

**BOR FOSFAT KATKILI TERMAL
ŞOKA DAYANIKLI SERAMİKLER**

Ali Sacid AĞIR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2007
ANKARA**

Ali Sacid AĞIR tarafından hazırlanan BOR FOSFAT KATKILI TERMAL
ŞOKA DAYANIKLI SERAMİKLER adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak
uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Bülent BARAN
Uygulamalı Sanatlar Eğitimi Bölümü A.D.

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. H. Vecihi PAMUK
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.
Prof. Dr. Nursel DİLSİZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.
Doç. Dr. H. Yılmaz ARUNTAŞ
Yapı Eğitimi Bölümü Anabilim Dalı, G.Ü.
Yrd. Doç. Dr. Bülent BARAN
Uygulamalı Sanatlar Eğitimi Bölümü A.D., G.Ü.

Tarih: 19/10/2007

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans
derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ali Sacid AĞIR

**BOR FOSFAT KATKILI TERMAL
ŞOKA DAYANIKLI SERAMİKLER
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ali Sacid AĞIR

**Gazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ekim 2007**

ÖZET

Bu çalışma; 2003K120470–07 kodlu, “Termal şoka dayanıklı, bor fosfat katkılı, hızlı pişirimle elde edilen seramiklerin üretimi” adlı DPT tarafından desteklenen projeye katkı amacıyla çalışılmıştır.

Bu çalışmada termal şoka dayanabilen seramik türü olarak kordierit ve anorthit fazları seçilmiştir. İlk olarak daha sonra hazırlanacak karışımlarda kullanılmak üzere borofosfat sentezi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bor fosfat 1000°C ‘da kalsine edilmiş ve XRD, Kimyasal Analizleri ile karakterize edilmiştir. Diğer yandan (MgO, Al₂O₃, SiO₂) faz diyagramında kordierit fazını en çok kapsayan ve kordieritin oluşabildiği en düşük sıcaklıktaki uygun ötektik noktalar seçilmiştir. Seçilen bu noktaların bileşimleri kaolin, talk, alumina hammaddelerine göre hesaplanmış ve karışımlar hazırlanmıştır. Kordierit için hazırlanan 7 adet karışım iki eşit kısma ayrılmış ikinci kısımlarına %10 BPO₄ ilavesi yapılmıştır. Benzer çalışma (CaO, Al₂O₃, SiO₂) faz diyagramında anorthit fazı için de yapılmış ve wollastonit, kaolinit, kalsit kullanılarak 6 adet karışım hazırlanmıştır. Elde edilen 6 adet karışım iki kısma ayrılmış ve yine ikinci kısımlara % 10 BPO₄ ilavesi yapılmıştır. Karışımlar presle aynı basınçta şekillendirilmiş ve aynı koşullarda ve

aynı ısıtma hızıyla elektrikli fırında kordierit için 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 anorthit için 1000, 1050, 1100, 1150, 1200,1250 °C'a pişirmiştir. Örneklerle pişmeden önce DTA ve TG analizleri pişen örneklerle ise X ışını kırınımı analizleri uygulanmıştır.

Bilim Kodu	: 915.1.092
Anahtar Kelimeler	: Kordierit, Anorthite, BPO₄, Termal şok, Genleşme katsayısı, Hızlı pişirim, Sıvı faz sinterleşmesi, Ötektik
Sayfa Adedi	: 78
Tez Yöneticisi	: Yrd. Doc. Dr. Bülent BARAN Prof. Dr. Metin GÜRÜ

THERMAL SHOCK RESISTANT CERAMIC WITH BORANE PHOSPHATE ADDITIVE

(M. Sc. Thesis)

Ali Sacid AĞIR

**Gazi University
Institute of Science and Technology**

ABSTRACT

This study was performed for 203K120470-07 coded, “Manufacture of ceramic that has thermal shocked strength, boron fosfat additive, formed according to fast firing” named DTP supported Project.

Kordierite and anorthite phases was choosen as thermal shocked strength ceramic types. First of all, boronfosfat was synthesised to use following step.

Synthesised boronfosfat was calcined at 1000 °C and its charactarization analysis were performed using XRD and Chemical Analysis. On the other hand, suitable eutectic point of minimum temperature that is the most included the kordierte phase and forming cordierte at (MgO, Al₂O₃, SiO₂) phase diagram was choosen. Composition of these choosen points are calculated according to kaoline, talc, alumina raw materials and mixtures are prepared. 7 mixtures that prepared for kordierte, were splited in two equal parts, for its second part %10 BPO₄ was added. Likeness study was performed for anorhite phase at (CaO, Al₂O₃, SiO₂) phase diagram and using wallostonite, kaolinit, calsite, 6 mixture was formed. Prepared 6 mixture were splited two parts and %10 BPO₄ was added again in

second part. Mixture was shaped with pressing at the same pressure and fired using electric furnace at same condition and the same heating shedule for cordieritre 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 and for anorthite 100, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 °C. Before firing DTA and TG analysis were applied for samples and X-ray diffraction analysis were applied for firing samples.

Science Code	: 915.1.092
Key Words	: Cordierite, Anorthite, BPO ₄ , Thermal shock, Expansion Coefficient, Fast Firing, Liquid Phase Sintering, Eutectic
Page Number	: 78
Adviser	: Assist. Prof. Bülent BARAN Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Tezle ilgili deneylerin yapılması sırasında tüm imkânları sağlayan ve tezin hazırlanmasında büyük katkıları olan danışman hocalarım Sayın Yrd. Doc. Dr. Bülent BARAN'a ve Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye, 2003K120470-07 ve 2001K120-590 kodlu projelere desteklerinden dolayı Devlet Planlama Teşkilatına(DPT), XRD Analizlerinin yapılmasına katkılarından dolayı Eti Maden İşletmelerine ve mühendislerinden sayın Murat BİLEN'e, DTA ve GT analizlerinin yapılmasında katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi, Araştırma Görevlisi Sayın Çetin ÇAKANYILDIRIM'a, yardımlarından ötürü Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü MAT Dairesi Seramik Birimini mühendis ve çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Seramiğin Yapım Aşamaları ve Türleri	3
2.2. Sinterleme	5
2.3. Sinterleme Kriterleri	6
2.3.1. Malzemenin Taşınması için Uygun Bir Mekanizma	6
2.3.1. Enerji Kaynağı	7
2.4. Sinerleşmenin Aşamaları	7
2.4.1. Başlangıç Periyodu.....	7
2.4.2. Ara Aşama (intermediate stage).....	9
2.4.3. Son aşama (Final stage)	10
2.5. Sıvı Çeşitleri	10
2.5.1. Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları	15
2.6. Sıvı İle Islatma	18
2.7. Faz Diyagramlarının Kullanılması	20

Sayfa

2.8. Kordieritin Özellikleri	27
2.8.1. Kordieritin oluşum tepkimeleri ve DTA eğrileri	31
2.9. Anortitin Özellikleri	33
2.9.1. Anortitin oluşum tepkimeleri ve DTA eğrileri	38
3. MATERYAL VE METOT	40
3.1. Metot	40
3.1.1. $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Faz Diyagramından Kordierit Karışımlarının Belirlenmesi	40
3.1.2. $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Faz Diyagramından Anortit Karışımlarının Belirlenmesi	42
3.1.3. BPO_4 'ın Elde Edilmesi	45
3.1.4. Karışımların Pişirilmesi	47
3.1.5. DTA ve TG Analizi	47
3.1.6. XRD Analizi	48
3.2. Materyaller	49
4. DENEYSEL BULGULAR	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	78

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Seramik bünyelerin sınıflandırılması	4
Çizelge 2.2. Sinterleme mekanizmaları.....	7
Çizelge 2.3. Sıvı faz sinterlemesi sırasında oluşan çeşitli kinetik işlemler.....	13
Çizelge 2.4. Tamamlanan yoğunlaştırma mekanizmalarını ve başlıca yoğunlaştırma hızları (hacimsel küçülme).	17
Çizelge 3.1. MgO , Al_2O_3 , SiO_2 Faz diyagramında seçilen 7 kordierit karışımı ve bunların talk, kaolin ve Al_2O_3 eşdeğerleri	42
Çizelge 3.2. Anorthite karışımları için kullanılan hammadde miktarları	45
Çizelge 3.3. BPO_4 kimyasal analizi ve teorik kimyasal analizi sonucu ile karşılaştırılması	46
Çizelge 3.4. 2θ ve I/I_0 değerleri.....	49
Çizelge 3.4. Kordierit ve Anortit fazlarını elde etmede kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri	49
Çizelge 4.1. BPO_4 kimyasal analizi ve teorik kimyasal analizi sonucu ile karşılaştırılması	50
Çizelge 4.2. BPO_4 'ın ASTM standart değerleri	51

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Tek tek taneciklerden oluşan sıkıştırılmış toz kütlesinin sinterleşmesi sırasında, taneciklerin şekli değişirken meydana gelen küçülme.	6
Şekil 2.2. (A) Katı-katı-buhar, (B) katı-katı-sıvı, (C) ve (D) katı-sıvı-buhar için yüzeyler arası dengeler.	8
Şekil 2.3. Sinterleme aşamalarından taneciklerin düzenlenişi (grain arrangement) aşamasının gelişimi	9
Şekil 2.4. Tek boyutlu kürelerin düzensiz istiflenmesi için özgül yoğunluk ve koordinasyon sayısı arasındaki ilişki	9
Şekil 2.5. Taneciklerin arasındaki sinterlemenin olduğu tanecik sınırları (band) boyunca difüzyon yolları	10
Şekil 2.6. Katı faz (SSS), sıvı faz (LPS), viskoz kompozit (VCS), viskoz cam (VGS) sinterleşmesi ile yoğunlaşma sırasında hacimsel faz ilişkilerini gösteren üçgen diyagram	11
Şekil 2.7. Camların karakteristik viskozitelerine karşılık çeşitli yoğunlaştırma tekniklerinden elde edilen sıvının viskozitesinin değişimi.....	15
Şekil 2.8. Sıvı faz sinterlemesinin aşamalarının	16
Şekil 2.9. Sıvının temasta bulunduğu yüzeyi çözmediği durumda bir damlanın katı üzerindeki şematik görünüşü	19
Şekil 2.10. Faz diyagramlarından elde edilen çözünürlük değerleri $S_b/S_a < 1$ ise şişme, $S_b/S_a > 1$ ise yoğunlaşma olur. Bu faz diyagramları için ideal sinterleme sıcaklığı ötektik sıcaklığın biraz üstünde L+B bölgesinde olmalıdır.....	21
Şekil 2.11. Sıvı faz sinterlemesi için kullanılan faz diyagramları ve ısıtma ile boyutsal değişimleri	23
Şekil 2.12. BPO_4 'ün kordierit ile ve BPO_4 'ün anortit ile sıvı faz sinterlemesinde kullanan faz diyagramları	24
Şekil 2.13. Kordierit ve komşu fazların ve izotermier	29

Şekil	Sayfa
Şekil 2.14. Saf Kordierit'in DTA grafiği	31
Şekil 2.15. Saf Kordierit'in TG grafiği	32
Şekil 2.16. Kordierit'in GT, DAT ve Dilatometrik analizlerinin bir arada gösterilmesi.....	33
Şekil 2.17. Anortitin üç boyutlu faz diyagramı	35
Şekil 2.18. Anortit'in GT, DAT ve Dilatometrik analizlerinin bir arada gösterilmesi.....	38
Şekil 3.1. MgO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ faz diyagramında kordierit elde etmek için kordierit bölgesinde seçilen noktalar ve izotermi.....	40
Şekil 3.2. CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ faz diagramında anorthite elde etmek için anorthite bölgesinde seçilen noktalar ve izotermi.....	43
Şekil 3.3. CaO.SiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ faz diagramında 1 numaralı numunenin hesaplanması için örnek faz diyagramı.	44
Şekil 3.4. Kordierit ve Anortit örneklerinin pişirme rejimi grafiği	47
Şekil 3.5. Anortit piklerinin faz diyagramlarındaki yeri	48
Şekil 4.1. BPO ₄ 'ın XRD desenleri.....	50
Şekil 4.2. BPO ₄ 'sız anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri	52
Şekil 4.3. BPO ₄ 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri	56
Şekil 4.4. 1100 °C'de sinterlenmiş 1 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.5. 1150 °C'de sinterlenmiş 1 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.6. 1200 °C'de sinterlenmiş 1 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	61

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. 1100 °C'de sinterlenmiş 2 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.8. 1150 °C'de sinterlenmiş 2 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.9. 1100 °C'de sinterlenmiş 3 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.10. 1100 °C'de sinterlenmiş 3 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.11. 1150 °C'de sinterlenmiş 4 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.12. 1150 °C'de sinterlenmiş 4 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	64
Şekil 4.13. 1100 °C'de sinterlenmiş 5 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	64
Şekil 4.14. 1150 °C'de sinterlenmiş 5 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	65
Şekil 4.15. 1100 °C'de sinterlenmiş 6 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	65
Şekil 4.16. 1150 °C'de sinterlenmiş 6 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	66
Şekil 4.17. BPO ₄ Katkısız olarak hazırlanan Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş 14 numaralı Kordierit karışımının X ışını kırınımı analizleri.....	67

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.17. BPO_4 Katkılı olarak hazırlanan Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş 14 numaralı Kordierit karışımının X ışını kırınımı analizleri.....	68
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
γ_s	Özgül Yüzey Enerjisinin
Ψ	Dihedral Açısı
γ_b	Tanecik Sınırı Enerjisi
ϵ_r	Tekrar Düzenlenme Aşamasındaki Yoğunlaşma Hızı
ϵ_s	Çözültiden Çökelme Aşamasındaki Yoğunlaşma Hızı
ϵ_p	Gözeneklerin Uzaklaşması Aşamasındaki Yoğunlaşma Hızı
γ_{Lv}	Sıvı İle Buhar Arasındaki Yüzey Gerilim
γ_{sv}	Katı İle Buhar Arasındaki Yüzey Gerilim
γ_{sl}	Katı İle Sıvı Arasındaki Yüzey Gerilim
θ	Değme Açısı
V_s	Katının Bağlı Hacmi
V_l	Sıvının Bağlı Hacmi
V_p	Gözeneklerin Bağlı Hacmi
r_s	t Anında Taneciklerin Ortalama Çapı
r_s^0	t = 0 Anında Taneciklerin Ortalama Çapı
k	Taneciklerin Büyümesi İçin Hız Sabiti
t	Zaman
n	Tanecik Büyümesi Mekanizmasına Bağlı Üst Değer

Kısaltmalar**Açıklama****LPS**

Sıvı Faz Sinterlemesi

VCS

Viskoz Kompozit Faz Sinterlmesi

VGS

Viskoz Cam Faz Sinterlemesi

SSS

Katı Faz Sinterlmesi

XRD

X-Ray Diffraction

DTA

Diferansiyel Termal Analiz

TGA

Termal Gravimetri Analiz

DSC

Taramalı Diferansiyel Analiz

FINE

İnce Yapılı Seramikler

YS

Yoğun Seramikler

GS

Gözenekli Seramikler

HEAVY

Kaba Yapılı Seramikler

1. GİRİŞ

Klasik seramik üretiminde şekillendirilen yarı mamuller önce 22–24 saat bisküvi pişirimi ve daha sonra da 10–12 saat sırlı pişirimle fırınlanarak elde edilmektedir. Bu kadar uzun süren pişirme işlemleri, seramik endüstrisinde çok fazla enerji tüketimine sebep olmaktadır. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda bu yüzden daha çok enerji sarfiyatını azaltacak yönlerle kaydırılmıştır. Bu çalışmalar iki değişik hedefe odaklanmıştır. Bunlardan birincisi pişirme sürelerini azaltmaya yönelik çalışmalardır. Kısaca sinterlenecek şekillendirilmiş bir seramik karışımı düşük sıcaklıkta uzun süre pişirilmesi yerine yüksek sıcaklıkta kısa süre pişirilmesi arasında pişen malzemenin özellikleri ve performansı yönünden incelendiğinde değişiklik olmadığını gösterilmiştir. Arrhenius denkleminin bir uygulaması olan bu düşünce son yıllarda fırın tasarımlarını etkilemiş ve hızlı pişirim fırınlarının geliştirilmesine yol açmıştır (roller fırınlar) [1]. Buna paralel olarak fırın otomasyonu da gelişmiş özellikle presle şekillendirilen seramikler ısıtma ve soğutma dâhil yaklaşık 60 dakikalık yüksek bir hızda ve tek pişirimle üreilmeye başlanmıştır. Elde edilen karoların mekanik özellikleri, sertliği, dayanımı v.s özelliklerinin çift pişirimle elde edilenlerle aynı olduğu görülmüştür. Bu gelişme ile özellikle enerji dar boğazı olan ve enerji yoğun bir sektör olan seramik endüstrisinde hızlı pişirim fırınları kullanılarak hem enerjiden hem de işçilik giderlerinden 1/3 oranında tasarruf sağlanmıştır.

İkinci önemli gelişme ise pişirilecek karışımlarda yapılan pişme sıcaklığını düşürmeye yönelik ilavelerdir. Özellikle klasik seramik ürünlerinden olan mullite porseleni ve kordierite v.s. üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Bu seramikler sıvı faz sinterlemesi ile sinterleşmektedir. Müllit porselenleri yerine daha düşük sıcaklıkta gelişebilen ve daha homojen yayılan anorthite porselenin alması ve kordierite yapılan bazı katkılarla faz diyagramlarından elde edilen sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda elde edilmesi en dikkate

değer olanlarıdır. Sinterleme sıcaklığını düşürmede bazı bor türevlerinin kullanılması üzerinde de birçok çalışmalar yapılmış ve hala yapılmaktadır.

Bu çalışmada öncelikle bileşimlerde kullanmak üzere laboratuvar koşullarında BPO_4 üretilmiştir. BPO_4 üretiminde borik asit ve fosforik asit başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. Hızlı pişirimle fırınlanabilen ve termal şoklara dayanıklı seramik türü olarak kordierit ve anorthit fazları seçilmiştir. Bu fazların oluşması için gerekli hammadde seçimi ve hammaddelerin miktarlarının hesaplanması yapılmış ve karışımlar belirlenen oranlarda hazırlanmıştır. Her iki faza ait karışımlar kütlece ikiye ayrılmış ve ikinci kısımlarına % 10 BPO_4 ilavesi yapılmıştır. Karışımlar presle aynı basınçta şekillendirilmiştir. BPO_4 ilavesiz ve BPO_4 ilaveli tüm örnekler aynı koşullarda anorthite için 1050, 1100, 1150, 1200°C kordierit için 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350°C sıcaklıklara toplam 3 saatlik bir ısıtma rejimiyle pişirilmiştir. Elde edilen örneklerle DTA, TG, XRD analizi uygulanmıştır.

Bu çalışma ile BPO_4 'ın belirli oranda kordierit ve anorthite karışımlarına ilave edilmesi sonucu beklenen kordierit ve anorthit fazlarının teorik oluşum sıcaklıklarından çok daha altındaki sıcaklıklarda oluştuğu gösterilmiştir.

