemek için, demirli maddeleri bol hava ile yıkamak gerekir.

Sır hatası olarak görülen kabarcık ve iğne delileri çoğu zaman pişirme hatası olarak da çamurdan gelebilir. Örneğin, demirli çamurlarda silisle oluşan “fayalit” gaz ise çamurun sır tabakasını delerek çıkar. Oksitlerin sinterlenmesinde yayınmayı kontrol eden bileşen oksijen iyonunun difüzyonudur. Sinterleme esnasında yer alan farklı difüzyon hızları, stokiometrenin bozulmasına ve tane içerisine boşluk oluşumuna sebebiyet verir, oluşan bu boşlukları ortadan kaldırmak mümkün değildir.

3. PORSELENLER

3.1 Giriş

Gelişen teknolojiyle beraber yaşam standartları da değişim göstermektedir. Bu değişimle birlikte malzeme bilimi ve mühendisliği de gelişmekte ve insanoğlunun beklentilerine yanıt vermeye çalışmaktadır. Günlük hayatın vazgeçilmez malzemelerinden biri de seramik grubundan olan porselenlerdir. Porselen üçlü sistemi (kuvars-kaolen-feldspat) geçmiş yıllarda pek çok çalışmada araştırılmış olmasına rağmen, halen cevaplanmayı bekleyen pek çok soruyu barındırmaktadır. Bu da malzeme bilimi üzerine yoğunlaşan araştırmacılara pek çok çalışma fırsatı sunmaktadır.

Porselen, seramikçilerin elde ettiği en başarılı ürünlerden birisi olup, mukavemetin yanı sıra yarı ışık geçirgenliğinin de sağlandığı, sırlı veya sırsız, teknik veya sanatsal amaçlı kullanılabilen bir seramik malzemedir. Geleneksel seramik ürünlerin en önemli ve en değerlisi olan porselen, geleneksel hammaddeleri içerdiği gibi geleneksel olmayan hammaddeleri de (vollastonit, pyrofillit vb.) içerebilir.

3.2 Porselenin Tanımı

Porselen ilk olarak Çin’de üretilen bir seramik türüdür. Porselen sözcüğü ise Latince istiridye anlamına gelen ‘Porcellana’ dan gelmektedir[52].

Bilindiği kadarıyla Porselen ürünler Çin den Avrupa’ya Marko Polo tarafından getirilmiştir. Parlak beyaz ve yarı saydam kabukla olan benzerliğinden ötürü, topraktan yapılmış olan bu zarif sanat eserlerine porselen denilmiştir[53]. Çin’de ilkel porselenden Seladona geçisin olduğu Dogu Han Hanedanlığı’ndan (M.S.25-220) itibaren her hanedanlık çeşitli porselenleriyle ünlü olmuştur[54].

Birleşik bir bütün gibi görünmesine rağmen, içyapısında birleşik bir bütün oluşturmaması nedeniyle porselenin kesin bir tanımını yapmak zordur. Porselen; sadece doğal kaynaklı hammaddelerden üretilen, beyazlığını kullanılan boyalardan değil, kullanılan hammaddelerden alan, 1400°C civarında pişirilerek pekişen, ışık

geçirgenliğine sahip, sağlıklı bir ürün olarak tarif edilmektedir. Porselen Bisküvi(gövde) ve sır olmak üzere iki kısımdan oluşan bir kitle olarak tanımlanmaktadır.

Bisküvi; şekillendirilmiş, kurutulmuş veya pişirilmiş ancak sırlanmamış seramik ürünlerine verilen addır. Bitmiş ürünlerdeki çeşitli maddeler, cam veya camla birleştirilmiş diğer kristaller ancak pişirilerek birleşmektedir[37].

Porselenin sırrı, bileşimi açısından cama benzemektedir. Gövde veya pişirilmiş şekliyle bisküvi yaklaşık %70-80 oranında içine başka kristaller eklenmiş olan camdan oluşmaktadır.

Porseleni seramik veya toprak esaslı eşyalardan ayıran özellikler arasında ışık geçirgenliği, sertliği ve mukavemeti sayılabilir. Hammadde olarak ise aynı gibi görünse de aralarında önemli farklar vardır. Porselen hamuru su geçirmez, sıkı bir yapı gösterir ve sır ile hamur ayrılmaz bir bütün halinde iken, seramiklerde sır sert bir darbe ile çatlayabilir veya kopup düşebilir. Ayrıca pişirim sıcaklıkları ile de birbirinden ayrılabilir. En önemli fark ise porselenin ışığı geçirgen olması yani transparanlık özelliğinin olması, seramiğin ise mat bir yapıya sahip olmasıdır.

Günümüzde sofr ve süs esyası sektöründe 8 adet büyük ve orta ölçekli firma bulunmaktadır. Büyük ve orta ölçekli firmalar arasında Kütahya Porselen, Güral Porselen (Heris), Edip Çini, Altın Çini (Kütahya), Porland Porselen (Bilecik), Sanat Toprak (Pazaryeri/Bilecik) ve Yıldız Çini (Topkapı/İstanbul) sayılabilir. Ayrıca, sektörde kapasiteleri 10 bin ton/yıl civarında olan, 250-300 civarında küçük ölçekli ve atölye düzeyinde üretici mevcuttur[55].

3.3 Porselen Özellikleri

Porselenler, önemli olan birçok üstün niteliklere sahip malzemelerdir. Bu nitelikler arasında:

- Beyazlık,
- Yarı saydamlık,
- Dekoratif kalite,

- Gaz ve sıvıları geçirmeme,
- Sertlik,
- Isıya mukavemet,
- Mekanik mukavemet,
- Termal şoka mukavemet,
- Dielektrik mukavemet ve
- Asitlere karşı yüksek korozyon direnci

Kullanım amaçlarına göre bu özelliklerden bir veya birkaçına daha fazla önem verilmek suretiyle porselenler üretilebilir. Mesela yumuşak porselenden ziyade sofraya eşyaları ve süs eşyaları üretilir. Dolayısıyla bu ürünlerde beyazlık, saydamlık ve dekoratif kalite ön plandadır. Sert porselenlerden ise izolasyon, kimyasal porselen, laboratuvar porselenleri, çeşitli sanayi porselenleri ve mutfak eşyaları üretilir. Dolayısıyla, porselen hangi amaç için üretiliyorsa, o özellik dikkate alınarak üretim yapılmalıdır.

3.4 Porselen Türleri

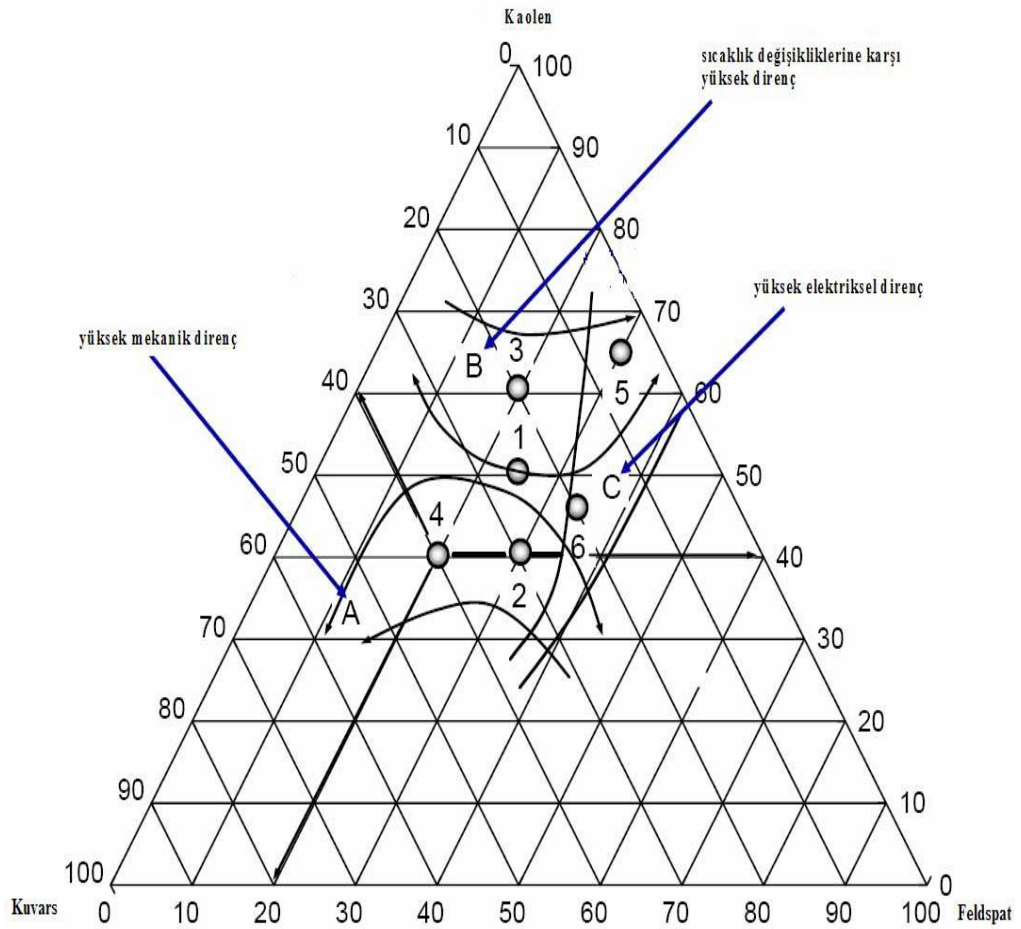
Kaolen-Kuvars-feldspat üçlü sisteminde porseleni sınırlayan bölgeyi, porselenin özelliklerini ve türlerini ilk kez 1928 yılında Gilchrest ve Klinefelter açıklamışlardır. Şekil 3,1'deki üçlü diyagramda, sınırları çizilmiş olan A,B ve C bölgeleri, pişmiş porselen çamurunda çamurun bileşimine bağlı olarak ortaya çıkan üç önemli özelliği göstermektedir. Bölgelere göre porselen özellikleri şu şekilde sıralanabilir.

- A- Yüksek mekanik direnç,
- B- Sıcaklık değişikliklerine karşı yüksek direnç ve
- C- Yüksek elektrik direnci

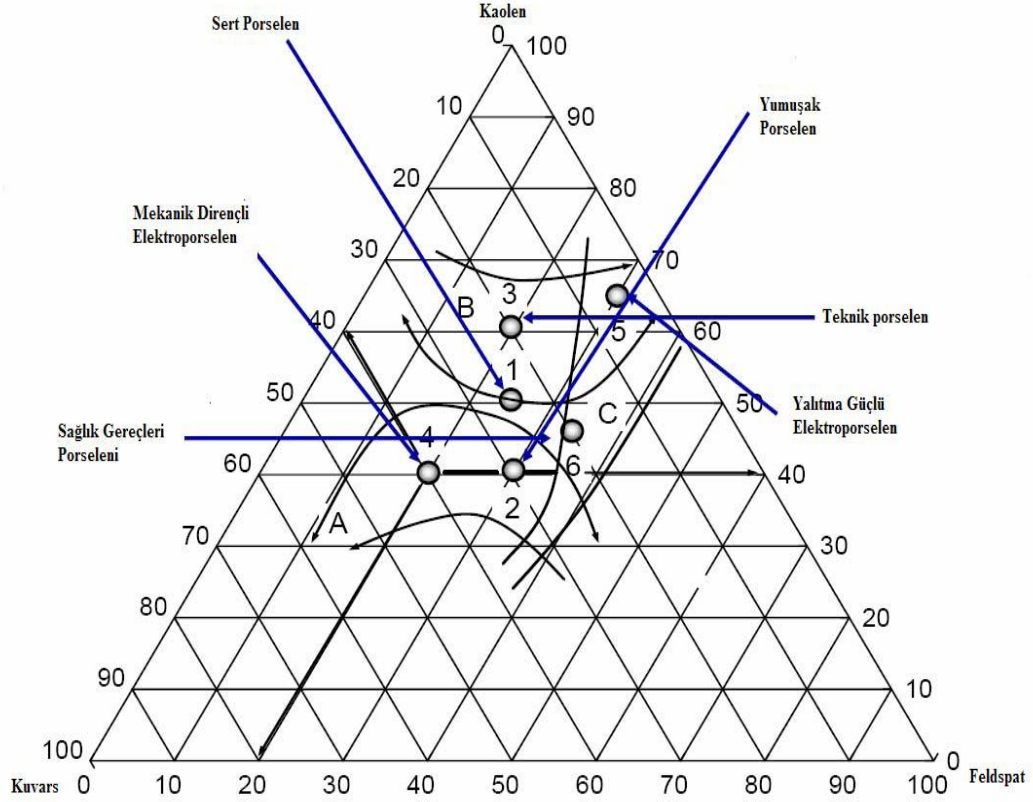
Pişirim sıcaklığına göre yapılan sınıflandırmada porselen ürünler, sert ve yumuşak porselen olmak üzere ikiye ayrılır. Sert porselenler 1380 – 1400 °C'de pişirilirken, yumuşak porselenlerin pişirim sıcaklığı yaklaşık 1200 - 1250 °C civarındadır ve enerji maliyetinin düşük olması nedeniyle üretim maliyeti sert porselenden daha düşüktür[56].

Bileşimlerine göre porselen türleri ise şöyle sınıflandırılabilir (Şekil 3.2)

1. Sert porselen,
2. Yumuşak porselen,
3. Teknik porselen,
4. Mekanik dirençli elektro-porselen,
5. Yalıtma güçlü elektro-porselen ve
6. Sağlık gereçleri porseleni [57].



Şekil 3.1 Bölgelerine göre porselen türleri, A:Yüksek mekanik direnç, B: Sıcaklık değişikliklerine karşı yüksek direnç C: Yüksek elektriksel Direnç [58].



Şekil 3.2 Bileşimlerine göre porselen türleri, 1: Sert Porselen, 2: Yumuşak Porselen, 3: Teknik Porselen, 4: Mekanik Dirençli Elektro Porselen, 5: Yalıtma Güçlü Elektro Porselen, 6: Sağlık Gereçleri Porseleni [58].

Geleneksel seramik ürünlerin en önemlisi ve en değerlisi olan porselen, temel olarak üretim teknolojisi açısından sınıflandırılacak olursa sert ve yumuşak porselen olmak üzere iki ana guruba ayrılır. Yumuşak porselenler yüksek akışkanlaştırıcı içerdiklerinden dolayı düşük sıcaklıklarda pişirilirler. Plastikliklerinin az, kırılmalıklarının yüksek olması kil içeriğinden kaynaklanır. Sert porselenler ise kabarcıklaşmanın önlenmesi ve daha beyaz bir bünyenin elde edilmesi için redükleyici atmosfer şartlarında 1400 °C gibi yüksek sıcaklıklarda pişirilmektedir. Her iki tip porselende kaolen-kuvars-feldspat üçlü sisteminin içerisinde yer alır.

3.4.1 Sert Porselen

Sert porselen, son derece beyaz, tam anlamıyla vitrifiye olmuş, yarı saydam ve büyük bir oranda potasyum alüminaları içeren seramik bünyelerdir. Sert porselen genel olarak %50 kaolen, %25 kuvars ve %25 feldspat karışımından oluşan 900 °C’ de bisküvi pişirimi yapılan, tam şeffaf toprak alkali içeren, bir ham sır ile sırlandıktan

sonra 1400-1500 °C’ de redüktif atmosferde pişirilen bir porselen türüdür[59]. Söz konusu sıcaklıkta sır ile sır altındaki porselen gövde bir bütün haline gelerek birleşmekte ve gerek gövde gerekse sır olağanüstü yüzey sertliği ve dayanıklılık gibi özellikler kazanmaktadır[37]. Çoğunlukla Avrupa ülkelerinde üretilmekte olup, yumuşak porselene oranla daha fazla Kaolinit ve Al_2O_3 içermektedir.

Sert porselen sır ve bisküvisi (gövde) çeşitli metal oksitler ilavesiyle boyanabilir. Böylece fildişi porselen, kobalt porseleni (mavi boyalı), seladon porseleni (yeşilimsi boyalı), pembe porselen ve hatta siyah porselen elde edilebilir. Sert porselenin yüksek sır pişirimi sıcaklığı sır altı dekorlama şansını kısıtlamaktadır. Çoğunlukla sofraya eşyası, teknik ve elektroporselen ürünler sert porselen gurubunda yer alırlar. Özellikle, elektroteknik amaçlar için kullanılan çamurların Al_2O_3 oranı, kalsine kaolen veya çok ince öğütülmüş korund ile yükseltilir. Bu tür çamurların sıcaklık değişikliklerine karşı direnci de yüksek olur.

3.4.2 Yumuşak Porselen

Yarı saydam, vitrifiye olmuş ve genel olarak beyaz renkte birbirinden farklı birçok bünyeyi içine alan ve 1320 °C’ nin altında vitrifiye olan porselenlere yumuşak porselen denir. Yumusak porselenlerin bisküvi pişirimleri yüksek, sır pişirimi ise daha düşük sıcaklıkta yapılmaktadır. % 50–65 oranında kemik külü içeren kemik porselenleri (bone china) de yumuşak porselen sınıfına girmektedir[37].

Bileşimi: ağırlıkça %25-35 Kaolen, %25 Kuvars ve %20-35 arası feldspattır. Yumuşak porselende bisküvi pişirimi 1150-1300 °C’ de oksidif atmosferde yapılır. Çoğu bisküvi pişiriminde tamamen camlaşır ve sır pişirimi daha düşük bir sıcaklıkta yapılır. İlk kez Avrupa’da 1738 yılında keşfedilmiştir.

Yumuşak porselenler genelde 4’ de ayrılır:

- Kemik porseleni
- Seger porseleni
- Sırçalı porselen
- Diş porseleni
- Frit porseleni

Seğer Porseleni: Bu yumuşak porselen türü, pişme metodu ile diğerlerinden ayrılır. Sert porselen gibi pişirilen seğıer porseleninin bisküvi pişirimi 900 °C’ de yapılır. Sır pişirimi ise redüktif atmosferde 1250-1300 °C’ de yapılır.

Frit porseleni: Düşük derecede pişirilmiş yüksek bir yarı saydamlığa sahip porselendir. Yüksek derecedeki yarı saydamlıkları harmanlarındaki yüksek frit miktarından kaynaklanmaktadır. Diğer hammaddeler ise düşük oranlarda kil, kuvars ve bazen mermer veya tebeşirdir.

Sırçalı porselen: Çamurun yapısında, kaolin ve kuvarstan başka yapay bir madde olan sırça bulunur. Sırçalı porselenin yapısında şu maddeler bulunur; %50 alkalice zengin sırça, %40 kil veya kaolin, %10 kuvars. Kullanılan sırçanın bileşimini ise şu maddeler oluşturur; %60 feldspat, %20 tebeşir ve %20 kuvars. Akçini sırları ile sırlanan sırçalı porselenden, mutfak eşyası türünden parçalar üretilir. Gene aynı çamurdan yararlanılarak, sırlı ve sırsız olarak düğme, kolye boncuk gibi süs eşyalarında üretilir.

Diş porseleni: “Dental porselen” olarak adlandırılan bu porselen türünde, çamurun yapısını büyük ölçüde feldspat oluşturup, yapıda kaolin ya çok azdır ya da hiç yer almaz. Bu nedenle diş porseleni çamuru çok az akıcı bir porselen sırina benzetilebilir. Genel olarak diş porseleni çamurunun bileşimi şu şekildedir; %70-90 feldspat, %15-25 kuvars, %2-8 talk veya kaolin veya her ikisi. Çamurda kullanılacak feldspatların seçimi büyük bir özenle yapılır ve el ile temizleri seçilir. Dişin doğal rengini anımsatan bir porselen elde etmek için bazı renk verici katkılardan yararlanılır. Örneğın; Fe₂O₃, MnO₂, TiO₂ ve SnO₂ gibi. Bu renklendiricilerin çok duyarlı ölçülerde tartılıp, porselen çamuru ile beraber öğütölmesine özen gösterilir. Diş porseleni çamuru çok az veya hiç özlü madde içermediğinden pişirim çok kısa sürede tamamlanır, bu süre yaklaşık 20-30 dakikadır. Çok kaliteli, gözeneksiz ve kabarcıksız bir porselen elde etmek için, yaygın olarak vakumlu fırınlar kullanılır.

Kemik Porseleni: İlk kez spode tarafından 1974 yılında İngiltere’de üretilen ve “fosfat porseleni” olarak da tanımlanan bu porselenin esas yapısını kemik külü oluşturur. Kemikler su buharı ile yağlarından arındırılırlar, yıkanır ve bol havallı olarak beyaz bir kül oluşuncaya kadar kızdırılırlar. Kemik külü yaklaşık olarak %85

oranında kalsiyumfosfat- $\text{CaO}_3(\text{PO}_4)_2$, az da olsa CaCO_3 , MgCO_3 ve SiO_2 içerir. Kemik porseleni çamuru yapısında %20-45 kaolin, %7-30 pegmatit veya cornish stone adı verilen CaF içeren bir tür feldspat, %60-30 kemik külü bulunur. Kemik porseleninin en büyük özelliği çok saydam oluşu ve beyazlığıdır.

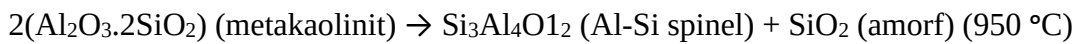
3.5 Porselen Hammaddeleri

Porselen teknik anlamda kaolin, kuartz ve feldispattan meydana gelen sıvı ve gazları geçirmeyen yarı saydam, genel olarak beyaz renkte camlaşmış seramik mamulâtın genel adıdır. Porselen çok beyaz ve transparan bir malzeme olduğundan Fe_2O_3 oranı düşük olmalı, beyaz pişen ve kaolinit oranı yüksek olan plastik kaolenler kullanılmalıdır. Ayrıca kaolen içinde kükürt bulunması büyük bir dezavantajdır. Kükürdün bünyeden gaz şeklinde uzaklaşması porselen bünyeyi şişirmekte ve pişmiş porselende hava kabarcıkları oluşturmaktadır.

3.5.1 Kaolen

Kaolenler bünyeye gerekli olan plastikliği ve çalışılabilirliği sağlamak için tıpkı killer gibi ilave edilirler. Bu özelliklerinin yanı sıra bünyenin beyazlığını geliştirirler, alümina oranını arttırırlar ve böylece bünyenin yüksek sıcaklık deformasyonunu azaltırlar[60]. Kaolenler, feldispatik kayaçların dehidratasyonu ile oluşurlar fakat taşınım mesafeleri killerden daha kısadır. Bu nedenle killerden daha saftırlar, tane boyutları daha kalındır ve kristaliteleri killerden daha yüksektir. Kaolende bulunan diğer minerallerin sayısı ve miktarı killerden daha azdır.

Kaolen hammaddesi kaolinit, mika grup mineralleri ve kuvars karışımından oluşur. Karışım oranları kaolenin ısıtılma sırasındaki davranışını etkiler. Kristobalit fazlalığı seramik ürünlerin termal genişlemesini istenmeyen şekilde arttırabilir, alfa-beta dönüşümü sırasında ürünlerin çatlamasına sebep olabilir. Kaolenin 1050 °C'ye kadar olan pişiriminde aşağıdaki reaksiyona göre müllit oluşumu gerçekleşir:



Kaolen ısıtıldığında absorbe olan su 100 °C’de uzaklaşır ve en zayıf kimyasal bağ kırılır. 400–500 °C’de dehidroksilasyon başlar. Dış oktahedral tabakadaki hidroksil grupları iç taraftakilere göre daha kolay uzaklaşır ve dehidroksilasyon esnasında yapıda SiO₄ tetrahedral grup daha fazla kalır. 950 °C’ye ısıtıldığında SiO₄ grupları AlO₄ grupları ile kombine olur ve Al-Si spinel faz yapısı oluşur[61].

Müllit Al₂O₃-SiO₂ ikili sisteminde oluşan sert, yoğun ve kararlı bir kristalin fazdır. Silis oranı yüksek killerin müllit oranı diğer kaolenlere oranla daha düşüktür. Müllit alümina varsa oluşabilir. Sistemde kaolinit oranını azaltmak müllit oluşumu için gerekli alümina oranını azaltmak demektir. Killerdeki kuvars safsızlığı kaolinit oranını düşürür; bu da müllit oluşumu için gerekli alümina miktarının azalması anlamına gelmektedir[62].

Killere göre daha saf olan kaolenin bünyesinde, killerde olduğu kadar çok yabancı organik ve inorganik maddeler bulunmaz. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ve pişme renkleri daha beyazdır. Kaolin kristal suyunu 300-450 °C arasında kaybeder. Sinterleşme noktası 1410 °C ve ergime noktası 1730 °C civarındadır.

3.5.2 Feldspat

Feldispat, seramik, porselen ve cam endüstrisinde kullanılan önemli bir endüstriyel hammaddedir. Dünya feldispat üretiminin %60’ı seramik, %35’i cam sanayinde, %5’i kaynak elektrotu, kauçuk, plastik ve boya sanayilerinde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır[63].Feldispatik kayaçların %60’ı magmatik %30’u şist ve gyanlardan oluşan metamorfik kayaçlardan ve % 10’u da sedimanter kayaçlardan oluşur. Feldispatlar ihtiva ettikleri minerallere göre çok değişik isimler alırlar[64].

Çeşitli feldspat türleri:

- (Potasyum feldspat), ortoklaz : K₂O. Al₂O₃.6SiO₂
- (Sodyum feldspat), albit : Na₂O. Al₂O₃.6SiO₂
- (Kalsiyum feldspat), anortit : CaO. Al₂O₃.6SiO₂

Şeklinde sıralanır. Seramik sanayide daha ziyade ortoklaz ve albit kullanılmaktadır.

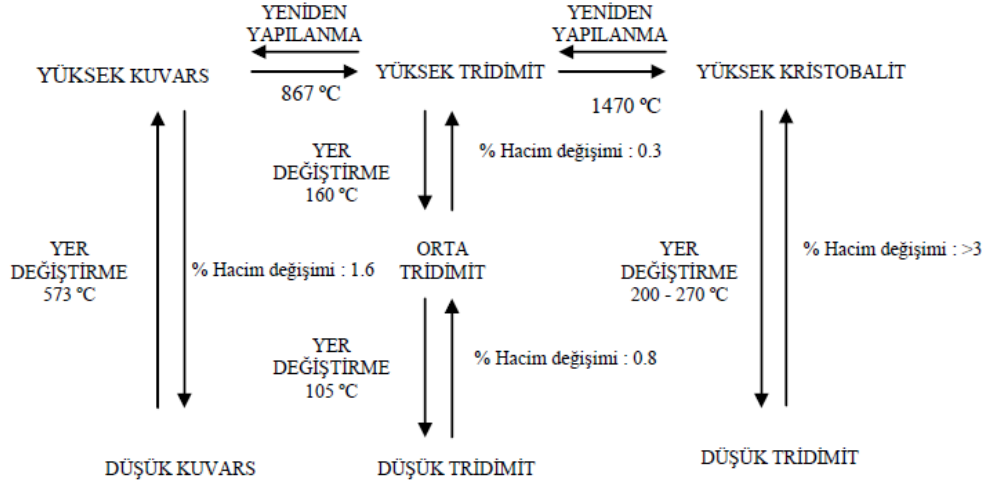
Potasyum feldispat, sodyum feldispata göre daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. 1250 °C sıcaklık altında daha iyi vitrifikasyonun sağlanması için sodyum feldispat kullanımı daha iyi sonuç vermektedir. Çünkü daha hızlı ve böylece daha az maliyetli ürün sağlanması sağlanabilir. Sodyum, yüksek sıcaklıklarda potasyumdan daha az kararlıdır. Potasyum feldispat genellikle yüksek sıcaklıklarda (> 1250 °C) pişirim yapılacaksa bünyeyi deformasyona karşı daha az hassas yapmak için kullanılır[65].

Akışkanlaştırıcı olarak kullanılan feldspat fazlaştıkça kaolenin ergime noktası, aynı zamanda mukavemeti de düşer. Kuvarsın zararlı tesirlerini (termal genleşme katsayısını düşürmek) azaltmak için ilave edilmekte olup, pahalı olduğu için az ilave edilir. Seramik sanayinde ergitici olarak kullanılan feldspat porselenlere %25-40, sofraya eşyalarına %18-30, elektro-porselenlere %20-28, teknik porselenlere %17-30, fayanslara %13-35 ve sır malzemelerine %30-50 oranında ilave edilir[57].

Feldspat 1100 °C' den itibaren ergimeye başlayarak sıvı fazı oluşturur ve vitrifikasyon sonucu kaolen ve kuvars taneciklerinin etrafını çevreleyerek kendi ergirken aynı zamanda eritmeyede başlar. Ürün bileşiminde feldspat oranının artması sıvı faz ve cam faz miktarının artması demektir. Dolayısıyla su emme ve porozite değerleri azalır. Ancak camlaşma ve sinterleşme yüke dayanımı olumsuz etkilemekte, bu yüzden ürünün deformasyon miktarı artmaktadır.

3.5.3 Kuvars

Diğer seramik hammaddelerine göre, dünyada en fazla ve en saf olarak bulunan kuvars %99.5 SiO₂, %0.5 Fe ve Ti ile karışık haldedir. Sert bir mineral olan kuvarsın tabiatta, kristal (ametist, kuvars kumu) ve amorf (sileks, flint, diatomit) halleri mevcuttur. Kuvars kristalleri tabiatta kuvars, kristobalit, tridimit şeklinde bulunmaktadır. Bu üç kristal şekli, sıcaklık değişimiyle birlikte birbirlerine veya daha farklı olan kristal yapılarına dönüşebilmektedir.



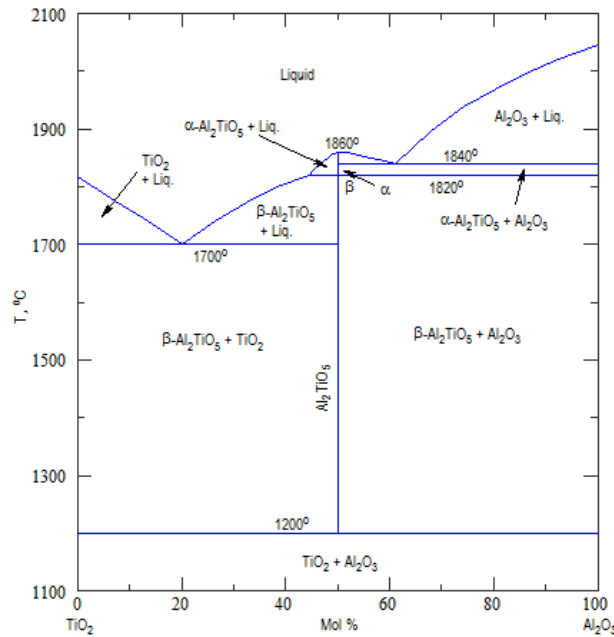
Şekil 3.3 Kuvarsın polimorfları için dönüşümler ve hacimsel değişimler[66].