2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Seramiğin Yapım Aşamaları ve Türleri

Klasik seramik üretimi hammaddelerin kırılması, öğütülmesi ile başlar. Kırma ve öğütme işlemi mineral özelliğine göre hem yaş hem de kuru yöntemlerle yapılabilir. Özellikle bilyeli değirmen seramik sektöründe çok kullanılmaktadır. Değişik hammadde karışımlarının öğütülmesinden başka çok değişik karaktere sahip hammaddelerin homojenleştirilmesini de sağlayan seramik endüstrisinde vazgeçilemeyen bir öğütücü türüdür [2]. Bilyeli değirmenden alınan su ile karıştırılmış süspansiyon halindeki hammadde karışımlarının belirli tane boyutunda olup olmadığı elenerek denetlenir. Elde edilen sulu süspansiyonun özellikle yoğunluğu, viskozitesi, thixotropik özellikleri ve tane iriliği dağılımı kontrol altında tutulur [3]. Elde edilen karışımlar seçilen şekillendirme yöntemine göre nem miktarı ayarlanır. Döküm yapılacaksa sulu süspansiyon halinde bekletme tanklarında kullanılıncaya kadar bekletilir. Plastik şekillendirme yapılacaksa sulu süspansiyon filter presten geçirilerek nemi azaltılır ve sonrada vakum presten geçirilerek çamurun sıkıştırılması ve havasının alınması sağlanır. Presle şekillendirme yapılacaksa her tarafında nemin aynı olmasını ve sıkıştırılabilir içi boş granüller haline gelmesini sağlamak için püskürtmeli kurutucudan (spray dryer) geçirilir [4].

Birçok seramik çeşitli kullanım yerlerine uygun şekilde üretilmektedir. Kullanım yerlerinin çeşitliliğinde mekanik özellikler, elektriksel özellikler, termal özellikler, kimyasal özellikler, optik özellikler ön plana çıkmaktadır. Örneğin yer karosunda insanların üzerinde gezindikleri bir seramik olması mekanik dayanımın yüksek olmasını ve yüzeyinin aşınmamasını sağlayacak sertlikte olması gerektirmektedir. Porselen bir havanda ise vurmalara karşı dayanım yanında kimyasallara dayanım da gerekmektedir. Kullanım yerine göre cam fırınlarında kullanılan refrakterlerde ise belirli yüke dayanım yanında erimiş camın korozyona uğratmaması ve camın eriyik halinde

bulunduğu yüksek sıcaklıklara (1500°C) dayanması gerekmektedir. Çok çeşitli seramikler farklı amaçlar için kullanıldığı için sınıflandırılması da oldukça zordur. Bu konuda en güzel sınıflandırma aşağıdaki çizelge de verilmiştir [5].

Çizelge 2.1. Seramik bünyelerin sınıflandırılması

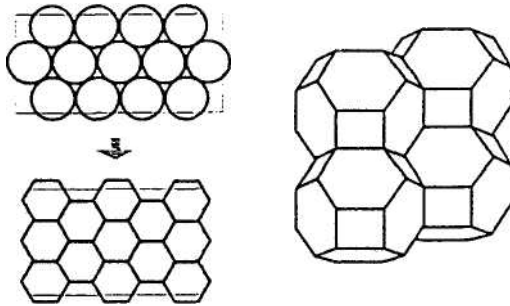
SERAMİK BÜNYELER	
KABA YAPILI SERAMİKLER (HEAVY)	İNCE YAPILI SERAMİKLER (FINE)
GÖZENEKLİ SERAMİKLER (GS)	YOĞUN SERAMİKLER (YS)
A. GELENEKSEL SERAMİK BÜNYELER	
1.Tuğla (Brickware) (GS)	4.Stoneware (YS)
2.Refrakterler (GS)	5.İnce stoneware (YS)
2.1.Asidik	
2.2.Bazik ve nötral	
3.Termal ızalasyon bünyeleri (GS)	6.Beyaz pişen kimyasal stoneware(YS)
9.Fireclay(GS)	7.Termal şoka dayanıklı stoneware (YS)
10.Renkli earthenware (GS)	8.Elektiriksel stoneware (YS)
11.Beyaz earthenware (GS)	12.Yarı camı china (YS)
	13.Camı china (YS)
	14.Yumuşak porselen (YS)
	15.Bone china (YS)
	16.Sert porselen(YS)
B. GELİŞTİRİLMİŞ MODERN SERAMİKLER	
22.Seramik bağlı aşındırıcılar (Abrasive)	17.Elektroporselen(YS)
	18.Kimyasal porselen(YS)
	19.Mullite porselen(YS)
	20.Zirkon porselen(YS)
	21.Yüksek alüminalı porselen(YS)
C. TEK BİLEŞİĞE DAYALI SERAMİKLER	
	Porselen türü
37.Geçirgen Gözenekli bünyeler	23.Kordierit(YS)
	24.Steatite(YS)
	25.Forsterite(YS)
	26.Spinel(YS)
	27.Pyrophyllite(YS)
	28.Wollastonit(YS)
	29.Lityum alumina silikat(YS)
	30.Yüksek magnesia
	31.Yüksek berilia
	Saf tek bileşikli
	32.Saf sinterleşmiş oksitler
	Karbürler,Nitridler ve diğer bileşikler
	33.Sermetler
	34.Rutile
	35.Titanatlar
	36.Feritler

2.2. Sinterleme

Sıkıştırılmış toz kütlesinin yoğunlaşması teknik olarak sinterleşme olarak bilinir. Sinterleşme temel olarak, başlangıçtaki taneciklerin arasındaki gözeneklerin yok edilmesi (bu işlem sırasında küçülme de gözlenir), taneciklerin birleşerek büyümesi ve komşu taneciklerle aralarında kuvvetli bağlar oluşturmaktır. Sinterleşme sırasında hem küçülme hem de yoğunlaşma beklenirken bazı sinterleşmelerde (örneğin yüksek poroziteli ızalasyon refrakterlerinde olduğu gibi) yoğunlaşma olmaz.

Sinterleme, sıkıştırılmış toz kütlesinin belirli özelliklerde dayanıklı malzemeye dönüştüğü, bir ısı işlemi olarak da tarif edilir. Sinterleme sonucunda üretilen parça, son şeklini alır ve bir çok yeni özellikler kazanır. Sinterleme ile malzeme genel olarak teorik yoğunluğa ulaşırken yoğunluk kadar önemli olan mikroyapısının da kontrollü bir şekilde gelişmesi sağlanır [6].

Mikroyapının denetimi ile ilgili özellikler dayanım (strength), tokluk (Toughness) ve dielektrik özellikleridir. Mikroyapıya etki eden bu özellikler sinterlemeden fazlasıyla etkilenmektedirler. Şekil 2.1 de görüleceği gibi sıkıştırılmış toz kütlesi başlangıçta dairesel tanecikler olarak düşünülürse taneciklerin merkezleri birbirine doğru hareket ederek boyutu giderek azalırken, aralarındaki boşluklarda yok olmaktadır. Başlangıçta dairesel olan tanecikler, altıgen şeklini alarak daha sıkı istiflenirler. Üç boyutta ise küreler tetrakaidekahedra şekle dönüşür. Her iki yığılmada ortak olan, kendi boyutlarına göre mümkün olan en küçük ara yüzey alanına sahip olmalarıdır. Yüzeylerin ve ara yüzeylerdeki azalmalar sinterleşmenin yürütücü kuvvetidir. Özellikle metal tozlarının sinterleştirilmesinde, sıcak presleme ile sinterleme çok yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Sıcak presleme ile sinterlemede sıkıştırılmış toz kütlesinin hacmini azaltan dışarıdan uygulanan kuvvetler, yüzeylerin azalmasından gelen yürütücü kuvvetlere ilave olur [7].



Şekil 2.1. Tek tek taneciklerden oluşan sıkıştırılmış toz kütesinin sinterleşmesi sırasında, taneciklerin şekli değişirken meydana gelen küçülme.

2.3. Sinterleme Kriterleri

Sinterleşmenin olabilmesi için iki temel kriter sinterleme başlamadan sağlanmalıdır. Bunlar;

2.3.1. Malzemenin Taşınması için Uygun Bir Mekanizma

Sinterleme sırasında çeşitli tipte malzeme taşınımı meydana gelir. Bunlardan en önemlileri viskoz akış, plastik akış, yapının tekrar düzenlenmesi (rearrangement), buharlaşma - yoğunlaşma, yüzey yayını, tanecik sınırı yayını ve hacim yayınıdır.

Viskoz akış sadece cam sistemleri için önemlidir. Plastik akış bazı katman kaymalarına (dislokasyonlara) sebep oluşu ile sinterleme üzerine çok az etkisi vardır. Sinterlemenin sadece başlangıcında olduğu için ihmal edilebilir. Tekrar düzenlenme, buharlaşma - yoğunlaşma, yüzey difüzyonu, tanecik sınırı difüzyonu ve hacim difüzyonu taşınım mekanizmaları içerisinde önemli bir yere sahiptir. Başlıca sinterleme mekanizmaları Çizelge 2.2 özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Sinterleme mekanizmaları

Sinterleme Tipi	Malzeme Taşınım Mekanizması	Yürütücü Kuvvet
Buhar Fazı	Buharlaştırma - Yoğunlaştırma	Buhar Basıncı Farkı
Katı Fazı	Difüzyon	Serbest entalp farkı (Kimyasal potansiyel farkı)
Sıvı Fazı	Viskoz Akış, difüzyon	Kapiler basınç, yüzey gerilim
Reaktif sıvı	Viskoz Akış, çözünme-çökme	Kapiler basınç, yüzey gerilim

2.3.2. Enerji Kaynağı

Sinterleme sırasında taşınacak malzemeyi, aktive etmek ve devamlılığını (akma gibi) sağlamak için bir enerji kaynağı bulunmalıdır. Yüzey gerilim ve tanecik tanecik temasından dolayı oluşan enerji gradienti ile birlikte enerjinin ana kaynağı ısıdır.

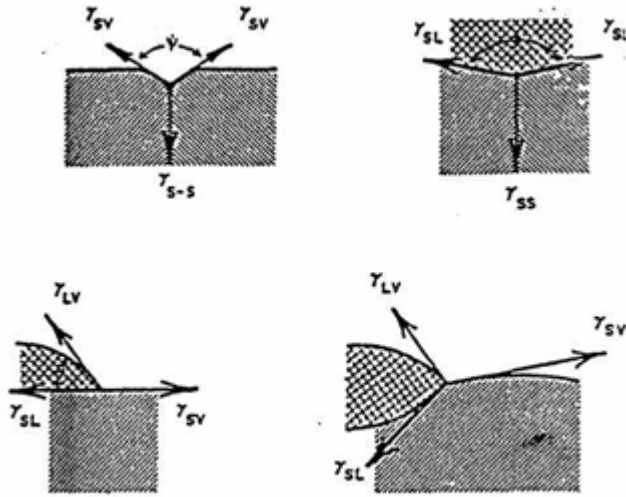
2.4. Sinerleşmenin Aşamaları

Sinterleme işleminin aşamaları sinterleşme tipine bakmaksızın genellikle üçe ayrılır.

2.4.1. Başlangıç Periyodu

Sıkıştırılmış toz kütlelerinin şekillendirildikten, kurutulduktan sonraki hacmi kuramsal hacminin %40–70 arasındadır. Kuramsal yoğunluğa ulaşmanın ilk adımı her taneciğin yer değiştirme ve dönme hareketleri ile tekrar yerleşerek (koordinasyon sayısına bağlı olarak), her taneciğin (grain) temas alanını en yükseğe çıkarmaktır. İkinci adım sıcaklık difüzyon oluşmasına müsaade edecek kadar yükselir yükselmez, tanecik sınırlarında ve gözeneklerin yüzeylerinde kuvvetler, bölgesel olarak dengeye ulaşır. Bu kuvvetler tanecik

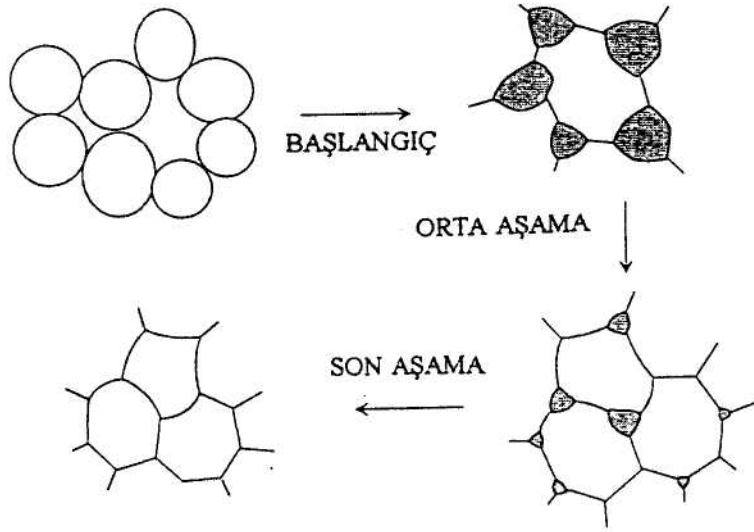
sınırı ve yüzeyin temas noktasındaki sabit olan Ψ açısı ile bağlantılıdır (dihedral açı, Ψ). Bu açı özgül yüzey enerjisinin (γ_s) tanecik sınırı enerjisine (γ_b) oranı olarak ifade edilir (Şekil 2.2) [8,9] .



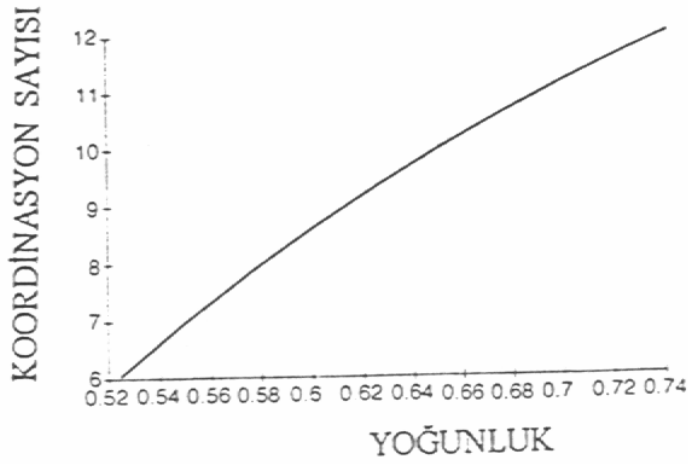
Şekil 2.2. (A) Katı-katı-buhar, (B) katı-katı-sıvı, (C) ve (D) katı-sıvı-buhar için yüzeyler arası dengeler.

Sonuç olarak taneciklerin temas alanları Ψ açısına kadar genişler. Koordinasyon sayısının artması ile beraber, bu serbest tanecik yüzeyleri iç bükeyden dış bükeye doğru eğrilikleri değişir. Yüzeydeki taşınma işlemi tanecik yüzeylerinin düzelmesine yol açar, bu da azot adsorpsiyonu ile ölçülen yüzey alanı ile kolaylıkla belirlenebilir.

Yoğun yapılarda koordinasyon sayısı 12,5–14,5 arasında bulunmuştur. Başlangıç aşaması koordinasyon sayısının en üst değerine erişince sona erer ve taneciklerin arasında daha ileri bir düzenleme (rearrangement) olmaz. Yoğunluk ile koordinasyon sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.3’de gösterilmiştir. Bu grafikten relatif yoğunluk %75’lere ulaştığında başlangıç aşamasının bittiği söylenebilir. Daha kaba taneli malzemelerde difüzyon yolu uzun olduğundan (Örn. sinter metaller) yoğunlaşma daha başlangıç aşamasında durur.



Şekil 2.3. Sinterleme aşamalarından taneciklerin düzenlenişi (grain arrangement) aşamasının gelişimi.



Şekil 2.4. Tek boyutlu kürelerin düzensiz istiflenmesi için özgül yoğunluk ve koordinasyon sayısı arasındaki ilişki.

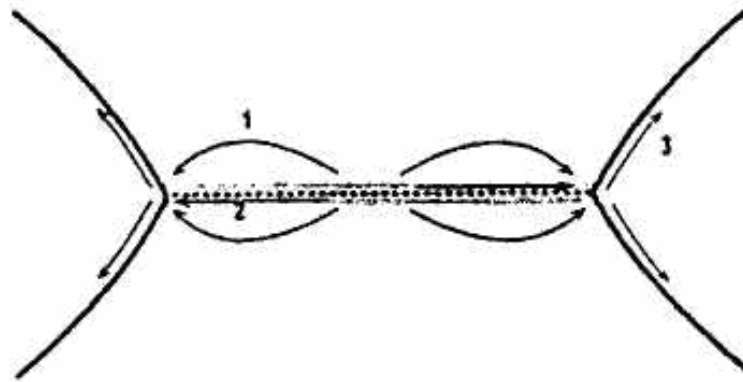
2.4.2. Ara Aşama (intermediate stage)

Bütün tanecikler komşu taneciklerle temas etmiş olduklarından, taneciklerin hareketleri durur. Küçülme, kristal kafesi (lattice) veya tanecik sınırı difüzyonu

ile sadece tanecik arasından birleşme yüzeyine, malzeme taşınması ile ilerler. Birleşme yüzeylerinde yani taneciklerin temas yüzeyleri arasında (necks) oluşan silindirik kanallar birbiriyle bağlantılı sürekli ağ yapısındadır. Bu kanallar ağ yapısında gözenekleri oluşturur. Bu aşama gözenek kanalları çok daralıp kararlı hale gelince ve kapalı gözeneklere dönüştüğünde özgül yoğunlukda yaklaşık %93 ulaştığında sona erer (Şekil 2.5).

2.4.3. Son aşama (Final stage)

Bu aşamada, gözenekler kapalı ve esas olarak dört tanecikle temastadır. En büyük tanecik büyümesi bu aşamada oluşur. Eğer gözeneklerde katıda çözünmeyen gazlar varsa, küçülme ile iç gaz basıncı artacak ve sonunda küçülme duracaktır.



Şekil 2.5. Taneciklerin arasındaki sinterlemenin olduğu tanecik sınırları (band) boyunca difüzyon yolları: 1:Kristal kafes, 2:Tanecik difüzyonu ve gözenekyüzeyine dağılımı, 3:Yüzey difüzyonu

2.5. Sinterlemenin çeşitleri

Sinterleme genel olarak katı sıvı ve gözenek arasında sıcaklıkla devam eden tepkimeler sonucunda meydana gelen bir yoğunlaşma işlemidir. Şekil 2.6'da görüleceği gibi sadece katı ile gözenek arasında devam eden bir pekişme işlemi ise bu sinterleşmeye katı hal sinterleşmesi (solid state sintering) SSS ;

Bu çalışmada meydana gelen kordierit ile BPO_4 ; anorthite ile BPO_4 ; arasındaki sinterleşme sıvı faz sinterlemesi olduğundan sıvı faz sinterleşmesi daha detaylı incelenmiştir.

- I. Tekrar düzenlenme (rearrangement)
- II. Çözültiden çökme (solution precipitation)
- III. Gözeneklerin uzaklaşması (pore removal)

Katı faz sinterlemesi (SSS), sıvı faz sinterlemesi (LPS), viskoz kompozit sinterlemesi (VCS) ve viskoz cam sinterlemesi (VGS) için yoğunlaşma sırasında relatif hacim oranındaki değişimler yoğunlaşma bölgeleri olarak gösterilmektedir.

Sıvı faz sinterlemesi için, 0 noktasındaki gözenekli sıkıştırılmış toz kütlesi (I, II, III) mekanizmalarını boydan boya geçerek yoğunlaşır. 0 noktası en yoğun kütleyi gösterir. Üç bölge arasındaki iki sınır, sıkıştırılmış toz kütlesinin (compact) yapısının geometrik analizi ile belirlenebilir. Eriyiğin çökmesi sonucu yoğunlaşma sınırı DEF bölgesindeki üçgenden belirlenmiştir.