Silikanın polimorfik formları arasında en kararlı olanı 573 °C sıcaklığın altında var olan düşük kuvarstır. 573 °C sıcaklığın üzerinde yüksek kuvars formu oluşur. 867 °C sıcaklığın üzerinde yüksek tridimit ve 1470 °C sıcaklığın üzerine çıkılması ile yüksek kristobalit oluşur. Sıcaklığın 1710 °C üzerine ulaşması durumunda sıvı oluşumu gerçekleşir. Düşük sıcaklık formları, temel yüksek sıcaklık formlarının distorsiyonu neticesinde oluşurlar[67]. Sıcaklık artışıyla birlikte seramik hammaddelerinin hepsi hacimce küçülürken, kuvars bu değişimleri sayesinde hacimce büyür. Kuvarsın bu özelliğinden dolayı, hammaddesinin %95'i kuvars olan silika tuğlaların, bileşiminde silika bulunduran seramik çamurun ve sıran pişirimi sırasında ani yüksek sıcaklık değişiminden kaçınılmalıdır. Eğer kritik olan bu geçiş sıcaklığı gereken ısıtma hızında olmazsa sır ve kütlede çatlama ve patlama meydana gelir[58]. Kuvars miktarının artmasıyla seramik malzemenin sertliği artar. 1713 °C' de kuvars ergir, camlaşır ve termal genleşme katsayısı çok düşer.

3.5.4 Alüminyum Titanat

Alüminyum Titanat (Al₂TiO₅) düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal şok dayanımı, yüksek refrakterlik ve iyi korozyon direncine sahip bir malzemedir. Şekil 3. 4' de TiO₂-Al₂O₃ faz diyagramı verilmiştir. Genel olarak bu malzeme düşük termal iletkenlik ve yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. (1860 °C). Düşük genleşme katsayısına ek olarak üretim için bu malzemenin nispeten düşük güçte sinterlenmiş malzeme oluştururken mikro çatlaklara neden olan etkiye sahiptir. Alüminyum

titanate (Al_2TiO_5) erime noktası 1860°C yüksek, düşük ısı genleşmeye sahip malzeme olarak nitelendirilir. Ancak, düşük genleşme sinterlenmiş bünyede anizotropiden kaynaklanan çatlak oluşturma eğilimindedir. Ayrıca, Al_2TiO_5 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve TiO_2 (rutil) $900\text{-}1280^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında parçalanır. Tane boyutu küçüldükçe Al_2TiO_5 seramiklerin mekanik dayanımı artar. Al_2TiO_5 parçalanması engellemek ve ince taneli seramikleri hazırlamak için birçok araştırmacı MgO , SiO_2 veya ZrO_2 gibi çeşitli katkı maddelerinin etkisini incelemiştir. Yano ve ark. Al_2TiO_5 -mullit kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri uygunluğu incelenerek araştırmışlardır[68-69].



Şekil 3. 4 TiO₂-Al₂O₃ faz diyagramı [70].

3.5.5. Alüminyum Titanatın Uygulama Alanları

Alüminyum titanatın bazı kullanım alanları; ergitme potaları, oluklar, nozullar, döküm yollukları, demirdışı metalürjisinde kullanılan termokupllar, cam sektörü ve otomotiv motorlarının silindir linersleridir.

3.6 Porselen Sır Hammaddeleri

Sırlamanın iki ana amacı vardır. Birincisi genelde gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yapıya sahip olan bünyeyi, gözeneksiz düz bir yüzeye sahip cam

tabakasıyla kaplayarak daha sağlıklı ve daha kolay temizlenebilir bir duruma getirmektir. İkinci neden ise estetik açıdan güzel bir görünüm oluşturmak ve dekorlama olanaklarını arttırmaktır. Sırlı bir yüzeyi seramik boyalar ve çeşitli dekor teknikleri uygulayarak değişik şekillerde süslemek mümkündür. Sır aynı zamanda ürünün mukavemetini, sertliğini ve kimyasal dış etkilere karşı dayanımını artırır[71]. En önemli sır hammaddeleri feldspat, kaolen, kuvars, kalsit ve dolamittir[72]. Porselen türlerine göre, sırların Seger formülleri şu sınırlar içerisinde bulunur:

- *Sert Porselen*: 1,0 RO. 0,6-1,2 Al_2O_3 . 6-10 SiO_2
- *Yumuşak Porselen*: 1,0 RO. 0,3-0,5 Al_2O_3 . 3-5 SiO_2

Bazik oksitler olarak alınabilecek oksitler ve bunların mol oranları da şu aralıklarda bulunabilirler: Na_2O : 0-0,5, K_2O : 0-0,5, Li_2O : 0-0,1, CaO : 0-0,9, MgO : 0-0,6, ZnO : 0-0,2, BaO : 0-0,2.

Al_2O_3 (Alümina) : Asit ve bazlara karşı dayanımı artırır. Alkali ve toprak alkali iyonları tutar. Isıl şok direncini artırır. Yüksek sıcaklıklarda viskoziteyi düşürür. Yapısal ve kimyasal kararlılık verir. Yüksek mukavemet sağlar.

Li_2O (Lityum Oksit) : Na_2O ve K_2O yüzey gerilimini düşürürken Li_2O yüzey gerilimini artırır. PbO , Na_2O ve K_2O 'nun yerine kullanılırsa, sırların yüzey sertliğini %20 oranında artırır ve viskoziteyi düşürür.

K_2O (Potasyum Oksit) : Potasyum içeren firitlerde kristal büyümesi çok aktif değildir. Na içeren sırlara göre erime noktası daha yüksektir.

Na_2O (Sodyum Oksit) : Çekme dayanımı ve elastikiyeti düşürür. Genleşme katsayısını yükseltir. Yumuşama noktasını ve viskoziteyi düşürür. Yüksek sıcaklıklarda ince çalamaya sebep olur. Kimyasal dayanım ve ısısal şokta problem çıkar.

BaO (Baryum Oksit) : Yüksek kırınım indisine sahiptir. Beyazlığı artırır. Sırda Ba-K ile kullanılırsa, mükemmel parlaklık oluşturur ve genleşme üzerine etkilidir.

CaO (Kalsiyum Oksit) : Yüksek sıcaklıklarda viskoziteyi düşürür. Mekanik sertliği ve çekme dayanımını artırır. Kimyasal dayanımı yüksektir. Gereğinden fazla CaO ilavesiyle, genleşme katsayısı düşer, devitrifikasyon eğilimi artar.

SrO (Stronsiyum Oksit): Kristalizasyon kontrolü istenirse ve BaO'e göre daha fazla beyazlık takıcılık istenirse, tercih edilir. Ca ile kullanıldığında dikkatli olunmazsa, kristalizasyonu artırır.

MgO (Magnezyum Oksit) : yüksek sıcaklıklarda aktif akışkanlaştırıcıdır. Mg, Ca sistemine katılırsa, kristalleşme bastırılır. Ancak Mg, kendi kristallerini oluşturabilir. Yüzey gerilimini artırır. Mg, sırla bünye bağlanmasını kuvvetlendirir.

SnO (Kalay Oksit) : Yaygın olarak opaklaştırıcı olarak kullanılır. Fiyatı yüksektir. Renk kararlılığını artırır. Sınırlı bir çözünüme sahiptir. Yüzey gerilimi yüksektir. Tane boyutu küçükse beyazlığı artırır.

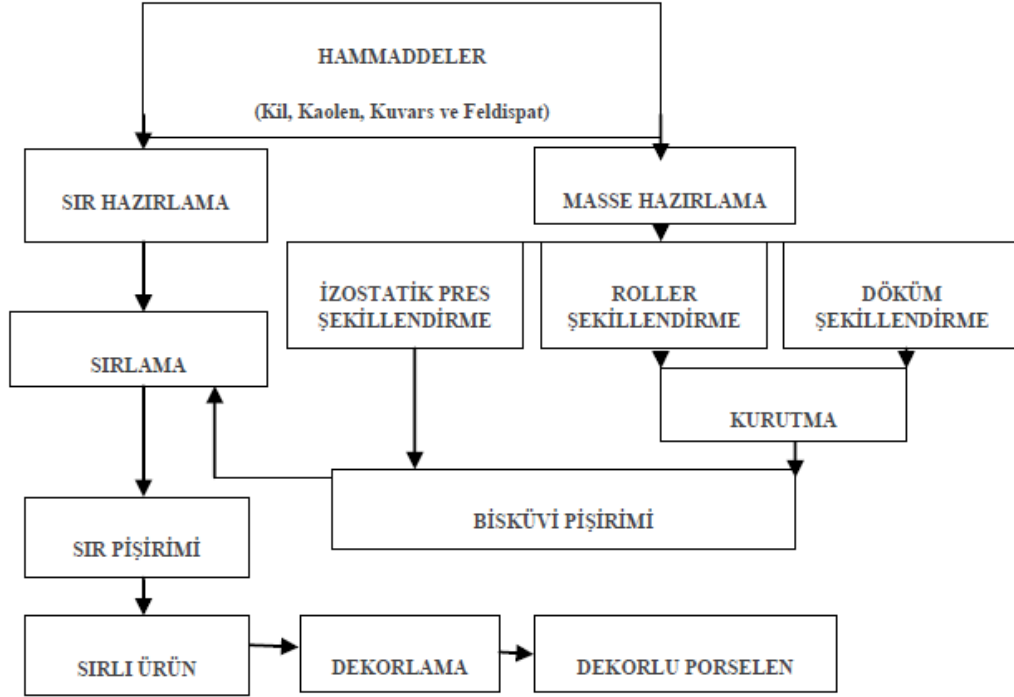
B₂O₃ (Bor Oksit) : Sisteme kazandırdığı yüksek akışkanlık özelliğinden dolayı ergitme performansını artırır. Yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşturur. Bizzat temel cam yapıcı olduğundan genleşme katsayısını çok düşürür.

PbO (Kurşun Oksit) : Yüzey gerilimini düşürür ve çalışma aralığını artırır. İyi bir bünyeye yapıştığında, ürünün mekanik mukavemetini artırır. Kurşun düşük buhar basıncı nedeniyle, yüksek sıcaklıklarda kullanılamaz. Çözüm; Frit formuna sokmaktır. Kurşunun'nun bulunduğu sisteme Li katılırsa, buharlaşma eğilimi düşer. Buhar kayıpları, sıcaklık, zaman ve fırın içindeki gaz düşüş seviyesine bağlıdır.

Kurşunun atık ürün olarak dahi insan sağlığı ve çevreye verebileceği zararlar nedeniyle endüstrideki kullanımı sınırlandırılmaktadır. Bu nedenle kurşunsuz sırlar geliştirilmiş kurşunlu sıra benzere özellikler elde edilmiştir. Kurşunlu sırlar yerine Bristol sırları geliştirilmiştir ve bu sırlarda ergimeye yardımcı madde olarak çinko kullanılmaktadır[73].

3.7 Porselen Üretimi

Porselen üretiminde hammaddelerin çok temiz olmaları ve pişme renklerinin beyaz olması gerekmektedir. Doğadan elde edilen hammaddelerde genellikle istenen temizlik ve renk bulunmadığı için hammaddeler temizlenme ve zenginleştirme işlemlerinden sonra kullanılırlar.



Şekil 3.5 Porselen üretim proses akım şeması

3.7.1 Porselen Çamur Ve Sır Hazırlama

Porselen üretimi için hammadde hazırlama süreci öncelikle kullanılacak olan hammaddelerin kalitelerinin ve özelliklerinin saptanması ile başlar. Bu işlem için laboratuvar ünitesi temin edilmesi planlanan hammaddelerden gelen numunelere,

- Kimyasal analiz
- Tane boyutu analizi
- Fiziksel testler
- Pişme rengi
- Viskozite, ham mukavemet, pişme küçülmesi, deformasyon testleri uygulanır.

Kuvars ve feldspat iyi bir süspansiyon hazırlama amaçlı olarak belli bir tane boyutuna getirmek için ön ufalama daha sonra da bilyalı değirmenlerde öğütme işleminden geçirilir. Öğütme süresi 10-20 saat arası değişir ve kilde ilave edildikten sonra tüm hammaddeler karıştırılarak homojenize edilir. Daha sonra elek ve mıknatıstan geçirilen çamur, filter preslerde suyu alındıktan sonra vakum presten geçirilerek torna hamuru haline getirilir. Porselen üretiminde kullanılan plastik çamurun kesinlikle vakum presten geçirilmesi gerekir. Bu nedenle, çamur üretim planında, çamur plastik olarak şekillendirilecekse, filter pres devreye girer.

Porselen sırları da, yaş olarak bilyeli değirmenlerde öğütülerek hazırlanırlar. Öğütme süresi 60-70 saat arasında değişebilir. Öğütülen sırn kullanılmadan önce, eleklerde elenmesi ve manyetik tutuculardan geçirilmesi gerekir. Çünkü 1400 °C’ de porselen sırina karışan her türlü yabancı maddeler leke ve kabarcık yapmaktadırlar.

Porselen sıırı için en zararlı madde, porselen işletmelerinde kullanılan fırınlardan gelen SiC tanecikleridir. Bu tanecikler; sıra karıştığında, sır yüzeyinde köpük gibi görüntü oluşur. Porselen sırında porselen kırığı da kullanılmaktadır (kalsine kaolen yerine). Kullanılan porselen kırığının muhakkak temiz ve özellikle SiC taneciğı içerip içermediğı mutlaka kontrol altında tutulmalıdır[74].

3.7.2 Porselen Çamurunun Şekillendirilmesi

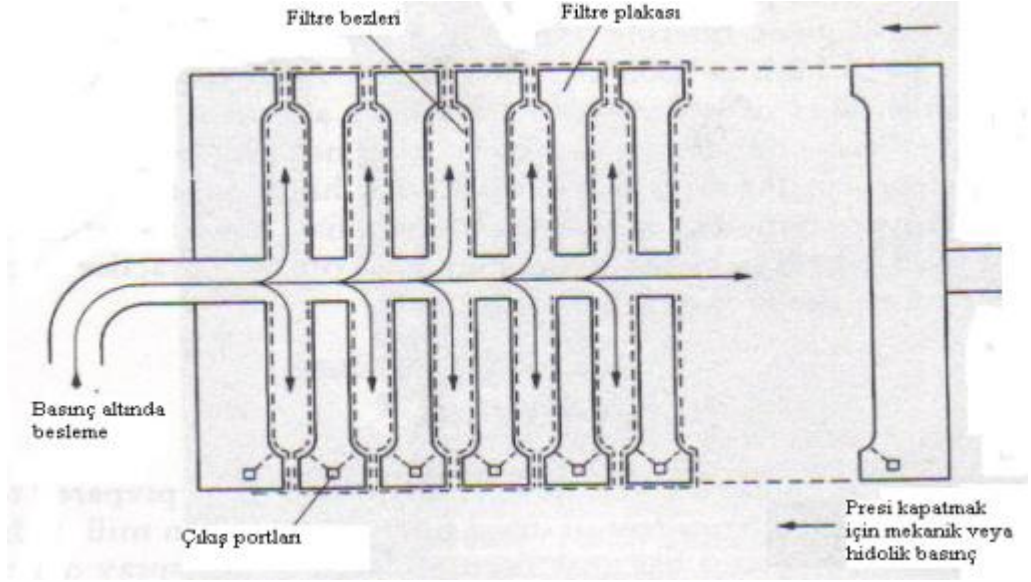
Porselen malzemeler değişik yöntemlerle şekillendirilebilirler. Şekillendirme yöntemi porselen bünyenin yapısına, geometrik özelliğine ve üretim miktarına göre değişiklik gösterir.

Genelde porselen şekillendirme yöntemleri şu şekildedir;

- Torna ile şekillendirme
- Döküm ile şekillendirme
- Basınçlı döküm yöntemi ile şekillendirme
- İzostatik presleme yöntemi ile şekillendirilmektedirler.

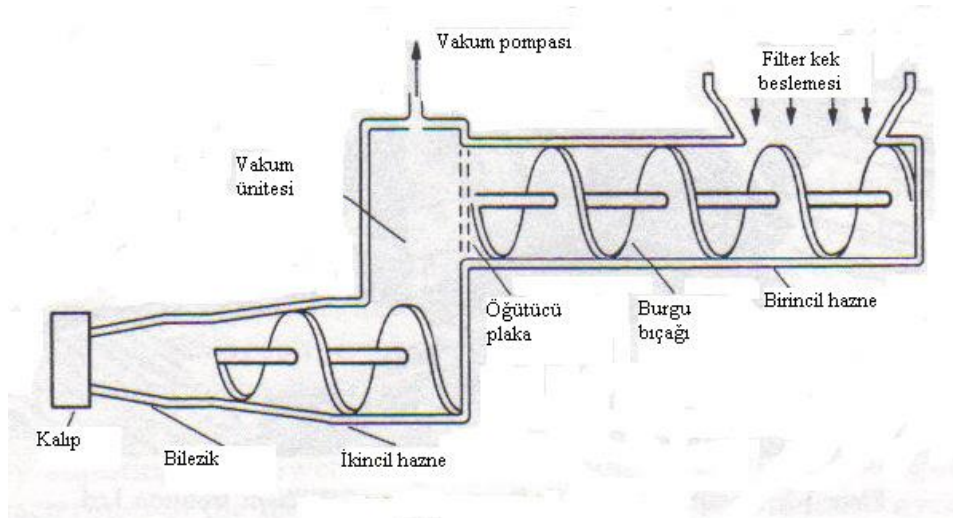
Torna İle Şekillendirme: Değirmenlerde uygun elek bakiyesi değerine ulaşan çamur süzülerek ve mıknatıslardan geçirilerek kuyulara alınır. Kuyulardan pompalar yardımıyla filter preslere basılır. Çamur çok sayıda plaka ile bağlantılı olan merkezi

girişe gelir. Çamurun geçemeyeceği gözeneklilikteki bezden su süzülür. Plakalar arasında plastik çamur kekleri oluşur. Filtrasyonun ilk aşamalarında su boşalım hızı fazladır, ancak oluşan kek kalınlığı arttıkça su akışı zorlaşır. Çamur karakteristiğine ve paketlenmeye göre gerekli basınç ve filtrasyon zamanı değişir[75].



Şekil 3.6 Filter presin şematik gösterimi [75].

Çamurdaki havayı almak ve nem miktarını azaltmak için vakum presler kullanılır. Çamur vakum presten geçtikten sonra homejen hale gelir, işlenebilirliği artar ve tornalarda şekillendirmek için hazır hale gelir. Şekil 3.7’ de vakum preslerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.7 Vakum presin şematik gösterimi [61].

Vakum preslerden çıkan sucuklar zayıyatı en aza indirgeyecek şekilde belirli boyutlarda kesildikten sonra paletlere dizilerek rutubetli dinlenme odalarında stoklanır. Vakumdan çıkar çıkmaz tornalarda kullanılmaya başlandığında, şekillendirme sırasında üründe çatlakların oluşmasına sebep olacağından, sucuk çamur dinlenme odalarında 2 - 3 gün bekletilmelidir. Stoklanan sucuklar tornalarda şekillendirilmek üzere belirli boyutlarda kesilir. Kesilen sucuk massenin dilim kalınlığı modele göre değişiklik gösterir. Dilim kalınlığının yanlış seçimi nihai üründe deformasyon, kalıp izi gibi hataların gelmesine sebep olabilir, bu sebeple her model için optimum kalınlık tespit edilmelidir.

Kesilen dilimler tornalarda bulunan kalıplar üzerine yerleştirilir. Torna kafası dönerek kalıp üzerinde bulunan çamuru sıkıştırır. Bu sırada fazlalık çamur talaş halinde arabalara atılır. Tornalarda tabak şekillendirilmesi Şekil 3.8’da verilmiştir [76].



Şekil.3.8 Tornada tabak şekillendirilmesi (a) Sucuk dilimlerinin kalıp üzerine yerleştirilmesi (b)Kafanın dönerek çamuru şekillendirmesi [76].

Ürün şekillendirildikten sonra kurutmaya girer. Kurutma çıkışı arabalara yerleştirilir ve bisküvi fırınlarına verilir. Fincan gurupları tornada şekillendirildikten sonra ön kurutmaya girer ve kurutma çıkışı ayrı bir yerde döküm yoluyla şekillendirilen kulplar elle veya makine ile yapıştırılır. Tornalamada fincan şekillendirilmesi ve kulpların yapıştırılması şekil 3.9’ de verilmiştir[77].



Şekil 3.9 Tornalarda fincan şekillendirilmesi (a) Fincanların şekillendirilmesi (b) Kulp yapıştırma makinesi ile kulpların yapıştırılması [77].

Kulpları yapıştırılan fincanlar yeniden kurutmaya girer ve kurutma çıkışı fincanlar ağız ağıza kapatılarak bisküvi fırınlarına verilir.

Döküm Yoluyla Şekillendirme: Preslenerek ve torna ile şekillendirilemeyen ürünlerin (çorbalık, sütlük, demlik, biblo vb.) şekillendirilmesinde kullanılan yöntemdir. Döküm çamuru elektrolit (disperse edici, dağıtıcı) ve yeterli miktarda su ilavesi ile hazırlanır. Dağıtıcı kimyasallar “deflokülan” olarak adlandırılırlar. Dispersiyonda elektriksel yüklenme nedeniyle taneler arasındaki itici kuvvetlerin artışıyla ve/veya komşu taneciklerin sterik olarak birbirine yaklaşmasını önleyerek kararlılık sağlanır [78]. Silikatlar, karbonatlar veya fosfatlar gibi sodyum tuzları çamurlar için iyi deflokülanlardır [79].

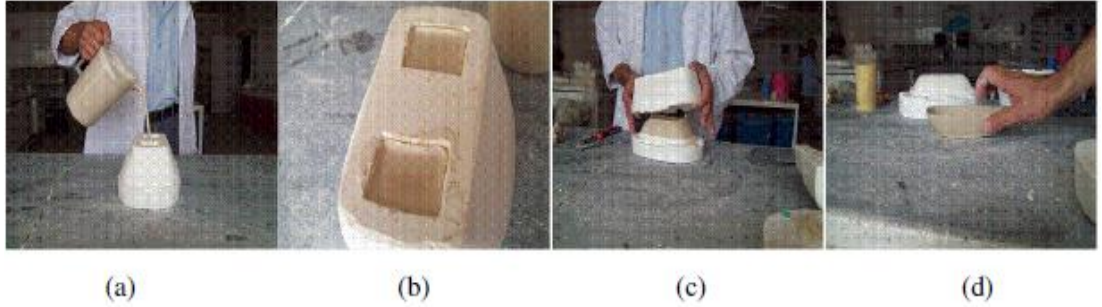
Ürün formuna göre boş döküm ve dolu döküm olmak üzere iki çeşit döküm yöntemi uygulanmaktadır. Vazo, çorbalık, sütlük gibi içi boş ürünler boş döküm yoluyla, kayık, sosluk altı gibi ürünler de dolu döküm yoluyla şekillendirilirler. Boş dökümde alçı kalıbın porları, kalıpla temas halinde bulunan çamurun suyunu çeker. Böylece kalıp duvarları üzerinde katı tabaka bırakır. Bu süreç kapiler emme ile kalıp yüzeyindeki seramik bünyenin kalınlığının artmasıyla devam eder. Kalıp içinde rijit parça oluşana kadar kalıp suyu geçirmeye devam eder. Kalıptaki nem içeriği yükseldikçe parçanın kalınlık alma hızı da azalır. Yeterli kalınlığa ulaşıldığında kalıp

içinde kalan fazla çamur boşaltılır. Bünyenin mukavemet kazanması için bir süre kalıp içinde bekletilir. Bekleme sırasında parça kurumaya ve çekmeye başlar. Parçanın kalıptan çıkması için çekmenin mutlaka olması gereklidir. Yeterince kuruma sağlandığında kalıp ayrılır. Kenarlar ve kalıp ek yerleri bıçak ve ıslak sünger yardımıyla rötuşlanır. Boş döküm yoluyla şekillendirme aşamaları Şekil 3.10'de verilmiştir.



Şekil 3.10 Boş döküm yoluyla şekillendirme (a) çamurun kalıba dökülmesi (b) ürün istenilen kalınlığa ulaştığında çamurun geri boşaltılması (c) kalıbın ayrılması (d) rötuşlanmaya hazır ürün.

Dolu döküm yoluyla şekillendirmede, çamur daha uzun sürelerde kalıpta bekletilerek içi dolu şekilleri üretilir. Çamurun suyu emilene kadar kalıpta bekletilir [80]. Döküm aşamaları Şekil 3.11'de verilmiştir.

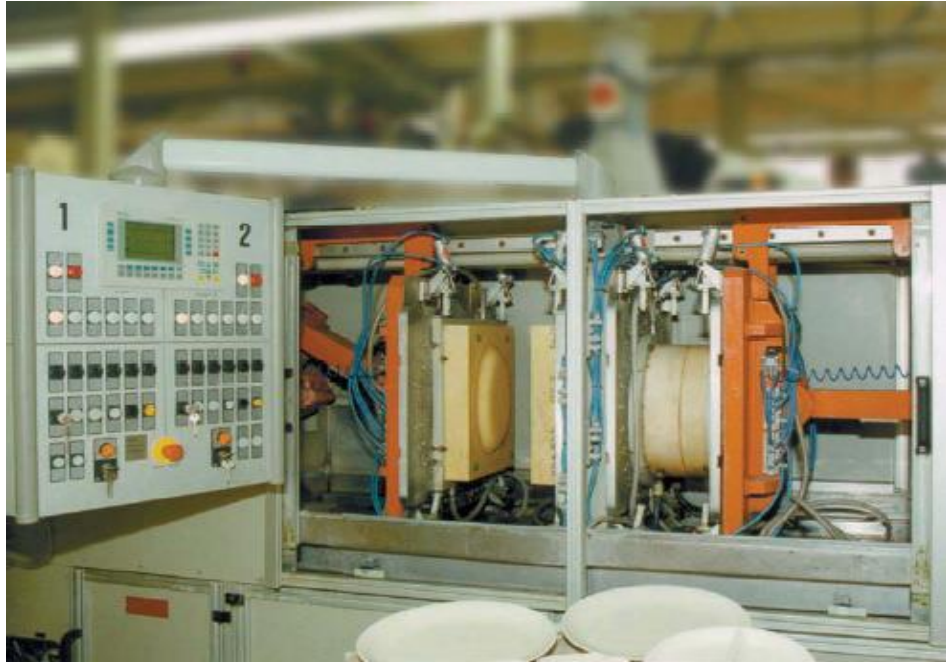


Şekil 3.11 Dolu döküm yoluyla şekillendirme (a) çamurun kalıba dökülmesi (b) çamurun suyu tamamen emilene kadar kalıpta bekletilmesi (c) kalıbın ayrılması (d) rötuşlanmaya hazır ürün.

Döküm ile şekillendirmenin başarısı, çamurun reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve kontrolü ile elde edilir. Reoloji basit olarak malzemenin akışı ve deformasyon karakteri olarak tanımlanabilir. Düşük spesifik yüzey alanlı malzeme ve benzer mineralojik yapıda ve aynı yüzey alanına sahip, fakat farklı tane boyut dağılımına sahip malzemenin gösterdiği reolojik özellikler farklıdır [81].

Basınçlı dökümde çamurun su içeriği ve kuruma küçülmesi %3-3,5' dan %1-1,5' a düşer, fakat küçülme anizotropiktir. Basınçlı hava kuruma ve parçanın kalıptan ayrılması için kullanılır. Basıncın artmasıyla döküm zamanı azalır fakat yüksek basınca dayanıklı kalıp ve ekipmanlar gerektirdiğinden maliyeti arttırır. Yüksek basınçlı dökümle 4 MPa basınca kadar çıkılabilir ve küçük parçalar şekillendirilebilir.

Basınçlı dökümle Şekillendirme: Kalıp kurutma işlemi yoktur. Çamur kalıba diyafram pompalarla basılır. Dökümden sonra kalıp açılır ve parça vakumlu tutucularla kalıptan alınır. Dolum noktası ve kalıp ek yerlerin izleri rötüşlanır ve parça kurutulur [82]. Genellikle kayak gibi döküm ürünlerinin şekillendirildiği basınçlı döküm makinesi Şekil 3.12'da verilmiştir[83].



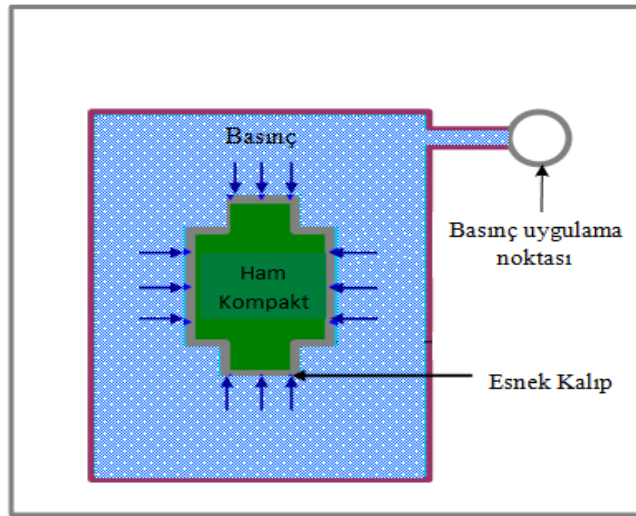
Şekil 3.12 Basınçlı döküm makinesi [83].

Basınçlı döküm yoluyla şekillendirilen ürünlerin yüzey kalitesi tezgâhta dökülenlerin kalitesinden daha iyidir. Alçı kalıplarda döküm sayısı arttıkça yüzeyde bozulmalar meydana gelir. Basınçlı döküm kalıplarında ise yüzey erozyonları hemen hiç yoktur. Bu yöntemle şekillendirilen ürünlerin yüzeyleri çok düzgündür. Kenarlar tüm dökümlerde sabit kalır, yani ilk dökümle son döküm arasında ürünün seklinde hiçbir fark olmaz. Parçanın nem içeriği normal döküm yoluyla şekillendirilenlerden daha

düşük olması nedeniyle, kalıptan alma esnasında deformasyon problemi en aza indirilmiştir [84].

Presle Şekillendirme: Değirmenlerde uygun elek bakiye değerine gelen çamur kuyuya alınır. Proses ilâveleri yapıldıktan sonra çamur pompalarla püskürtmeli kurutucuya basılır. Püskürtmeli kurutucudan elde edilen granüller preslerde basılarak tabak, kase gibi ürünler şekillendirilir.

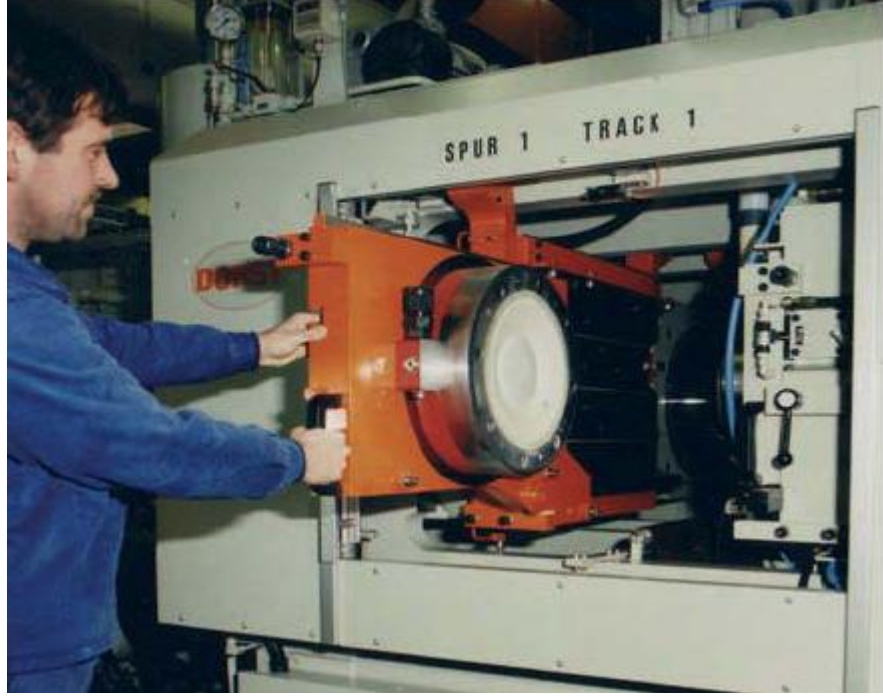
Porselen sofa eşyalarının temelini oluşturan tabak grubu ürünler izostatik presleme yöntemi şekillendirilirler. İki tip izostatik presleme yöntemi vardır bu metodlar, kuru ve ıslak torba olarak isimlendirilir. Islak torba metodunda her basınç çevriminin ardından kalıp boşaltılır ve yeniden doldurulur. Bu metod komplike ve büyük parçaların preslenmesi için uygundur. Kuru torba metodu ise daha küçük ve basit parçaların şekillendirilmesinde kullanılır. Soğuk izostatik presleme yönteminin avantajları, preslemenin homojen bir şekilde sağlanması ve kompleks şekilli parçaların üretilebilmesidir[85].



Şekil 3.13 İzostatik pres şematik görünümü[85].

Püskürtmeli kurutucu ile çamurun ani olarak sıcak hava ile karşılaşması sonucu, küresel ve homojen taneler halinde granül elde edilir[82] . Püskürtmeli kurutucuya basılacak çamura deflokülan, bağlayıcı, plastikleştirici, bazen yağlayıcı ve köpük önleyiciler gibi organik maddeler ilâve edilir. Deflokülanlar taneleri dağıtmak ve gerekli sıvı miktarını azaltmak için kullanılır. Plastikleştiriciler bağlayıcının işlenebilirliğini artırır ve nem duyarlılığını azaltır. Nem ikincil bir plastikleştirici

olarak rol oynar ve granüller arasında adsorbe olarak presleme kontrol altına alınır. Yağlayıcılar kalıptaki aşınmayı azaltır ve preslenmiş ürünün uniformluğunu sağlar. Porselen sofr eşyaları kombinasyon presleme ile preslenir. Kombinasyon preslemede kullanılan kalıp rijit elik veya poliüretan plastik malzemeden yapılmıştır. Sekil 3.14’de sofr eşyası etimi için uygun olan bir pres görülmektedir.



Sekil 3.14 Tabak şekillendirmede kullanılan presler [83].



şekil 3.15 Yuvarlak olmayan formların şekillendirildiği pres ve rötuşlama sistemi [83].

Günümüzde kompleks şekilli ürünlerin şekillendirilebilmesi için yeni presler ve rötuşlama sistemleri geliştirilmiştir. Böylece sadece dökümle şekillendirilebilen bazı ürünlerin preste şekillendirilmesine olanak sağlamıştır. Sekil 3.15’de Dorst firmasına ait yuvarlak olmayan formların şekillendirildiği pres ve rötuşlama sistemi görülmektedir.

3.7.3 Porselenin Çamurunun Kurutulması

Kurutma, poroziteli bir malzemeden taşıma veya buharlaştırma yoluyla su uzaklaştırılmasıdır. Şekillendirmeden sonra yapılacak en önemli işlemdir. Pişmemiş ürünler normalde mekanik olarak zayıftır ve deformasyona uğramadan veya kırılmadan ancak 100 kPa’lık bir gerilmeye dayanabilir.

Tornalarda iç ve dış sıvama yöntemi ile şekillendirilen parçalar, içinde veya üzerinde şekillendirildikleri alçı kalıpları ile birlikte kurutulurlar. Bu kurutma sıcaklığının, alçı kalıplara zarar vermemesi için, 60 °C’ nin üzerine çıkmamasına dikkat edilir. Bu türdeki şekillendirmeye uygulanabilecek en uygun kurutma yöntemi, salıncaklı kurutuculardır. Hızlı ve sağlıklı çalışması nedeni ile büyük işletmelerde kullanılırlar.

Porselene uygulanan diğer kurutma şekilleri sürekli ve düzenli (periyodik) çalışan kurutma odaları, kurutma bandı ve kanalları olabilir. Kalın döküme sahip bazı porselenler (izolatör gibi) kuruma çatlağına sebebiyet vermemek açısından yavaş ve dikkatli olarak kurutulmalıdır.

3.7.4 Porselen Bünyenin Sırlanması

Sırlamanın iki ana amacı vardır. Birincisi genelde gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yapıya sahip olan bünyeyi, gözeneksiz düz bir yüzeye sahip cam tabakasıyla kaplayarak daha hijyenik ve daha kolay temizlenebilir bir duruma getirmektir. İkinci neden ise estetik açıdan güzel bir görünüm oluşturmak ve dekorlama olanaklarını arttırmaktır. Sırlı bir yüzeyi seramik boyalar ve çeşitli dekor teknikleri uygulayarak değişik şekillerde süslemek mümkündür. Sır aynı zamanda ürünün mukavemetini, sertliğini ve kimyasal dış etkilere karşı dayanımını artırır [86].

Sırı uygulamanın en yaygın yolu numuneyi sıra daldırmak veya püskürtme tabancalar ile ürün yüzeyine püskürtmektir. Sırın konsantrasyonu, akışkanlığı ve tiksotropisi, bisküvi ürünün porozitesi, ürünün yüzeyindeki sır kalınlığını etkiler. Özellikle daldırma metodu kullanıldığında bu parametrelerin kontrolü oldukça önemlidir[75]. Şekil 3.16’da endüstride kullanılan sırlama makineleri görülmektedir.



Şekil 3.16 Sırlama (Lippert) makineleri (a) daldırma yöntemi (Lippert (a) 2008)
(b) püskürtme yöntemi (Lippert (b) 2008)

Sırların kullanım koşullarına göre aranan özelliklerin farklı olması ve aynı oksit değeri için farklı hammaddelerin kullanılabilmesi çok değişik sır reçetelerinin doğmasına neden olmuştur. Sır reçetelerini bileşimleri bakımından birbiriyle karşılaştırmak, erime davranışları ve kullanım özellikleri açısından yorumlayabilmek için Seger formülü ortaya konulmuştur [86].

Seger formülünde metal oksitler, bazik oksitler (R_2O , RO), amfoter oksitler (R_2O_3) ve asidik oksitler (RO_2) olarak 3’e ayrılır ve bazik oksitlerin toplamı 1 olacak şekilde bir oran oluşturulmuştur.

Pişirim sırasında bünye ve sır arasında reaksiyon başladığında adezyon karakteristikleri şekillenir. Erimiş sır bünyedeki porlara sızar ve bünyenin tane sınır fazını camlaştır ve reaksiyona girer. Sızma-reaksiyon tabakası oluşurken,

reaksiyonlar güçlü veya zayıf bir ara yüzey oluştururlar [87]. Bünye ile sır arasındaki uyumun iyi olması sırn mukavemetini sağlar ve termal şok direncini artırır [88].

Genellikle sırlar kuvvetli asit ve bazlar dışında sulu ortamlarda iyi kimyasal kararlılık gösterirler. Sırların korozyonu faz kompozisyonu ile yakından ilgilidir. Wollastonit ve pseudowollastonit kristalleri asidik ve nötral sulu sistemlerde korozyona uğramaya yatkındır. Diopsit, korundum ve kuvars kristalleri sulu sistemlerde iyi kimyasal direnç gösterirler [89].

Seramik sırların kuvvetlendirilmesi, yüksek refrakterliği olan, yüksek sertliğe ve/veya mukavemete sahip korundum, müllit, zirkon, rutil, β -spodumen, andaluzit gibi camsı matriks içinde çözünmeyen kristallerin ilavesi ile sağlanır. Örneğin; sırda zirkon kullanıldığında, zirkon kristallerinin oluşumu sıra opaklık verir ve sırn mekanik mukavemetini artırır [90]. Sırn tane boyutu ve kalınlığı sır yüzeyinin kalitesini etkiler. Wattanasiriwech ve ark. dolomitik bünyelerde kullanılan sır üzerine yaptıkları çalışmada aşağıdakileri tespit etmişlerdir:

- Ortalama tane boyutu 1 μ m ve altında olduğunda sır yüzeyinde toplanmalar görülür.
- Sır kalınlığındaki artış toplanma etkisini artırır.
- Toplanmış sırların yüzeylerinde fazla miktarda hava kabarcıkları bulunur[91].

3.7.5 Porselen Bünyenin Dekorlanması

Dekorlamanın amacı ürüne estetik bir değer kazandırmaktır. Porselen yapıya uygulanacak dekor asit ve baz etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır. Ayrıca kurşun ve kadmiyum gibi ağır metalleri içermemesi, mekanik etkilere karşı dirençli olması gerekmektedir. Dekorlanmış bir ürün, sofraya eşyası, sıhhi eşya gibi özelliklerde kullanıldığı zaman, kesinlikle insan sağlığına zarar vermemesi gerekmektedir[92]. Bünyeye veya sıra renk ilavesi basit bir dekorasyon tekniğidir, ancak yalnızca tek renkli ürünler elde edilebilir. Sofra eşyası üretiminde kompleks desenlerin uygulanabildiği sır içi ve sır üstü dekorlama tekniği kullanılır. Sır içi tekniğinde dekorların mekanik ve kimyasal dayanımları yüksektir. Sır üstü pişirim genellikle 700 – 800 ° C’de gerçekleştirilir ve kullanılabilecek renk paleti oldukça geniştir. Bu

tür uygulamalarda altın ve platin yıldızlar kullanılabilme imkânı mevcuttur. Fakat bu tip uygulamaların mekanik etkilere ve kimyasallara dayanımı düşüktür.

Yumuşak porselende dekor sırn altına uygulanmaktadır. Bunun nedeni bisküvi pişiriminin yüksek sıcaklıkta (1200-1300 °C’de) gerçekleştirilmesidir. Bu sıcaklıktaki pişirimden sonra, bünye tam pekişmiş ve camlaşmış halde olur. Böylelikle daha kolay sır uygulaması olabilmektedir[93].

3.7.6 Porselen Bünyenin Pişirimi

Porselen, camlaşmaya yakın noktaya kadar ısıtılarak elde edilen bir seramik türü olması nedeni ile pişirim öncesi ve pişirim sırasında diğer seramiklere göre çok daha fazla özen ve dikkat gerektirir. Porselen pişiriminde ulaşılan yüksek ısı, camlaşma ile beraber % 15-20’ye varan aşırı küçülme ve yumuşamaya sebep olur. Yumuşama ise ürünün deformasyonunu oluşturur. Bu küçülme ve deformasyonlar önceden tahmin ve tespit edilerek ham ürünün küçülme oranı kadar büyük yapılması, pişme sırasındaki deformeye karşı ters deformasyonların verilmesi ve ürünlerin özel refrakter parçalarla desteklenmesi gibi işlemlerle deformasyonların önlenmesi sağlanır. Porselen pişirimi esnasında meydana gelen reaksiyonlar sıcaklık aralıklarına ayrılarak ifade edilmiştir.

30 - 150 °C: Bünyede kalan nemin uzaklaşması bu sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bünyeden uzaklaşan nem miktarı %1-1,5 aralığını geçmemelidir. Aksi takdirde üründe çatlak oluşumu başlar.

150 - 500 °C: Killerde bulunan organik maddeler bu sıcaklık aralığında bozulur ve yanar. Bu sürecin kinetiğini aşağıdaki şartlar belirler,

- Organik maddelerin tane boyut ve dağılımları
- Isıtma hızı
- Seramik bünyenin kalınlığı: kalınlık arttıkça ısıtma hızı azalmalıdır.
- Fırın atmosferinin tipi (oksidif veya redüktif)

Organik maddelerin tane boyutu ve dağılımı bünye reçetesinde kullanılan bileşenlerin, özellikle killerin tane boyut ve dağılımından etkilenir. Bileşen içeriğindeki tane

boyutunun ince olması durumunda organik bileşen içeriği de az olacaktır. Fırın atmosferi kesinlikle oksidif olmalıdır.

500 – 700 °C: Bu sıcaklık aralığında meydana gelen değişimler,

- a- Sıcaklık değerinin 550 °C civarına ulaşması ile kaolen bozulur ve içeriğindeki kimyasal bağlı su uzaklaşır. Bu suyun uzaklaşması ile sır tabakası yüzeyinde buhar akışı meydana gelir ancak herhangi bir hataya sebep olmaz.
- b- 573 °C civarında kuvars alfa allotropik formundan beta formuna hızla dönüşür. Bu dönüşüm ile birlikte bünye hacmi artar. Bu durum kaolenin dehidratasyonu ile suyunu uzaklaştırması neticesinde küçülmesi ile bünyede tolere edilir.
- c- Bu sıcaklık aralığında kil içinde bulunan mika ve bünye içeriğinde bulunan karbonat bozulur.

700 - 1050 °C: Karbonatlar bozunum sürecini bu sıcaklık aralığında tamamlar. Magnezyum karbonat 800 °C civarında ve kalsiyum karbonat 950 °C civarında bozulur. Sıcaklık değeri 1000 °C ye ulaştığında karbondioksit varlığı organik maddelerin yanmasını göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında yanlış pişirim üründe ‘black core’ olarak isimlendirilen hatanın oluşmasına neden olur. Ayrıca ertelenmiş kömür yanması, sır yüzeyinde yüksek oranda pinhole olarak isimlendirilen hatanın gözlenmesine neden olur. Eğer bünye içeriğinde çok yüksek oranda organik madde varsa, pişirim hızının yavaşlatılması tavsiye edilir.

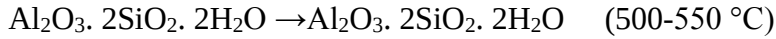
950 - 1100 °C: Kil içeriğinde bulunan sülfatlar bu sıcaklık aralığında bozulurlar. Bu sıcaklıklarda başlangıç sinterleme reaksiyonları sodyum, potasyum vb. oksitlerin katalist etkisi ile gerçekleşir. 1000 °C civarında birincil müllit kristalleri oluşmaya başlar ve silika feldispatlarla reaksiyona girerek ötektik eriği oluşturmaya başlar.

1100 °C üzeri: Bu sıcaklık aşıldığında feldispat tamamen ergir. 1200 °C civarına gelindiğinde ikincil müllit kristalleri oluşur ve kuvars çözünümü başlar.

1300 °C civarı: Birincil ve ikincil müllit kristalleri, kuvars ve camsı faz bulunur.

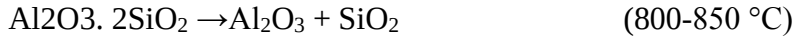
1400 °C civarı: Bu sıcaklığın aşılması ile kuvars kristobalite dönüşmeye başlar. Final üründe birincil ve ikincil müllit kristalleri, α kuvars, kristobalit ve silikaca zengin eriyik bulunur[60].

Piştirme esnasında porselen ürün bünyesinde bulunan Kaolenin ilk kimyasal değişikliğe uğraması 500-550°C’ de endotermik bir reaksiyon sonucu bünyesindeki kimyasal suyun açığa çıkması ve metakaolinite dönüşmesi ile başlar[94].

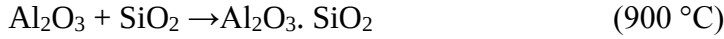


$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: Meta kaolinit

Isı yükselmesi ile Al_2O_3 ve SiO_2 amorf hale geçer



Isının yükselmeye devamı ile meydana gelen eksotermik reaksiyonla önce;



$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: Silimanit

Daha sonra ise $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{SiO}_2 \rightarrow 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ (1000 °C) oluşmaya başlar.

$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$: Müllit

Aynı zamanda 950°C’den itibaren erimeye başlayan feldspatın meydana getirdiği eriyik, serbest kalan Al_2O_3 ’ün ve SiO_2 ’nin birbiri ile reaksiyona girmelerini sağlar. Oluşan iğne şeklindeki müllit kristalleri ısı yükseldikçe yoğunlaşırlar. Porselenin mikro dokusu müllit kristalleriyle bir ağ gibi sarılır. Porselenin diğer seramiklere göre üstünlüğü daha yoğun müllit kristal yapısına sahip olması ve reaksiyona girmemiş olan kuvars tanelerinin bu müllit kristal ağı içine homojen olarak dağılmasından dolayıdır.

Müllit kristalleri porselene mekanik, kimyasal, termal şok ve elektriksel olarak üstün dayanım kazandırırken, oluşan ağ içindeki erimiş serbest kuvars taneleri de porselenin mekanik dayanımının daha da artmasını sağlar.

İdeal bir porselen ürününün oluşması için Kaolinit, kuvars, feldspat oranının en uygun dengede bulunması gerekmektedir. Özel porselenler hariç bu denge 3'lü faz diyagramının orta bölgelerinde oluşmaktadır. Kaolinitin fazlalığı halinde porselenin pişme sıcaklığında gerekli pekişme olmamakta dolayısı ile bünyede gözeneklilik giderilememekte ve pişme küçülmesi oranı düşmekte buna karşılık termal şoka dayanım artmaktadır.

Kuvars artması ile ergime halindeki hamurun akışkanlığı azalır. İstenen pekişmeyi sağlamak amacı ile ısıнын yükseltilmesi halinde kuvarsın ergimeye katılması ile denge yeniden sağlanır ve istenilen viskoziteye ulaşılır. Böyle bir hamurda erime entervali, yani pekişmeye başlama ile erime arasındaki ısı farkı artar. Bu da ürünlerin deformasyonunu azaltan bir özelliktir.

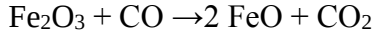
Reaksiyona girmeyerek çözünmemiş olan kuvarsın kristobalite dönüştüğü görülür. Bu özellik ise termal şok dayanımını azaltan bir özellik kazandırır. Kuvarsı fazla olan porselenlerin mekanik dayanıklılıkları da artar.

Isı yükselmesi ile bünyedeki kuvars reaksiyona girerek mullit kristallerinin artışı sağlanmış olur. Hamur bünyesinde feldspatın artması ile ergime ve cam faz artacağından pişme ısısı düşer. Cam fazın %50'nin üzerine çıkması mekanik dayanımı azaltır. Buna karşılık cam faz mullit kristalleri doymuş olarak artmış bir porselende dielektrik özellik olumlu yönde gelişir.

Porselen pişiriminde bir önemli unsur da fırın atmosferidir. Porselen pişirimi diğer seramiklere göre daha farklıdır. Diğer seramikler hep aynı fırın atmosferinde ısıtılıp, pişirilip, soğutulmasına rağmen porselen pişiriminde farklı ısılarda farklı atmosferler gerekmektedir. Burada diğer seramiklere göre önemli farklılık arz eden oksidasyon ve redüksiyon olaylarının gerçekleştiği bölümlerdir. 1000°C' ye kadar uygulanan oksidasyon bölümünde bol oksijenle, temiz görüntüyle yanan bir alev istenir. Bunun amacı bu bölgedeki alev içinde karbonmonoksitin bozunması ve zerrelere halindeki karbonun porselen bünyesindeki porların içine girmesini önlemektir. Bu nedenle karbon tanelerinin tam yanmasını sağlamak amacı ile çok oksidan bir atmosfer yaratılır. 1000°C'den sonra gözeneklerin kapanması ile redüksiyon başlatılır, yani

alev biraz dumanlı şekilde yanar. Yanma atmosferi içinde oksijen az, buna karşılık CO ve CO₂ fazlalaşır.

Bunun amacı porselen içinde bulunan ve oksidasyonla Fe₂O₃ haline gelmiş Fe'nin verdiği istenmeyen sarımtırak rengi önlemektir. Renk veren 3 değerlikli Fe₂O₃ redüksiyonlu atmosferde indirgenerek 2 değerli FeO haline dönüşür.



2 değerlikli demiroksit ise silikatlar içinde açık mavi-yeşil bir renk vererek porselen hamurunda istenen beyazlığı sağlar. Ayrıca, oksidan atmosferde geniş olması arzu edilen pişme aralığının kısaltması ile yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan O₂'nin ve bünyede bulunan nitritin azota dönüşmesi ile çıkan gazların kapalı gözeneklerde toplanıp hava boşlukları doğurması ve sekonder parazite yaratmasını önlemek için de redüktif atmosfer fayda sağlar. Redükleyici atmosferde Fe₂O₃ indirgendiği için O₂ açığa çıkışı olmayacağı ve atmosferde O₂'nin olmayışı ile nitrit oksijen olamayacağından gaz çıkışları oluşmayacaktır. Redükleyici atmosfer en yüksek sıcaklığa kadar devam ettirilir. Pişirim son bulduktan sonra porselenin üstündeki sırrın cinsine göre soğutmada nötr veya oksidan bir atmosfer uygulanır[78].

4.ALÜMİNYUM- TİTANAT SERAMİKLER

4.1 Alümina

4.1.1 Alümina Özellikleri

Alüminyum oksit 1907 yılından beri araştırılmakta olup ticari ürün haline gelmesi 1930'lu yılları bulmuştur. Alüminyum taşı ve doğal korundum yüksek saflıktaki alüminanın ana kaynaklarıdır [51]. Doğada saf kristal olarak bulunan alümina, korundum halinde fakat feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte bulunur. Sentetik olarak hazırlanan alümina kristalleri ise alüminyum oksit olarak adlandırılmakta, ancak çoğu kez her ikisi için de alümina ismi kullanılmaktadır. Saf alümina beyaz renklidir, fakat farklı renklerde ortaya çıkması eser miktarlarda dahi olsa içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Kırmızı renkli doğal alümina halk arasında yakut, mavi renkli olanı ise safir olarak bilinmekte olup, değerli taşlardır[52].

Oksit esaslı seramik hammaddelerin arasında tüketimi en fazla olanı alüminadır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısı kararlılık ve korozyon dayanımı gibi üstün özelliklerin yanı sıra düşük maliyetli olması alümina (Al_2O_3) tüketimini arttırmaktadır. Alümina doğada değişik kristal yapılarda olmasına rağmen, üstün mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı ticari kullanım alanına sahip olan α -alümina (korund)'dır. Kristal yapısı sıkı paketlenmiş hegzagonal sistem olan α -alüminanın ergime sıcaklığı $2053^{\circ}C$ 'dir [53].

Çizelge 4.1 Alüminanın bazı özellikleri [54].

Elastik modül (GPa)	210
Spesifik modül (GPa/Mgm^{-3})	100
Ergime sıcaklığı ($^{\circ}C$)	2050
Genleşme katsayısı ($10^{-6}/K$)	8,30
Isıl iletkenlik (W/mK)	25 ($100^{\circ}C$)
Spesifik elektrik direnci ($\Omega.cm$)	10^8 ($1000^{\circ}C$)
Elektriksel direnç (ohm.cm)	10^{18}

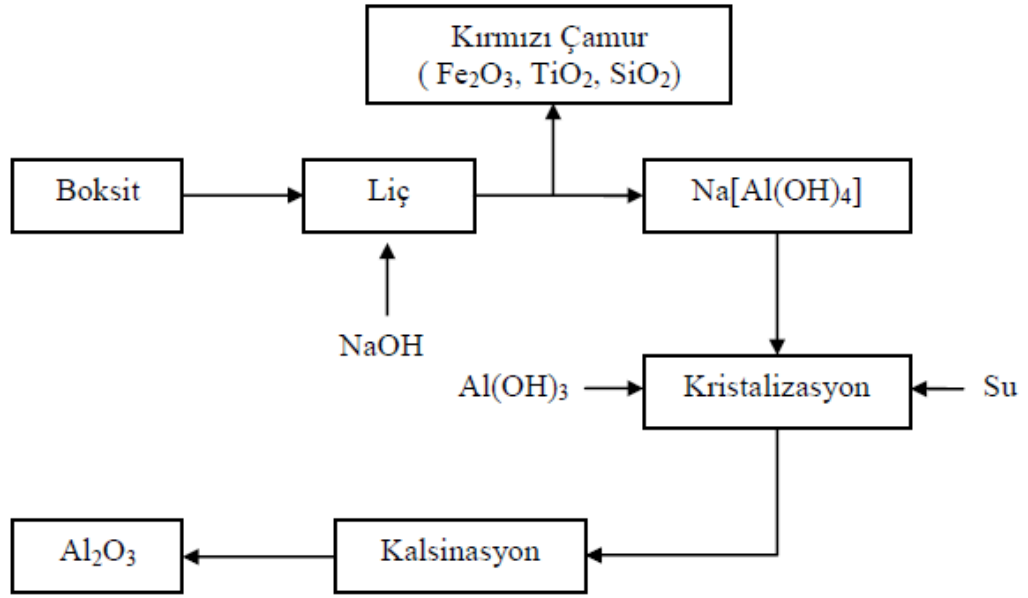
4.1.2 Alümina Üretimi

Dünya alümina üretiminin %90'dan fazlası yüksek saflıkta son ürün temin eden Bayer prosesi ile üretilmektedir. Bayer prosesinde boksitten alümina üretimi için,

boksit sodyum hidroksit ile işleme tabi tutulur. Bazı boksitlerden alümina kolayca üretilmesine rağmen diğer birtakım boksitlerden alümina üretimi için yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve bazı kimyasal reaksiyonlar gereklidir. Alümina üretimi için kullanılan boksitlerin elverişlilik sırası hidrargillit, böhmit, diyasporit ve korund olarak gösterilir. Bu minerallerde alüminyum oksit ve silisyum dioksit yüzdesi ile beraber sertlikleri de incelendiğinde alümina üretimi için en uygununun hidrargillit sonra böhmit ve diasporit olduğu görülür. Bu minerallerin hiçbiri doğada saf olarak bulunmaz. Hidrargillitte biraz böhmit, böhmitte biraz diyasporit, diyasporitte ise biraz korund veya diğer pek çok farklı türde safsızlıklar bulunabilmektedir [55]. Teknolojik alandaki gelişmeler kil, kaolen, nefelin, alünit, şeyl gibi hammaddelerin de alümina eldesinde kullanılabileceğini göstermektedir [56].

Bugün Bayer Prosesi ile boksitten üretilen alüminanın yaklaşık %93'ü metalurjik alüminadır yani alüminyum üretimi için kullanılmaktadır. Bazı Bayer Prosesi tesisleri, alüminyum üretimi için kullanılan alüminayı özel alümina kimyasallarına ve kalsine alüminaya dönüştürmektedir. Bu özellikli alüminalar Bayer prosesi ile üretildiği için alüminyum üretiminde kullanılan alüminayla temel özellikleri aynıdır. Bayer Prosesi, boksitlerin yüksek ısı ve basınçta NaOH çözeltisi ile reaksiyona sokulmak suretiyle, cevherdeki alüminyum oksidin sıvı faza alınması ve buradan alüminyum hidroksit kristali halinde çöktürülüp, kalsine edilerek alümina elde edilmesi esasına dayanır [57,58]. Bayer prosesi Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

İstenilen özelliklerde ve çok küçük tane boyutlarında alümina tozlarının üretilmesi yönünde pek çok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda aranan özellikleri verebilecek seramik tozlarının hazırlanması için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri de sol-jel yöntemiyle mikron altı alümina toz üretimidir. Sol-jel metodunda çıkış hammaddesi olarak alüminyum monohidrat diğer adıyla böhmit kullanılır. Çökelmenin olmayacağı düşük pH'lı karışımlar hazırlanarak uzun sürede ve belirli sıcaklıklar altında yapılan karıştırma sonucunda sol hazırlanır. Kristalizasyonu başlatmak amacı ile yapılan aşılama sonra jelleştirme işlemi yapılır. Daha sonra jeller kurutulur ve nihai α -Alümina fazının sağlanması amacı ile kalsinasyon yapılır. Bu sayede normal α -Alüminadan daha mukavemetli yapıların üretimi mümkün olmuştur [60].



Şekil 4.1 Bayer prosesi [59].

4.1.3 Alüminanın Kullanım Alanları

Alüminanın % 90'dan fazlası alüminyum metali üretiminde, geri kalan kısmı da aşındırıcı, refrakter ve kimyasal maddelerin yapımında kullanılmaktadır. Burada kullanılan alüminada yüksek saflık aranır[61].

Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimindeki imkânların gelişmesi ve araştırmalardan oluşan bilgi birikimi sonucu günümüzde alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır. Bugün alümina özellikle yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik kılavuzu olarak ayrıca, elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır [62].

Alümina ileri teknoloji uygulamalarında diğer oksit seramiklerinden daha çok kullanılmaktadır. Sinterlenmiş alüminanın mükemmel aşınma, oksidasyon ve korozyon direncine sahip olması nedeni ile kesici uç, motor parçaları ve biyolojik parça yapımında kullanılmaktadır [63].

Yoğun alümina; yapısal uygulamalarda zırh gibi aşınma direnci uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [64]. Yapısal amaçlı mühendislik

uygulamalarının başında korozyon olan ve olmayan pompa salmastraları, musluk ve vana contaları, tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, biyolojik amaçlı metalleri taşlamada kullanılan taşlama elemanları sayılabilir [63].

En iyi bilinen askeri uygulaması ise hafif balistik panel yüzeylerinin balistik dayanımını artırmak için alümina seramik plakalar ile kaplanmasıdır. Alüminanın diğer bir askeri uygulaması roket ve uçak uç kısımlarında kullanılan radar dalgalarına geçirgen Radome'lar şeklinde kendisini gösterir. Radome'lar alt çapları 35 cm ve yükseklikleri 100 cm kadar olabilen içi boş konik seramik parçalarıdır. Özellikle süpersonik hızlar ile uçan roket ve uçakların radar sistemlerinin muhafazasında rol oynarlar[59].