Sıvı Faz Sinterlemesi: Sıvı faz sinterlemesi, sıkıştırılmış toz kütlesinin çok gözenekli çok yoğunlaştırmaya kadar birçok farklı seramik parçaların hızlı üretiminde çok önemli bir yeri olan pekiştirme (consolidation process) işlemidir. Bir yoğunlaştırma işlemi olan sıvı faz sinterleşmesinin, diğer sinterleşme mekanizmalarına göre temel avantajı, hızının daha yüksek olmasıdır. Katı hal sinterlemesi zor olan katı tozları sıvı faz sinterlemesi ile daha düşük sıcaklıkta ve kolayca sinterleştirilebilmesidir. Sıvı faz sinterlemesinin bir başka büyük avantajı da uygun özelliklerde ve istenilen mikro yapıda ürün elde edilebilmesidir.

Sıvı faz sinterlemesinin işlem basamakları katı faz sinterlemesi ile aynıdır. İlk olarak iki veya daha fazla katı tozu yaş veya kuru olarak karıştırılarak homojenleştirilir. Katı karışım çeşitli şekillendirme işlemleri ile (yani tek

eksenli kalıp preslemesi, soğuk izostatik pres, döküm, enjeksiyon pres gibi) kuramsal yoğunluğunun %50-65'ine getirilmiş olur. Sıkıştırılmış ama pişirilmemiş ham seramik kütlesinin yapısı çok gelişmiş güzel gevşek veya yoğun istiflenmiş olabilir. Isıtma ile bir veya daha fazla bileşen erir ve bileşenler arasındaki tepkimelerle sıkıştırılmış toz kütlesinin hacminin % 1–20 arasında bir sıvı faz oluşur. Katı tanecikler ve sıvı beraberce sinterleşirken giderek sıkıştırılmış toz kütlesinin porozitesi, yoğun seramik parça oluşuncaya kadar artar Çizelge 2.3' de sıvı faz sinterlemesi sırasında ayrı ayrı ve birkaçı aynı anda olan birçok fizikokimyasal olayın özeti ve tanımlaması sırasıyla yapılmıştır.

Çizelge 2.3. Sıvı faz sinterlemesi sırasında oluşan çeşitli kinetik işlemler

İşlem	Tanımı
1.Erime (melting)	İlk Sıvı Oluşması
2.ıslatma (Wetting) A.Tanecik Yüzeylerinin Islanması (Spreading) B.Taneciklerin Birbiriyle Temas Eden Ara Yüzeylerinin Islanması (Penetration)	Açıktaki Katı Yüzeylerin ıslanması Ve Yayılması Katı Yüzeyler Arasındaki Sıvı ile ıslanması
3.Katının Çözünmesi (Dissolution Of Solid)	Katının Sıvının içerisinde Çözünmesi
4.Katı içerisinde Sıvının Diffizyonu (Diffusion Of Liquid Into Solid)	Sıvı Bileşen(ler)in Katı içerisinde Yayılması
5.Kimyasal Tepkime	Katı, Sıvı, Buhar Arasındaki Tepkime Yani (incongruent Erime ile Reaksiyon Ürün(ler)inin Oluşması
6.Tekrar Düzenleme(Rearrangement)	Kapiler Tesirle, ıslanmış Kaygan Taneciğin Yüksek Yoğunluklu Sıkıştırılmış Toz Kütlesine Doğru Kayması Hareket Etmesi
7.Eriyiğin Çökmesi (Solution Precipitation)	Katının Çözünmesi Ve Kütle Transferi Sonucu Eriyiğin Çökmesi
8.Gözeneklerin İzalasyonu (Closure)	Birbiriyle Bağlantılı (Continuous Pore) Gözenek Kanallarının İzalasyonu
9.Gözeneklerin Uzaklaşması (Pore Removal)	içteki Gözeneklerden Sıkıştırılmış Toz Kütlesinin Yüzeyine Gaz Ve Boşluk Diffizyonu
10.Tane Büyümesi Ve Pekişme (Grain Growth And Coalescence)	Taneciklerin Gözenek Boyutlarında Büyümesi Ve Taneciklerin (Grainlerin) Sayısında Azalma
11.Boyunda Büyüme (Neck Growth)	Katı Katı Temas Yüzeyinde Büyüme
12.Gözeneklerin Büyümesi Ve Pekişme (Pore Growth And Coalescence)	Gözeneklerin Boyutunda Büyüme Ve Gözenek Sayısında Azalma
13.Grain/Sıvı Akışı	Grainin Ve Sıvının Aynı Zamanda Makrogözeneklere Akması
14.Şişme (Blotting)	Gaz Basıncı Tesiriyle Oluşan Kütle Lokal Olarak Şişer
15.Katılaşma (Solidification)	Soğuma Sırasında Sıvı Fazın Katılaşması
16.Kristalleşme (Crystallization)	Soğuma Sırasında Sıvının Kristalizasyonu

Yukarıda verilen bazı işlemler yoğunlaşmayı ilerletirken bazıları geriletir. Sıvı faz sinterlenmesinde işlem basamakları, malzeme sistemleri ve sıvı faz sinterleşmesinin aşamaları prosesin ilerlemesi lehinde tasarlanmalı ve pişirme sırasında prosesin gelişmesini önleyen işlemler minimuma indirilmelidir.

Özetlenecek olursa sıvı faz sinterlemesi için temel olarak üç genel koşul vardır:

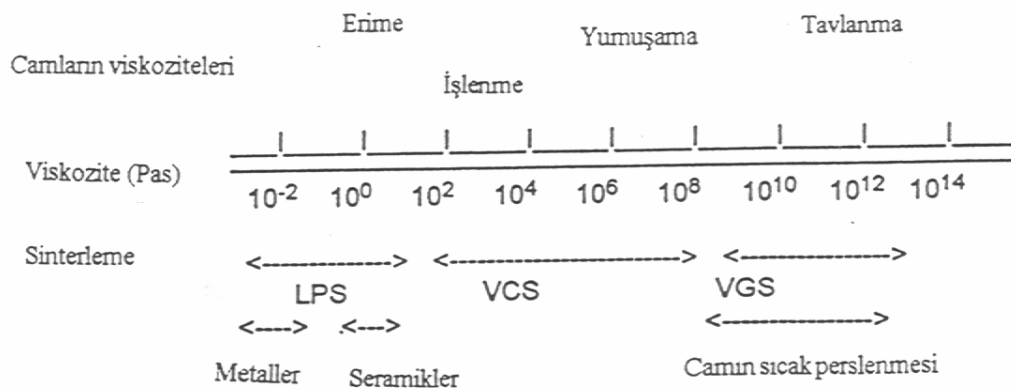
Sinterleme sıcaklığında sıvı oluşmalı; Silikat sistemleri için temel yoğunlaştırma işlemlerinden olan sıvı faz sinterlemesinin oluşabilmesi için, sinterleme sıcaklığında bir viskoz sıvı oluşmalı ve bu sıvı katı tanecikleri tamamiyle ıslatmalıdır. Sıvının tanecikler arasındaki dar kanallara akması kapiler basınca sebep olmaktadır, bu da; taneciklerin düzenlenmesi sonucu daha iyi yığılmaya ve tanecikler arasındaki temas basıncının artması sonucu, çözültiden çökeltme (solution precipitation) aşamasında, plastik deformasyon, buhar taşınması ve tanecik büyümesi yoluyla madde aktarım hızını arttırmaktadır.

Katı, sıvı ile çok iyi bir şekilde ıslanmalıdır (yani düşük temas açısı).

Katı sıvının içerisinde yeterli bir miktar çözünmelidir.

Silikat sıvılarında oluşan kapiler basıncın büyüklüğü 7 MPa (1000 psi) dir. Küçük tane iriliği oranı yüksek miktarda olan sıkıştırılmış toz kütlelerinde, kapiler basınç ve küçük eğrilik yüzeyinden dolayı yüksek yüzey enerjisine sahip olurlar. Tane iriliği küçük olan parçacıklar daha iri olanlara göre daha büyük sinterleşme yürütücü gücüne sahiptirler. Yüksek dayanıklılıkta ve en düşük gözeneklilikte malzemeler yapılabilmek için genel olarak tane iriliği 5 μm 'dan az ve yüzey alanı $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olan tozlar kullanılmalıdır.

Sıvı faz sinterlemesinin hızı sıcaklığa çok yakından bağlıdır. Çoğu karışımlar için sıcaklıktaki küçük bir artış sıvı fazın miktarının çok fazla artmasına sebep olabilmektedir. Bazı durumlarda bu yoğunlaşma hızını arttırmak için faydalıdır. Bazı durumlar için ise aşırı tanecik büyümesi (dayanımı azaltır) veya deformasyona yol açması yüzünden çok zararlıdır. Denetimli bir şekilde sıvı faz sinterleşmesinin yapılabilmesi için faz diyagramları kullanılarak oluşacak sıvı miktarı hesaplanabilmektedir.

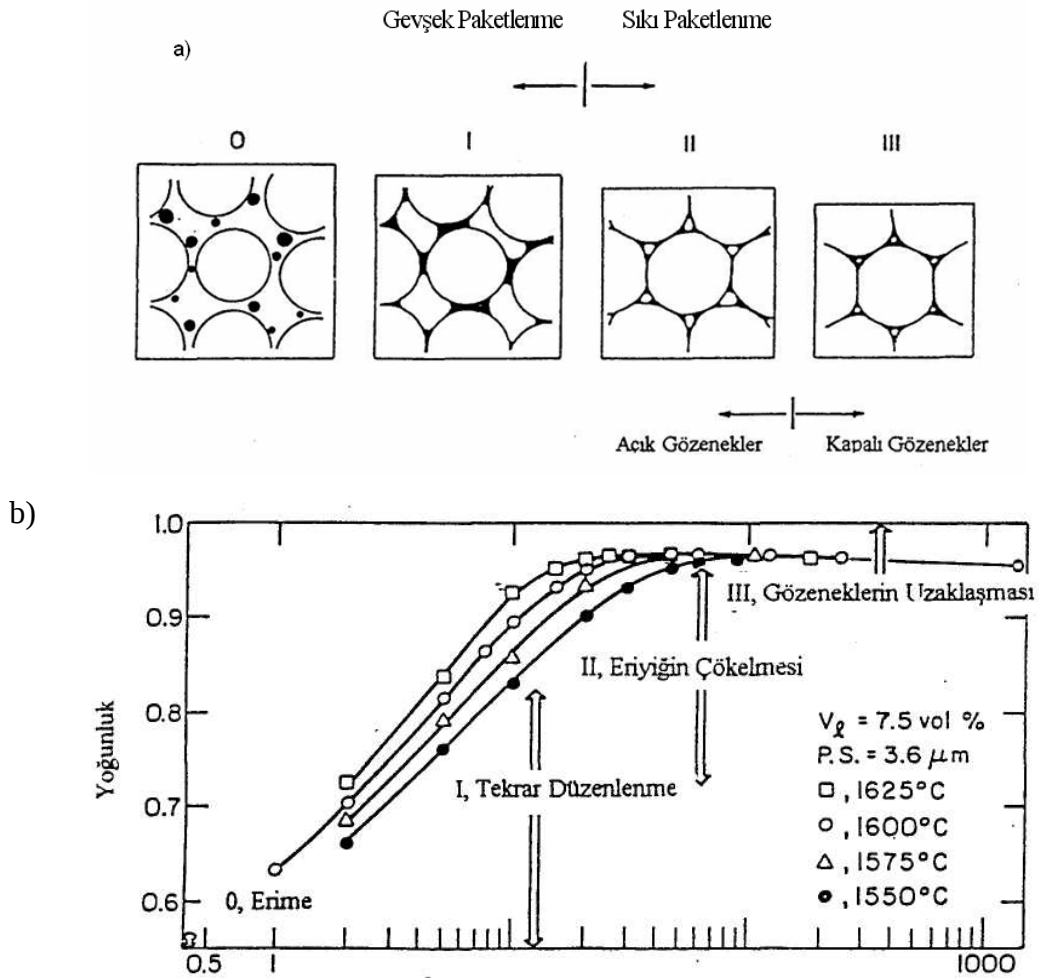


Şekil 2.7. Camların karakteristik viskozitelerine karşılık çeşitli yoğunlaştırma tekniklerinden elde edilen sıvının viskozitesinin değişimi;
LPS: sıvı faz sinterlemesi, VCS: Viskoz Kompozit sinterlemesi, VGS: Viskoz cam sinterlemesi

Silikatların yani seramiklerin sınır viskozite seviyeleri metallerinkinden üç kat daha büyüktür. Bununla birlikte cam oluşturmamayan sıvıların viskozitesi, metallerin viskozitesi kadar olabilir. Sonuç olarak, seramiklerin sıvı faz sinterlemesi metallerinkinden hissedilir derecede farklıdır.

2.5.1 Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları

Sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırma işlemleri, aşama I, II, III olarak şematik olarak Şekil 2.8' de gösterilen üç farklı hızda denetim mekanizmasına bölünmüştür.



Şekil 2.8. Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları

- a) Sıvı faz sinterlemesinin aşamalarının şematik görünüşü
 0: erime, I: Tekrar düzenleme (rearrengement); II: Eriyiğin çökmesi, III: Gözeneklerin uzaklaşması,
 b) Sıvı faz sinterleşmesinin aşamalarının farklı sıcaklıklarda, Alümina-Cam sistemi için sinterleme zamanının bir fonksiyonu olarak gerçek yoğunluğun değişimi.

Yoğunlaştırma için en önemli fizikokimyasal işlemler erime (melting) ve ıslanma (wetting) yanında, katı ve sıvı arasındaki tepkime(ler)dir; Sıfırıncı aşama kısa sürer ve oluşan yoğunlaştırma ihmal edilecek kadar küçüktür. Yoğunluğun artması ile yoğunlaşmayı denetleyen mekanizma tekrar düzenlenme aşamasından (aşama I) çözeltiden çökme (aşama II) aşamasına kadar giderek gelişir ve son olarak da gözenek (veya buhar fazı) uzaklaşır (aşama III).

Çizelge 2.4. Tamamlanan yoğunlaştırma mekanizmalarını ve başlıca yoğunlaştırma hızları (hacimsel küçülme)

Sıvı Faz Sinterleşme Aşamaları	Yoğunlaşma	Hızı
	Tamamlanmış Yoğunlaşma Hızları	Başlıca Yoğunlaşma Hızları
0.Aşama: Erime ve ıslanma		
1.Aşama:Tekrar düzenleme (rearrangement)	$\dot{\epsilon}_r \gg \dot{\epsilon}_s$	$\dot{\epsilon}_r > 10^{-3} s^{-1}$
1/2 Aşama: Geçiş (Transition)	$\dot{\epsilon}_r = \dot{\epsilon}_s$	
2.Aşama:Eriyiğin çökmesi (solution precipitation)	$\dot{\epsilon}_r \ll \dot{\epsilon}_s$	$\dot{\epsilon}_s = 10^{-4} s^{-1}$
2/3 Aşama: Geçiş (Transition)	$\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_p$	
3.Aşama:Gözeneklerin uzaklaş-ması	$\dot{\epsilon}_s \gg \dot{\epsilon}_r$	$\dot{\epsilon}_p < 10^{-5} s^{-1}$

Bir Al_2O_3 - cam sisteminin sıvı faz sinterleşme kinetiğinden elde edilen değerler:

$\dot{\epsilon}_r$ Tekrar düzenlenme (rearrangement) aşamasındaki yoğunlaşma hızı

$\dot{\epsilon}_s$ Çözeltiden çökme (solution precipitation) aşamasındaki yoğunlaşma hızı

$\dot{\epsilon}_p$ Gözeneklerin uzaklaşması (pore removal) aşamasındaki yoğunlaşma hızı

Şekil 2.8 b)'de görüleceği gibi gerçek sıkıştırılmış toz kütlesinin (powder compact) sinterleme aşamaları arasındaki eğride belirli bir yer çakışmaktadır. Genelde sinterleme ilerledikçe yoğunlaşma hızı önemli bir miktar azalır

(örneğin: 10^{-3} s.'den 10^{-6} s.). Sıvı faz sinterlemesinin sonlarında sinterleme süresi uzadıkça Şekil 2.7'de görüleceği gibi sinterlenmeme (desintering veya dedensification) görülür.

Sinterlemenin üç aşamasını nicel olarak tanımlamak için Şekil 2.8'de verilen bir diyagram geliştirilmiştir. Bu diyagramda sıvı faz sinterleşmesinin aşamaları ve baskın olan sinterleme mekanizmaları, katının relatif hacminin V_s , sıvının V_l ve gözeneklerin V_p oranlarının fonksiyonları olarak çizilmiştir.

$0.74 < V_s < 0.92$ -----> Katının bağlı hacmi

$0 < V_l < 0.20$ -----> Sıvının bağlı hacmi

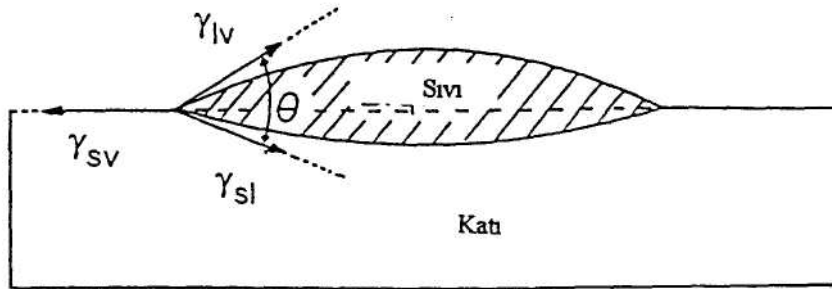
$0.08 < V_p < 0.26$ -----> Gözeneklerin bağlı hacmi

2.6. Sıvı ile ıslanma

Sıvı faz sinterlemesinde temel olarak, bir sıvı ile katının iyice ıslanması gerekmektedir. Tamamiyle pürüzsüz düz bir yüzeyde bir damla sıvının bulunduğunu düşünelim ve bu damlanın etraftaki buhar fazlarıyla dengede olduğunu düşünelim. Young denkleminde göre dengelenmiş kuvvetler:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

γ_{LV} , Sıvı ile buhar arasındaki yüzey gerilim, γ_{SV} , Katı ile buhar arasındaki yüzey gerilim, γ_{SL} , Katı ile sıvı arasındaki yüzey gerilim, $\cos \theta$, Değme açısıdır.



Şekil 2.9. Sıvının temasta bulunduğu yüzeyi çözmediği durumda bir damlanın katı üzerindeki şematik görünüşü.

Sıvı faz sinterlemesinin etkili bir şekilde gerçekleşmesi için temas açısının 45° düşük olması gereklidir. Sıvının ıslatmama durumunda $\theta > 90$ olmaktadır. Bu durumda kesin olarak sıvı faz sinterlemesi gerçekleşemez. Oluşan sıvı sinterlenmiş malzemeden dışarı doğru çıkar. Eğer $\theta < 90$ derece ise sıvı faz sinterlenmesi gerçekleşir ve eriyen sıvı taneciklerin arasında kalır. Bu yüzden sıvı faz sinterlemesinin olup olmayacağı basitçe temas açısına bakılarak söylenebilir.