4.2 Titanyum Dioksit

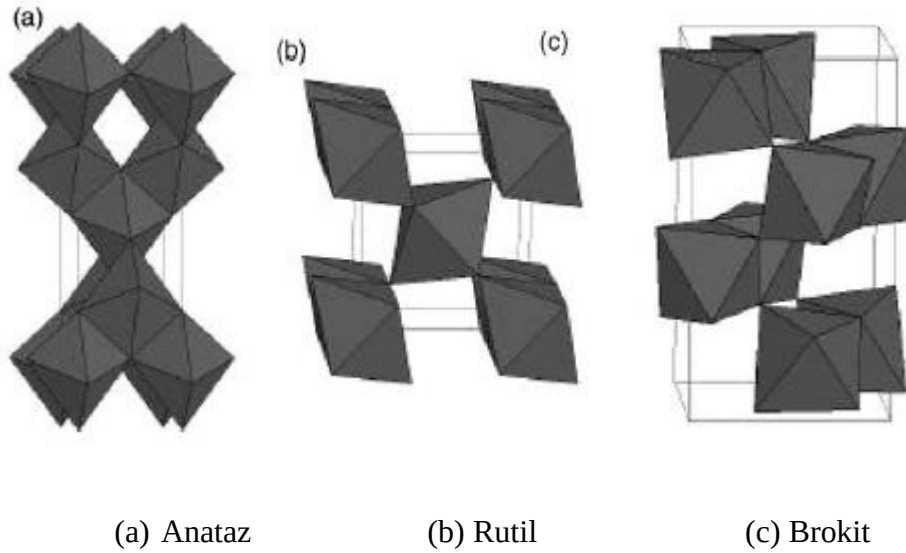
4.2.1 Titanyum Dioksit Özellikleri

Titanyum ilk olarak maden bilimci ve kimyacı olan William Gregor tarafından 1791 yılında keşfedilmiştir. Dört yıl sonra, Martin Klaproth, Yunan çocuk mitolojisindeki Titans'ların hikayesine dayanarak bulunan bu elemente Titanyum adını vermiştir [65].

Titanyum dioksitin; anataz, brokit ve rutil olmak üzere üç tane polimorfu bulunmaktadır. Anataz ve rutilin kristal yapısı tetragonal, brokitin ise ortorombiktir. Bunlar arasında anataz ve rutil mühendislik uygulamaları için önemlidir[66].

Şekil 4.2'de, anataz, rutil ve brokit polimorflarının kristal yapısı gösterilmiştir. Her üç yapıya da bakıldığında, farklı şekilde ancak TiO_6 oktahedralarından oluştukları görülmektedir.

Rutil'de bu yapı $[0\ 0\ 1]$ yönünde ve doğrusal zincirler olarak köşelerinden paylaşıldığı görülmektedir. Anataz yapısında ise köşe paylaşımları yerine, 4 eksenli yapısından ötürü, kenarlarından paylaşım vardır. Brokit yapıda ise her iki yapıya benzer olarak oktahedralar, hem kenar hem de köşelerden paylaşarak ortorombik yapı meydana getirmektedir[67].



Şekil 4.2 Anataz (a), rutil (b) ve brokitin (c) kristal yapısı [67].

Çizelge 4.2 Titanyum dioksidin fiziksel ve mekaniksel özellikleri [52,68].

Özellik	
Yoğunluk	4g/cm ³
Porozite	0%
Kırılma tokluğu	3.2 MPa/m ^{-1/2}
Elastik modül	230GPa
Mikro sertlik (Hv _{0.5})	880
Termal genleşme (RT-1000°C)	9×10 ⁻⁶
Termal iletkenlik (25°C)	11.7 Wmk ⁻¹
Ergime noktası	1843°C
Kaynama noktası	2972°C

4.2.2 Titanyum Dioksidin Kullanım Alanları

TiO₂ toksik olmaması ve yüksek kırılma indeksi nedeniyle boya, kozmetik ve gıda ürünlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. TiO₂'in en önemli kullanım alanı beyaz pigment olarak boya, plastik ve kağıt endüstrisinde kullanılmasıdır. TiO₂'in %97'si pigment endüstrisinde kullanılmaktadır[69]. Aynı zamanda fotokatalitik etkinliği nedeniyle kendi kendini temizleyen yüzeylerde ve buğulanmaya karşı gözlüklerde kullanılmaktadır. Fotokatalitik uygulamalarda rutil ve anataz karışımları iyi sonuçlar vermektedir [70].

TiO₂ hidrojen ve elektrik enerjisi üreten güneş pillerinde, gaz sensörlerinde, boya ve kozmetik ürünlerinde beyaz pigment olarak, korozyon koruyucu tabakalarda, optik

tabakalarda, seramiklerde ve varistörler gibi elektrik cihazlarında kullanılmaktadır [71].

Titanyum ve alaşımları, diş ya da ortopedik implant alanında 1960'lı yıllardan itibaren kullanılmaya başlanmıştır ve kullanımı günümüze kadar hızla artmaktadır[65].

4.3 Alüminyum Titanat

4.3.1 Alüminyum Titanatın Özellikleri

Alüminyum titanat (Al_2TiO_5) mükemmel refrakterlik ve termal şok direnci, düşük termal genleşme katsayısı ($\sim 1 \times 10^{-6}$), yüksek erime noktasına (1860°C) ve düşük termal iletkenliğe ($\sim 1.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sahiptir [72,73,74].Bütün bu özellikler; termal şok direncinin ve termal izolasyonun istendiği yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmasını sağlar. Alüminyum titanat (Al_2TiO_5) erime noktası 1860°C yüksek, düşük ısıl genleşmeye sahip malzeme olarak nitelendirilir. Ancak, düşük genleşme sinterlenmiş bünyede anizotropiden kaynaklanan çatlak oluşturma eğilimindedir.

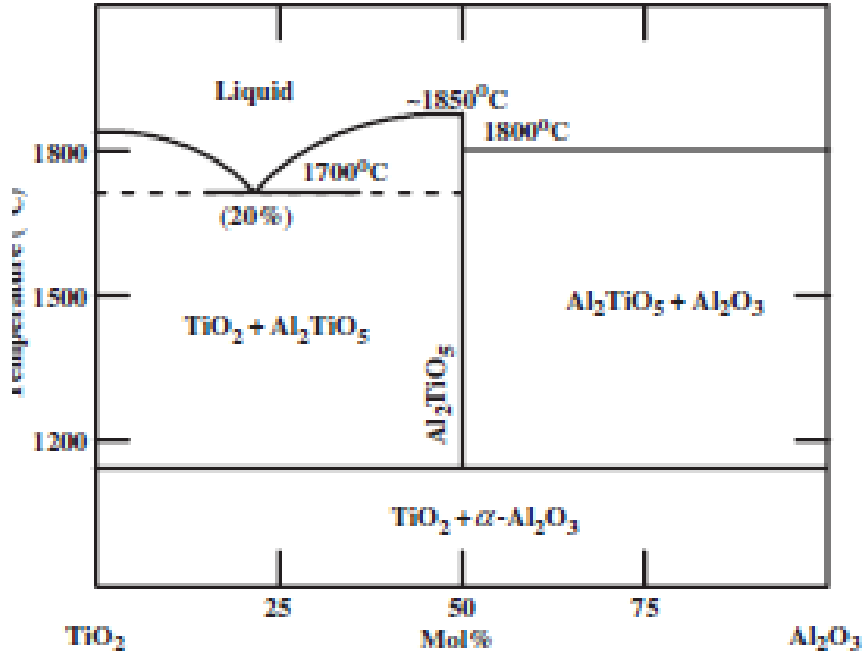
Alüminyum titanat erime sıcaklığı olan 1860°C 'den 1280°C 'ye kadar termodinamik olarak karardır. 1280°C 'nin altında ötektoid reaksiyonla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve TiO_2 olmak üzere iki temel oksite ayrışır, bu ayrışma oranı yaklaşık 800°C 'nin altında çok düşer. Bu ayrışmayı kontrol edebilmek için MgO ve Fe_2O_3 gibi termal stabilize edici oksitler çok az miktarlarda eklenebilir [76].

4.3.2 Alüminyum Titanatın Kullanım Alanları

Alüminyum titanat mükemmel termal genleşme davranışından dolayı arabalardaki egsoz dumanının saflaştırılmasında kullanılan katalizör taşıyıcılarda ve yüksek sıcaklık çelik sıvılarının depolanmasında kullanılan kaplarda ve tüplerde kullanılmaktadır [77].

Alüminyum titanat otomobil motorlarının yüksek sıcaklık gerektiren parçalarında, elektrik ve elektronik cihazların yüksek sıcaklık gerektiren parçalarında, nükleer füzyon reaktörlerinde, ergitme fırını parçalarında kullanılır [78].Ayrıca alüminyum

titanat; termokupllarda, brülör memelerinde ve metal dökmek için kullanılan refrakter potalarda kullanılmaktadır [79]



Şekil 4.3 Al₂O₃-TiO₂ faz diyagramı[75].

4.4 Literatür Çalışmaları

S. Ananthakumar ve ark. [80] sol-jel yöntemiyle üretilmiş alüminyum titanat- mullit seramik kompozitlerin mikroyapı, mekanik ve termal karakterizasyonunu incelemişlerdir. Sol-jel prosesi ile yoğun ve ince taneli mikroyapı elde etmişlerdir. Sinterlenmiş yoğunluk ve ortalama tane boyutu mullit katkısı ile birlikte değişmiştir. Hacimce %75 mullit içeren AT-mullit kompoziti, 1500°C’de %97 sinterlenmiş yoğunluğa ve 2µm’den daha az ortalama tane boyutuna sahip olduğu bulunmuştur. AT-mullit kompozitlerinin artan mullit miktarına bağlı olarak, mukavemet, dayanıklılık ve sertliğinin de arttığını bulmuşlardır. J.J. Meléndez-Martínez ve ark. [76] alüminyum titanat-mullit kompozitlerin 1300-1450°C aralığındaki mekanik davranışını incelemişlerdir. Malzemeler, %10 mullit içeren Al₂O₃ ve TiO₂ tozlarının reaksiyon sinterlenmesi yöntemiyle elde edilmişlerdir. MgO ve Fe₂O₃ içeren numuneler de aynı yöntemle elde edilmiştir. Eş eksenli ve nispeten büyük alüminyum titanat tanecikleri ve bu taneciklerde bulunan küçük mullit taneciklerinden oluşan malzemeler ikili mikroyapı göstermektedir. Mullit ikinci fazı,

ana fazın son tane boyutunu ve Al_2TiO_5 seramiklerdeki doğal mikroçatlak oluşumunu azaltmıştır. A. Yoleva ve ark.[79] mullit katkılı alüminyum titanat seramikleri incelemişlerdir. Mullit katkısı mikroçatlak oluşumunu azaltmıştır.

Chun-Hong Chen ve ark. [81] Al_2TiO_5 seramiklerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Al_2TiO_5 seramiklerin mekanik özelliklerinin sıcaklığa bağımlılığını tartışmak için seramikler ısıtılma maruz bırakılmıştır. Birinci ısıtılma işleminden sonra kırılma mukavemeti ve kırılma tokluğu artan sıcaklıkla beraber artmıştır. İkinci ısıtılma işlemi kırılma mukavemetini arttırmış fakat kırılma tokluğunu azaltmıştır. Tadashi Shimada ve ark. [82] düşük termal genleşmeye ve yüksek mukavemete sahip alüminyum titanat-tetragonal zirkonya kompozitleri incelemişlerdir. %3 mol yitria stabilize zirkonya ile karıştırılmış alüminyum titanat, düşük genleşme katsayısı (2×10^{-6}) ve yüksek mukavemet (100MPa) gösterdiğini bulmuşlardır. Hengyong Wei ve ark. [83] zirkonya seramiklerin termal şok direncini geliştirmek için alüminyum titanat katkısından faydalanmışlardır. $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ kompozit malzemelerin yüksek eğilme mukavemeti ve iyi termal şok direncine sahip olduğunu bulmuşlardır. Alüminyum titanat katkısı arttıkça (ağırlıkça %0-%2-%5 ve %8) kompozit malzemelerin açık porozitesi azalmış ve eğilme dayanımı artmıştır. Alüminyum titanat katkısı %5 ve %8 olduğunda kompozitler mükemmel termal şok direnci göstermektedir. XRD ve SEM analizlerine bakıldığında, alüminyum titanat katkısı mikroyapının değişmesine neden olmuştur ve zirkonya seramik içerisindeki tetragonal zirkonya fazı artmıştır. Sonuç olarak, alüminyum titanat katkısının mekanik mukavemet ve termal şok direncini iyileştirdiği bulmuşlardır.

Lifang Zhang ve ark. [84] zirkonyum oksiklorid, alüminyum sülfat ve titanyum oksisülfat kullanarak sıvı çöktürme yöntemiyle zirkonya-alüminyum titanat nano-kompozit tozlar hazırlamışlardır. Hazırlanan nano-kompozit tozların XRD, TEM ve TG-DTA analizleri yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda, 600°C ve 9,5 pH değerinin altında ancak birkaç nanometre boyutunda zirkonya nano tozları sıvı çöktürme yöntemiyle elde edilmiştir. 1000°C ve 5,5 pH değerinin altında 100nm boyutunda alüminyum titanat nano tozları sıvı çöktürme yöntemiyle elde edilmiştir. Lifang Zhang ve ark. [85] katı faz ve birlikte çöktürme yöntemiyle $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ kompozitleri hazırlamışlardır. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ kompozitlerin sinterleşme özellikleri ve termal şok direnci katı faz

yöntemiyle hazırlanan $ZrO_2-Al_2TiO_5$ kompozitlere göre daha üstün çıkmıştır. Christel Laberty-Robert ve ark. [86] değiştirilmiş Pechini posesini kullanarak nanokristalin YSZ tozları üretmişlerdir. Üretilen bu nanokristalin tozlar (ortalama kristalit boyutu 20nm), yoğun seramik üretiminde kullanılmıştır. Yüksekyoğunluk ve ince ortalama tane boyutu iki basamaklı pişirim prosesiyle elde edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yumuşak porselene göre daha fazla Kaolinit ve Al_2O_3 içermesinden dolayı sert porselenler yüksek derecelerde pişirilmektedir. Daha yüksek derecelerde pişen sert porselende oluşan kristal yapı darbelere daha dayanıklı olup üzerindeki sır ile tam bir bütünlük sağlayarak yüzeydeki sırrın gövdesi kadar sert ve çizilmez bir üstünlük kazandığı bilinmektedir.

Geniş bir kullanım alanına sahip olan porselenlere artan miktarlarda Alüminyum Titanat katılarak termal özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Porselene Alüminyum Titanat katılmasının nedeni de, Alüminyum Titanat'ın yüksek termal şok direncine sahip olmasıdır. Bu çalışmada, Alüminyum Titanat katkılı Porselenlerin Kuru Presleme yöntemleriyle şekillendirilmesi, üretimi ve karakterizasyon çalışmaları amaçlanmıştır. Şekil 5,1'de gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait akım şeması verilmiştir.

Üretilen numuneler üzerinde pişme küçülmesi, su emme, bulk ve relatif yoğunluk, gözenek miktarı, termal şok, termal analiz, sertlik testleri yapılmış ve XRD ile faz analizi, SEM ile mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. PAT numunelerinin ısıl davranış analizleri TGA ve DSC kullanılarak 1200°C de 10 °C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır. Termal genleşme katsayısı dilatometre ile ölçülmüştür. Termal şok direnci suda soğutma yöntemiyle yapılmıştır. Bu testlerin ardından, sertlik ölçme yine sertlik ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

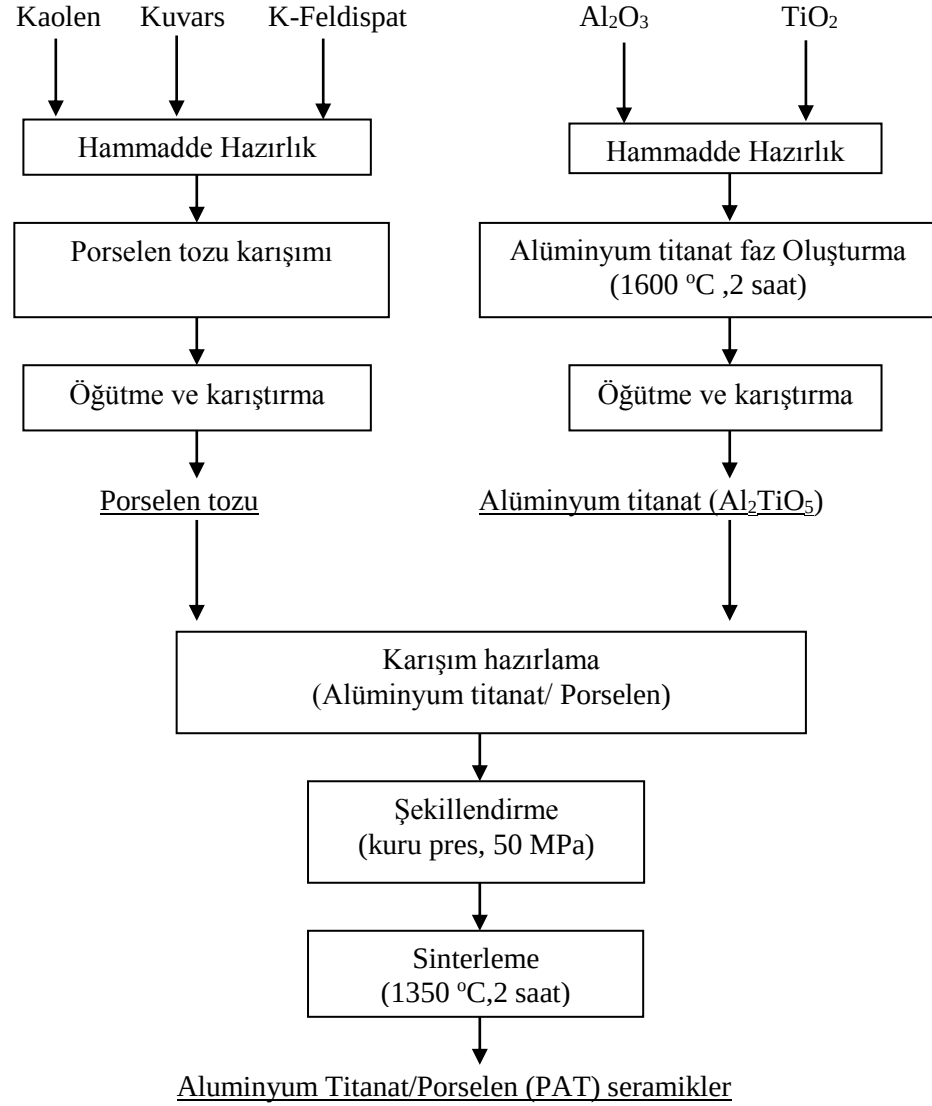
5.1 Seramiklerin Şekillendirilmesi ve Üretimi

5.1.1 Kullanılan Hammaddeler

Seramiklerin üretiminde Porselen (P) oluşturmak için Eczacıbaşı Esan' dan alınan Kaolen, Kuvars ve Potasyum Feldispat ile Alüminyum Titanat (AT: Al_2TiO_5) fazlarını oluşturmak için ticari Al_2O_3 ve TiO_2 seramik tozları hammadde olarak kullanılmıştır. Porselen hamuru hazırlamada elektrolit olarak sodyumdisilikat ($Na_2Si_2O_5$) kullanılmıştır.

5.1.2 Toz Hazırlama ve Faz Oluşturma

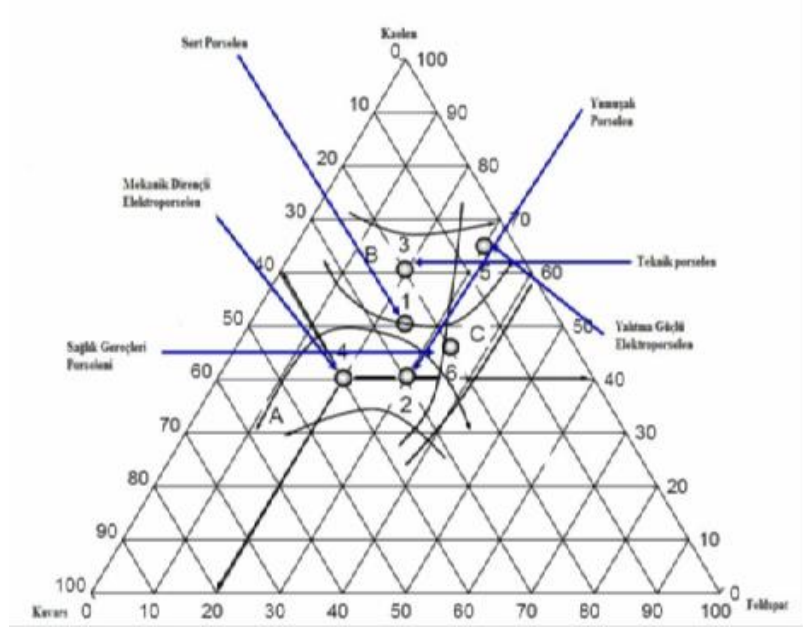
Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de gösterilen faz diyagramları yardımıyla Porselen ve Alüminyum Titanat fazları oluşturulmuştur. Porselen için % 50 Kaolen, % 25 Kuvars ve % 25 Feldispat tozları mekanik alaşımlama yöntemiyle alumina bilye ve su ortamı kullanılarak hazırlanmıştır. Karıştırıldıktan sonra etüvde 110°C’ de kurutulmuştur.



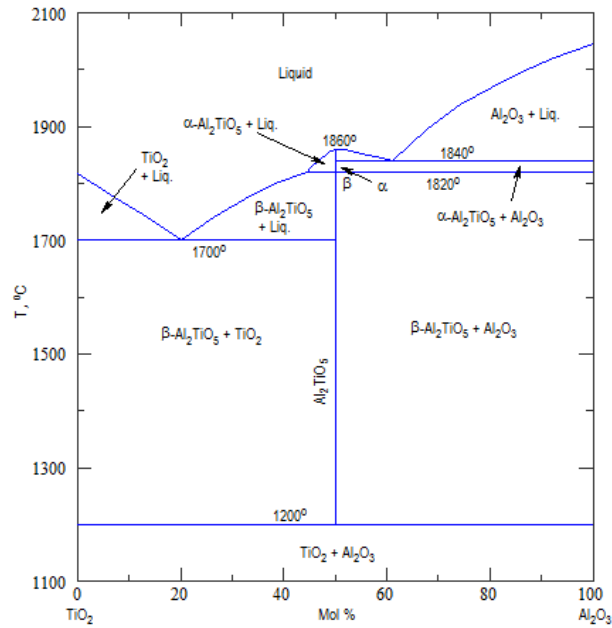
Şekil 5.1 Deneysel çalışmaların genel akış diyagramı.

Benzer şekilde Alüminyum Titanat fazı için 1:1 mol oranında Al₂O₃ ve TiO₂ tozları mekanik alaşımlama yöntemiyle tozların hazırlanmasında alumina bilye ve aseton ortamı kullanılmıştır. Karıştırıldıktan sonra etüvde 110°C’ de kurutulmuş ve 1600°C de 2 saat faz oluşturmak amacıyla sinterlenmiştir. Daha sonra oluşturulan

Alüminyum Titanat fazı homojenizasyonu sağlamak amacıyla 2 saat bilyalı değirmende aseton ortamında öğütme ve karıştırma yapılmıştır. Karışım 24 saat 110°C de etüvde bekletilerek kurutulmuştur. Karışım hazırlamada kullanılan değirmen sistemi Şekil 5.4’de kurutma işlemleri için kullanılan etüv ile faz oluşturmada ve sinterlemede kullanılan yüksek sıcaklık fırını şekil 5.5’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Porselen oluşturulmasında kullanılan faz diyagramı



Şekil 5.3 Alüminyum titanat fazlarının oluşturulmasında kullanılan faz diyagramı



Şekil 5.4 Toz hazırlamada kullanılan değirmen sistemi ve alümina bilyalar.



Etüv



Yüksek sıcaklık fırını

Şekil 5.5 Kurutma ve sinterlemede kullanılan etüv ve fırın.

5.1.3 Karışım Hazırlama ve Şekillendirme

Alüminyum Titanat katkılı Porselen tozlarının hazırlanmasında mekanik alaşımlama yöntemi kullanılmıştır. Porselen tozu içerisine değişik oranlarda (%0-5-10-20) Alüminyum Titanat tozu ilave edilmiştir. Karışımın homojenizasyonunu sağlamak için tozların hazırlanmasında alümina bilye ve aseton ortamı kullanılmıştır.

Değirmende hazırlana karışımlar etüvde 110 °C de 24 saat bekletilerek kurutulmuş ve böylece temel toz karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımların bileşim ve kodlanması Çizelge 5.1’ de verilmiştir. Kuru presleme yöntemiyle üretilen seramiklerde, Alüminyum titanat ve Porselen tozlarından hazırlanan PAT0, PAT5, PAT10 VE PAT20 karışımları kullanılmıştır. 50 Mpa yük altında 100x50 mm ölçülerinde preslenmiş ve deney numuneleri elde edilmiştir. Yük altında 1 dakika bekledikten sonra yük yavaş yavaş kaldırılmıştır. Bir hidrolik presle yapılan şekillendirme iki tabla arasında yapılır. Bunlar üst baskı ve alt doldurma tablalarıdır. Şekil 5.6.’de numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan presleme sistemi ve üretilen numuneler görülmektedir.

Çizelge 5.1 Hazırlanan Alüminyum titanat - Porselen tozların bileşimleri

Bileşim Kodu	Karışım (% Ağırlık)	
	Porselen	Alüminyum titanat
PAT0	100	-
PAT5	95	5
PAT10	90	10
PAT20	80	20

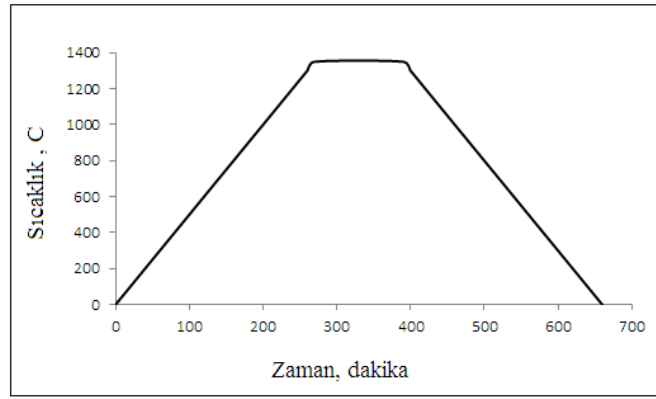


Şekil 5.6 Kuru pres ve preslenmiş Alüminyum Titanat- porselen numuneler.

5.1.4 Sinterleme (Pişirme)

Kuru presleme yöntemiyle şekillendirilen numuneler alümina plakalar üzerinde Protherm marka fırında 5 °C/dak.'lık bir ısıtma hızında 1350 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat süreyle tutularak sinterlenmiştir. Şekil 5. 7'de oda sıcaklığından başlayarak Alüminyum Titanat - Porselen numunelerine uygulanan sinterleme işlemi için sıcaklık-zaman çevrimi verilmiştir.

Porselen, camlaşmaya yakın noktaya kadar ısıtılarak elde edilen bir seramik türü olması nedeni ile pişirim öncesi ve pişirim sırasında diğer seramiklere göre çok daha fazla özen ve dikkat gerektirir. Porselen pişiriminde ulaşılan yüksek ısı, camlaşma ile beraber % 15-20'ye varan aşırı küçülme ve yumuşamaya sebep olur. Yumuşama ise ürünün deformasyonunu oluşturur. Bu küçülme ve deformasyonlar önceden tahmin ve tespit edilerek ham ürünün küçülme oranı kadar büyük yapılması, pişirme sırasındaki deformeye karşı ters deformasyonların verilmesi ve ürünlerin özel refrakter parçalarla desteklenmesi gibi işlemlerle deformasyonların önlenmesi sağlanır.



Şekil 5.7 Alüminyum Titanat - Porselen numunelerin sinterlemesinde sıcaklık-zaman çevrimi

5.2 Karakterizasyon

5.2.1 Partikül Boyutu

Al_2O_3 ve TiO_2 tozları ile kaolen, kuvars ve K-feldispat tozları 20 mikronluk elekten geçirilmiştir ve elek altı tozlar kullanılmıştır. Porselen üretiminde kullanılan hammaddeler temizleme ve zenginleştirme proseslerinden geçirilmiş temiz ve pişme renkleri beyaza yakındır.

5.2.2 Termal analizler

Al_2O_3 ve TiO_2 tozları ile kaolen, kuvars ve K-feldispat tozları, hazırlanmış PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 karışım tozlarının termal davranışları (Shimadzu, DSC-60) Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) cihazı ile incelenmiştir. Normal atmosfer şartlarında yapılmıştır. PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 karışım tozlarından kuru presle şekillendirilmiş ve pişirimi yapılmış seramiklerin termal genleşme davranışları ise dilatometre (Anter, USA) kullanılarak yapılmıştır.

5.2.3 Faz analizi

Başlangıç tozları ile sinterlenmiş ve yaşlandırılmış numunelerin faz analizleri, Rigaku, Dmax, IIIC marka cihaz ile ve CuK_α radyasyonu kullanılarak $5^\circ - 80^\circ$

aralığındaki 20 değerlerinde gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizlerinde şekillendirilmiş ve sinterlenmiş parçalar ile toz şeklindeki numuneler kullanılmıştır.

5.2.4 Yoğunluk ölçümü

Sinterlenmiş seramik numunelerde Arşimed prensibi ile yoğunluk, su emme ve gözeneklilik değerlerinin hesaplanmıştır.

5. 2. 4. 1 Yoğunluk ve Gözeneklilik Ölçümü

Sinterlenmiş numunelerin Arşimet prensibine göre yığınsal ve görünen yoğunlukları ile % açık, toplam ve kapalı gözenekleri Eşitlik (5.1) - (5.6) kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçülen bulk yoğunluk ve teorik yoğunluk değerleri kullanılarak sinterleme sonrası tüm numunelerin relatif yoğunlukları aşağıdaki formüle göre hesaplanarak teorik yoğunluklara hangi oranda yaklaşıldığı hesaplanmıştır [18, 29, 32, 94-97].

$$\text{Yığınsal (bulk) yoğunluk} = \frac{W_K}{W_Y - W_A} \times \rho_{H_2O} \quad [5.1]$$

$$\text{Görünür yoğunluk} = \frac{W_K}{W_K - W_A} \times \rho_{H_2O} \quad [5.2]$$

$$\text{Relatif yoğunluk} = \frac{\text{Bulk Yoğunluk}}{\text{Teorik Yoğunluk}} \times 100 \quad [5.3]$$

$$\% \text{ Açık Gözeneklilik} = \frac{W_Y - W_K}{W_Y - W_A} \times 100 \quad [5.4]$$

$$\% \text{ Toplam Gözeneklilik} = 1 - \frac{\rho_{yığınsal}}{\rho_{teorik}} \times 100 \quad [5.5]$$

$$\% \text{ kapalı gözeneklilik} = \% \text{ Toplam Gözeneklilik} - \% \text{ Açık Gözeneklilik} \quad [5.6]$$

W_K : Kuru Ağırlık (gr),

W_Y : Yaş Ağırlık (gr),

W_A : Askıda Ağırlık (gr)

Numune hacmi $V = W_Y - W_A$

5.2.4.2 Su Emme

Su emme deneyi, numunelerin kaynatma cihazına yerleştirilmesi ve suyun kaynamasından itibaren 2 saat süresince kaynatılması ve 4 saat bekletilmesiyle yapılmış ve aşağıda verilen eşitlik (5.7) ile su emme değerleri hesaplanmıştır [18,29,32,94-97].

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{[(W_d - W_k)/W_k] \times 100}{[5.7]}$$

W_d : Yaş numune ağırlığı

W_k : Kuru numune ağırlığı



Şekil 5.8 Söğütsen seramik kurşunlu tesislerinde kullanılan su emme cihazı

5.2.5 Pişme Küçülmesi

Sinterleme sonrasında numuneler üzerinde gerçekleşen pişme küçülmesinin belirlenmesi için sinterlenen numunelerin üzerinde üç eksenli olarak dijital kumpas yardımıyla boyut ölçümü yapılmış ve aşağıda verilen eşitlik (5.8) ile pişme küçülmesi değerleri hesaplanmıştır. Kuru preslenen numune boyutu (L_1) ve sinterleme sonrasında ölçülen boyut (L_2) aşağıdaki formülde pişme küçülmesi değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır [18, 29, 32, 94-97].

$$\% \text{Pişme Küçülmesi} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad [5.8]$$

L₁: kuru numune uzunluğu (cm)

L₂: sinterlenmiş numune uzunluğu (cm)

5.2.6 Mikroyapı Analizi

Seramiklerin mikroyapısal karakterizasyonu, Leo 440 marka bir taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM, enerji dağılım spektrometresine (EDS) sahiptir ve ikincil elektron (SEI) ile geri saçılmalı elektron (BS) görüntüleme modlarında çalışılabilmektedir.

Zımparalama, parlatma ve dağlama kademelerini içeren metalografik numune hazırlama yöntemi, numunelerde aynı şartlarda üretilmiş kare şekilli küçük blok yüzeylerine uygulanmıştır. Numune yüzeyleri sırasıyla 120, 240, 400, 800, 1000 ve 1200 gridlik silisyum karbür (SiC) zımpara kullanımıyla 200 devir/dak. hızda zımparalanmış ve daha sonra 6, 3 ve 1 µm’luk elmas pasta kullanımıyla aynı hızda parlatılmıştır. Çeşitli büyütmelerde görüntüleri alınan seramiklerin EDS analizleri de alınmıştır.

5.2.7 Sertlik Ölçümü

Sinterlenerek üretilen numuneler de sertlik ölçümleri Vickers sertlik ölçüm yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde batıcı uç piramit şeklinde olup elmadan yapılmıştır. Sertliğin birimi kgf/mm²’ dir. Vickers sertliği ölçme yöntemi daha uzun zaman almakla beraber en duyarlı sertlik ölçme yöntemidir.

PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerin sertlik ölçümleri Shimadzu, HMV marka mikro sertlik cihazında yapılmıştır. Sinterlenen numunelerinin geniş yüzey alanına sahip olan üst yüzeyleri 320-600-800-1000-1200 mesh’ lik zımparalarla sırası ile zımparalandı. Daha sonra uha üzerine 1µm’ lik aşındırıcı elmas solüsyon kullanılarak parlatma yapıldı. Metalografik hazırlıkları yapılan deney numuneleri metalografik çalışmalar, mikro sertlik ve diğer deneyler için hazır hale getirildi. Yüzeyleri parlatılmış numuneler üzerinde 20 saniye boyunca 2000 g yük uygulanmış ve her bir numune için 6 farklı ölçüm yapılarak ortalama değer alınmıştır.

5.2.8 Termal Şok Testi

PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerin termal şok testleri oda sıcaklığında fırına konulan ve 5 °C/dak hızla 1000 °C ye ısıtılan fırından çıkarılıp suda hızlı soğutulması şeklinde yapılmıştır. Termal şok testine tabi tutulan numunelerin hem termal şoktan önce hemde termal şoktan sonra sertlik ölçümleri ile termal genleşme katsayıları dilatometre ile ölçülmüştür. Şekik 5.8’de deneylerde kullanılan karakterizasyon cihazlarının resimleri görülmektedir.



(DSC) (Shimadzu, DSC-60)



XRD(Rigaku, Dmax, III C)



Mikrosertlik (Shimadzu, HMV)



Dilatometre(Anter, USA).



SEM(Leo 440).

Şekil 5.9 Karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Seramik Tozlarının Özellikleri

6.1.1 Kimyasal bileşim ve Tane Boyutu

Al_2O_3 ve TiO_2 tozları ile kaolen, kuvars ve K-feldispat tozları kimyasal bileşimleri Çizelge 6. 1. de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan seramik tozlarının kimyasal bileşimleri

	Kimyasal bileşim (ağ. %)				
Toz	Al_2O_3	TiO_2	Kaolen	Kuvars	K-Feldispat
SiO ₂	-	~100,00	61,00 ± 1,00	99,2 ± 0,2	68 ± 1
Al ₂ O ₃	~100,00	-	Min. 25,00	0,50 ± 0,20	18 ± 1
Fe ₂ O ₃	--	-	Max. 1,00	0,03 ± 0,01	0,1 ± 0,02
TiO ₂	-	-	Max. 0,80	0,02 ± 0,01	-
CaO	-	-	Max. 0,20	0,02 ± 0,01	0,5 ± 0,3
MgO	-	-	Max. 0,20	0,02 ± 0,01	0,2 ± 0,1
K ₂ O	-	-	Max. 0,30	0,02 ± 0,01	10,5 ± 0,5
Na ₂ O	-	-	Max. 0,20	0,10 ± 0,05	3 ± 0,5
A.Z.*	-	-	10,50 ± 0,50	0,2 ± 0,01	0,5 ± 0,2

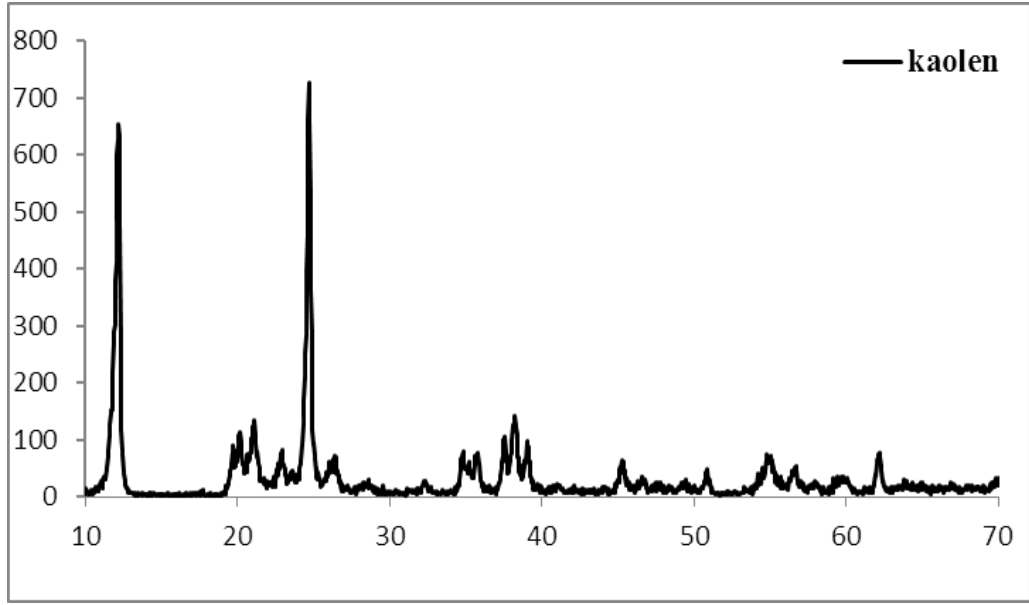
* Ateş zaiyatı

Tane boyut ve dağılımı bünynenin şekillendirilmesini ve sinterlenmesini kontrol eden önemli bir parametredir. Tane boyut dağılımı ve üretilen tozların spesifik yüzey alanları, bünyelerin sinterlenmesi sırasında meydana gelen fizikokimyasal reaksiyonlar açısından önem taşımaktadır. Tane boyutunun azaltılması ile elde edilen yüksek yüzey alanına sahip tozlar, yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler. Buna bağlı olarak seramik bünyelerin sinterlenme davranışı, pismiş ürünün homojenliği ve teknik özellikleri de gelişir [95, 97]. Deneylerde kullanılan tozların tane boyutları; 20 mikronluk elekten geçirilmiş tozlardır.

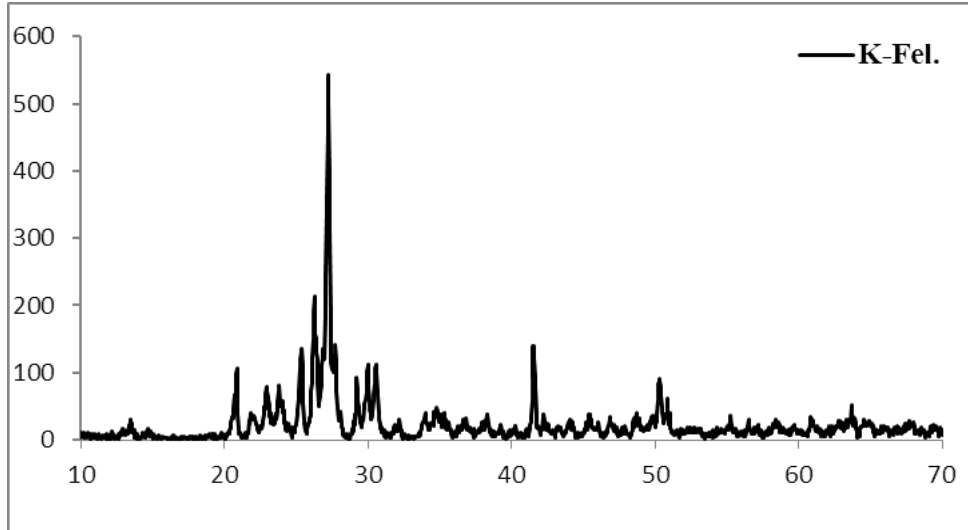
6.1.2 Faz analizi

Kullanılan hammaddelerdeki ve elde edilen sinterlenmiş numunelerdeki fazların kalitatif analizleri X-ışınları difraktometresi kullanılarak tespit edilmiş, bünyelerde

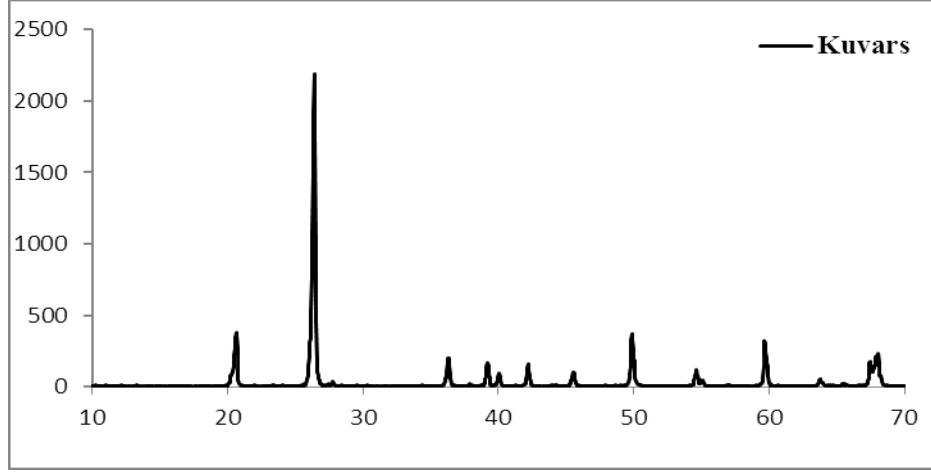
oluşmuş fazların kantitatif analizleri Philips Analytical programı ile yapılmıştır. Bu analizler, Rigaku, Dmax, IIC X-ışınları difraktometre cihazında, Cu tüpüne 40kV gerilim ve 30mA akım uygulanarak elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışınımı ($\lambda=1,54046\text{\AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler 5° 'den 80° 'ye $5^\circ/\text{dak}$ ile tarama yapılarak XRD paternleri çekilmiştir. Şekil 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 ve 6.5'de Al_2O_3 ve TiO_2 tozları ile kaolen, kuvars ve K-feldispat tozlarının difraksiyon paterleri görülmektedir.



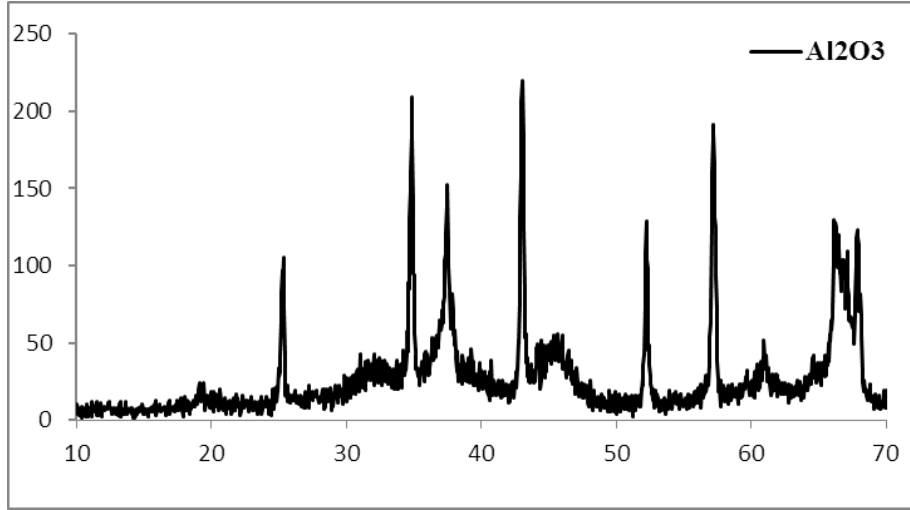
Şekil 6. 1 Deneylerde kullanılan kaolen tozunun x – ışınları difraksiyon paterni



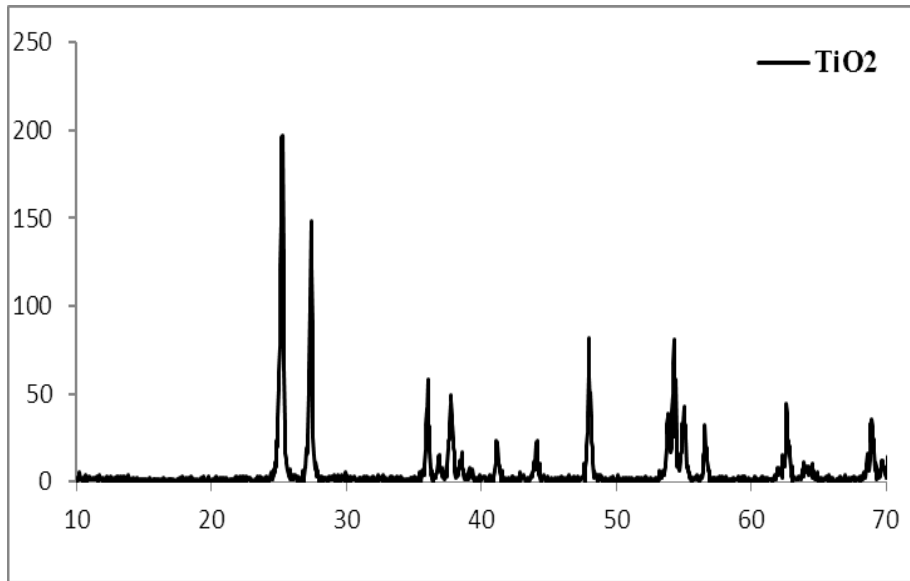
Şekil 6. 2 Deneylerde kullanılan K-Feldispat tozunun x – ışınları difraksiyon paterni



Şekil 6. 3 Deneylerde kullanılan kuvars tozunun x – ışınları difraksiyon paterni



Şekil 6. 4 Deneylerde kullanılan Al_2O_3 tozunun x – ışınları difraksiyon paterni



Şekil 6. 5 Deneylerde kullanılan TiO_2 tozunun x – ışınları difraksiyon paterni

6. 2 Termal özelliklerin incelenmesi

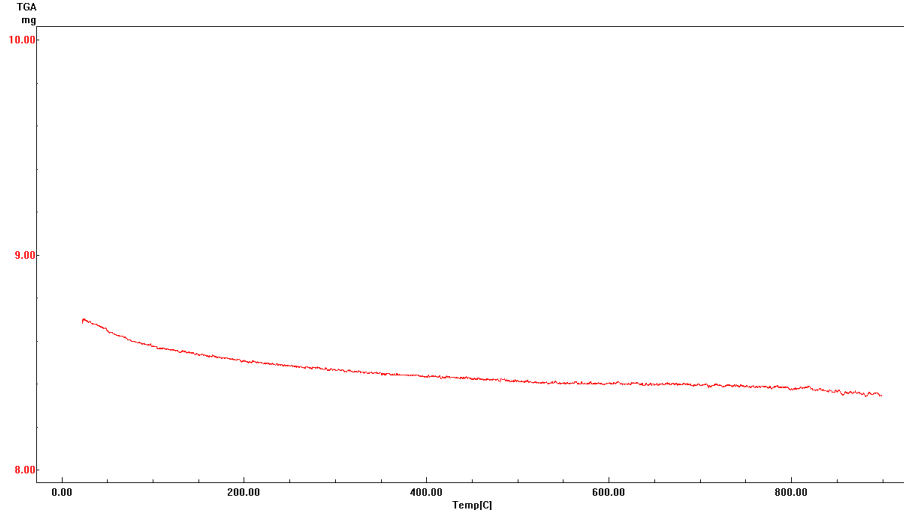
Termal analiz yöntemleri, numunenin fiziksel özelliğindeki bazı değişikliklerin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Bu fiziksel işlemlerden bazıları, erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası ve izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler, ısıtma hızı ve belli bir sıcaklıkta tutma süresidir. Isıtma hızı, farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilir Tarama sıcaklığı çoğu cihazlarda 20 - 1200 °C arasındadır. Termal tepkiler hücredeki atmosferlere göre farklılık gösterir.

Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi, (DSC), diferansiyel termal analiz(DTA) ve termogravimetrik(TGA) analizdir. DSC veya DTA termogramlarında ekzotermik pikler genellikle kimyasal reaksiyonlara, polimerleşme veya kristallenme işlemleri ile endotermik pikler ise faz değişimleri, dehidrasyon, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir.

Al₂O₃ ve TiO₂ tozları ile kaolen, kuvars ve K-feldispat tozlarının termal özellikleri üzerine yapılan çalışmalar Rikagu marka DTA-TGA cihazıyla 1300 °C'ye kadar 10 °C/da ısıtma hızıyla ve 25 µV voltajla her bir hammaddenin DTA grafikleri elde edilmiştir. Grafiklerdeki ekzotermik ve endotermik piklerin hangi reaksiyonları simgelediği XRD paternlerinden de yararlanılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

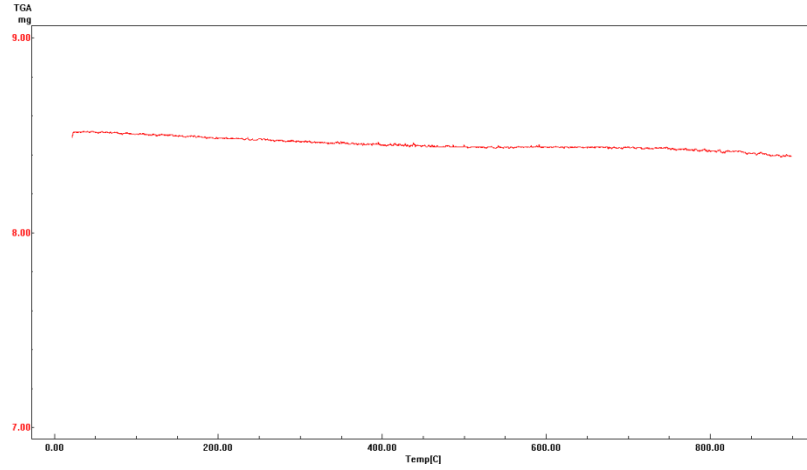
DTA grafiklerinde endotermik pikler sisteme ısı verildiğini ve genellikle karbonatların ve sülfatların bozunarak ayrışması ve yapıda suyun sistemden uzaklaştırılması olaylarını gösterir. Ekzotermik pikler ise sistemden bir ısı çıkışı olduğunu, yeni faz oluşumları olduğunu gösterir. PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 karışım tozlarının termal davranışları Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) cihazı ile incelenmiştir. Normal atmosfer şartlarında yapılmıştır.

Al₂O₃ ve TiO₂ tozları ile kaolen, kuvars ve K-feldispat tozlarının tozlarının termal özellikleri üzerine yapılan çalışmalardır. Shimadzu marka TGA 50 cihazıyla 900°C'ye kadar her bir hammaddenin TGA grafikleri elde edilmiştir.



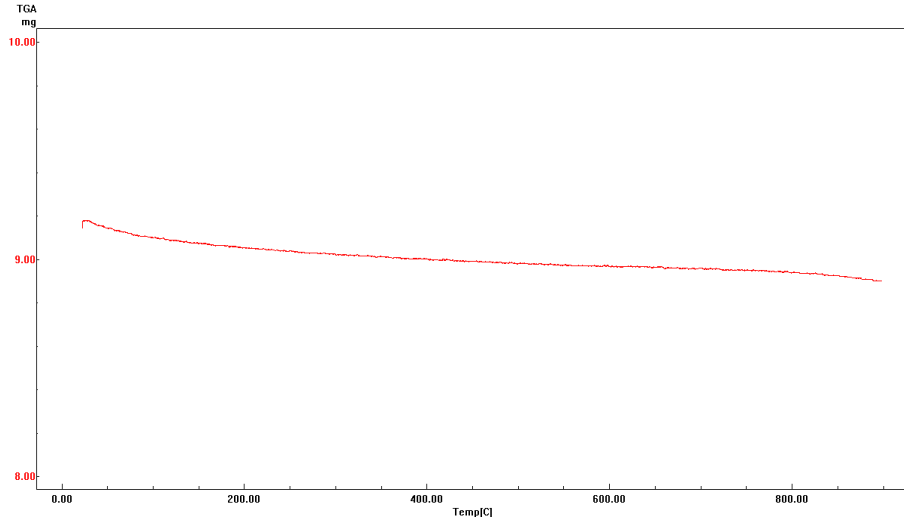
Şekil 6.6 Al₂O₃ tozunun TGA eğrisi

Şekil 6.6’da deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarından olan Al₂O₃ tozuna ait TGA eğrisi görülmektedir. Al₂O₃ tozunun başlangıç miktarı 8,674 mg’dır. 100°C’ de meydana gelen %1,294’lük ağırlık kaybı bünyedeki fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Toplam ağırlık kaybı %3,902 civarındadır.



Şekil 6.7 TiO₂ tozunun TGA eğrisi

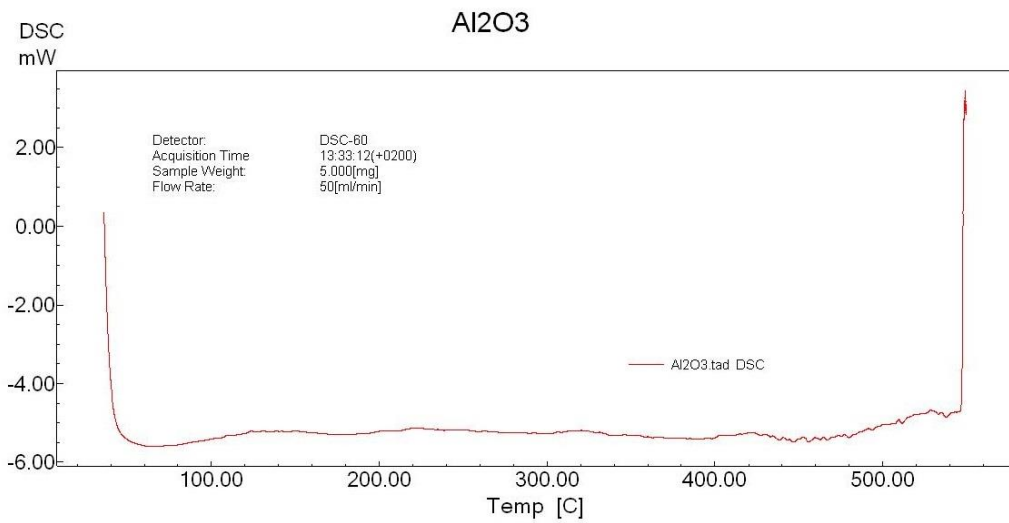
Şekil 6.7’de deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarından olan TiO₂ tozuna ait TGA eğrisi görülmektedir. TiO₂ tozunun başlangıç miktarı 8,537 mg’dır. 100°C’ de meydana gelen %0,13’lük ağırlık kaybı bünyedeki fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Toplam ağırlık kaybı %1,228 civarındadır.



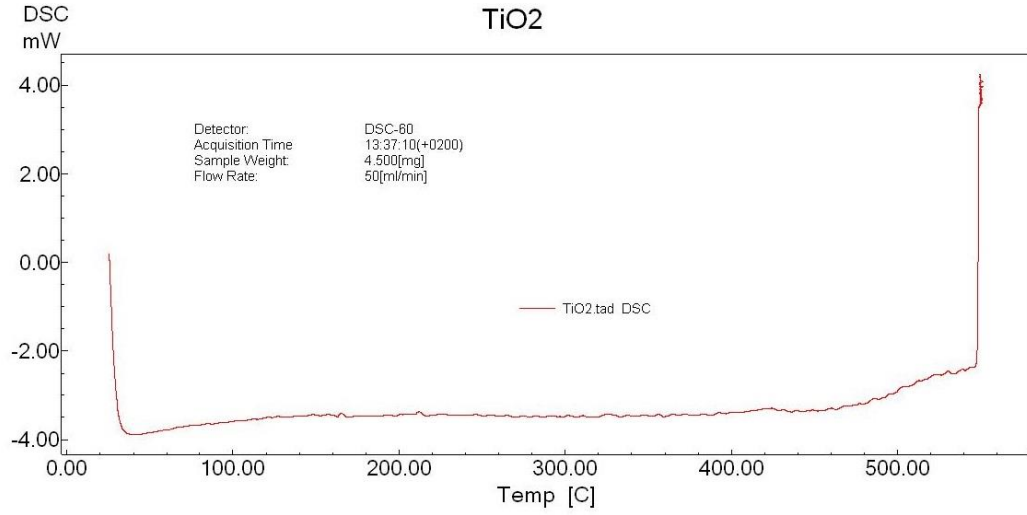
Şekil 6.8 Al₂O₃.TiO₂ tozunun TGA eğrisi

Şekil 6.8’de deneylerde kullanılan başlangıç toz karışımlarından olan Al₂O₃.TiO₂ tozuna ait TGA eğrisi görülmektedir. Al₂O₃.TiO₂ tozunun başlangıç miktarı 9,142 mg’dır. 100°C’ de meydana gelen %0,51’lik ağırlık kaybı bünyedeki fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Toplam ağırlık kaybı %2,708 civarındadır.

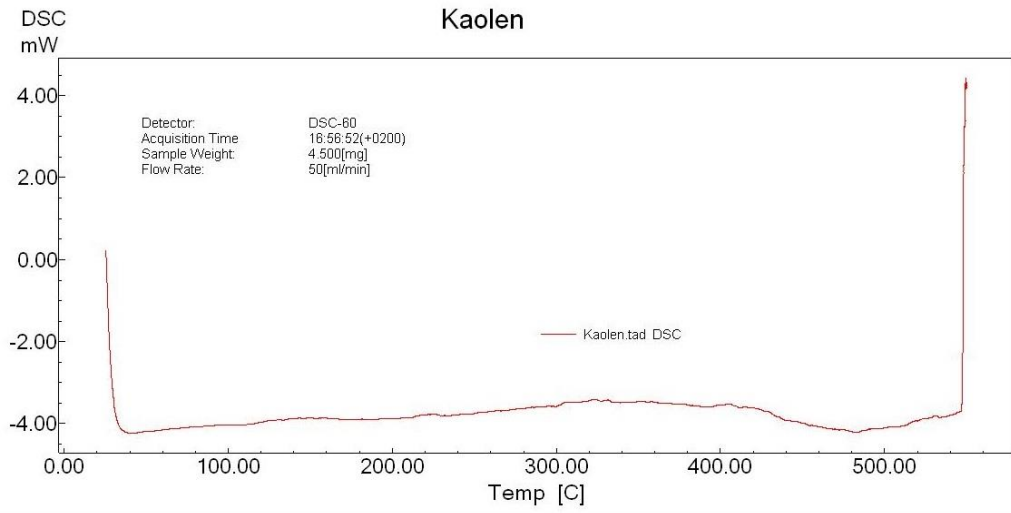
Şekil 6.9 - Şekil 6.13’de başlangıç hammaddelerinin DSC eğrileri görülmektedir. Şekil 6.14’de ise AT, PAT0 ve PAT20 numunelerinin DSC eğrileri görülmektedir. Buradaki kayıplar bünyedeki nem kaybı ve kaolenin kristal suyunu kaybetmesinden doğan kayıplardır.