Katının sıvı ile ıslanması sıcaklığa ve katı ile sıvı arasında meydana gelen kimyasal tepkimelere çok yakından bağlıdır. Küçük bir ilave sıvının ıslatılabilirliğini çok fazla değiştirebilmektedir. Seçilen çok etkili ilavelerle temas açısı düşük sıvılar yapılabilmektedir. Çoğu pratik ölçümlerde sıvının katı ile meydana getirdiği temas açısı zamanın bir fonksiyonudur. Sıvı faz sinterlemesinde katı ve sıvı arasındaki tepkime sonucu, temas açısı şekilde şematik olarak gösterilen yöntemle belirlenebilmektedir (Sessile drop yöntemi). Temas açısının çok hassas belirlenmesi için sinterleme sıcaklığında karışımın dengede bir sıvı oluşturması gereklidir. Bu yöntem ısı işlemin bir fonksiyonu olarak yüzey tepkimesinin ve tanecik sınırının kristalleşmesinin belirlenmesi için de kullanılmaktadır.

Özetlenecek olursa sıvı faz sinterlemesi temel olarak üç aşamada gerçekleşir:

Sıvı tanecikler arasında sıvı faz köprüleri oluşurken sıvı tanecikler arasından akar ve taneciklerin düzenlenmesi gerçekleşir. Islatma açısı, sıvı faz tarafından taneciklerin itileceğini mi yoksa çekileceğini mi belirler. Düz bir yüzeyde $\theta < 90$ derecenin anlamı, katı tarafından sıvının çekileceğidir (attraction). Küresel tanecikler gözönüne alınırsa, küresel eğrilik de hesaba katılmalıdır. Sinterlemenin gerçekleşmesi için θ açısının 90 dereceden çok küçük olmalıdır. İki küre arasında oluşan kuvvetler θ açısına, kürelerin çapına, eriyen katı tanecikler arasında oluşan sıvı köprülerinin hacmine (neck) bağlıdır.

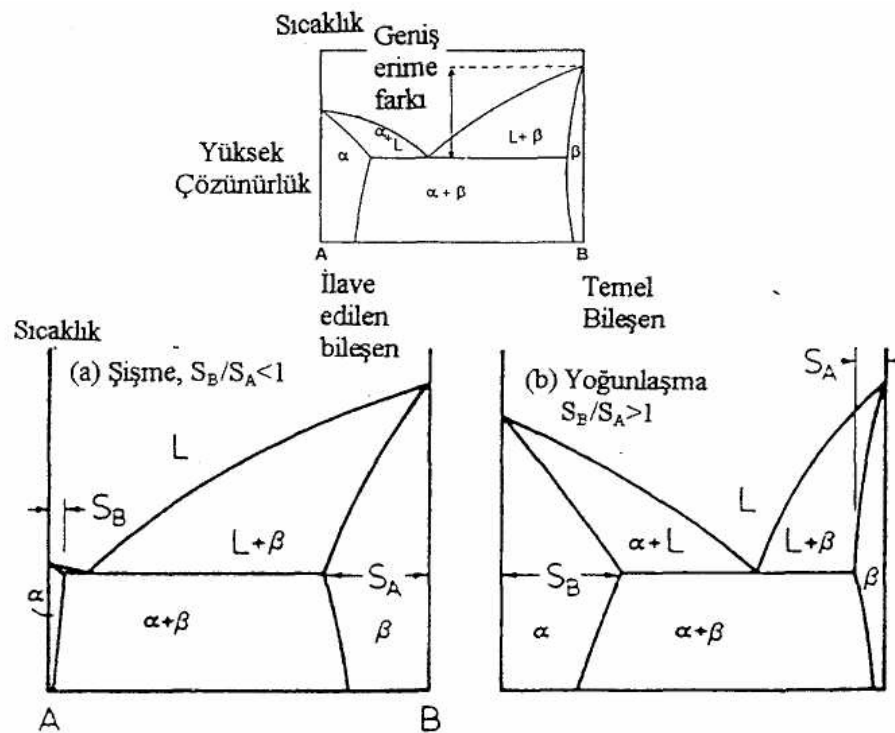
Eğer katı faz, oluşan eriyik tarafından çözünürse, sıvı faz katı taneciklerin tane sınırlarının arasına girer ve küçük parçalara ayrılmasına (disintegration) yol açar ve tekrar düzenlenme sırasında küçülmeyi (rearrengemen shrinkage) artırır. Küçük tanecikler çözünürken boşluklar yeterli ise muntazam olmaksızın daha büyük tanecikler olacak şekilde çözüldükten yeniden çökme olur. Eğer çözelti yeteri kadar katı tanecik oluşturacak kadar çözünmezse, tekrar düzenlenme aşamasında tanecikler bir ağ yapısı (network) oluşturur.

2.7. Faz Diyagramlarının Kullanılması

Sıvı faz sinterlemesinde kullanılacak malzeme sistemini seçmede faz diyagramlarından elde edilen bilgiler kritik öneme sahiptir. Çünkü ötektik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda sıvı faz miktarı oldukça fazladır. Bunun yanında, sıvının viskozitesi sıcaklığa üstel bir şekilde bağlıdır. Ayrıca sıvı içerisine difüzyon katıdan çok daha hızlıdır. Sonuç olarak, sıvı faz sinterlenmesi artan sıcaklıkla sıvı faz miktarının artmasından ve difüzyonun artmasıyla (viskozitenin azalmasından) dolayı çok hızlıdır.

Sıvı faz sinterlemesinde, oluşacak sıvının karakteristik özelliklerini önceden belirlemek faz diyagramları ile mümkündür. Sıvı faz sinterlemesi bir denge prosesi değildir. Sinterleme sırasında, karışık bileşenler oluşturmaya

rağmen faz diyagramları birçok yararlı bilgiler verir. Açıkça görüleceği üzere erime sıcaklığı seçilen sinterleme sıcaklığını etkiler. Şekil 2.10'da sıvı faz sinterlemesi için ideal sistem gösterilmiştir. Faz diyagramlarından okunan bilgiler yayılabilirlik (diffisivity), çözünürlük (solubility) ve ayrılıp tekrar birleşme eğilimidir (segregation tendencies).

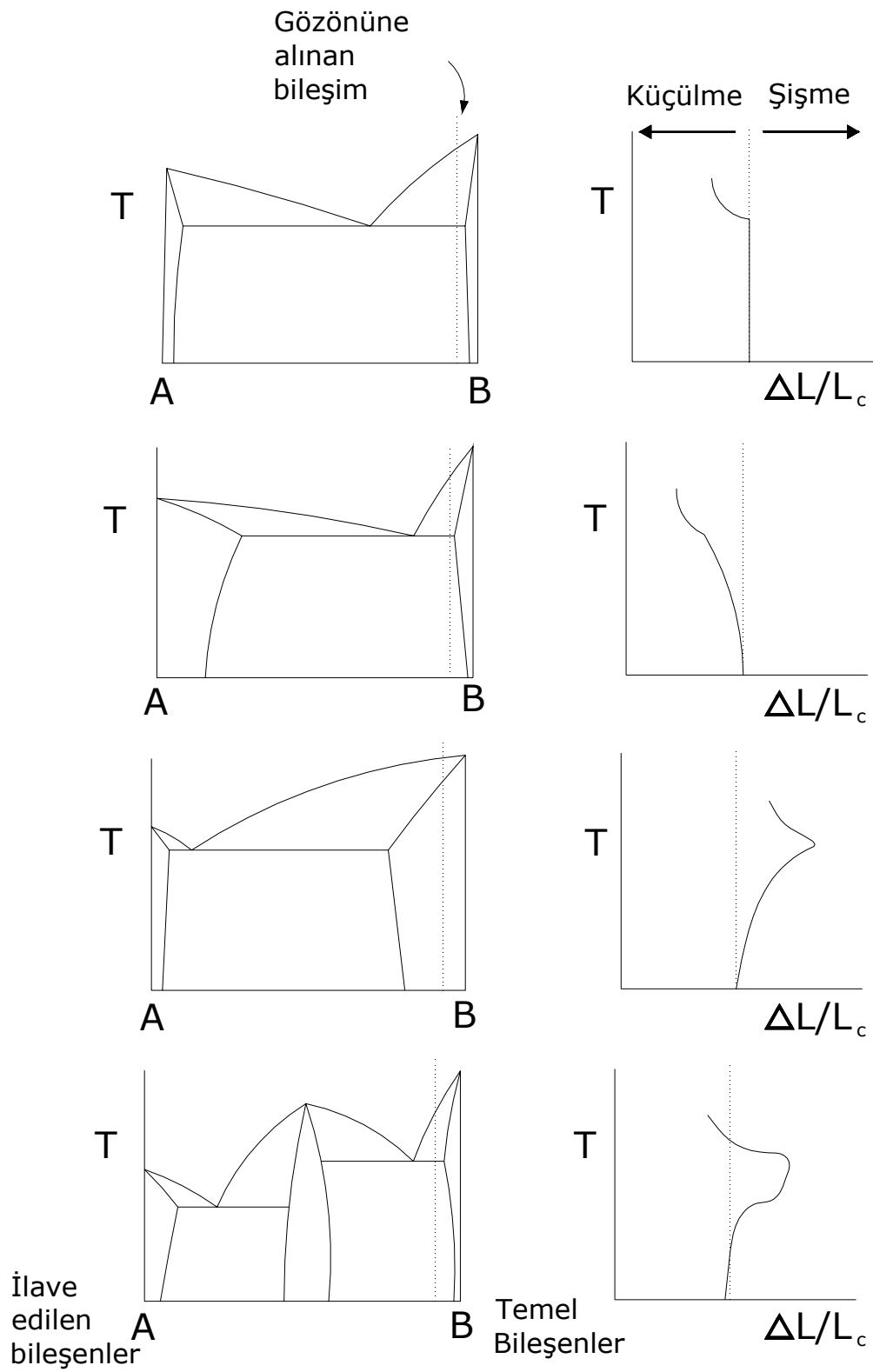


Şekil 2.10. Faz diyagramlarından elde edilen çözünürlük değerleri $S_B/S_A < 1$ ise şişme, $S_B/S_A > 1$ ise yoğunlaşma olur. Bu faz diyagramları için ideal sinterleme sıcaklığı ötektik sıcaklığın biraz üstünde $L+\beta$ bölgesinde olmalıdır.

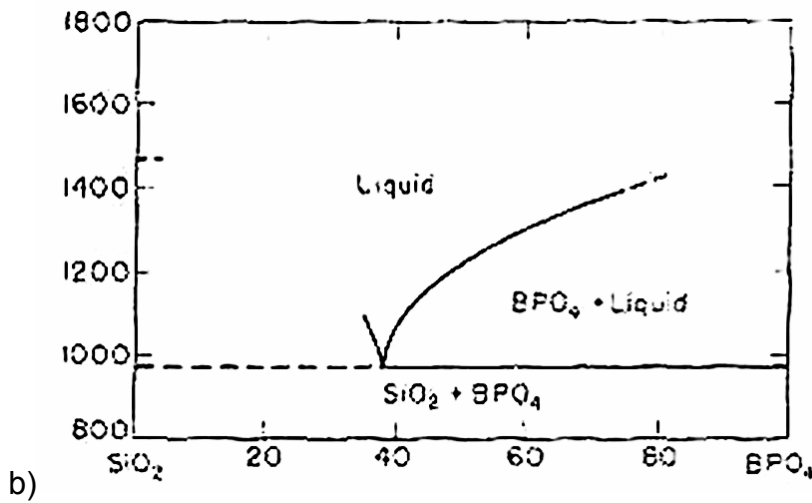
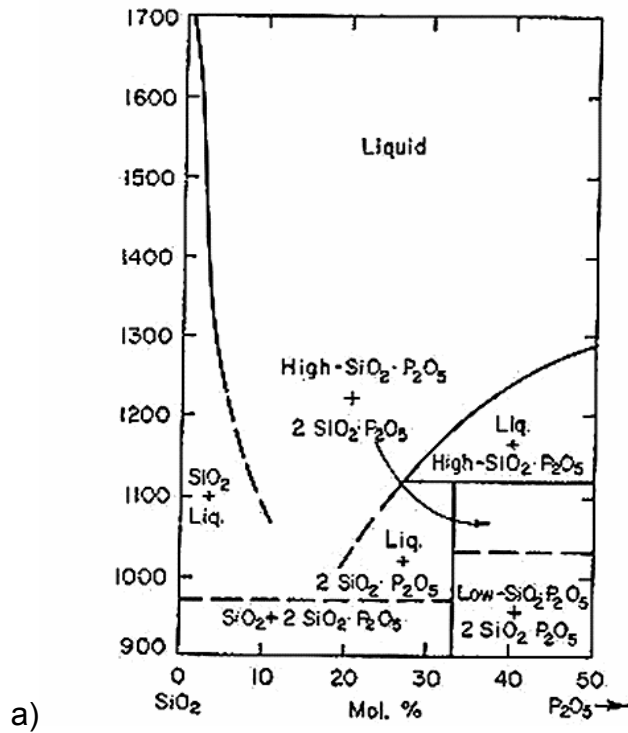
İkili sistemde B ana faz (büyük miktarda) ve A (az miktarda) da küçük miktarda ilave edilen fazdır. A bileşenince zengin sıvıda B'nin taşınması için sıvıda B bileşeninin yüksek çözünürlükte olması istenir. Yüksek çözünürlük B'nin sıvı ile ıslanmasını da artırır [10].

Sıvı faz sinterlemesi iki fazın bulunduğu bölgede, aktif sinterleme sıcaklığından biraz daha yüksek sıcaklıkta meydana gelir ve ilave edilen

maddeler B 'den daha düşük çözünürlüktedir. Eğer A 'nın B içindeki çözünürlüğü yüksekse, katının gözeneklerden boşalmasından (depletion) sonra yoğunlaşma (densifikasyon) sırasında köpürme meydana gelir. Katılaşmayı ve sıvılaşmayı gösteren sınır çizgilerindeki azalma, tanecikler arasındaki bölgede sıvının segregesyona uğrayacağını gösterir. B'den daha küçük atomik büyüklüğe sahip A ilavesinin seçilmesi segregasyonu artırır. B bileşeninin (base) difüzyonla taşınması için temel, özellik; sıvı ve B bileşeninin arasındaki büyük bir erime farkının olmasıdır. Böylece sıvı faz sinterlemesi için en iyi netice alınan (optimum) faz diyagramları, derin ötektiğe sahip olan yüksek sıcaklıkta erimeyen, ara bileşiklerdir, Sıvı faz sinterlemesi için karışımlar ötektik noktasından uzakta seçilmelidir mesela artan sıcaklıkla sıvının hacmi yavaşça artmalıdır [11]. Bu ısıtma sırasında sıcaklık gradienti ile ilişkili olarak deformasyonu ve sıvı fazın taşınmasını azaltır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Sıvı faz sinterlemesi için kullanılan faz diyagramları ve ısıtma ile boyutsal değişimleri.

$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 

Şekil 2.12. BPO_4 'ın kordierit ile ve BPO_4 'ın anortit ile sıvı faz sinterlemesinde kullanılan faz diyagramları

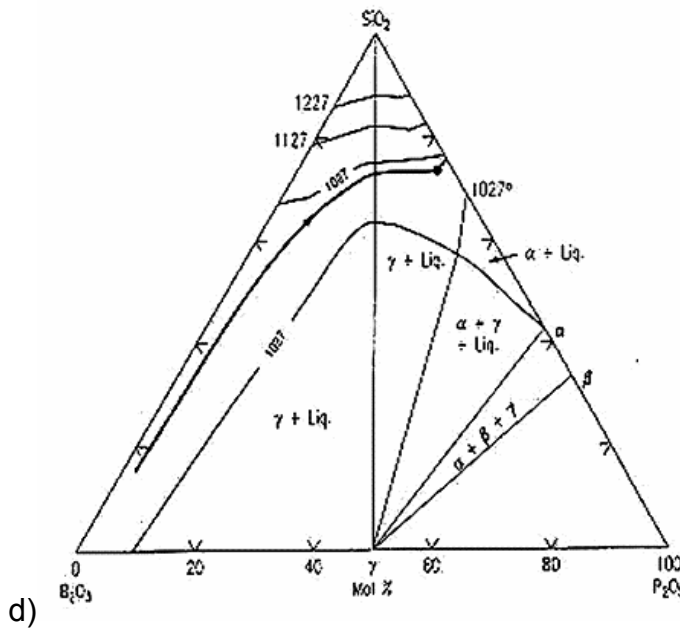
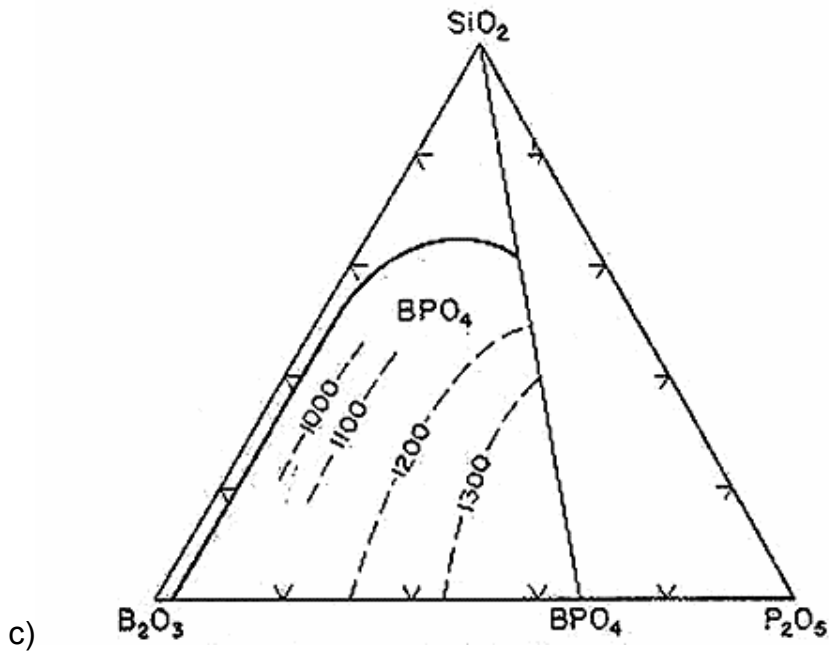
a) $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ Faz Diyagramı

b) $\text{SiO}_2 - \text{BPO}_4$ Faz diyagramı

c) $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ faz diyagramı

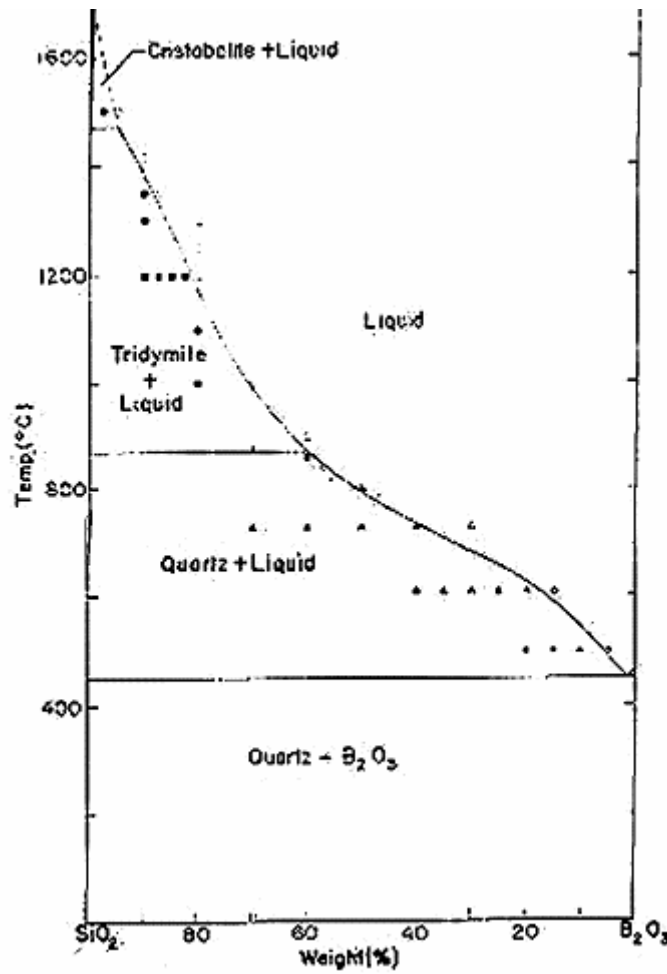
d) $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ faz diyagramı ve izoterm eğrileri

e) $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ Faz Diyagramı



Şekil 2.12. (Devam) BPO_4 'ın kordierit ile ve BPO_4 'ın anortit ile sıvı faz sinterlemesinde kullanan faz diyagramları

- a) $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ Faz Diyagramı
- b) $\text{SiO}_2 - \text{BPO}_4$ Faz diyagramı
- c) $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ faz diyagramı
- d) $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ faz diyagramı ve izoterm eğrileri
- e) $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ Faz Diyagramı



e)

Şekil 2.12. (Devam) BPO_4 'ın kordierit ile ve BPO_4 'ın anortit ile sıvı faz sinterlemesinde kullanılan faz diyagramları

- a) $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ Faz Diyagramı
- b) $\text{SiO}_2 - \text{BPO}_4$ Faz diyagramı
- c) $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ faz diyagramı
- d) $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ faz diyagramı ve izoterm eğrileri
- e) $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ Faz Diyagramı

BPO_4 'ın kordierit ile ve BPO_4 'ın anortit ile sıvı faz sinterleşmesinde ilk sıvının oluşmasına yardımcı olacağı Şekil 2.12 a), b), c), d), e) 'deki faz diyagramlarındaki ötektiklerden görülmektedir [12, 13].

2.8. Kordieritin Özellikleri

Kordierit fazından yapılan seramikler elektrik, mekanik ve termal özelliklerinden dolayı birçok alanlarda kullanılmaktadır. Molekül formülü $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ olan kordierit en önemli özelliği termal şoklara dayanıklılığı ve genleşme katsayısının $20\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında çok düşük ($20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) olmasıdır.

Bu özellikleri kordieriti yüksek sıcaklıklarda geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilir yapmaktadır örnek: otomobillerin eksozlarındaki katalitik konvertörler, burlörlerin etrafındaki seramikler, fırın refrakterleri, fırın rafları, sigortalar, şalterlerde kullanılan elektroseramikler, mikro elektronik uygulamalarda kullanılan seramikler [14].

Kordierit seramiklerin düşük dielektrik sabitine (4–6), düşük dielektrik kayıpları ($\sim 10^4$), yüksek hacimsal direnç ($> 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$), kimyasallara karşı dayanıklı olması, yüksek refrakterlik ve mekanik dayanıma sahip olması birçok uygulamalarda yer almasına sebep olmuştur [15, 16].

Kordierit çok dar bir sıcaklık aralığında ($1300\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$) erimektedir (Şekil 2.13). Bu yüzden sinterleşmesi seramik endüstrisinde sinterlenmesi zor bir malzeme olarak kabul edilir. Bu konuda yapılan çalışmalardan bazıları sinterleşme sıcaklık aralığını genişletmeye ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlemenin sağlanmasına yöneliktir [17, 18].

Yüksek frekans izolatörlerin üretiminde alkali feldspatlar eritici olarak kordierit karışımlarına ilave edilmektedir. Az miktarda ilave edilen bu alkaliler spinel ve mullitin oluşmasına sebep olmakta ve kordieritin sıvı faz sinterleşmesi için gerekli sıvının oluşum sıcaklığını düşürmektedir [19].

Diğer bir çalışmada ise sinterleşmede etkili olan cam fazı miktarını arttırmaya ve daha da düşük genleşme katsayısı elde etmeye yöneliktir. Alkalilerden

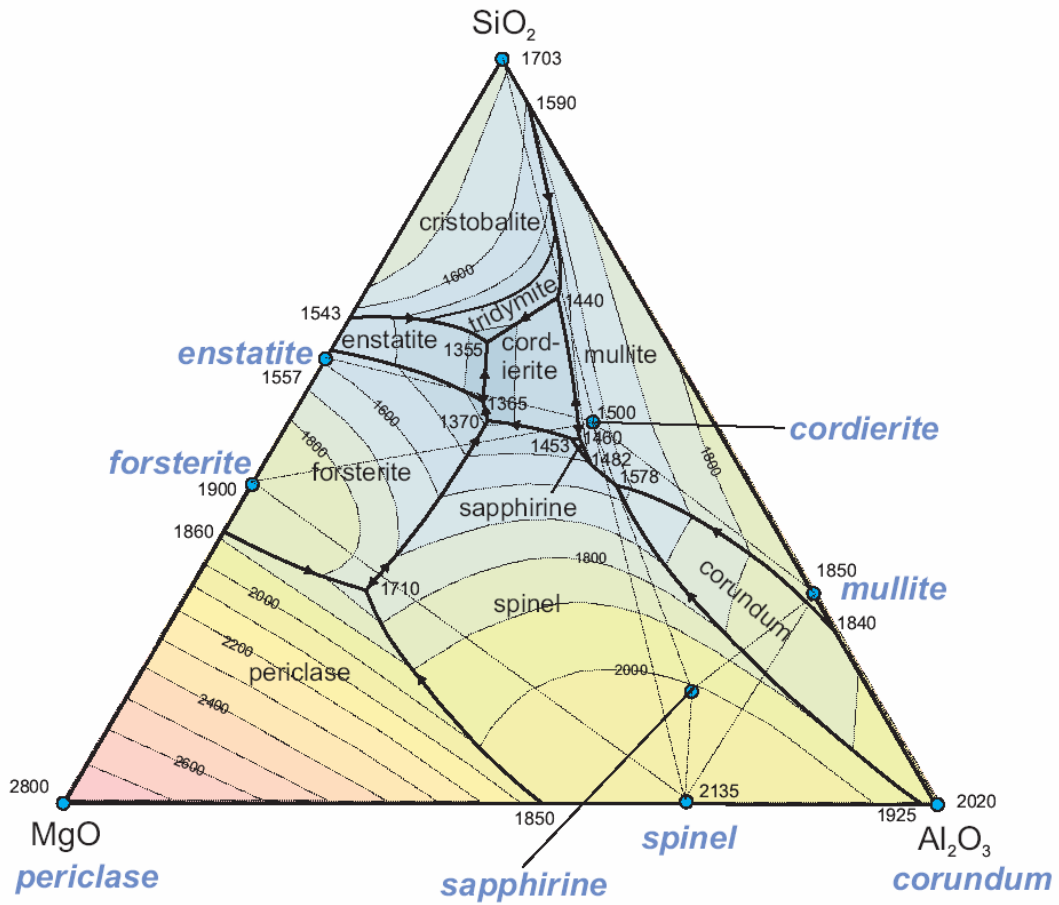
potasyumun ilavesi cam oluşumunu arttırmıştır. Sezyum ilavesi ile de daha düşük genleşme kat sayısına sahip kordierit karışımları elde edilebilmiştir. [20, 21].

Alkalilerin arttırılması Na ve K olarak kendi kendini sırlayan cordieritlerin oluşmasına, gözeneklerin camlaşan maddelerle dolmasına ve bu yolla gözenekliliğin azalmasına sebep olmaktadır [22].

Doğal kordierit minerali yeryüzünde çok nadir bulunmaktadır. Buna karşılık sentetik kordierit yapımı çok yaygındır. Sentetik kordierit yapımında genellikle MgO kaynağı olarak talk ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) veya manyezit (MgCO_3); alumina ve silisyum kaynağı olarak kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve kuvars (SiO_2) kuvars (SiO_2) ve alumina kaynağı olarak da kaolin ve Al_2O_3 en çok kullanılan hammaddelerdir [23].

Kordieritin pişirme sıcaklığı teorik olarak 1350°C olmasına karşılık sinterleme süresi sıcaklığın arttırılması ile azaltılabilmektedir. Sinterleme sıcaklığı yüksek tutulup uzun süre sinterlenirse oluşan yapı spinel ve mullite yönünde bozunmaktadır. Hammaddelerden talkın ve kaolenin çok düşük tane iriliğine sahip olması reaksiyon hızını arttırmaktadır [24, 25].

Kordierit'in kimyasal bileşimi % 13,7 MgO, %34,9 Al_2O_3 , %51,4 SiO_2 dir.



Şekil 2.13. Kordierit ve komşu fazların ve izotermier

Kordieritin Şekil 2.13' den de görüleceği gibi komşu fazlar mullit, sapphirine, forsterite, enstatite ve kristobalitedir. Kordieritin iki değişik yapısı bulunmaktadır. α formu yüksek sıcaklıklarda oluşan dengeli (stable form) yapısı, μ kordieritin düşük sıcaklıkta oluşan dengesiz (unstable) yapısıdır. μ kristobalitin α fazına geçiş sıcaklığı kesin olarak bilinmemektedir. Ancak 925 - 1150 °C aralığında bu transformasyon gerçekleşebilmektedir. Ticari kordierit bileşimi için yapılan çalışmalarda kordierit çok dar bir sıcaklık aralığında geliştiği için her zaman iyi sonuç vermemektedir. Yapılan denemeler daha çok kordierit bölgesini daha fazla içerisine alan ve ötektik noktalara yakın noktalar tercih edilmiştir [26].

Kordierit bazı uygulamalarda oldukça yüksek yoğunluklu ve mekanik özellikleri yüksek olarak üretimi istenmektedir. Bununla beraber kordieritin sinterleşme sıcaklığı incongruent erime sıcaklığının hemen önünde olduğundan sinterleşmeye yardımcı malzemeler ilave edilmeden sinterleşme aralığında üretilmesi çok zordur. Ancak sol gel yöntemi ve erimiş camın kristalizasyonu (crystallisation of melt driven glass) gibi bazı özel yöntemlerle 1000 °C da yoğunluğu yüksek kordierit üretmek mümkündür. Ancak bu yöntemler için başlangıç malzemeleri pahalı ve üretim yöntemleri karmaşıktır [27, 28].

Düşük sıcaklıkta yoğunluğu yüksek kordierit elde etmenin başka bir yolu da sinterleştirmeye yardımcı ilavelerle polikristalli seramikler oluşturmaktır. Bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. B_2O_3 ilavesi ile 1100-1350°C arasında teorik yoğunluğun % 94,2 sine ulaşılmıştır. Ancak bu çalışmada kordierit yanında kristobalite ve sapphirine gibi fazlar da oluşmasına sebep olmuştur [29].

$PbSiO_3$ ilavesi kristallenme sıcaklığı 1250 °C olan kordieritin sinterleme sıcaklığını 50 °C düşürmüştür. $BaCO_3$ ilavesi ise kordieritte cam fazının 50 °C yüksekte oluşmasına sebep olmuştur [30].

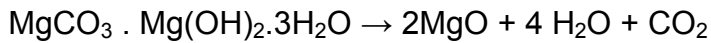
Yapılan bir diğer çalışmada stokiometrik kordierit karışımına mineralleştirici (mineralizer) olarak NaF, LiF, AlF_3 ve bunların ikili karışımları ilave edilmiştir. LiF + AlF_3 karışımı ile % 94,7 yoğunluğa 1350°C'da ulaşılmıştır [31].

BPO_4 ilavesi şimdiye kadar kordierit ve karışımlarında denenmemiştir. Özellikle elektroporselen üretiminde ve mullit porseleni karışımlarında BPO_4 kullanılmıştır [32, 33]. Bor ve fosfor arasındaki kuvvetli bağlar sinterleşmede önemli roller oynayacaktır. BPO_4 kuvvetli bağlar yapabilen ve ötektik veren bir özelliğe sahiptir [34].

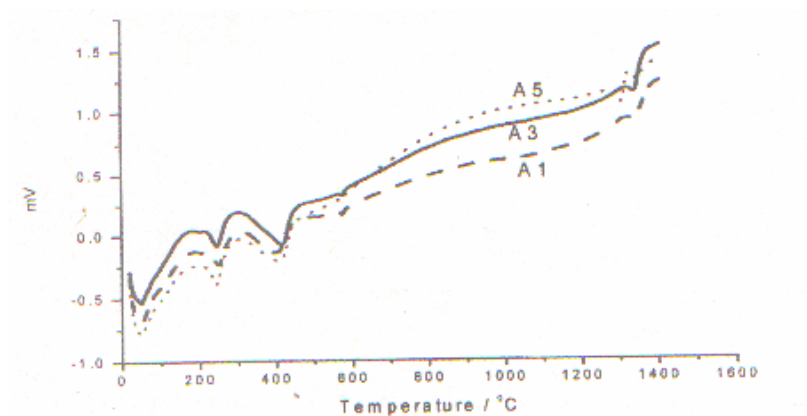
2.8.1. Kordieritin oluşum tepkimeleri ve DTA eğrileri

Kordierit sentezinde çok farklı başlangıç hammadderi kullanılmıştır [35]. Bunlar genelleştirilirse MgO kaynağı olarak talk ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Manyezit (MgCO_3), Alkali magnezyum karbonat ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Alumina kaynağı olarak Kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve alumina Al_2O_3 ve Kuartz kaynağı olarak da Kuartz (SiO_2) Diatomit en çok görülenleridir. Bu hammaddeler stokiometrik oranlarda karıştırıldığında ve fırınlandığında aşağıdaki tepkimelerin oluştuğu DTA analizlerinin incelenmesi ile belirlenmiştir.

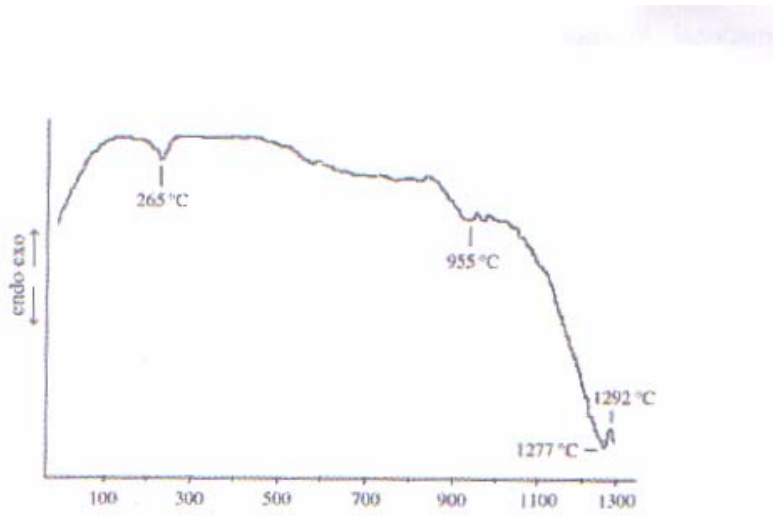
100 °C'da İlk endotermik pik genellikle bir çok doğal hammaddelerde bulunan nemden kaynaklanmaktadır. 230-300 °C da meydana gelen ikinci endotermik pik magnezyum hidroksi karbonattaki suyun uzaklaşma tepkimesidir. 390-420 °C da meydana gelen endotermik pik magnezyum hidroksi karbonatın bozunma tepkimesidir.



Kordieritin oluşum tepkimesi 1200-1400 °C'da endotermiden ekzoterme geçen küçük bir pikle görülmektedir.

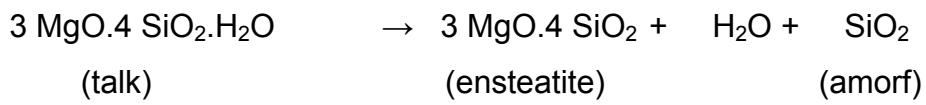


Şekil 2.14. Saf Kordierit'in DTA grafiği



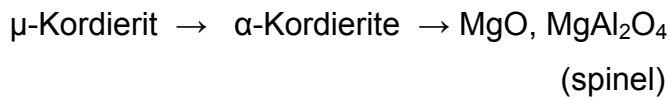
Şekil 2.15. Saf Kordierit'in TG grafiği.

650-960 °C'da meydana gelen çok geniş endotermik tepkime

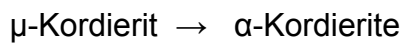


tepkimesi sonucu oluşmaktadır.

980 °C'da görülen çok küçük tepkimeler;



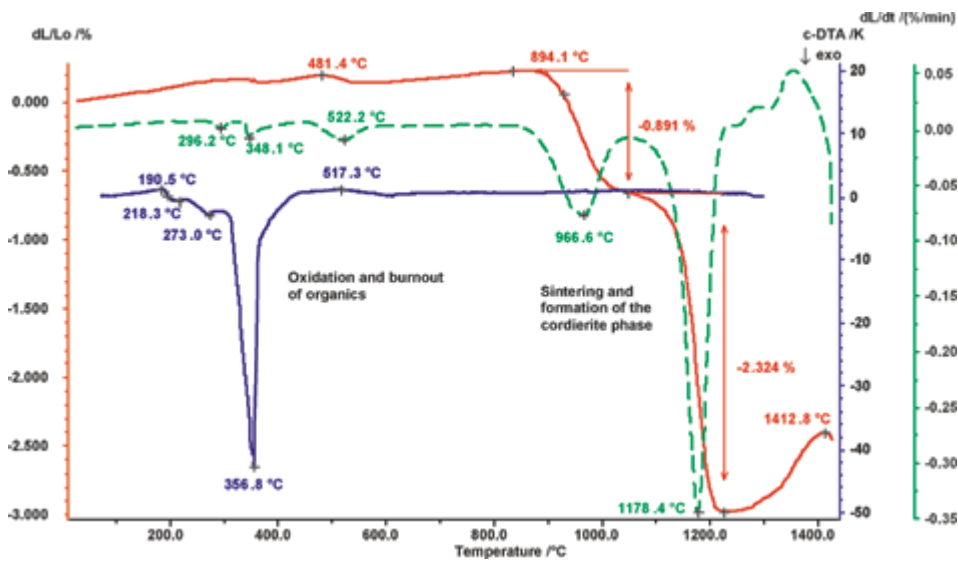
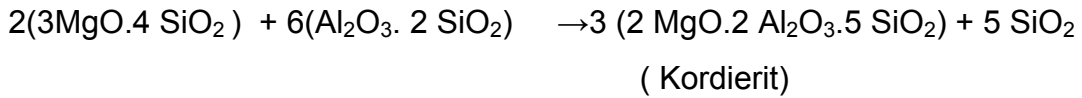
Talk Diatomite ve aluminadan yapılan kordierit sentezde 980 °C'da meydana gelen küçük ekzotermik pikler ;



dönüşüm tepkimesidir.

1277 °C'da görülen endotermik pik protoenstatit'in silica içerisinde çözünmesi ve kordieritin kristalizasyonunu gösteren piktir.

1292 °C'daki eksotermik pik spinel ve kristobalitin kordieritin oluşum tepkimesidir.



Şekil 2.16. Kordierit'in GT, DAT ve Dilatometrik analizlerinin bir arada gösterilmesi.