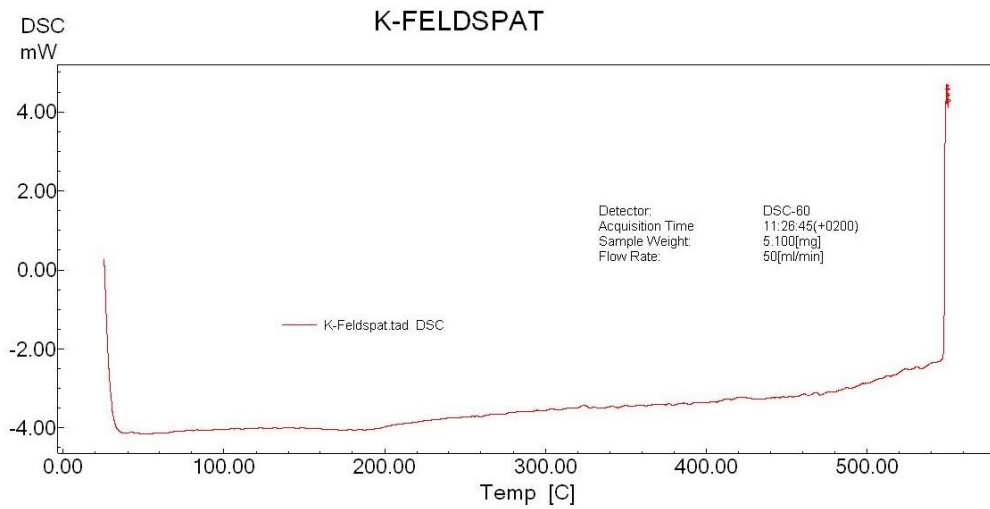
Şekil 6.9 Deneylerde kullanılan Al₂O₃başlangıç tozunun DSC eğrisi



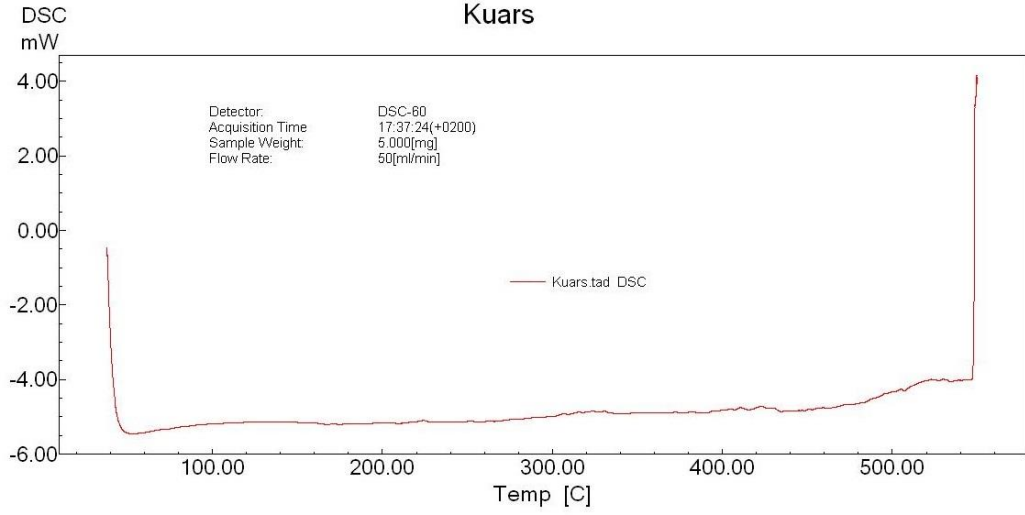
Şekil 6.10 Deneylerde kullanılan TiO₂başlangıç tozunun DSC eğrisi



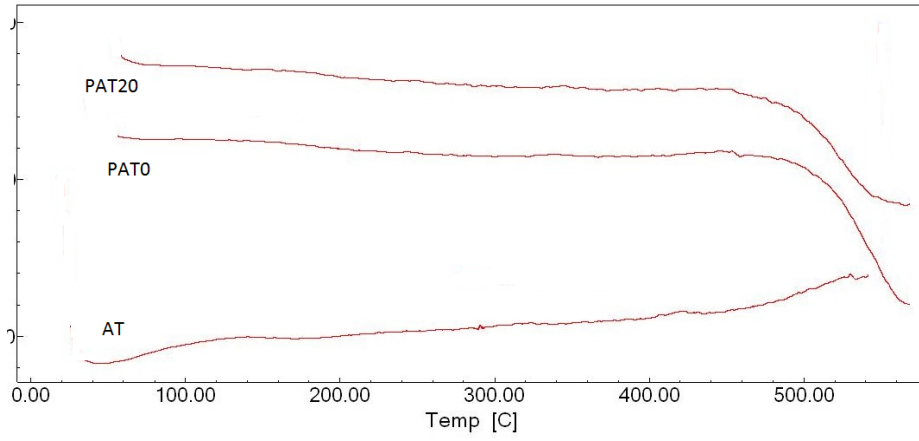
Şekil 6.11 Deneylerde kullanılan kaolen başlangıç tozunun DSC eğrisi



Şekil 6.12 Deneylerde kullanılan K-Feldispat başlangıç tozunun DSC eğrisi



Şekil 6.13 Deneylerde kullanılan kuvars başlangıç tozunun DSC eğrisi

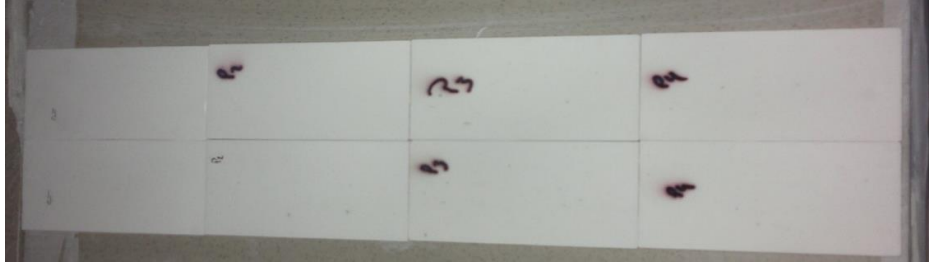


Şekil 6.14 Deneylerde kullanılan başlangıç tozunun DSC eğrisi

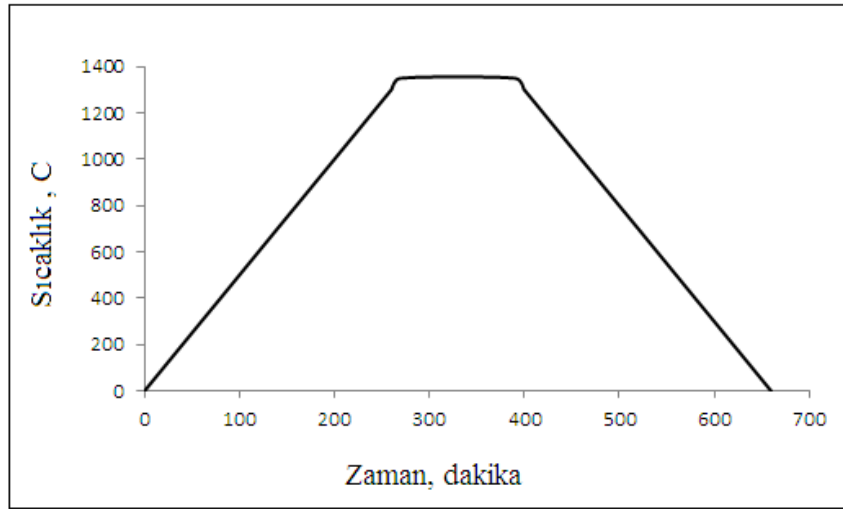
6.3 Şekillendirme ve Sinterleme

Alüminyum Titanat ilaveli test numunelerinin sinterleme sonrasında oluşan makro görüntüleri aşağıdaki Şekil 6.15’de verilmiştir.

Kuru presleme yöntemiyle şekillendirilen numuneler alümina plakalar üzerinde Protherm marka fırında 5 °C/dak.’lık bir ısıtma hızında 1350 °C’ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat süreyle tutularak sinterlenmiştir. Şekil 6. 16’da Sinterleme prosesi sıcaklık-zaman çevrimi verilmiştir.



Şekil 6.15 Alüminyum Titanat ilaveli test numunelerinin sinterleme sonrasında oluşan makro görüntüleri



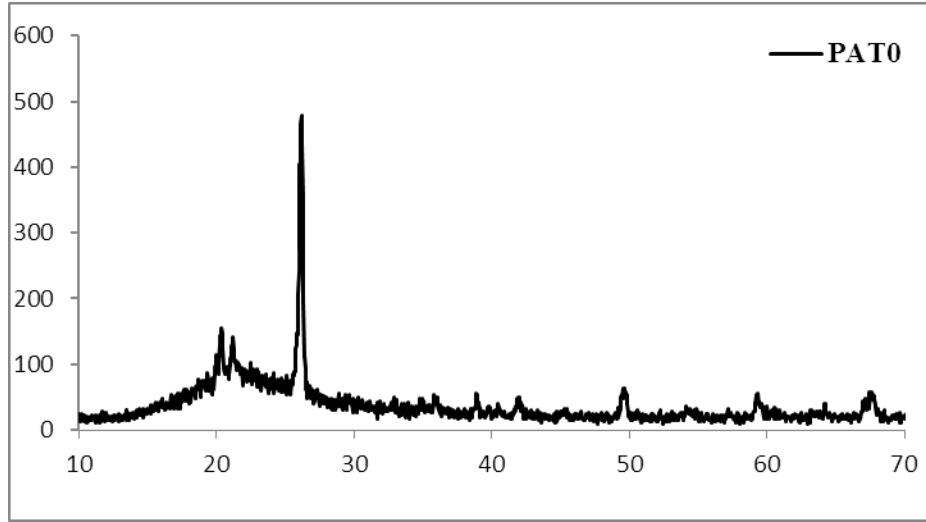
Şekil 6.16 Sinterleme prosesi için sıcaklık-zaman çevrimi

Şekillerde görüldüğü gibi artan alüminyum titanat miktarı ile saf porselenin renk tonu çok az değişmiş ve koyulaşmıştır. Şekillerden çok fazla belli olmamakla birlikte yapılan ölçüm işlemlerinden sonra artan alüminyum titanat miktarı ile boyutsal küçülmenin de arttığı kaydedilmiştir.

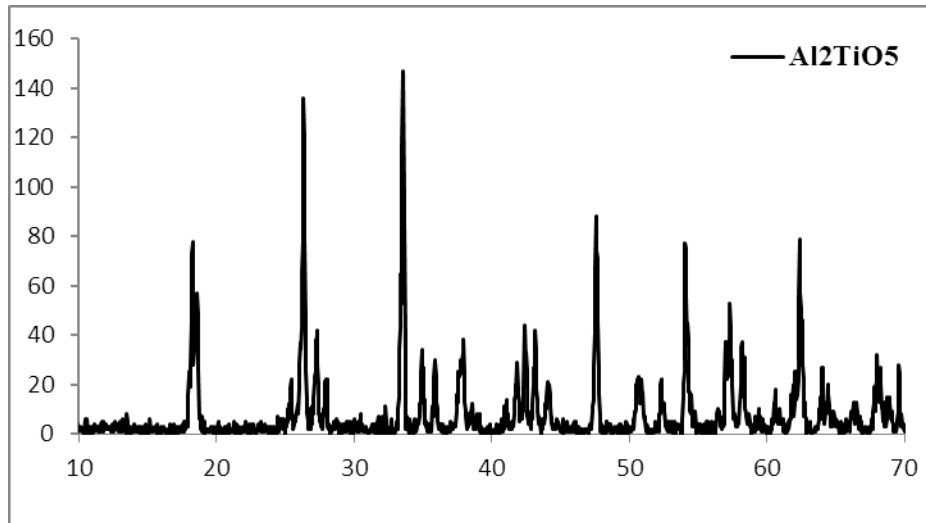
Başlangıç tozları ile pişmiş numunelerin faz analizleri, bir Rigaku, Dmax, IIC marka cihaz ile ve CuK_α radyasyonu kullanılarak $20-90^\circ$ aralığındaki 2θ değerlerinde gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizlerinde şekillendirilmiş ve sinterlenmiş parçalar ile toz şeklindeki numuneler kullanılmıştır.

Şekil 6.17 ve Şekil 6.18’de başlangıç karışımlarının XRD paternleri görülmektedir. Şekil 6.19 Şekil 6.20 ve Şekil 6.21’de pişmiş numunelerin XRD paternleri görülmektedir. Şekil 6.22’de verilen Alüminyum Titanat fazı, PAT0 ve PAT10 numunelerine ait difraksiyon paternleri bir arada görülmektedir. Bu patern

sonuçlarına göre Alüminyum Titanat tozu %100 oranında Alüminyum Titanat fazından meydana gelmiştir. PAT0 ve PAT10 numunelerine baktığımızda artan Alüminyum Titanat (Al_2TiO_5) oranına bağlı olarak PAT10 numunesinde Alüminyum Titanat (Al_2TiO_5) piklerinin büyüdüğü görülmektedir.



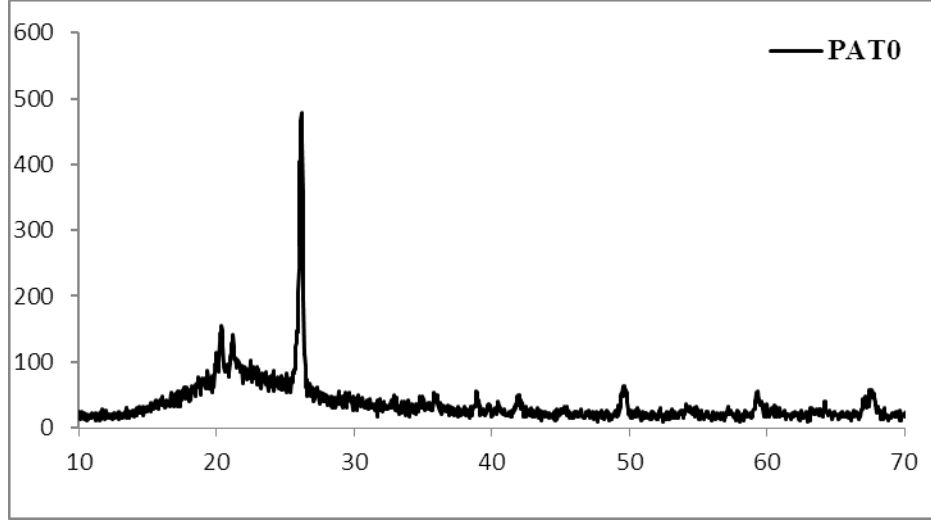
Şekil 6. 17 Deneylerde kullanılan porselen tozunun x – ışınları difraksiyon paterni



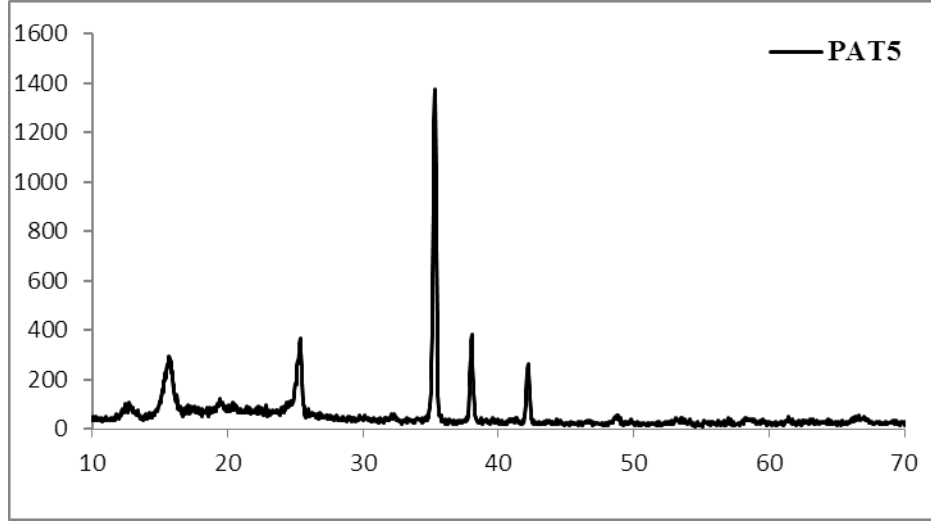
Şekil 6. 18 Deneylerde kullanılan Alüminyum Titanat (Al_2TiO_5) tozunun x – ışınları difraksiyon paterni

6.3.1 Pişme Rengi

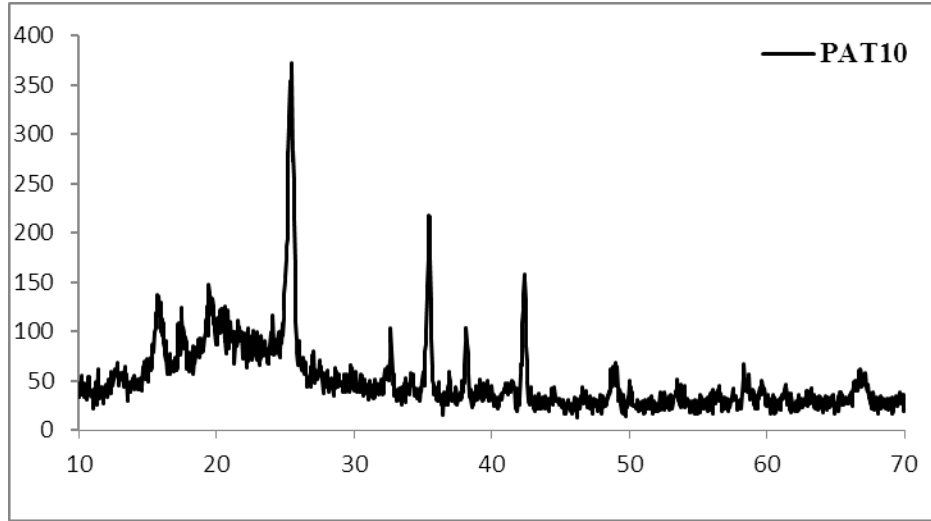
Sinterleme sonrası numunelerin renklerinde değişimler olmuştur. PAT0 numunelerde seramik açık beyaza yakın renkte iken bileşime Alüminyum Titanat girdikçe renk çok az değişmiş ve koyulaşmıştır.



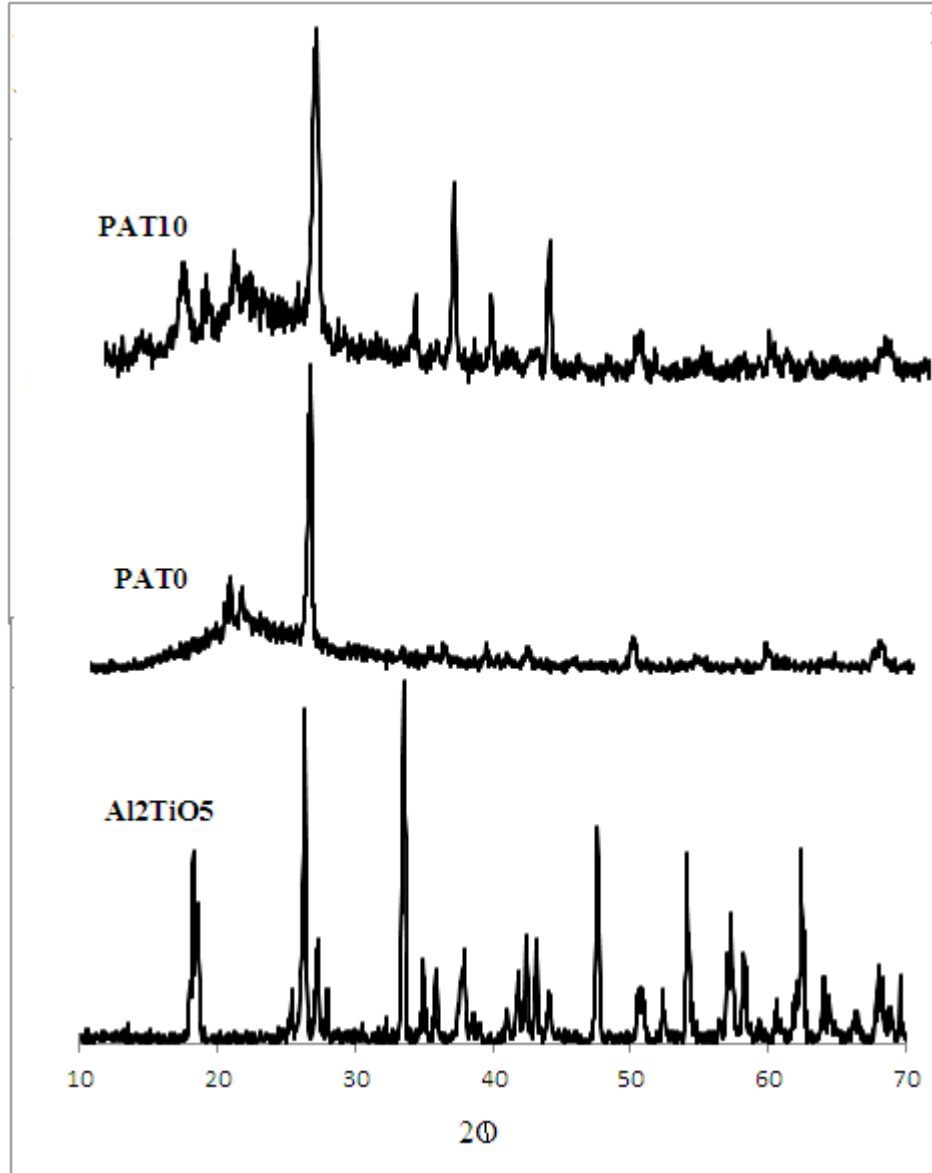
Şekil 6. 19 Deneylerde kullanılan PAT0 numunesinin x – ışınları difraksiyon paterni



Şekil 6. 20 Deneylerde kullanılan PAT5 numunesinin x – ışınları difraksiyon paterni



Şekil 6. 21 Deneylerde kullanılan PAT10 numunesinin x – ışınları difraksiyon paterni



Şekil 6. 22 Deneylerde kullanılan Alüminyum Titanat, PAT0 ve PAT10 numunelerin x – ışınları difraksiyon paterleri

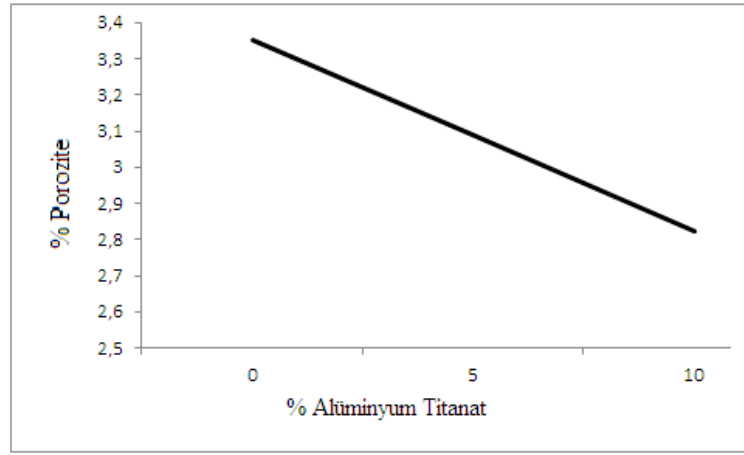
6.3.2 Yoğunluk, Porozite ve Su Emme Ölçümleri

Porselen ve alüminyum titanat fazlarından hazırlanan test numunelerin (PAT0, PAT5 ve PAT10) 1350°C’ de 2 saat süre ile sinterlendikten sonra ölçülen fiziksel özellikleri eşitlik (6.1) - (6.6) kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 6.2’ de verilmiştir. Alüminyum Titanat katkısıyla özelliklerin arttığı gözlenmiştir.

Alüminyum Titanat katkısıyla porozitenin dolayısıyla su emme miktarının azaldığı gözlenmiştir. Su emme miktarı sıfır olurken porozitenin varlığı şöyle açıklanabilir. Alüminyum Titanat katkısıyla relatif yoğunlukta artmıştır. Bu bize Alüminyum Titanat katkısının sinterlemeyi iyi yönde etkilediği ve daha yoğun malzeme üretildiğini gösterir. Porozitenin varlığı ise iç porozite olduğunu gösterir.

Çizelge 6.2. Sinterlenmiş numunelerin fiziksel özellikleri

	ρ_{bulk} , gr/cm ³	$\rho_{\text{gerçek}}$, gr/cm ³	ρ_{relatif} , %	Porozite %	Su emme %
PAT0	1,95	2,47	78,95	3,35	0,7
PAT5	2,15	2,54	84,65	3,09	0,02
PAT10	2,24	2,62	85,50	2,82	0

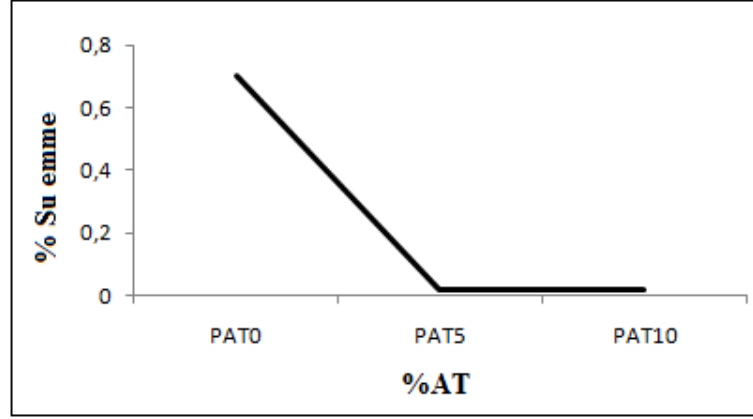


Şekil 6.23 % Porozite- % AT grafiği

Şekil 6.23'de Alüminyum titanat içeriğinin artmasıyla % porozitenin azalması görülmektedir. Şekil 6.24' de ise benzer şekilde Alüminyum titanat içeriğinin artmasıyla % su emme oranının azalması görülmektedir. Su emme testi ile bir numunenin absorplayabileceği max. su miktarı, dolayısıyla ihtiva ettiği gözenek oranı tespit edilir. Porselen seramiklerin diğer seramiklere göre en belirgin özellikleri su emme miktarlarının % 0-1 arasında olmasıdır. Deneyler sonucu elde edilen numunelerin, su emme açısından bu aralıkta olup olmadığının belirlenmesi açısından bu test uygulanmıştır.

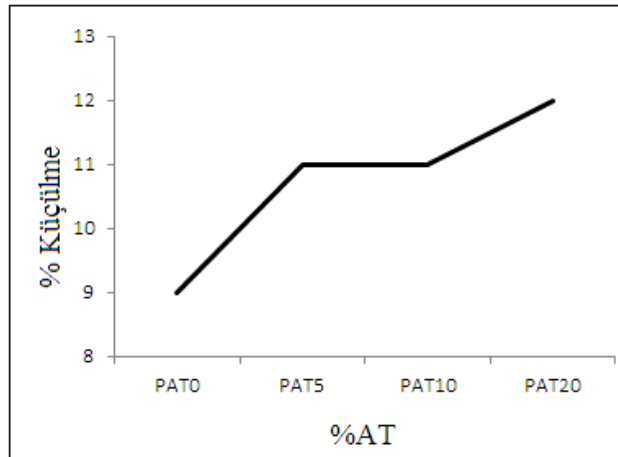
Su emme deneyi Söğütsen seramik kurşunlu tesislerinde işletme ortamında kullanılan cihazda yapılmıştır. Hazırlanan plakalar elektronik terazi yardımıyla numunelerin ilk tartım değerleri tespit edilmiştir. Numuneler 2 saat boyunca kaynatıldıktan sonra sudan alınmıştır. Yüzeyleri bez yardımıyla kurulandıktan sonra yeniden tartımı

alınmış ve bulunan değer son tartım olarak kaydedilmiştir. Eşitlik 5.7' ye göre de hesaplamalar yapılmıştır. PAT0 numunesinde % 0,7 olan su emme yüzdesi Alüminyum titanat miktarının artmasıyla azalmış PAT10 numunesinde % 0 değerine ulaşmıştır.



Şekil 6. 24 % Su emme - % AT grafiği

Şekil 6.25'de Alüminyum titanat içeriğinin artmasıyla % küçülmenin artması görülmektedir. Sinterleme sonrasında numuneler üzerinde gerçekleşen pişme küçülmesinin belirlenmesi için sinterlenen numunelerin üzerinde üç eksenli olarak dijital kumpas yardımıyla boyut ölçümü yapılmış ve eşitlik (6.8) ile pişme küçülmesi değerleri hesaplanmıştır. Sinterleme sonrası PAT0 numunesinde %9 küçülme ölçülürken bu oran Alüminyum Titanat miktarının arttığı PAT5 de %11 ve PAT10 numunesinde %11 ve PAT20 de %12 ölçülmüştür. Alüminyum Titanat miktarının artmasıyla küçülme miktarı artmıştır. Daha yoğun, su emme oranında düşük ve az poroziteli seramikler üretilmiştir.



Şekil 6. 25 % Küçülme - % AT grafiği

6.4 Mikroyapı İncelemesi

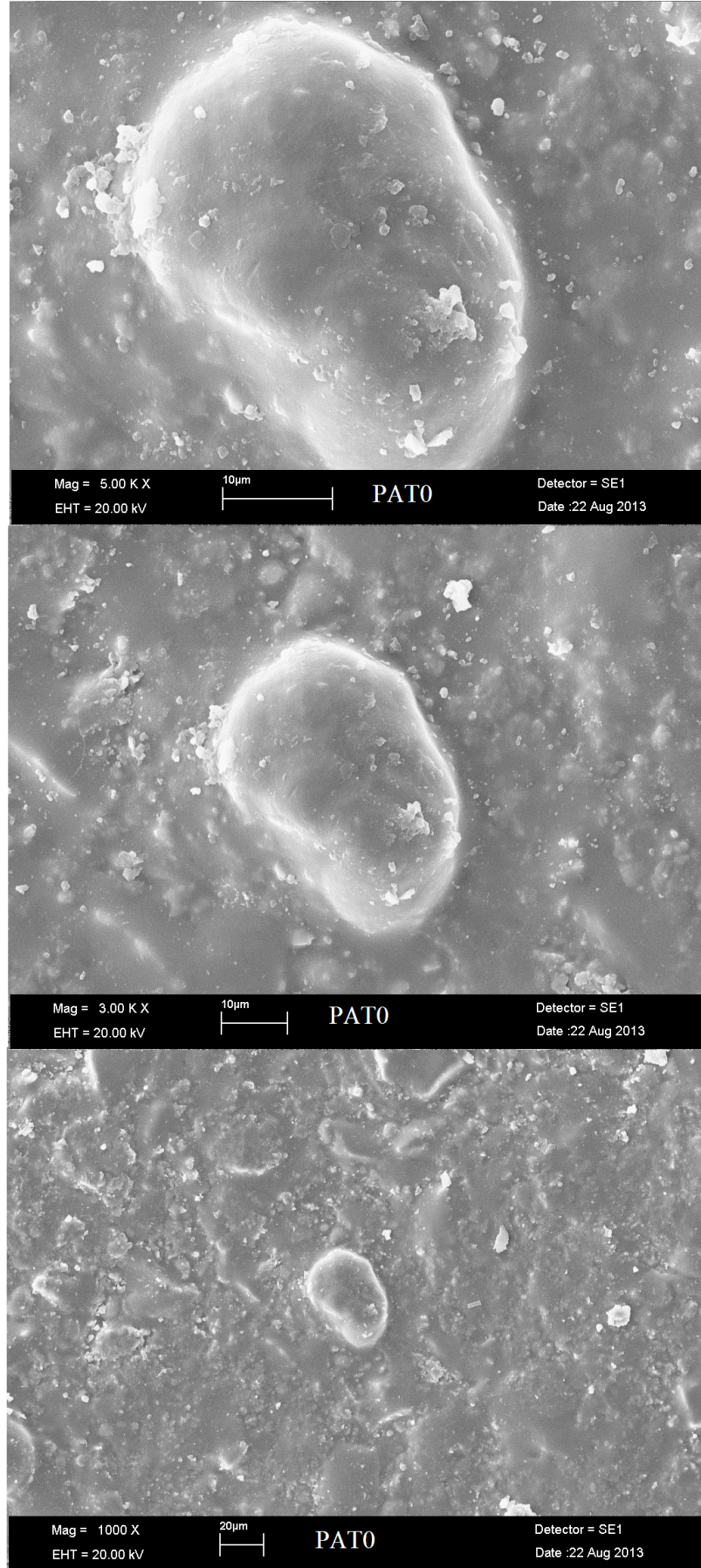
Elektron mikroskobu hammadde ve ürünlerin gözle görülmeyen kristal yapılarını inceleyerek mineral ve ürünlerin cinsi hakkında bilgi veren bir araçtır. SEM analizi ile numunede, tene boyutu, yüzey kabalığı, porozite, partikül tane dağılımı, malzeme homojenliği, ve kaplama kalınlığı belirlenebilir. Odaklanmış elektronlar numunenin yüzeyini tarar, tarama sonucunda oluşan sinyaller detektörler vasıtası ile tutulur.