2.9. Anortitin Özellikleri

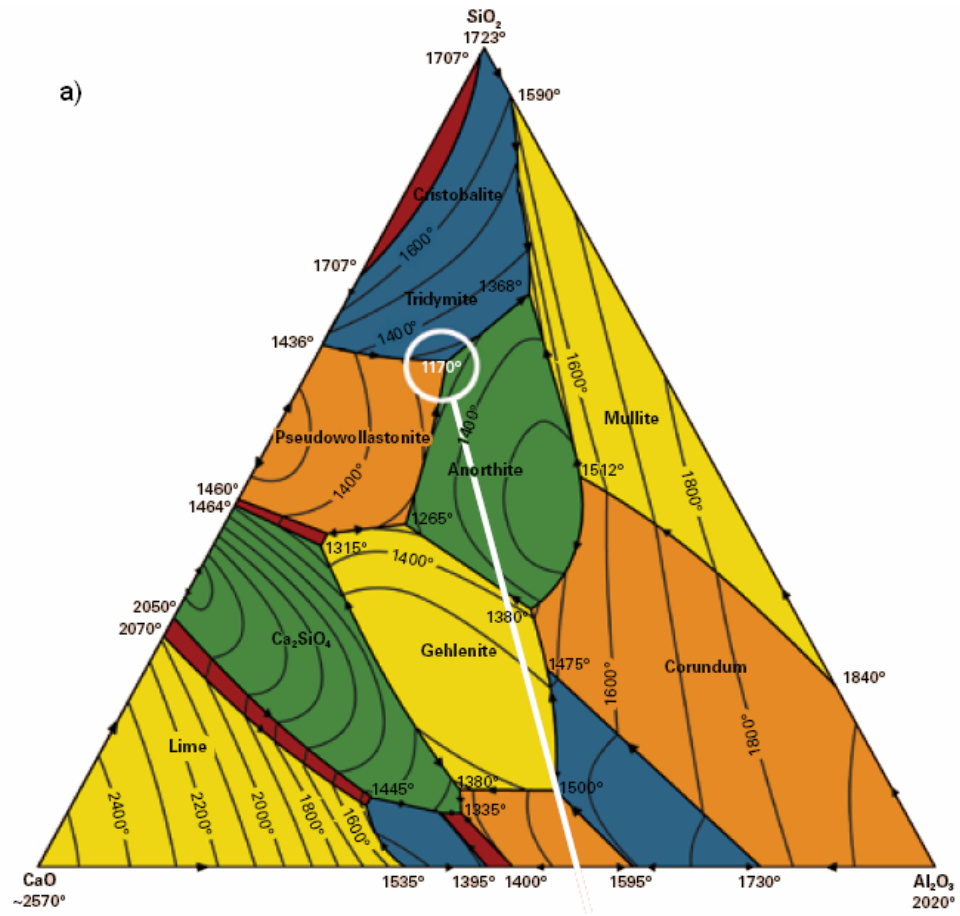
Son yıllarda enerji dar boğazı ve enerji fiyatlarının artması klasik porselen üretimin sektörünü belirli arayışlara yöneltmiştir [36]. Özellikle hızlı pişirme müsaade eden ve daha düşük sıcaklıklarda üretilebilen sentetik anorthite bunların en önemlilerinden birisidir [37]. Bu fazın oluşturulması ile yapılan seramikler klasik porseleni aratmayacak niteliktedir. Anortit fazına dayalı porselenleşmiş stoneware üretimi son yıllarda yer karosu yapımında önemi rol oynamaktadır [38]. Sertliğinin yüksek yoğunlukta olması, yoğunluğunun yüksek olması, su absorpsiyonun %0,5 den az olması, 1200–1230 °C da

sırlanmadan vitrifiye olması ve presle şekillenmeye uygun olması en büyük avantajlarıdır. Bu karoların bir diğer özelliği granit, mermer, traverten gibi doğal kaplama taşlarındaki yüzey estetiğinin benzerinin sentetik olarak oluşturulabilmesidir.

Anorthite dayalı porselendeki fazlar mullit fazına dayalı klasik porselenleri aratmayacak niteliktedir. Örneğin, klasik porselen üretiminde çok küçük ve ince mullit kristallerinin yerine çok ince ve küçük anortit kristalleri almıştır. Çok ince iğneler şeklindeki mullit kristalleri porselene dayanıklılık vermesi yanında sır ile seramiğin (masse) birbirine yapışmasını da sağlar. Ancak çok ince mullit kristallerinin oluşması, ortoklasın (potasyum feldispat) erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda belirli düzeyde gerçekleşmektedir. Bunun için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Daha homojen olarak daha düşük sıcaklıkta elde edilebilen anortit fazı ile yapılan porselenler ise mullit porselenlerini aratmayacak özelliklerde ve daha düşük sıcaklıkta oluşmaktadır [39]. Diğer bir deyişle daha ekonomiktir. Anortit kristalleri içeren porselenlerin bir diğer büyük avantajı da karışımda serbest kuvars olmadığından kuvarsın dönüşümleri sırasında ani hacim değişimlerinden dolayı çatlama riskinin olmamasıdır [40].

Ayrıca anorthit seramikleri kendi kendini sırlama özelliğine sahiptir. Bu seramik endüstrisinde önemli olan iki pişirme işlemini bire indirme yanında sinterleme sıcaklık ve süresini olabildiğince düşürerek enerji tüketimini minimuma indirmektir. Bu nedenle, hammadde karışımlarına ötektik veya peritektik bileşim veren borlu sırlar karıştırılmakta ve sıvı faz sinterleşmesi düşük sıcaklıkta denetimli olarak sağlanmaktadır. Klasik mullit porseleni yerine daha düşük sıcaklıkta çatlama riski olmaksızın anortit porseleni hızlı pişirimle elde edilebilmektedir.

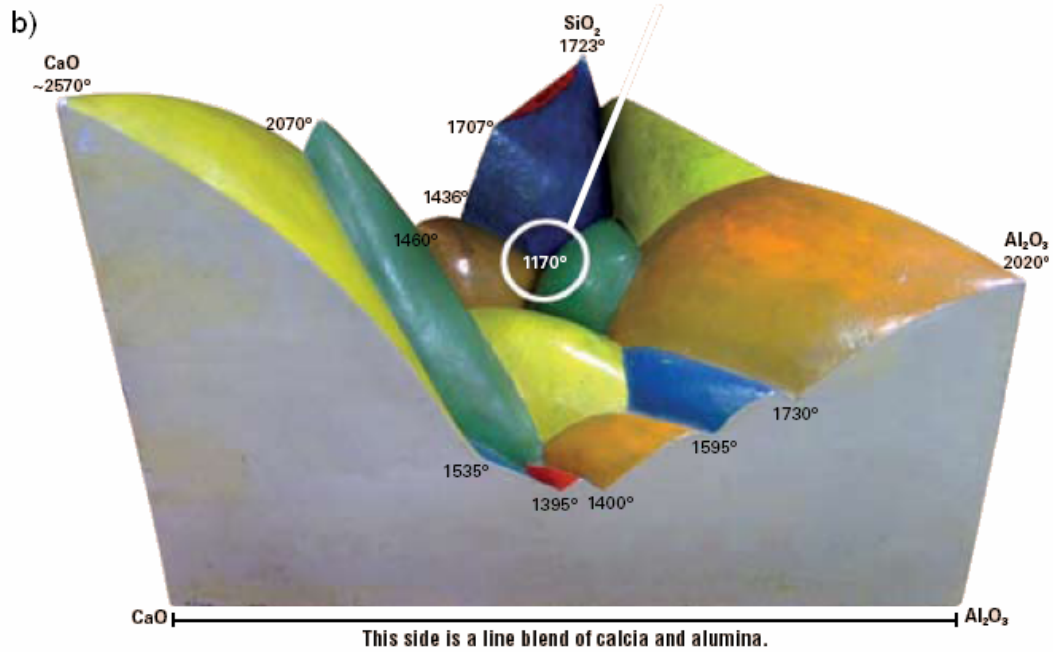
Anorthite fazının bileşimi (CaO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 2SiO_2) ve (CaO , Al_2O_3 , SiO_2) üçlü faz diyagramında. anorthite fazının bulunduğu bölge, ötektikler ve izotermeler 2 boyutlu ve 3 boyutlu faz diyagramlarında gösterilmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.17. Anortitin üç boyutlu faz diyagramı

a) (CaO, Al₂O₃, SiO₂) üçlü faz diyagramı ve Anorthite fazı ve izotermeler

b): (CaO, Al₂O₃, SiO₂) üç boyutlu faz diyagramı.



Şekil 2.17. (Devam) Anortitin üç boyutlu faz diyagramı

- a) (CaO, Al₂O₃, SiO₂) üçlü faz diyagramı ve Anortit fazı ve izotermiler
 b) (CaO, Al₂O₃, SiO₂) üç boyutlu faz diyagramı.

Anortit fazı Anortit fazının komşu fazları gehlenite, corundum, psedovollastonit, tridimite ve mullittir. Mullit porselenlerine alternatif olarak camsız anortit porselenleri incelenecek olursa, bu porselen yapıda, temel faz anortit olup kullanılan hammaddeler:

Ca kaynağı olarak; [41], Vollastonit (CaO.SiO₂) [42], Datolit (2CaO.B₂O₃.2SiO₂) [43], Gehlenit, Apatit, Mermer (CaCO₃), Dolomit (CaCO₃.MgCO₃) [44], Diopsit (CaO.MgO.2SiO₂), Kalsiyum fosfat Ca₃(PO₄)₂.

Al kaynağı olarak; Kaolinit

Camsız fazı (Vitrifikasyonu) sağlamak için kullanılan eriticiler (Flux) olarak; Kurşunlu ve Borlu frit, datolit, nefelinsiyenit, Li₂CO₃, florit (CaF₂) (3MgO.4SiO₂) en çok olarak araştırılan ve kullanılmış olanlarıdır [45].

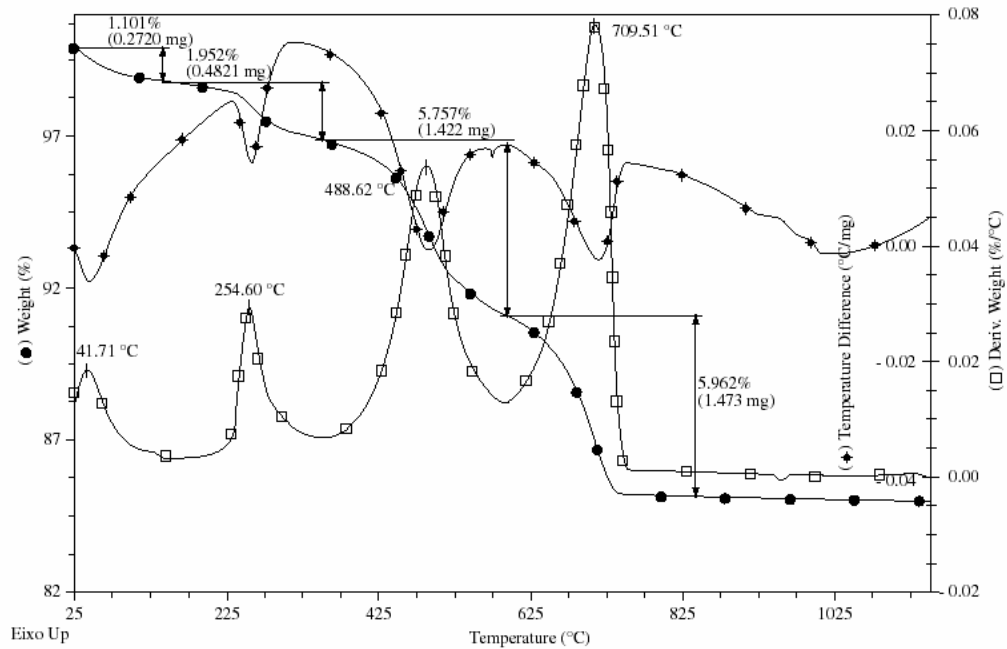
En yaygın olarak Vollastonitin Ca kaynağı olarak kullanılmasının sebebi, pişirme sırasında oluşan gazların vollastonitte hiç oluşmamasıdır. Diğer Ca içeren hammaddelerle kıyaslandığında bu açıkça görülür. Bunun yanında, klasik müllit porseleninde ani soğuma çatlamlarına sebep olan serbest silikanın yüzünden anortit içeren porselenlerde serbest silika bulunması riskinin olmaması yüksek ısıtma ve soğuma hızına (1000 derece/saat) dayanabilmesidir. Klasik porselenlerin ısıtma hızı sadece 100 derece /saattir.

Vollastonit kullanmanın ve anortit fazına ulaşmanın diğer büyük bir avantajı, özellikle çift pişirimle üretilen, sırlanan duvar karosu ve süs eşyalarında sık görülen pişmeden sonra (earthenware) kullanım sırasında parçanın aldığı nemden dolayı, genişlemesinin (moisture expansion) diğer karışımlara göre çok az olmasıdır. Sadece %10–20 vollastonite ilavesi ile nem ile genişleme 10 kat daha azalır. Bunun sebebi kristal malzemeler amorf malzemelere karşın daha az nem genişlemesine uğramasıdır. Bu tip seramiklerde (earthenware) nem genişlemesini azaltmak için alkali miktarı azaltılmış toprak alkali miktarı artırılarak bu düşünce doğrulanmıştır. Nem genişlemesi pişirme sıcaklığı ile de yakından ilişkilidir.

Müllit porseleni üretiminde de geleneksel kaolin, feldspat, kuars üçlüsü kullanılmaktadır. Kuvars miktarı azaltılıp, toprak alkali elementler içeren mineraller ilave edildiğinde anortit porseleninde olduğu gibi feldspat ve toprak alkali minerallerin çok iyi bir eritici olduğundan camsı faz oluşumu artacak sinterleme daha düşük sıcaklıkta gerçekleşecektir. Buna ilave olarak anortit porselenleri yaklaşık 1000 °C/saat ısıtma hızına dayanabilmesidir.

Anortit fazına BPO_4 ilavesi çalışılmamıştır.

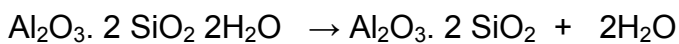
2.9.1. Anortitin Oluşum Tepkimeleri ve DTA Eğrileri



Şekil 2.18. Anortit'in GT, DAT ve Dilatometrik analizlerinin bir arada gösterilmesi.

Anortitin bileşimine giren kaolinit ve vollastonite ve bunların safsızlıklarına göre aşağıdaki tepkiler meydana gelmiştir:

42 °C'da hammaddelerin içerisindeki nemin uzaklaşmasından doğan endotermik piktir. 254 °C 'da kaolindeki adsorbe suyun uzaklaşmasından dolayı meydana gelen endotermik piktir. 488 °C 'de meydana gelen endotermik pik kristal sularındaki hidroksitlerin uzaklaşması sebebiyle ortaya çıkmıştır. Üçüncü endotermik pik kaolinitin meta kaolinite dönüşmesi sonucu ortaya çıkmıştır.

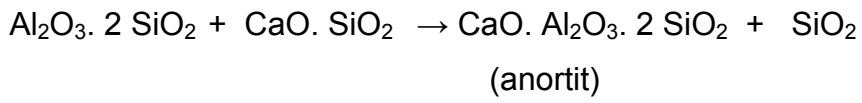


Kaolin

Meta kaolinit

Dördüncü endotermik pik 710 °C 'de meydana gelen endotermik pik vollastonitteki safsızlık olarak bulunan $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 950 °C 'da

meydana gelen çok küçük ekzotermik pik Si içeren gama Al_2O_3 spinel yapı ve 2:1 mullit fazlarının oluşmasından kaynaklanmaktadır. İlk gehlenite fazı CaO ile metakaolinitin tepkimesi ile 950°C 'da çok geniş bir pikle Metakaolinitin tekrar organizasyonu sonucu bir seri tepkime meydana gelir. 950 ve 1075°C 'de meydana gelen ardı ardına meydana gelen ekzotermik pikler anortitin oluşum tepkimesidir.

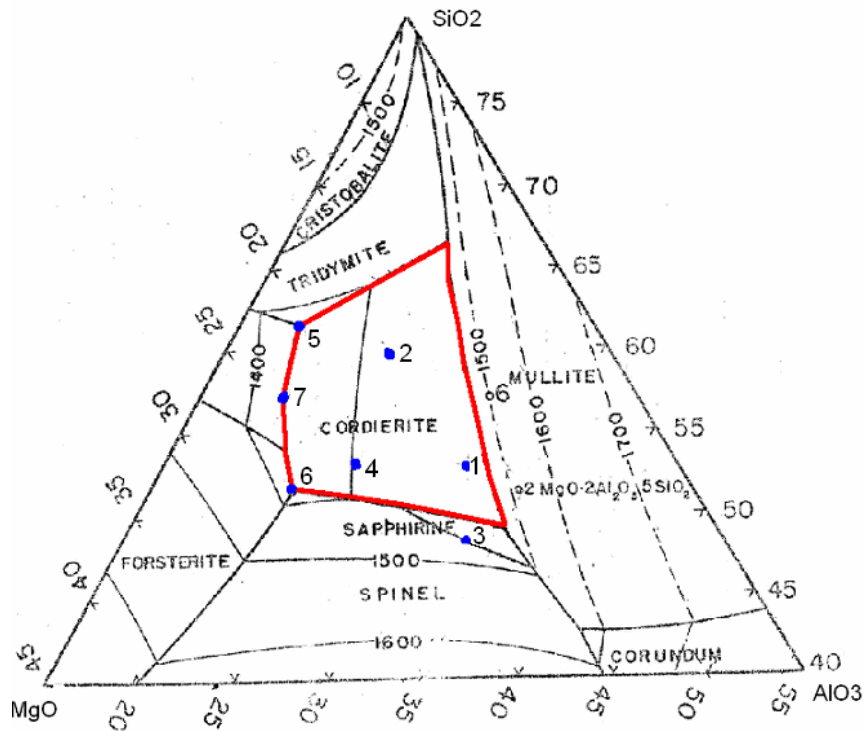


3. MATERYAL VE METOT

3.1. Metot

3.1.1. $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Faz Diyagramından Kordierit Karışımlarının Belirlenmesi

Bu çalışmada endüstriyel boyutta uygulanabilir olması düşünülerek doğal hammaddeler kullanılmıştır. MgO kaynağı olarak talk, Al_2O_3 ve SiO_2 kaynağı olarak kaolin, kuartz ve Al_2O_3 kullanılmıştır. Seramikte birçok faz diyagramı saf oksitlerden oluşmaktadır. Ancak pahalı ve bulunması zor olduğundan bu oksitlerle yapılan karışımların pratik uygulanabilirliği yoktur. Bu yüzden daha çok doğal minerallerin kullanılması hem uygulanabilirlik ve hem de pratik yönden avatajlar getirmektedir. Faz diyagramında seçilen bir noktanın mineral eşdeğerleri aşağıda örnek bir hesaplama ile belirlenmiştir.



Şekil 3.1. MgO , SiO_2 , Al_2O_3 faz diyagramında kordierit elde etmek için kordierit bölgesinde seçilen noktalar ve izotermi

MgO.Al₂O₃.SiO₂ Faz Diyagramından Kordierit Karışımlarının Belirlenmesi için

Örnek hesaplama:

Bu hesaplamada hammaddelerin teorik bileşimde olduğu varsayılmıştır.

Seçilen 1 nolu noktanın bileşimi üçgen diyagramdan okunmuştur.

MgO: 16, SiO₂: 52,8, Al₂O₃: 31,2

Talk'ın molekül formülü ve molekül kütleleri

3MgO.4SiO₂. H₂O

$$3 \times 40 + 4 \times 60 + 18 = 378$$

Kalsine edildiğinde

3MgO.4 SiO₂

$$3 \times 40 + 4 \times 60 = 360$$

Kaolin mineral formülü: Al₂O₃ .2 SiO₂.2 H₂O

$$102 + 2 \times 60 + 2 \times 18 = 258$$

Kalsine edildiğinde

Al₂O₃ .2 SiO₂

$$102 + 2 \times 60 = 222$$

3MgO.4 SiO₂ Kaolendeki SiO₂ miktarı = (Toplam SiO₂) – (Talk'daki SiO₂)

$$3 \times 40 + 4 \times 60 = 360 \quad 20,8 \quad = \quad 52,8 \quad - \quad 32$$

$$\begin{array}{r} 16 \quad x \quad x \\ \hline 32 \quad 48 \end{array} \quad \text{Talk} = 48$$

Al₂O₃ .2 SiO₂

$$102 + 2 \times 60 = 222$$

$$\begin{array}{r} x \quad 20,8 \quad x \\ \hline 9,54 \quad 38,5 \end{array}$$

$$\text{Kaolen} = 38,5$$

Al₂O₃ miktarı = 100 – (Talk Miktarı + Kaolinit miktarı)

$$13,5 = 100 - (48 + 38,5)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,5$$

Çizelge 3.1 MgO, Al₂O₃, SiO₂ Faz diyagramında seçilen 7 kordierit karışımı ve bunların talk, kaolin ve Al₂O₃ eşdeğerleri.

No	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Talk SiO ₂	Kaolinden gelen SiO ₂	Kaolinden gelen Al ₂ O ₃	Kaolin	Al ₂ O ₃	Talk
K1	16	52,8	31,2	32	20,8	9,54	38,5	13,5	48
K2	16,6	59,7	23,7	33,2	26,5	12,16	49,0	1,2	49,8
K3	19,4	48,4	32,2	38,8	9,6	4,40	17,8	24,0	58,2
K4	21,7	53,2	25,1	43,4	9,8	4,49	18,1	16,8	65,1
K5	20,3	61,4	18,3	40,6	20,8	9,54	38,5	0,6	60,9
K6	25,7	51,5	22,8	51,4	0,1	0,04	0,2	22,7	77,1
K7	23,4	57,1	19,5	46,8	10,3	4,72	19,1	10,7	70,2

3.1.2. CaO.Al₂O₃.SiO₂ Faz Diyagramından Anortit Karışımlarının Belirlenmesi

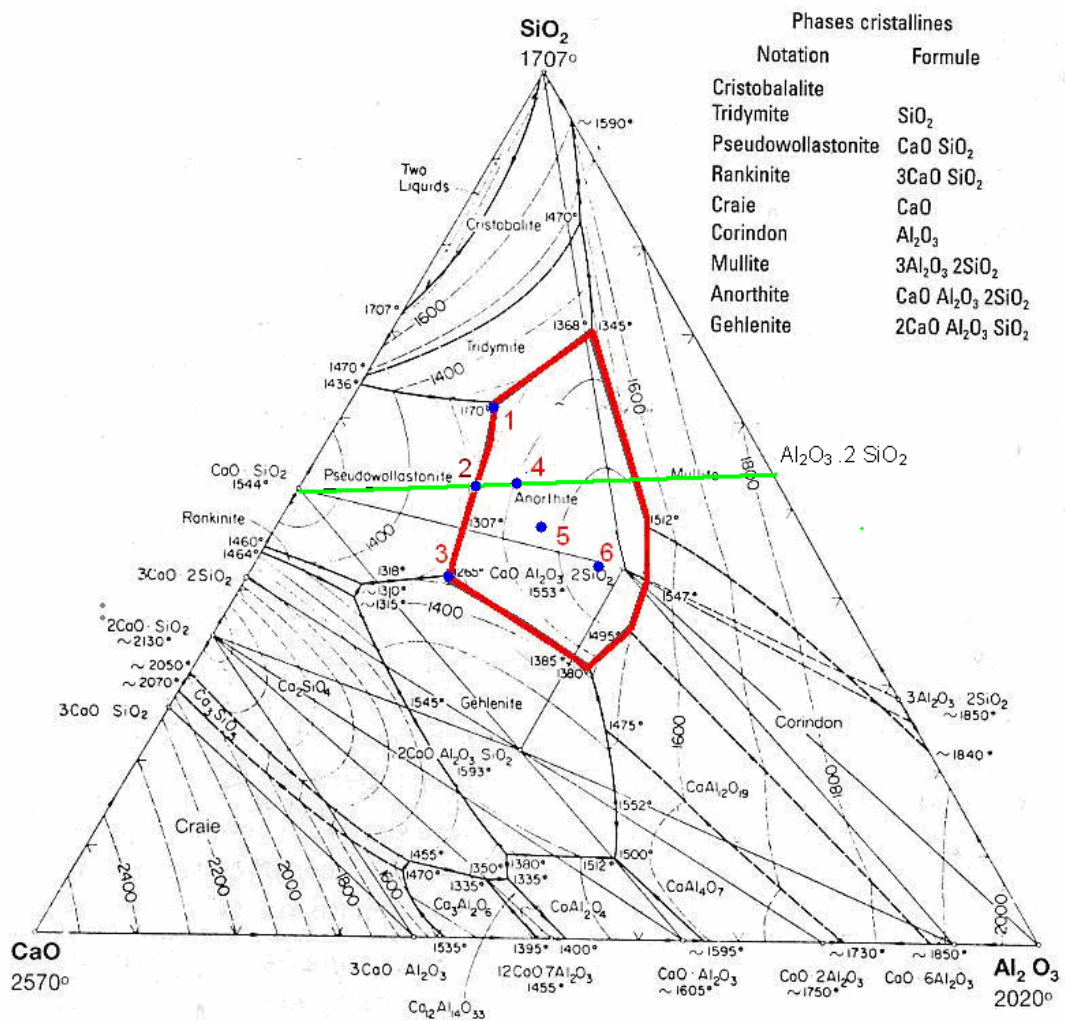
Bu noktaların bileşimleri faz diyagramından okunmuş ve anorthite fazının oluşması için wollastonite, kaolinit kalsit, alumina, kuartz kullanılmıştır.

Kordierite fazının oluşması için de talk, kaolin ve alumina hammaddelerinin miktarı hesaplanmıştır.

Hesaplanan karışımlar bilyalı değirmende kuru kuruya karıştırılmıştır. Homojen hale gelen karışımlar anortit için 6 ve kordierit için 7 karışım ikiye ayrılmış ve ikincisi kısımlarına %10 bor fosfatın (BPO₄) ilavesi yapılmıştır. Bor fosfat katkılı anortit (AP1-...AP6) karışımları ve kordierit (CP1-CP7) karışımları preste (50x20) mm boyutunda dikdörtgenler prizması şeklinde 5 kgp/ cm² basınçla şekillendirilmiştir.

Anortit bölgesinde en düşük ötektik veren 6 nokta seçilmiştir. Anortit fazının oluşması için karışımlar wollastonit, kaolinit mineralleri ve kalsit, alumina ve

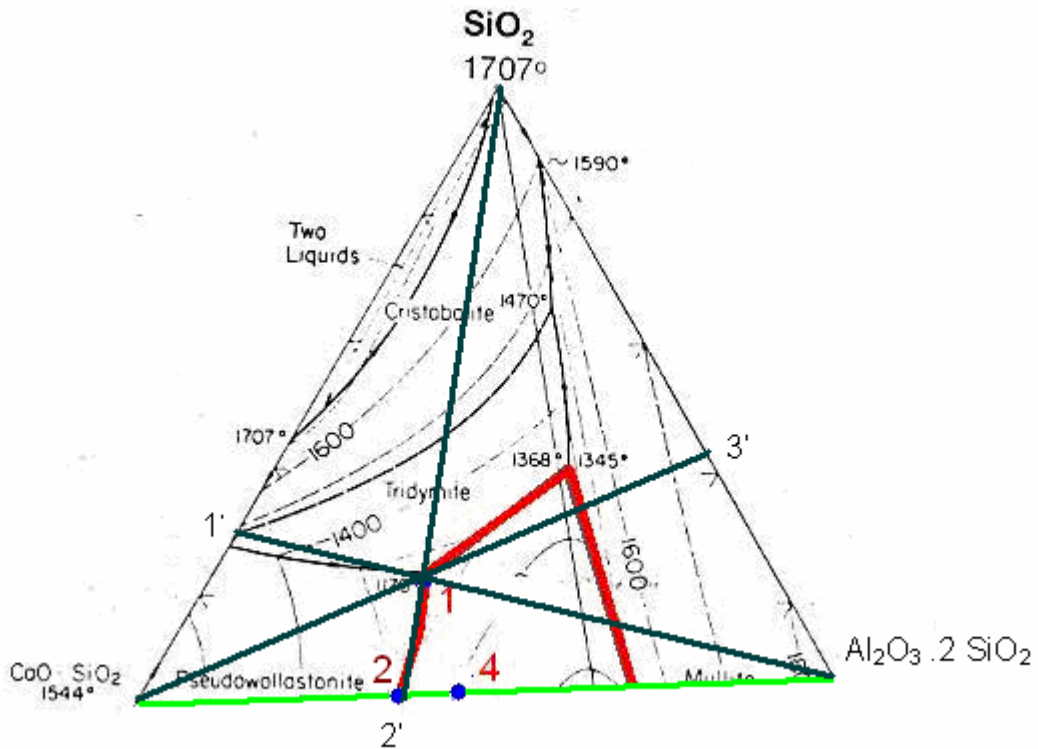
kuartz hammaddeleri kullanılarak miktarları hesaplanmış ve karışımlar oluşturulmuştur. Aynı karışımlar bir defa daha % 10 BPO₄ katkısı ile hazırlanmıştır. Karışımlara DTA, TGA analizleri yapılmıştır. Presle şekillendirilen örnekler elde edilen çubuklarda XRD analizi yapılmıştır. Anortit karışımları için seçilen noktalar Şekil 3.2 de verilmiştir.



Şekil 3.2. CaO, SiO₂, Al₂O₃ faz diagramında anorthite elde etmek için anortit bölgesinde seçilen noktalar ve izotermi

CaO.Al₂O₃.SiO₂ Faz Diyagramından Anortit Karışımlarının Belirlenmesi İçin Örnek hesaplama:

CaO, Al₂O₃, SiO₂ faz diyagramında 1 nolu noktanın bileşimini bulabilmek için CaO. SiO₂ in bulunduğu nokta wollastonit ve Al₂O₃.2SiO₂ ün bulunduğu nokta da kaolinit olarak işaretlenir (Şekil 3.3). Kaolin, wollastonit ve SiO₂ den oluşan üçgen çizilir. Bu üçgenin içerisinde bulunan 1 nolu noktadan köşelere doğrular çizilir. 1 ile kaolinit doğrusunun uzantısı Wollastonit ve SiO₂ kenarını kestiği nokta 1' ; 1 ile wollastonitin doğrusunun uzatıldığı doğrunun Kaolin ve SiO₂ kenarını kestiği nokta 3' ve 1 ile SiO₂ doğrusunun wollastonit kaolinit doğrusunu kestiği noktada 2' olarak işaretlenir.



Şekil 3.3. CaO.SiO₂, SiO₂, Al₂O₃.2SiO₂ faz diagramında 1 numaralı numunenin hesaplanması için örnek faz diyagramı.

$$\begin{aligned}
 1-1' / 1\text{-Kaolin} &= 21 \text{ mm} / 70 \text{ mm} = 0,31 \rightarrow \% 30 \\
 1-2' / 2\text{-SiO}_2 &= 14 \text{ mm} / 69 \text{ mm} = 0,203 \rightarrow \% 20 \\
 1-3' / 3'\text{-Wollastonit} &= 35 \text{ mm} / 70 \text{ mm} = 0,50 \rightarrow \% 50
 \end{aligned}$$

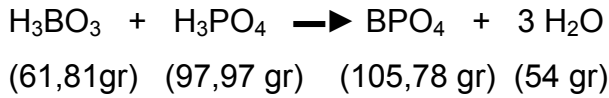
olarak ölçülür. Böylece 1 nolu noktanın bileşimi % 30 kaolin, % 20 kuartz ve % 50 wollastonit olarak hesaplanır. Benzer hesaplanır diğer noktalar için yapılmış ve Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Anotit karışımları için kullanılan hammadde miktarları

Numune No	Wollastonit %	Kaolin %	Al ₂ O ₃ %	Kalsit %	SiO ₂ %	BPO ₄ %
A 1	50	30	-	-	20	-
A 2	62	38	-	-	-	-
A 3	34,1	44	-	21,7	-	-
A 4	54,6	45,6	-	-	-	-
A 5	55,8	34,2	10	-	-	-
A 6	49,6	30,4	20	-	-	-
A 1 P	50	30	-	-	20	10
A 2 P	62	38	-	-	-	10
A 3 P	34,1	44	-	21,7	-	10
A 4 P	54,6	45,6	-	-	-	10
A 5 P	55,8	34,2	10	-	-	10
A 6 P	49,6	30,4	20	-	-	10

3.1.3. BPO₄ 'ın elde edilmesi

Bu çalışmada kullanılan BPO₄ başağıda tepkimeye göre stokiometrik oranlar kullanılarak elde edilmiştir.



Bu tepkimeyi gerçekleştirmek için kullanılan H_3BO_3 ticarii saflıkta olup Etibank'ın ürünlerindendir. Tepkimede kullanılan H_3PO_4 % 65 lik olup ticari saflıktadır. Bir beher içerisine konulan $97,97 \times 0,65 = 150,72$ gr % 65 lik fosforik asit üzerine 61,81 gr borik asit pervaneli karıştırıcıda yavaş yavaş ilave edilmiştir. Elde edilen beyaz renkli karışım 2 saat süreyle sürekli karıştırılmıştır. Karışım daha sonra ısıtıcıda yavaş yavaş ısıtılmış ve giderek viskozitesi artan bir sıvı haline getirilmiştir. Oluşan bu viskoz sıvı bir çeker ocakta kuruyana kadar ısıtılmış ve oluşan suyun büyük bir bölümünün uçurulması sağlanmıştır. Elde edilen beyaz renkli katı daha sonra bir porselen havanda öğütülmüştür. Öğütülen katı sırsız şamot kaplara mümkün olduğu kadar geniş yüzeyler oluşturacak şekilde konularak elektrikli fırında 1000°C da iyi havalanan bir çeker ocakta 1 saat süre bekletilerek kalsine edilmiştir. Elde edilen sert beyaz katı seramik hazneli bilyalı değirmende (Planetary ball mill) tekrar öğütülmüştür. Elde edilen katı deneylerde kullanılıncaya kadar ağzı sıkıca kapatılan plastik kaplarda saklanmış ve kalsinasyondan evvel ve kalsinasyondan sonra elde edilen BPO_4 ' ın kimyasal analizleri Çizelge 4.1 de, XRD desenleri ve Şekil 4.1 de verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları ve teorik BPO_4 'ın % B_2O_3 ve % P_2O_5 miktarları Çizelge 3.3.'de gösterilmiştir.

Çizelge3.3. BPO_4 kimyasal analizi ve teorik kimyasal analizi sonucu ile karşılaştırılması

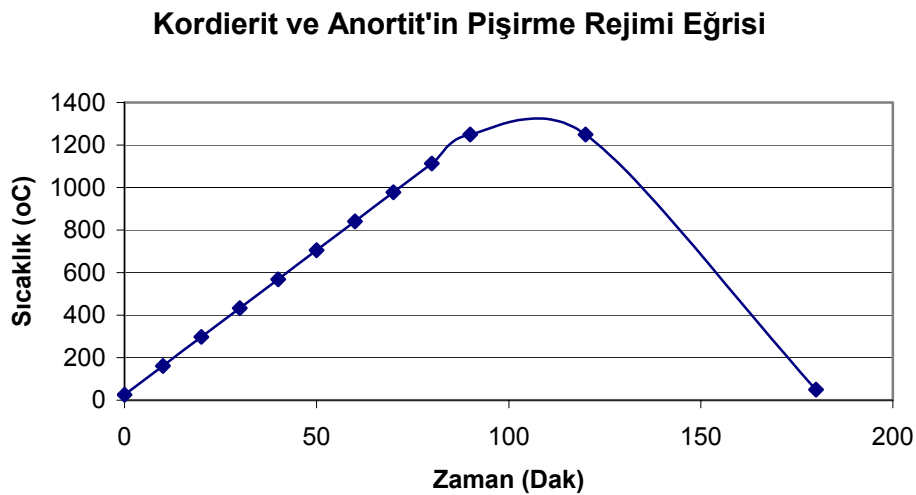
BPO_4 KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI				
	% B_2O_3	% P_2O_5	%KİZD.KAYBI	TOPLAM
BPO_4 (TEORİK)	32,9	68,1	0,0	100,0
BPO_4 (KALSİNE)	40,76	58,90	0,28	99,94
BPO_4 (KALS.EDİLMEMİŞ)	30,58	39,34	30,05	99,97

3.1.4. Karışımların Pişirilmesi

Karışımlar Protherm marka SiC ısıtma elemanlı elektrikli fırında (Mak.1450) pişirilmiştir. Pişirme işlemi sırasında kullanılan SiC fırın raflarına erime ve yapışma olmaması için kuartz serpilmiş ve pişirme işlemi ısıtma ve soğutma dâhil 3 saattir. Fırın maksimum sıcaklığa çıkarıldıktan sonra 30 dakika maksimum sıcaklıkta bekletilmiştir ve sonra kendi doğal soğumasına terk edilmiştir. Karışımlar;

Anorthit için 1050, 1100, 1150, 1200 °C ve

Kordierit için 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 °C'lara pişirilmiştir.



Şekil 3.4. Kordierit ve Anortit örneklerinin pişirme rejimi grafiği

3.1.5 DTA ve TG Analizi

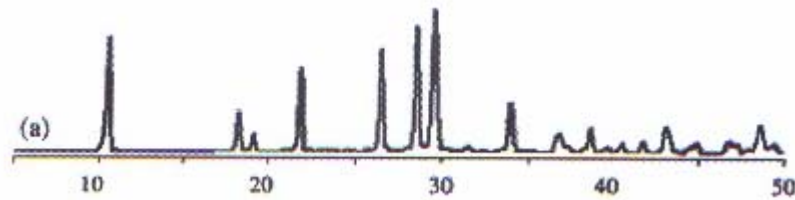
Karışımların termal analizlerinden diferansiyel termik analizi (DTA) ve termal gravimetrik (TG) analizleri DuPond marka, Seteram 1750 model cihazla yapılmıştır. Karışımlar pişirilmeden önce belirli tane iriliğine 100 mesh (0,147mm) öğütülmüştür. DTA ve TGA analizlerinde fırının ısıtma hızı 13,6 °C/ saattir. Termal analizlerde maksimum 1100 °C sıcaklığa çıkılabilmektedir.