Seramiklerin mikroyapısal karakterizasyonu, Leo 440 marka bir taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM, enerji dağılım spektrometresine (EDS) sahiptir ve ikincil elektron (SEI) ile geri saçılmalı elektron (BS) görüntüleme modlarında çalışılabilmektedir. Taramalı elektron mikroskobun (SEM'in) çalışma prensibi; yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların numune üzerine gönderilmesi ve elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimlerden hareketle görüntüleme yapmaktadır.

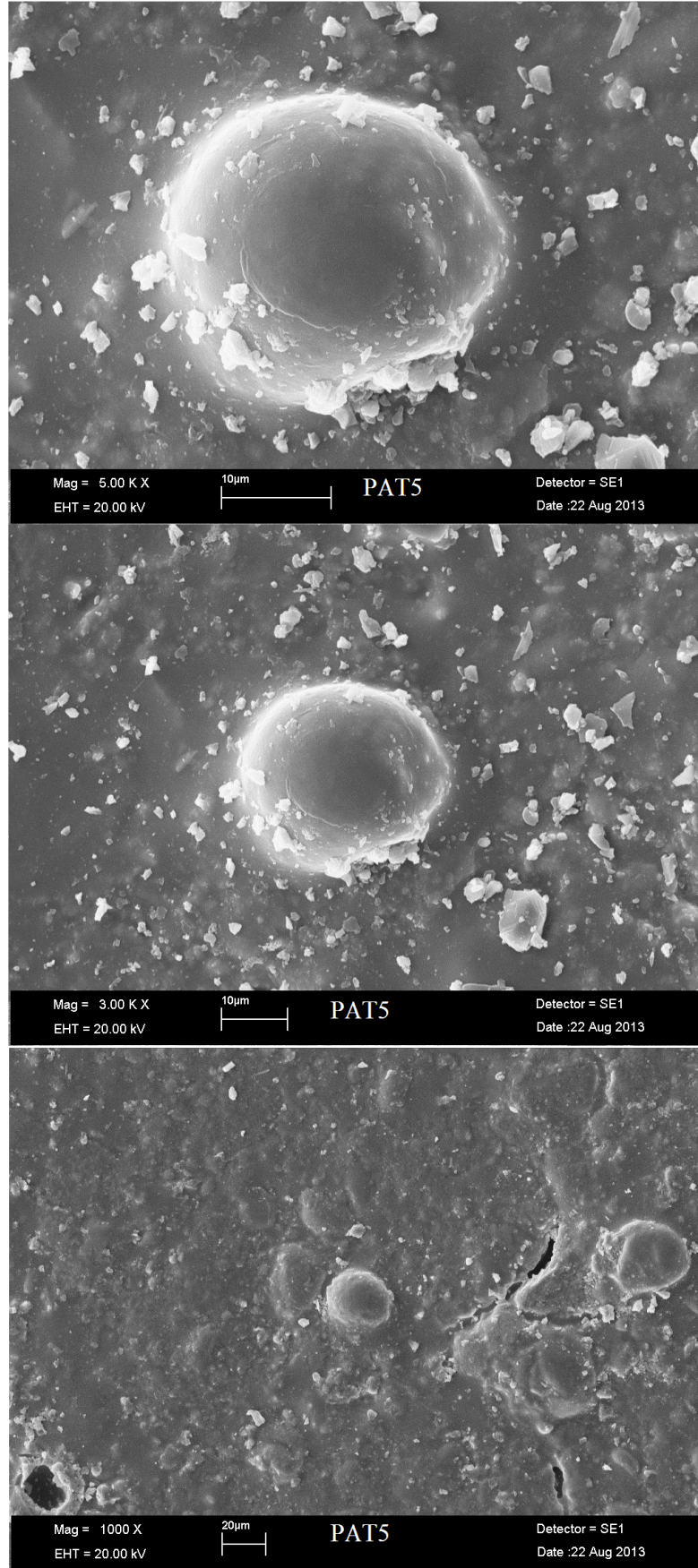
Zımparalama, parlatma ve dağlama kademelerini içeren metalografik numune hazırlama yöntemi, numunelerde aynı şartlarda üretilmiş kare şekilli küçük blok yüzeylerine uygulanmıştır. Bu blokların kullanımının temel nedeni, seramik şeklinin metalografik olarak hazırlama ve ardından termal olarak dağlama işlemlerine uygun olmasıdır. Numune yüzeyleri sırasıyla 120, 240, 400, 800, 1000 ve 1200 gridlik silisyum karbür (SiC) zımpara kullanımıyla 200 devir/dak. hızda zımparalanmış ve daha sonra 6, 3 ve 1 µm'luk elmas pasta kullanımıyla aynı hızda parlatılmıştır.

Parlatılmış yüzeyler C ile kaplanmıştır. Mikroyapı görüntüleri, parlatılmış blokların yüzeylerinden alınmıştır. Şekil 7.26, - 7.32'de PAT0, PAT5 ve PAT10 numunelerinin mikroyapı resimleri görülmektedir. Şekil 6.33'de PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin 1000X, 3000X ve 10000X SEM görüntüleri kıyaslanabilir bir şekilde gösterilmiştir.

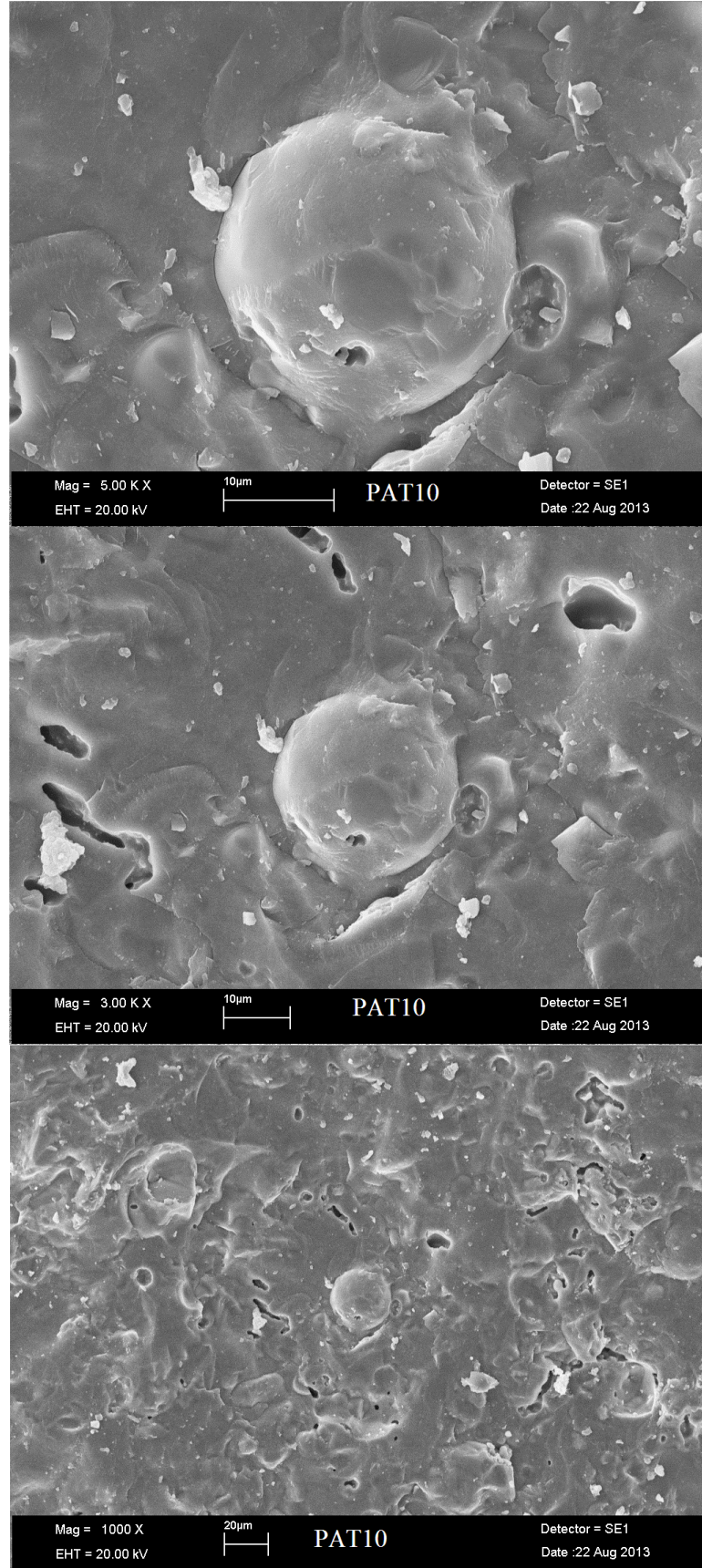
Alüminyum Titanat miktarı arttıkça yani PAT20' ye gidildikçe daha yoğun ve az poroziteli bir mikroyapı oluşmuştur. Alüminyum Titanat miktarı arttıkça tane morfolojisinde de değişiklikler olmuş camsı yapının yanında taneler oluşmaya başlamıştır.



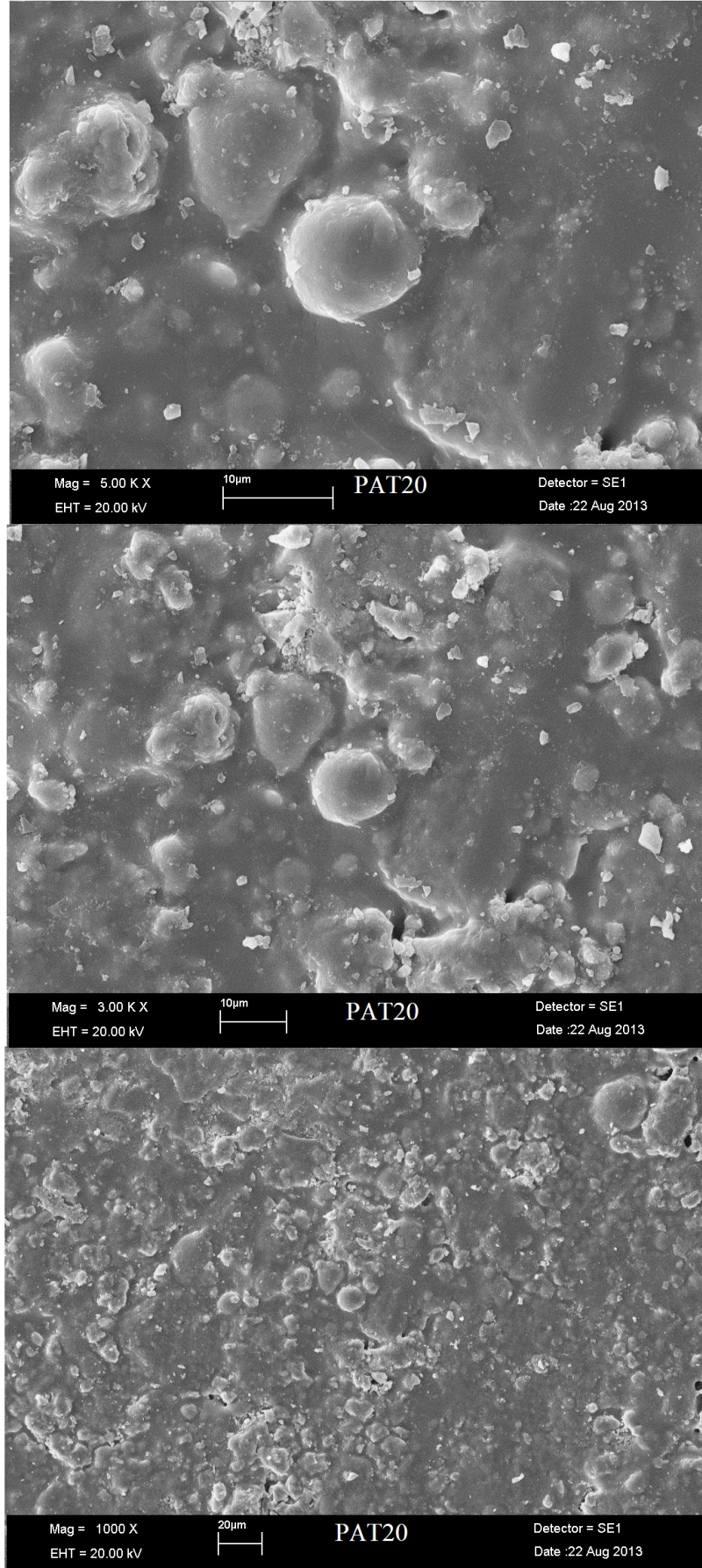
Şekil 6.26 PAT0 numunesinin SEM görüntüsü.



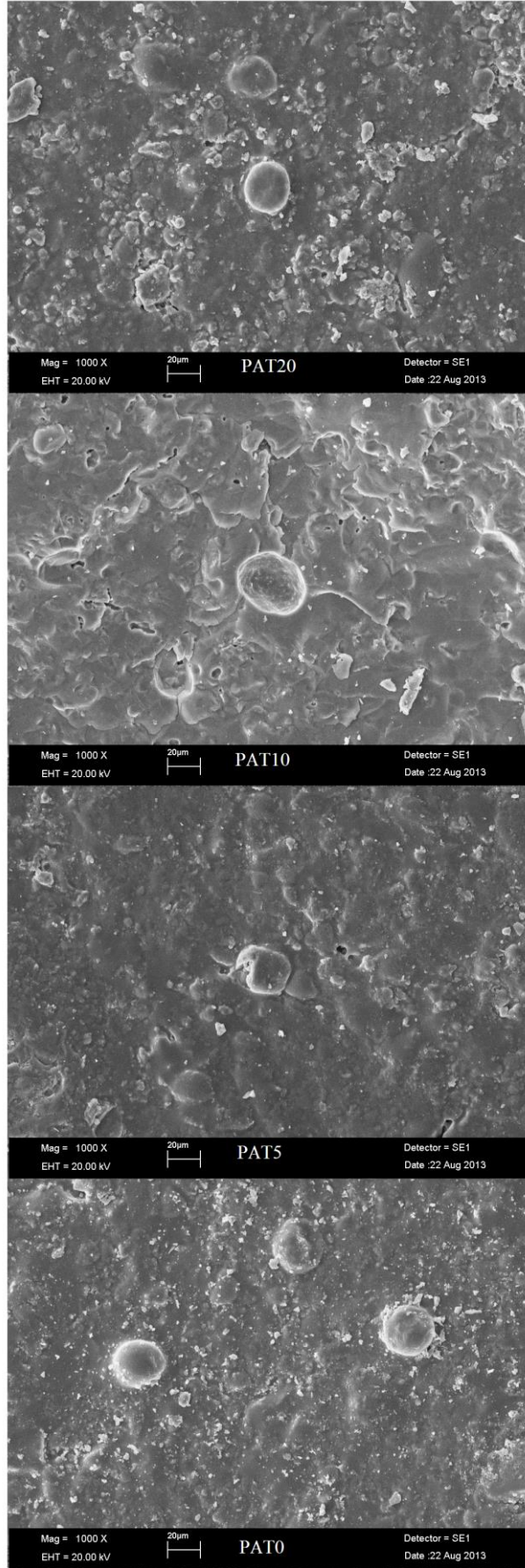
Şekil 6.27 PAT5 numunesinin SEM görüntüsü.



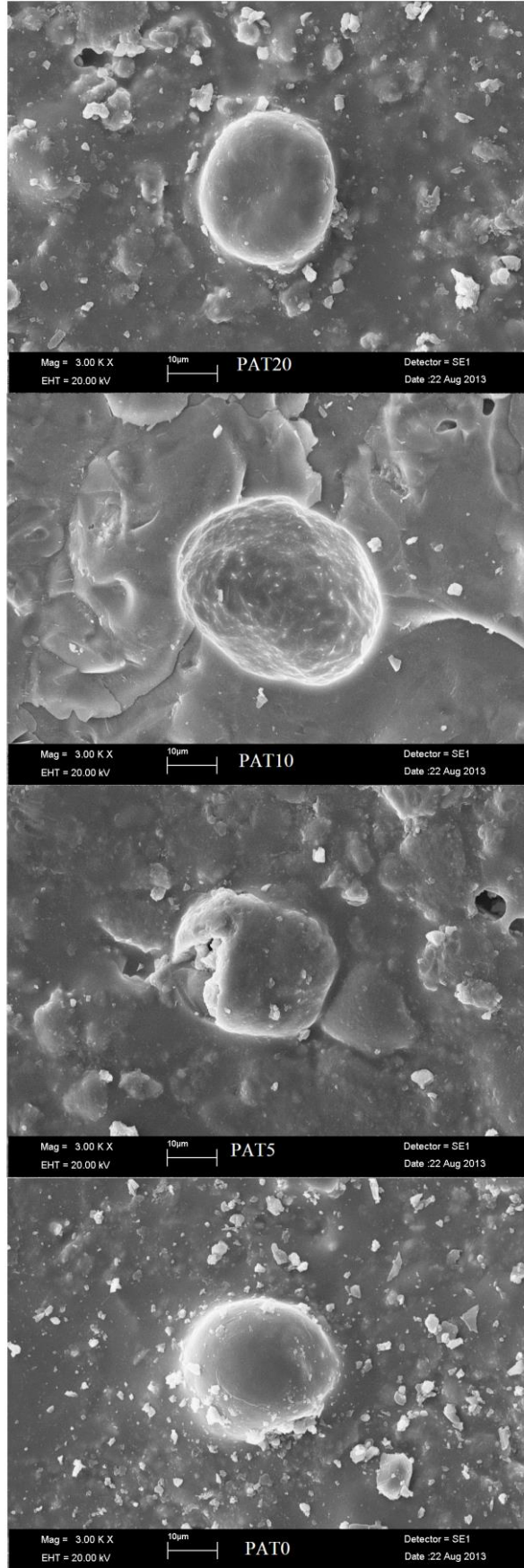
Şekil 6.28 PAT10 numunesinin SEM görüntüsü.



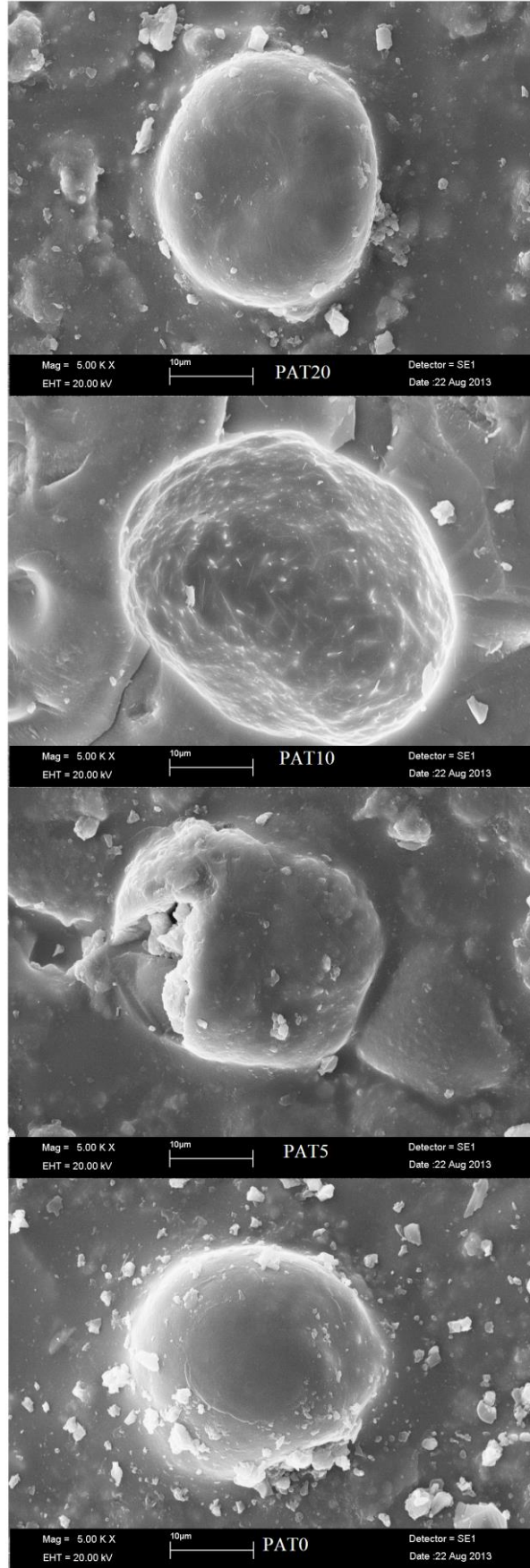
Şekil 6.29 PAT20 numunesinin SEM görüntüsü.



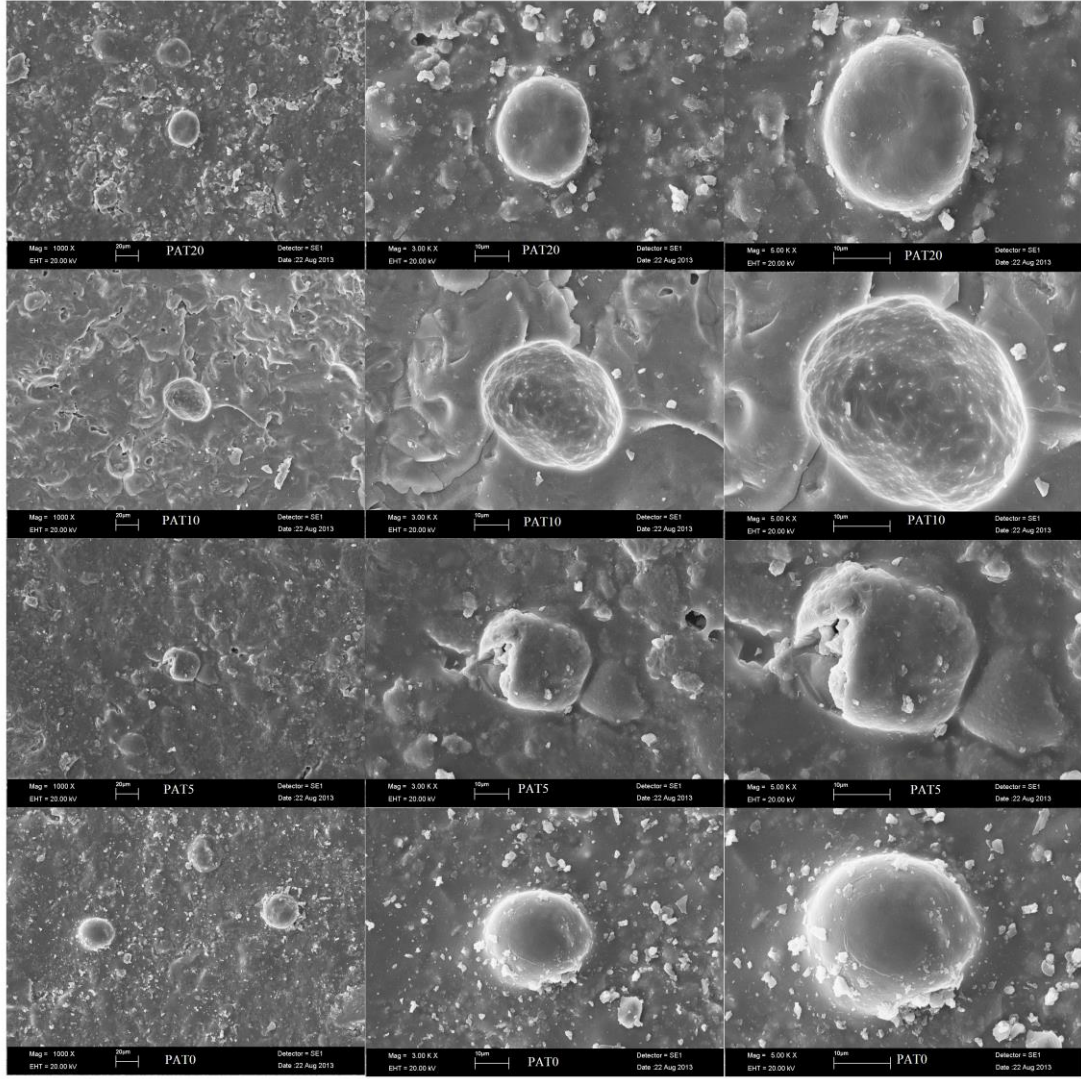
Şekil 6.30 PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin 1000X SEM görüntüsü.



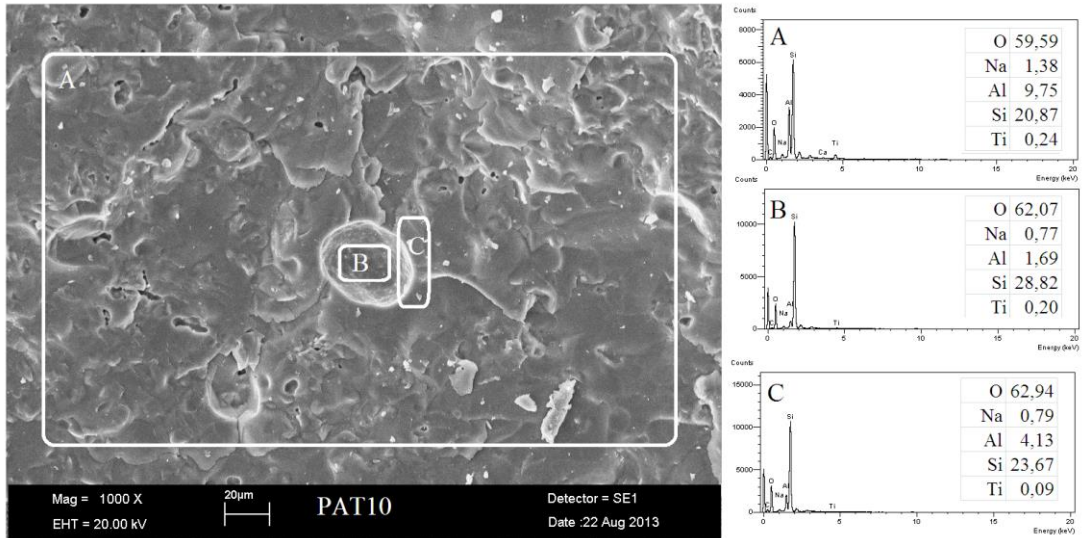
Şekil 6.31 PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin 3000X SEM görüntüsü.



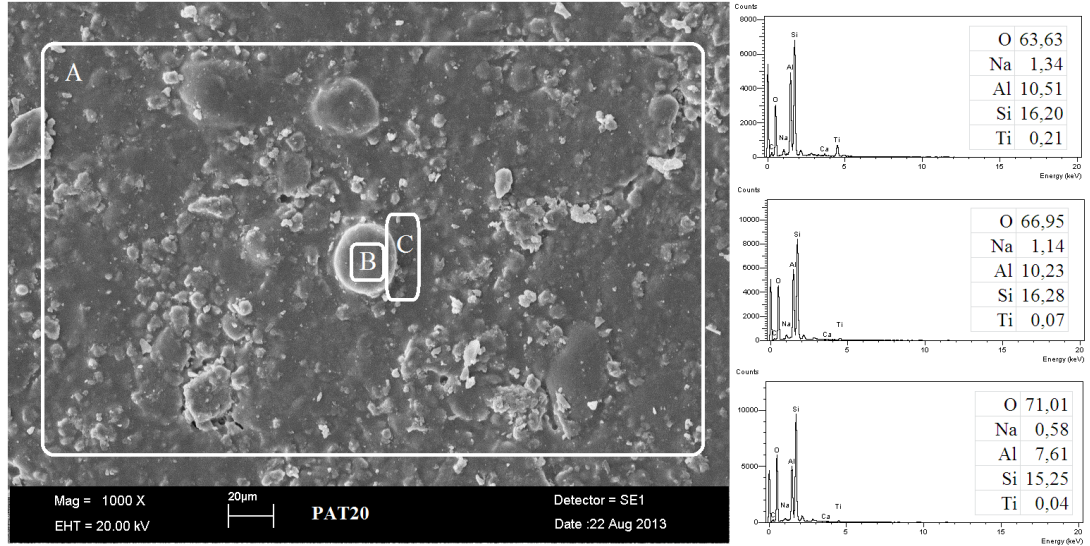
Şekil 6.32 PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin 10000X SEM görüntüsü.



Şekil 6.33 PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin 1000X, 3000X ve 10000X SEM görüntüleri.



Şekil 6.34 PAT10 numunesinin EDS analizi.

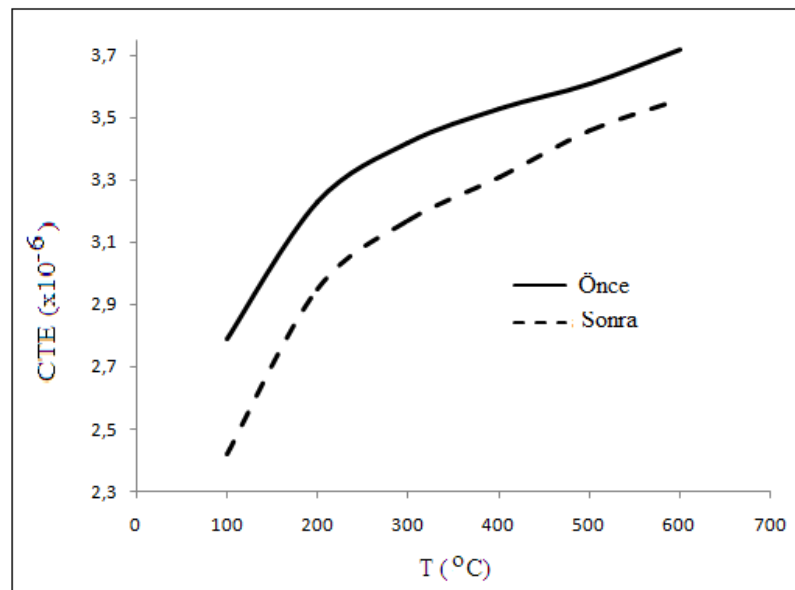


Şekil 6.35 PAT20 numunesinin EDS analizi.

Şekil 6.34’de PAT10 numunesinin Şekil 6.35’de PAT20 numunesinin farklı yerlerinden alınmış EDS analizleri görülmektedir.

6.5 Termal Genleşme Katsayısı

Porselenin termal genleşme katsayısı (CTE) $6,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (298-1273K) [108] iken Alüminyum Titanat (Al_2TiO_5) seramiklerin termal genleşme katsayısı (CTE) $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [109] dir. Teorik olarak PAT0 numunelerinde $6,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ve PAT10 numunelerinde $5,85 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ değerlerinde bir CTE beklenilmektedir.



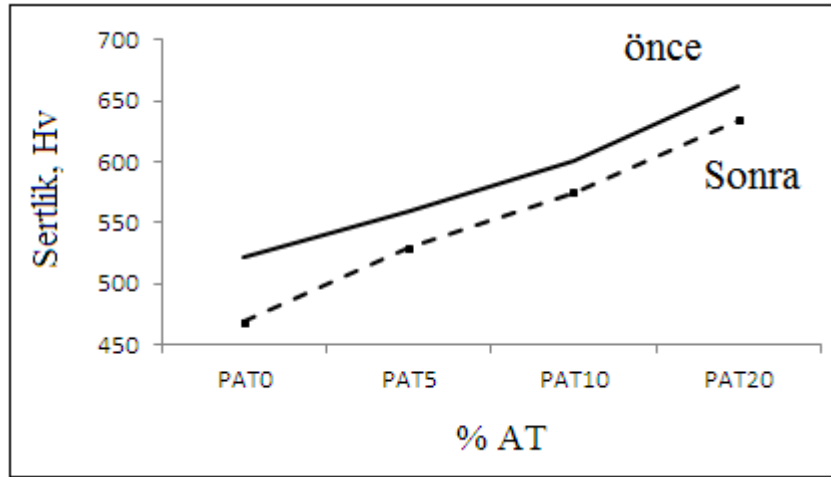
Şekil 6.36 PAT10 numunesinin termal şoktan önceki ve sonraki termal genleşme katsayısı (CTE) değişimi

Şekil 6.36’de görüldüğü gibi alüminyum titanat ilavesi ısısal genleşme katsayısını düşürmüştür.

Grafiktende görüleceği gibi termal şoka uğramış seramiklerin CTE değerleri düşmüştür. Fakat Alüminyum Titanat katkısı arttıkça Şekil 6.36’ da görüldüğü gibi bu düşüş azalmıştır. 100 °C de 2,79 iken 600 °C de 3,72 olarak ölçülmüştür. Termal şok sonrası ise bu değerler 2,42 ve 3,56 olarak ölçülmüştür.

6.6 Sertlik

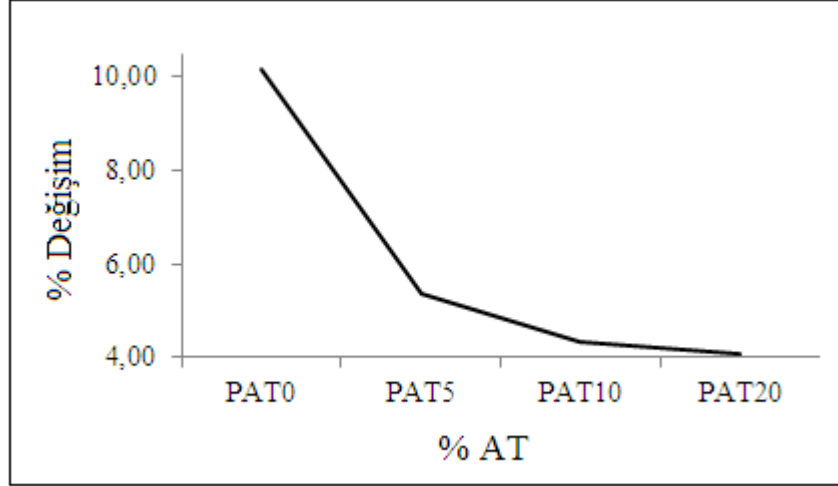
Şekil 6.37’de PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunelerinin termal şoktan önce ve sonra mikrosertlik değerleri görülmektedir. Sinterlenerek üretilen numunelerde sertlik ölçümleri Vickers sertlik ölçüm yöntemi ile yapılmıştır. Metalografik hazırlıkları yapılan deney numuneleri üzerinde 20 saniye boyunca 2000 g yük uygulanmış ve her bir numune için 6 farklı ölçüm yapılarak ortalama değer alınmıştır. Alüminyum Titanat içeriği arttıkça numunelerin sertliği artmıştır. Termal şok öncesi PAT0 da sertlik 522 Hv iken bu değer PAT20 da 661 Hv olmuştur.



Şekil 6.37 PAT0, PAT5, PAT10 VE PAT20 numunelerinin termal şoktan önce ve sonra mikrosertlik değerleri

Grafiktende görüleceği gibi termal şoka uğramış seramiklerin sertlik değerleri düşmüştür. Termal şok sonrası PAT0 da sertlik 469 Hv iken bu değer PAT20 da 634 Hv olmuştur. Fakat Alüminyum Titanat katkısı arttıkça bu düşüş azalmıştır. Şekil 6.38’de % değişim grafiğinden görüleceği gibi termal şok öncesi ve sonrası sertlik

değerindeki değişim PAT0 da % 10,15 iken PAT20 de % 4,08' e düşmüştür. Buradan yola çıkarak porselene Alüminyum Titanat katkısının termal özellikleri iyileştirdiğini sertlik deneyi sonuçlarına göre söyleyebiliriz.



Şekil 6.38 PAT0, PAT5, PAT10 ve PAT20 numunesinin termal şoktan önce ve sonra sertlik değerindeki % değişim – % Alüminyum Titanat grafiği.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde deneysel çalışmaların sonuçlarının kısa ve genel bir özeti yapılacak aynı zamanda ileri çalışmalar için önerilerde bulunulacaktır.

7.1 Sonuçlar

1. Deneylerde kullanılan hammaddelerin termal analizleri sonucunda saf Al_2O_3 ve TiO_2 tozlarındaki ağırlık kaybı sadece yapıdaki nemin uçmasından meydana gelmektedir.
2. Seramikler mekanik alaşımlama yöntemiyle hazırlanıp kuru presde şekillendirilerek başarı ile üretilmiştir.
3. Sinterleme sonrası numunelerin renklerinde değişimler olmuştur. PAT0 numunelerde seramik açık beyaza yakın renkte iken bileşime Alüminyum Titanat girdikçe renk az da olsa koyulaşmıştır.
4. Alüminyum Titanat katkısıyla porozitenin dolayısıyla su emme miktarının azaldığı gözlenmiştir. Alüminyum Titanat katkısıyla relatif yoğunlukta artmıştır.
5. Sinterleme sonrası PAT0 numunesinde %9 küçülme ölçülürken bu oran Alüminyum Titanat miktarının arttığı PAT5 de %11 ve PAT20 numunesinde %12 ölçülmüştür. Alüminyum Titanat miktarının artmasıyla küçülme miktarı artmıştır.
6. Alüminyum Titanat miktarı arttıkça tane morfolojisinde de değişiklikler olmuş daha yoğun ve az poroziteli yapılar oluşmuştur.
7. Termal şoka uğramış seramiklerin termal genleşme katsayıları (CTE) değerleri düşmüştür.

8. Termal şoka uğramış seramiklerin sertlik değerleri düşmüştür. Fakat Alüminyum Titanat katkısı arttıkça bu düşüş azalmıştır. 50 °C de % 18,87 iken 750 °C de % 2.31 ye düşmüştür.
9. Genel sonuç olarak; porselene Alüminyum Titanat katkısının termal özellikleri iyileştiğini söyleyebiliriz.

7.2 Öneriler

1. Tozlar şekillendirilmeden önce mekanik alaşımlandırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Tozların farklı yöntemlerle hazırlanmasıyla daha yüksek özelliklerde, porozitesiz yapılar elde edilebilir.
2. Farklı yöntemlerle tozlar şekillendirilerek daha yoğun porozitesiz seramikler üretilir.
3. Porselene daha başka katkıları yapılarak fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Arcasoy, A.**, (1983), “Seramik Teknolojisi Kitabı”, *Marmara Üniversitesi Yayınları*, No. 457
- [2] **TANIŞAN, H., METE, Z.**, 1986, Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, Cilt 1, s.1-2, Şubat
- [3] **GEÇKİNLİ, E.**, 1992, İleri Teknoloji Malzemeler, *İTÜ Matbaası*, s.1-5, İstanbul,
- [4] **ÇAVUŞ, G.**, 2002, Geleneksel Seramik Üretiminde Pencere Camı Atıklarının Değerlendirilmesi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 1-37, Sakarya,
- [5] **YILMAZ Ş.**, “Seramik Malzemeler II Ders Notları ” Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2006 – 2007 Bahar Yılı
- [6] **TOY, Ç., BAYKARA, T.**, 1994, 21.Yüzyılın malzemesi seramikler, *Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi*, 317(4), 6-13.
- [7] **PALACI, Y.**, 2001, Alüminanın özelliklerine şekillendirme yönteminin, katkıların ve sinterleme sıcaklığının etkisi, *Doktora Tezi, İ.T.Ü.Fen Bilim. Ens.*
- [8] **Kuşhan, Ş.R.**, 2000, Si₃N₄ Başlangıç tozlarının α-SiAlON seramiklerinin mikroyapısına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi,.
- [9] **Geçkinli, E.**, 1992, İleri Teknoloji Malzemeler, İ.T.Ü Matbaası,
- [10] **Scwartz, M.M.**, 1992, Handbook of structural ceramics, Mc Graw-Hill, Inc,
- [11] **BARSOUM, M.**, 1997, *Fundamentals of ceramics*, McGraw-Hill, Sigapur.
- [12] **GEÇKİNLİ, E.**, 1992, *İleri teknoloji malzemeleri*, İTÜ Matbaası, Gümüşsuyu, İSTANBUL.
- [13] **Gitzen, W.H.**, 1970, Alumina as a Ceramic Material, J. of Am. Cer. Soc.,.
- [14] **Gaucker, L.J.**, 1989, Processing and Properties of Advanced Structural Ceramics, High-Tech. Ceramics: Viewpoints and Perspectives, Ed. By Gernot Kostorz, Published by Academic Press Limited, 61,.
- [15] **Reed, J.S.**, 1994, Principles of Ceramics Processing, Alfred, New York,
- [16] **Prof. Dr. A. Emel Geçkinli**, 1992, İleri Teknoloji Malzemeleri, *İstanbul Teknik Üniversitesi*,

- [17] **D.D Pollock**, 1984, Physical Properties of Materials for Engineers, Vol.I(CRC Press Boca Raton FL,)
- [18] **F.E. Luborsky, J.D. Livingston, and G.Y. Chin**, 1983, Magnetic Properties of Metals and Alloys. In: Physical Metallurgy Part 2. R.W. Cahn and P.Haasen (eds.)(North Holland Amsterdam Holland,)
- [19] **M.R. Pascucci and R.N. Katz**, (1993),Modern Day Applications of Advanced Ceramics. Interceram 42[2], 71-78
- [20] Ceramics in Military Applications. Ceramics Fact Sheets. The American Ceramics Society
- [21] **J.E. Sheenan, K.W. Buesking, and B.J. Sullivan**, (1994), Carbon-Carbon Composites. Ann. Rev. Mater. Sci. 24, 19-44
- [22] **R.K. Bart and J.C. Lindberg**, (1987), Ceramic Bodyguards. Adv. Mater. & Proc. 132, 69-72
- [23] **G. Savage**, (1990), Ceramics Armor. Met. Mater 487-492
- [24] Modern Metal Cutting (Sandvik, 1995)
- [25] **G. Geiger**, (1992), Ceramic Coatings Enhance Material Performance. Am. Ceram. Soc. Bull 12, 1470-1481
- [26] **D. W. Richerson**, 1982, Modern Ceramic Engineering. (Marcel Dekker New York,)
- [27] **M.P. Groover**, 1996, Fundamentals of Modern Manufacturing. (Prentice-Hall Upper Saddle River NJ,)
- [28] **M.C Shaw**, 1996, Principles of Abrasive Processing. (Oxford University Press Oxford England,)
- [29] Technical Ceramics. (NGK Spark Plug Co. Technical publication 00-2075(5) 9211)
- [30] Automotive Emission Control Catalysts. (Degussa AG Pamphlet PT 92-10-5-396 H Germany)
- [31] **D.E Mahagin and R.E. Dahl**, 1977, Nuclear Applications of Boron and the Borides. In: Boron and Refractory Borides. V.I. Matkovich (ed). (Springer Verlag Berlin,)
- [32] Ceramic Applications in Medicine. Ceramic Fact Sheets. (The American Ceramic Society Web Site: <http://www.acers.org/info/facts.html>)

- [33] Aligipore-hydroxy apatite. (Handout No.1504.2.IX.94 La Friatec AG Mannheim Germany, 1994)
- [34] **L.L. Hench**, 1991,Bioceramics: From Concept to Clinic. J. Am. Ceram. Soc. 1487-510.
- [35] Aluminum Nitride. (Form A-14065A 1/90 Carborundum)
- [36] **M. Miyayama and H. Yanagida**: 1985, Ceramic Semiconductors: Gas Sensors. In: Fine Ceramics. S. Saito(ed). (Elsevier Essex England,)
- [37] **KİBİCİ, Y.**, 2002, “Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri”, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları, Afyon,
- [38] **AY N. KARASU B**, “Cam Teknolojisi, Milli Eğitim Basımevi”, Ankara , 2000
- [39] **ARCASOY A.**, 1983, Seramik Teknolojisi , Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, s.162- 240, İstanbul,
- [40] **GEÇKİNLİ, E.**, 1992, İleri Teknoloji Malzemeler, *İTÜ Matbaası*, s.1-5, İstanbul,
- [41] **ÖZTÜRK M**, 2004, Gözenekli Zirkon Üretimi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Lisans Tezi*, Ocak 2004
- [42] **PALACI, Y.**, 2001, Alüminanın özelliklerine şekillendirme yönteminin, katkıların ve sinterleme sıcaklığının etkisi, Doktora Tezi, *İ.T.Ü.Fen Bilim. Ens.*
- [43] **RICHERSON, D.W.**, 1990, Modern ceramic engineering, Marcel Dekker Inc., New york.
- [44] **ÖVEÇOĞLU, M.L.**, 1997, “Toz Metalurjisi : Tarihsel Gelişim, Üretim Aşamaları ve Yeni Eğilimler”, 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, s. 449-475, İstanbul, 11-15 Haziran 1997.
- [45] **ŞEŞEN, M.K.**, 1998, “Metalurjik Süreçlerin Kinetiği”, İTÜ Yayınları, İstanbul,
- [46] **KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R.**, 1976 , “Introduction to Ceramics”, John Wiley & Sons Publication, II. Edition,.
- [47] **ONARAN, K., ALTINTAŞ, S.**, 1986, (Çevirenler), “Malzemelerin Yapı ve Özellikleri”, İTÜ Yayınları, Cilt II, İstanbul,.
- [48] **ERSÜMER, A.**, 1970, “Toz Metallurjisi”, İTÜ Yayınları, İstanbul,.
- [49] **GERMAN, R.M.**, “Powder Metallurgy Science”, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, 1976.

- [50] **GEÇKİNLİ, A.E.**, 1988, “İleri Teknoloji Seramikleri”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Ders Notları, İstanbul,.
- [51] **GERMAN, R.M.**, 1996, *Sintering theory and practice*, John Willey & Sons.Inc., New York, NY
- [52] **Arthur Herbert Church**, 1911, *English Porcelain of the Eighteenth Century*, London,
- [53] **Demet Coşansel**, 2006, “19. Yüzyıl Osmanlı Saraylarında Fransız ve Yıldız Porselenleri”, *MS Milli Saraylar*, sayı 3, İstanbul 2006, s. 133.
- [54] **Yanga, Y., Fenga, M., Lingb, X., Maoa, Z., Wang, C., Sunc, X. ve Guo, M.**, 2005, Microstructural analysis of the color-generating mechanism in Ru Ware, Modern Copies and its Differentiation with Jun Ware, *J. of Arc.Sci.*, 32, 301-310,.
- [55] **Yılmaz, B.**, 2006, Seramik sanayi, IGEME TC Basbakanlık Dış Ticaret Müstesarlığı İhracatı Gelistirme Etüt Merkezi, http://www.atonet.org.tr/yeni/files/_images/distic/sektorler/seramik.pdf
- [56] **Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F.**, 2007The influence of incorporation of zno-containing glazes on the properties of hard porcelains, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 1665–1670,.
- [57] **SÜMER, G.**, 1994, “Aydın-Çine Feldspatlarının Özellikleri ve Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi”, II. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, s. 156-166, Eskişehir, 24-28 Ekim 1994.
- [58] **YILMAZ, Ö.**, 1998, “Karo Hammaddeleri ve Üretim Prosesi”, Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Müh. Mimarlık Fak., Maden Müh., Haziran.
- [59] **Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F.**, 2006, Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 1131 – 1139, 2006a.
- [60] **Fortuna, D.** (2000), *Ceramic Technology Sanitaryware*, Italy.
- [61] **Chena, Y.F., Wangb, M.C. ve Hona, M.H.**, 2004, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2389–2397,.
- [62] **Chakraborty, A.K.**, 2003, DTA Study of preheated kaolinite in the mullite formation region, *Thermochimica Acta*, 398, 203–209,.
- [63] Feldispat raporu (2009), DPT.
- [64] **Bayraktar, İ., Anceschi G.** (2004), “Çok Kaliteli Porselen Yer Karoları için Ultra Beyaz Sodyum Feldispat Üretimi”, 5. Endüstriyel Hammaddeler

Sempozyumu., İzmir.

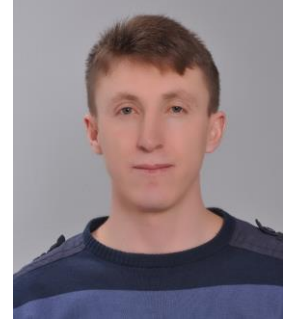
- [65] **Uz, V., Özdağ H., Hacıoğlu E.** (2008), “Investigation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ addition to Kaolin used in Porcelain Production”, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16.
- [66] **Richerson, D.W.** (1992), Modern Ceramic Engineering, The University of Utah, Marcel Dekker, INC.
- [67] **Kingery, W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R.** (1976), Introduction to Ceramics, New York.
- [68] **Giovanni Bruno, Alexander Efremov, Bryan Wheaton, Ivan Bobrikov, Valeriy G. Simkin, Scott Misture,** 2010, Micro- and macroscopic thermal expansion of stabilized aluminum titanate Journal of the European Ceramic Society, Volume 30, Issue 12, September, Pages 2555-2562.
- [69] **Sang-Yeup Park, Sug-Woo Jung, Yung-Bin Chung,** 2003, The effect of starting powder on the microstructure development of alumina–aluminum titanate composites Ceramics International, Volume 29, Issue 6, Pages 707-712.
- [70] **Önen, U, Boyraz T,** (2013) ‘‘Microstructural characterization and thermal properties of aluminium titanate / spinel ceramic matrix *composites*’’ *Acta-A Polonica*,
- [71] **Kartal, A.,** 1998, Sır ve sırlama tekniği, Çizgi Matbaacılık, Banaz,.
- [72] **Carty, W.M.,** (1998), Senapati, U., Porcelain- raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior, Ceram. Soc., 81, 3-20
- [73] **P.M. Rice,** 1987, Pottery Analysis. The University of Chicago Press Chicago.
- [74] **Gates, W.,** “A History of Porcelain”, Ohio Historical Society
- [75] **Ryan, W. ve Radford C.,** 1997, Whitewares : production, testing and quality control, Optichrome Ltd,
- [76] <http://home.howstuffworks.com/lenox3.htm>
- [77] <http://home.howstuffworks.com/lenox5.htm>
- [78] **Panya, P., Arquero, O., Franks, G.V. ve Wanless, E.J.,** 2004, Dispersion stability of a ceramic glaze achieved through ionic surfactant adsorption, Journal of Colloid and Interface Science, 279, 23–35,.
- [79] **Funk, J.E. ve Dinger, D.R.,** 1994, Predictive process control of crowded particulate suspensions, Kluwer Academic Publishers,

- [80] **Lehmann, L.**, 1991, Overview of ceramic design and process engineering, ceramic and glasses, Engineered Materials Handbook 4,.
- [81] **Onoda, G.Y. ve Hench, L.L.**, 1978, Ceramic processing before firing, Wiley-Interscience Publication,
- [82] **Reed, J.**, 1994, Principles of ceramics processing, John Wiley & Sons Inc.,
- [83] **Dorst**, 2008, DGM pressure casting plants for ceramic articles, ,
http://www.dorst.de/dorst_seite/Infolines_PDF/Infoline%20DGM/DGME.
- [84] **Schwartz, M.M.**, 1991, Handbook of structural ceramics, McGraw-Hill Inc.,
- [85] **Kopeliovich D.** (2011), Methods of shape forming ceramic powders,
http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powders&s=isostatic%20pressing
- [86] **Kartal, A.**, 1998, Sır ve sırlama teknigi, Çizgi Matbaacılık, Banaz,.
- [87] **Kopar, T. Ve Ducman, V.**, 2007, Low-vacuum sem analysis of ceramic tiles with emphasis on glaze defects characterisation, Materials Characterization, 58, 1133–1137,
- [88] **Peterson, M., Bernardin, A.M., Kuhnen, N.C. ve Riella, H.G.**, 2007, Evaluation of the Steger method in the determination of ceramic-glaze joining, Materials Science and Engineering A, 466, 183-186,
- [89] **Froberg, L., Kronberg, T., Tornblom, S. ve Hupaa, L.**, 2007, (b) Chemical durability of glazed surfaces, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 1811–1816,.
- [90] **Llusara, M., Monro'sa, G., Rodriguesb, C.M. ve Labrincha, J.A.**, 2005, Study of zircon or zirconia crystals addition in ceramic glazes by impedance spectroscopy, Ceram. Int., 31, 181–188,.
- [91] **Wattanasiriwech, D. ve Wattanasiriwech, S.**, 2006, Effects of particle size of glaze powder and thickness of glaze layer on glaze crawling for dolomite wares, Chiang Mai J. Sci. Contributed Paper, 33(1), 35-44,
- [92] **Zoellner, A.**, 1980, Some chemical and physical properties of porcelains, Sprechsaal,
- [93] **Hopper, R.**, 2000, Clay and glazes for the Potter, Krause Publications,
- [94] **GÜNER, Y.**, 1987, Seramik, Arı Kitabevi, s. 191-203,
- [95] **Ferit ILGAR**, 2008, TiO₂ Katkısının Alüminanın Sinterleme Davranışına Etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,

- [96] **Tahsin BOYRAZ**,2008, Farklı Yöntemlerle Şekillendirilmiş CaO/MgO Katkılı Stabilize edilmiş ZrO₂ Esaslı Seramiklerin Fiziksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- [97] **Tarhan,M.**, 2010, Porselen Karo Bünyelerinde sinterleme-hızı kompozisyon ilişkileri,Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir,
- [98] **Ormancı, Ö.** (2012). Titanyum Oksit İlaveli Alümina Zirkonya Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle Üretimi ve Karakterizasyonu, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 82s, İstanbul.
- [99] **Yılmaz, E.** (2011). Seryum oksit İlaveli Alümina-Zirkonya Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 81s, İstanbul.
- [100] **Şahin, S.** (2011). Boksitlerden Alümina Üretim Sürecinde Yer Alan Buharlaştırma Cihazlarında Oluşan Silikatların Analizi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24, 9-20.
- Sarıdede, M.N. ve Birol B.**, Özel Alüminalar-I (Kalsine Alüminalar)
- [101] **Günay, D.** (2006). Alüminyum Sektörü Hakkında Bir Değerlendirme, Ekonomik ve Sosyal Araştırmalar Müdürlüğü, Ankara.
- [102] **Habashi, F.** (1995). Bayer's Process for Alumina Production: A Historical Perspective, *Bull. Hist.*, 17/18, 15-19.
- [103] **Habashi, F.** (1995). Bayer's Process for Alumina Production: A Historical Perspective, *Bull. Hist.*, 17/18, 15-19.
- [104] **Çinaz, E.** (2012) Ağırlıkça %2 MgO ve %2 TiO₂ katkılı alümina seramiğinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ve karakterizasyonu, *İ. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, (YL Tezi). 87s, İstanbul.
- [105] **Öztürk, M.** (2007). SiC İlaveli Alümina Seramik Kompozitler, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (YL Tezi). 147s, Sakarya.
- [106] **Örencik, S.** (2006). Muhtelif Katkıların Seydişehir Alüminasının Sinterleme Davranışlarına Etkisi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (YL Tezi). 91s, Afyon.
- [107] **Şahin, G.** (2006). Homojen Çöktürme Yöntemi ile Alümina Üretimi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (YL Tezi). 67s, Eskişehir.
- [108] **Medvedovski, E.** (2006). Alumina-mullite ceramics for structural applications, *Ceramics International*, 32, 369-375.
- [109]

- Subaşı, M. ve Karataş, Ç.** (2012). Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme, *Politeknik Dergisi*, 15, 87-103.
- [110] **Qiu, S. and Kalita, S.J.** (2006). Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide, *Materials Science and Engineering, A* 435-436, 327-332.
- [111] **Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A.** (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33
- [112] **İlgar, F.** (2008). TiO₂ Katkısının Alüminanın Sinterleme Davranışına Etkisinin İncelenmesi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (YL Tezi). 149s, Sakarya.
- [113] **Yürüm, A.** (2009). The synthesis of titanium dioxide photocatalysts by sol-gel method: The effect of hydrothermal treatment conditions and use of carbon nanotube template, *Middle East Technical University*, 172p, Ankara.
- [114] **Nikkanen, J., Kanerva, T. and Mantyla, T.** (2007). The effect of acidity in low-temperature synthesis of titanium dioxide, *Journal of Crystal Growth*, 304, 179-183.
- [115] **Diebold, U.** (2003). The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48, 53-229.
- [116] **Low, I.M., Oo, Z. and O'Connor, B.H.** (2006). Effect of atmospheres on the thermal stability of aluminium titanate, *Physica B*, 385-386, 502-504.
- [117] **Skala, R.D., Li, D. and Low, I.M.** (2009). Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 67-75.
- [118] **Papitha, R., Buchi Suresh, M., Das, Dibakar and Johnson, R.** (2012). Mineral- Oxide-Doped Aluminum Titanate Ceramics with Improved Thermomechanical Properties, *Journal of Ceramics*, 2013, 1-9.
- [119] **Meléndez-Martínez, J.J., Jiménez-Melendo, M., Domínguez-Rodríguez, A. and Wötting, G.** (2001). High temperature mechanical behavior of aluminium titanate-mullite composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 63-70
- [120] **Liu, S., Tao, W., Li, J., Yang, Z. and Lui, F.** (2005). Study on the formation process of Al₂O₃-TiO₂ composite powders, *Powder Technology*, 155, 187-192.
- [121] **Zaharescu, M., Crisan, M., Preda, M., Fruth, V. and Preda, S.** (2003). Al₂TiO₅-Based Ceramics Obtained by Hydrothermal Process, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5, 1411-1416.
- [122]

- Yoleva, A., Hristov, V. and Djambazov, S.** (2009). Aluminum Titanate Ceramic with Mullite Addition, *Ceramics-Silikáty*, 53(1), 20-24.
- [123] **Ohishi, Y., Miyauchi, Y., Ohsato, H. and Kakimoto, K.** (2004). Controlled Temperature Coefficient of Resonant Frequency of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Ceramics by Annealing Treatment, *Japanese Journal of Applied Physics*, 43, 749-751.
- [124] **Ananthakumar, S., Jayasankar, M. and Warriar, K.G.K.** (2006). Microstructural, mechanical and thermal characterisation of sol-gel derived aluminium titanate-mullite ceramic composites, *Acta Materialia*, 54, 2965-2973.
- [125] **Chen, Chun-Hong and Awaji, Hideo** (2007). Mechanical properties of Al_2TiO_5 Ceramics, *Key Engineering Materials*, Volume 336-338, 1417-1419.
- [126] **Shimada, T., Mizuno, M., Katou, K., Nurishi, Y., Hashiba, M., Sakurada, O., Mizuno, D. and Ono, T.** (1997). Aluminum titanate-tetragonal zirconia composite with low thermal expansion and high strength simultaneously, *Solid State Ionics*, Volumes 101-103, Part 2, 1127-1133
- [127] **Wei, H., Yu, L., Wang, Z., Bu, J. And Ma, S. and Wang, Y.** (2011). Improvement in the Thermal Shock Resistance of Zirconia Ceramic by the Addition of Aluminum Titanate, *Advanced Materials Research*, Volumes 194-196, 1724-1727
- [128] **Zhang, L., Dong, C., Zhang, H., Wang, X. and Ma, S.** (2011). Preparation of Zirconia-Aluminium Titanate Nano-composite Powder, *Advanced Materials Research*, Volume 287-290, 281-284.
- [129] **Zhang, L., Dong, C., Zhang, H. and Bu, J.** (2011). Performance Study of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ Composite Prepared by Solid Phase and Coprecipitation Method, *Advanced Materials Research*, Volume 415-417, 764-767.
- [130] **Laberty-Robert, C., Ansart, F., Deloget, C., Gaudon, M. and Rousset, A.** (2003). Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure, *Ceramics International*, 29, 151-158.
- [131]



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Murat SAÇLI
Doğum Yeri ve Tarihi	Yozgat 12.11.1983
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Fevzi Çakmak Mah. Esen Sok. Funda Apt. No:45/10 Kocasinan/Kayseri
E-posta Adresi	mrt6658@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Kayseri Fevzi Çakmak Lisesi, 2002
Lisans	Dumlupınar Üniversitesi, 2008
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2014

İş Tecrübesi

Söğütsen Seramik, 2011-2013. İSM Sağlık, 2013-...

Kongreler ve Bildiriler

Saçlı M., Onen U. and Boyraz T., Microstructural Characterization and Thermal Properties of Aluminium Titanate/ Porcelain Ceramic Matrix Composites, *4rd International Advances In Applied Physics & Materials Science Congress*, 2014, Fethiye.