3.1.6 XRD analizi

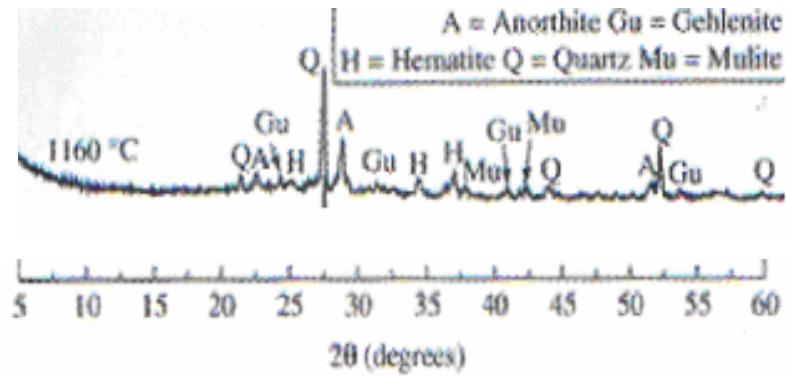
Karışımlar pişirildikten sonra agat havanda tekrar 100 mesh (0,147 mm) öğütülmüştür. Philips marka, $\text{Cu}\alpha_1$ $\lambda = 1,5406$ Å, XRD cihazı ile X ışını kırınımı desenleri elde edilmiş ve ASTM standart edilen XRD desenleri ASTM standart kartlarından elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

Şekil 3.5 Literatürden bulunanlar ve ASTM kartlarından elde edilen kordierit fazının X-Işını kırınımı desenleri ve 2θ , d ve I/I_0 değerleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

a)



b)



Şekil 3.5. Anortit piklerinin faz diyagramlarındaki yeri

a) 1 saat 1350°C'da pişirilen kordieritin X-Işını Kırınımı Deseni

b) Anortitin X-Işını Kırınımı Deseni

Çizelge 3.4. 2θ ve I/I_0 değerleria) Kordieritin 2θ ve I/I_0 değerlerib) Anortitin 2θ ve I/I_0 değerleri

a)

2θ	10	18,3	21,6	26,2	28,9	30	33	36	43	55
I/I_0	100	20	30	30	30	50	5	5	2	5

b)

2θ	28,03	27,88	28,58	21,98	27,76	2733
I/I_0	75	100	45	60	35	58

3.2 Materyaller

Kordierit ve Anorthite bileşimlerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 3.4' de verilmiştir.

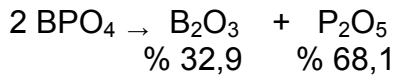
Çizelge 3.4. Kordierit ve Anortit fazlarını elde etmede kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Kimyasal Analiz %	Kaolen	Vollastonit	Kuvars	Alumina	Talk
SiO ₂	47	49	99,1	0.03	63
Al ₂ O ₃	37		0,2	98.5	0,4
Fe ₂ O ₃	0,45	0,35	0,1	0.035	0,25
TiO ₂	0,50				
CaO	0,30	43	0,2		0,4
MgO	0,20		0,1		30
K ₂ O	0,80		0,2		0,04
Na ₂ O	0,20		0,1	0.5	0,08
P ₂ O ₅					0,06
H ₂ O					0,05
A.Z.	12	1,5	1,5	1 max	4,78

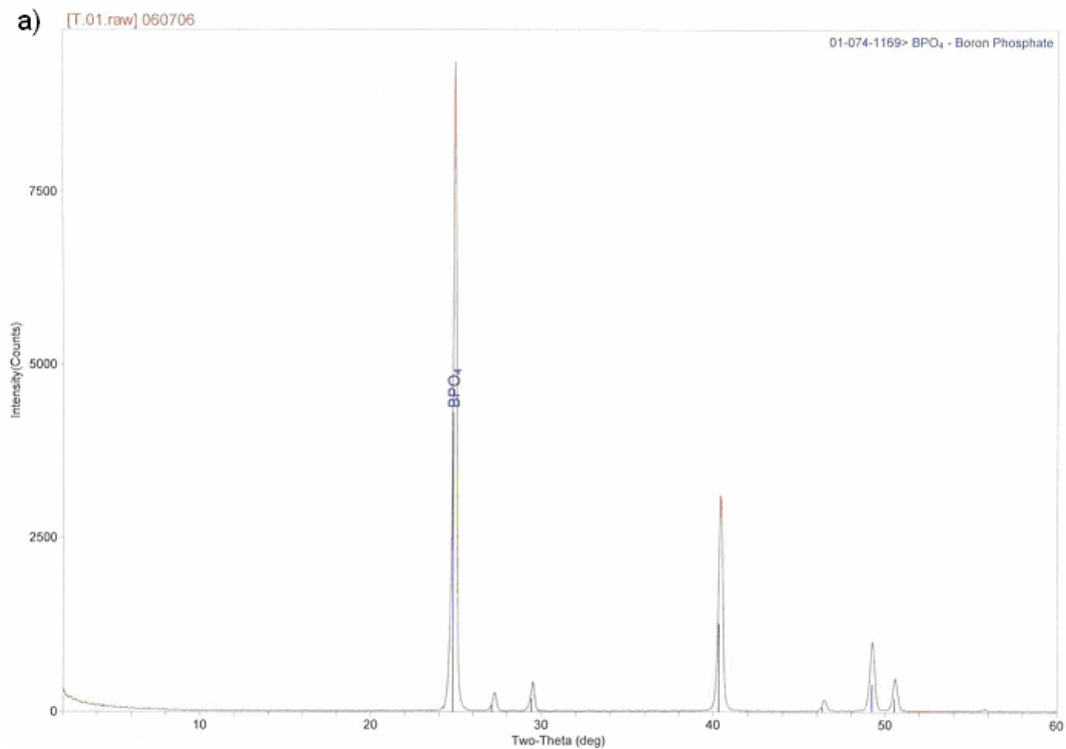
4. DENEYSEL BULGULAR

Çizelge 4.1. BPO₄ kimyasal analizi ve teorik kimyasal analizi sonucu ile karşılaştırılması

BPO ₄	KİMYASAL ANALİZ	SONUÇLARI		
	% B ₂ O ₃	% P ₂ O ₅	%KIZD.KAYBI	TOPLAM
BPO ₄ (TEORİK)	32,9	68,1	0,0	100,0
BPO ₄ (KALSİNE)	40,76	58,90	0,28	99,94
BPO ₄ (KALS.EDİLMEMİŞ)	30,58	39,34	30,05	99,97



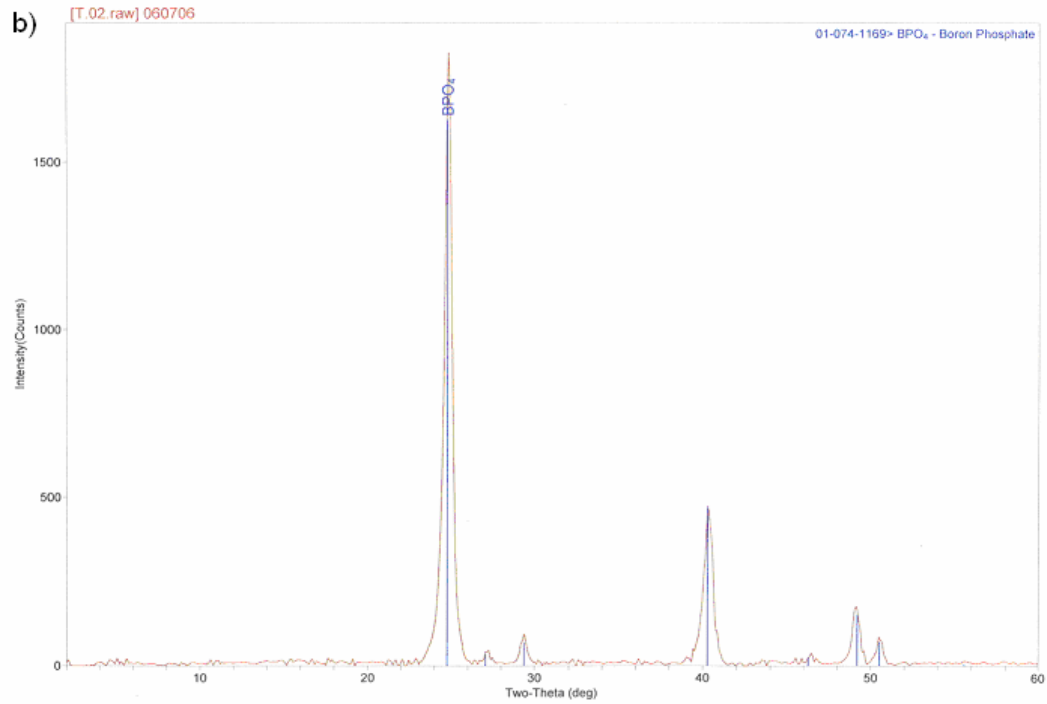
Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş BPO₄ 'ın XRD desenleri Şekil 4.1. (a) ve (b) de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. BPO₄ 'ın XRD desenleri

a) Kalsine edilmiş BPO₄ 'ın XRD desenleri

b) Kalsine edilmemiş BPO₄ 'ın XRD desenleri



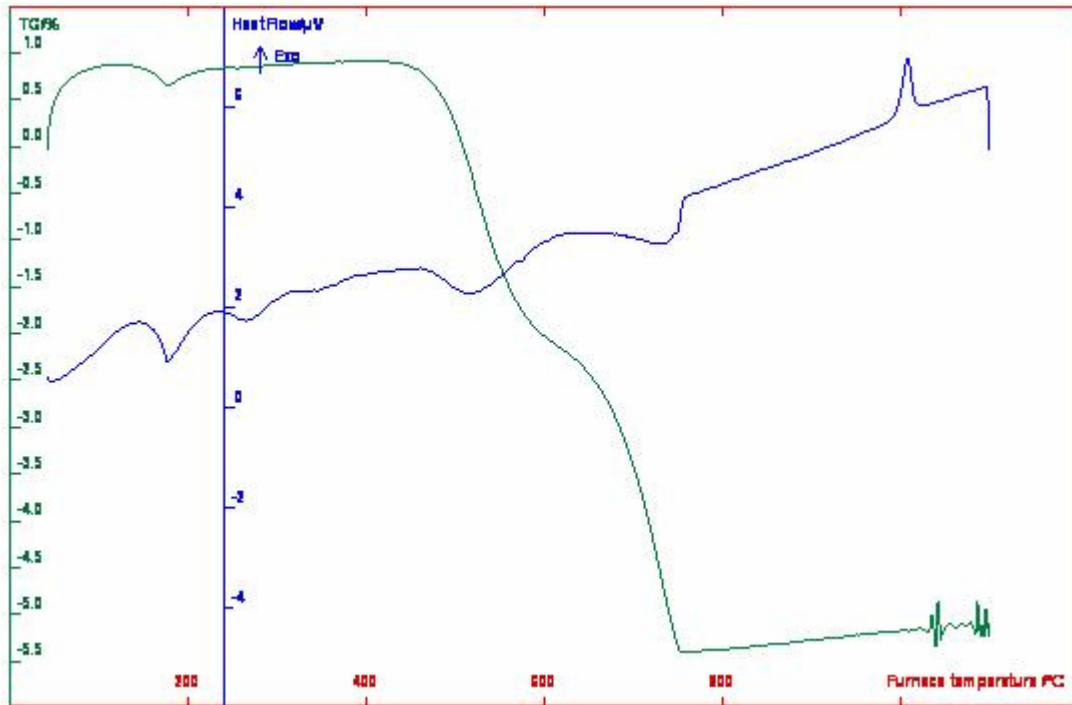
Şekil 4.1. (Devam) BPO₄ 'ın XRD desenleri
a) Kalsine edilmiş BPO₄ 'ın XRD desenleri
b) Kalsine edilmemiş BPO₄ 'ın XRD desenleri

Çizelge 4.2. BPO₄ 'ın ASTM standart değerleri

d	3,63	2,25	1,86	3,63	BPO ₄ BORON FOSFAT				
I/I ₀	100	30	8	100					
Rad CuKα1 λ 1,5405 Cut off 50 Å Ref.De Wolff, Techn.Phys.Dienst,Delft,Holland.					d °Å	I/I ₀	hkl		
Sys.Tetragonal					3,632	100	101		
					3,322	4	002		
					3,067	4	110		
					2,254	30	112		
					1,973	2	103		
					1,852	8	211		
					1,816	4	202		
					1,661	1	004		
					1,534	2	220		
					1,460	8	114,213		
					1,413	1	301		
					1,393	1	222		
					1,372	2	310		
					1,319	4	204		
					1,271	1	105		
					1,268	2	312		
					1,211	2	303		
					1,184	2	321		

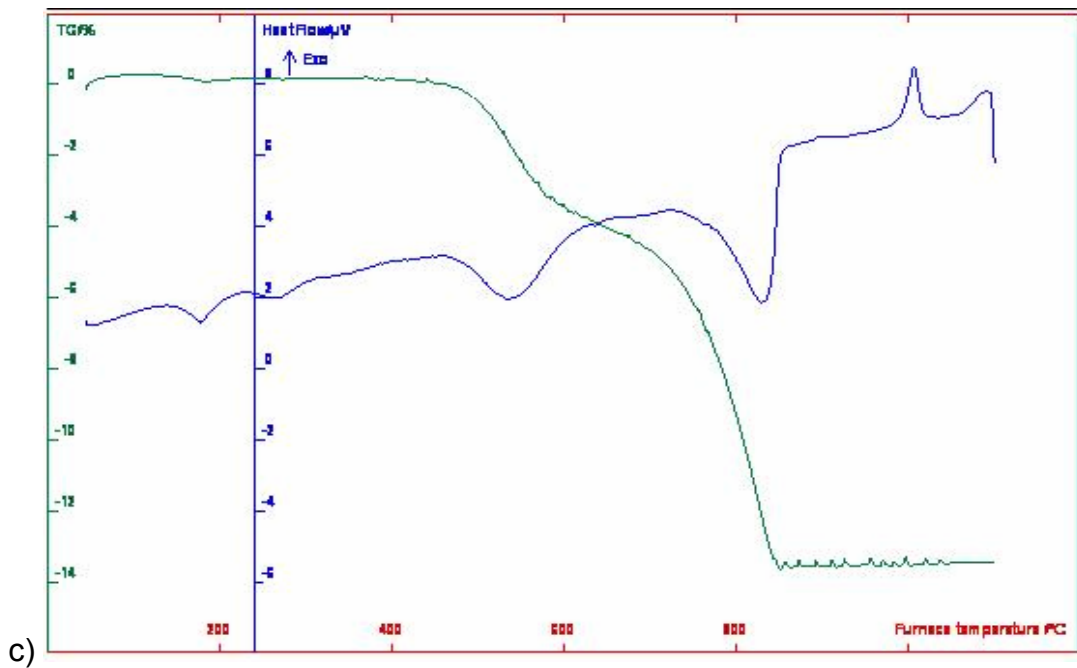
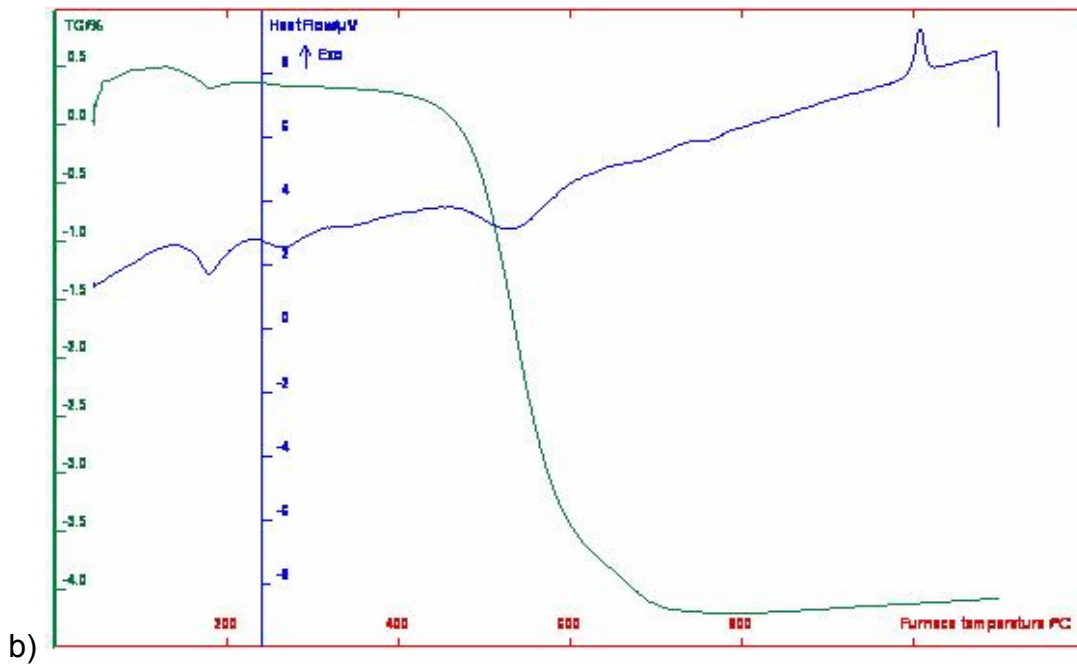
Bu sonuçlara göre BPO_4 'ın ASTM standard d ve I / I_0 değerleri ile kıyaslandığında büyük bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Kimyasal analizde beklenen % B_2O_3 ' ın (%40,76) stokiyometrik olarak hesaplanandan (%32,9) daha yüksek bulunmuştur.

BPO_4 ilave edilmemiş anortit karışımlarının DTA ve TG eğrileri Şekil 4.2 a), b), c), d), e), f) de BPO_4 ilave edilmiş anortit karışımlarının DTA ve TG eğrileri Şekil 4.3 a), b), c), d), e), f) de gösterilmiştir.

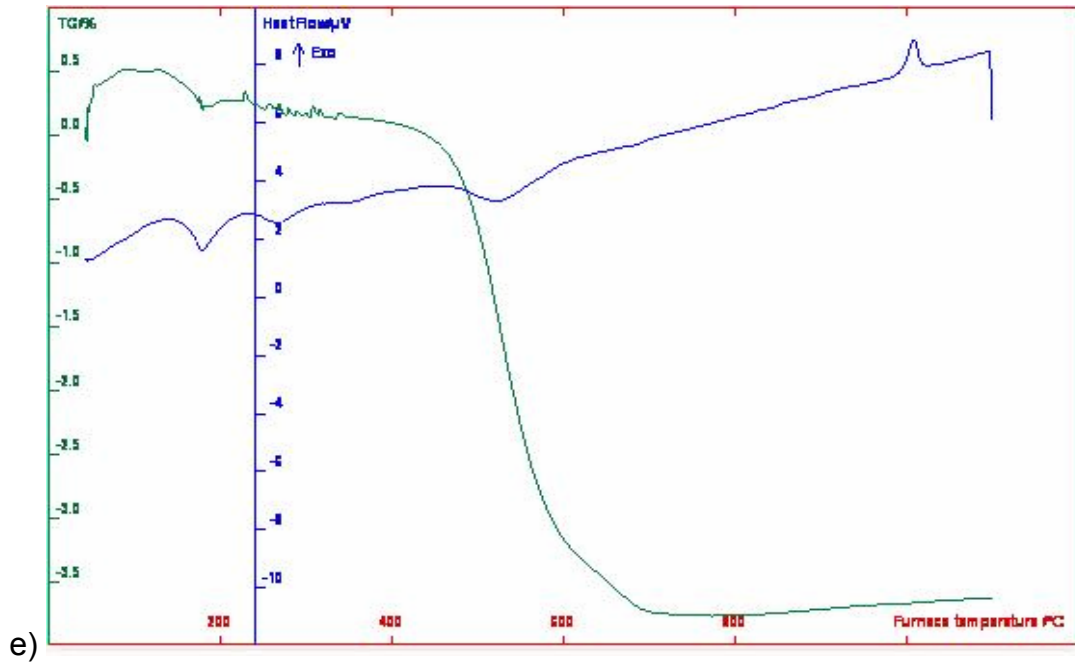
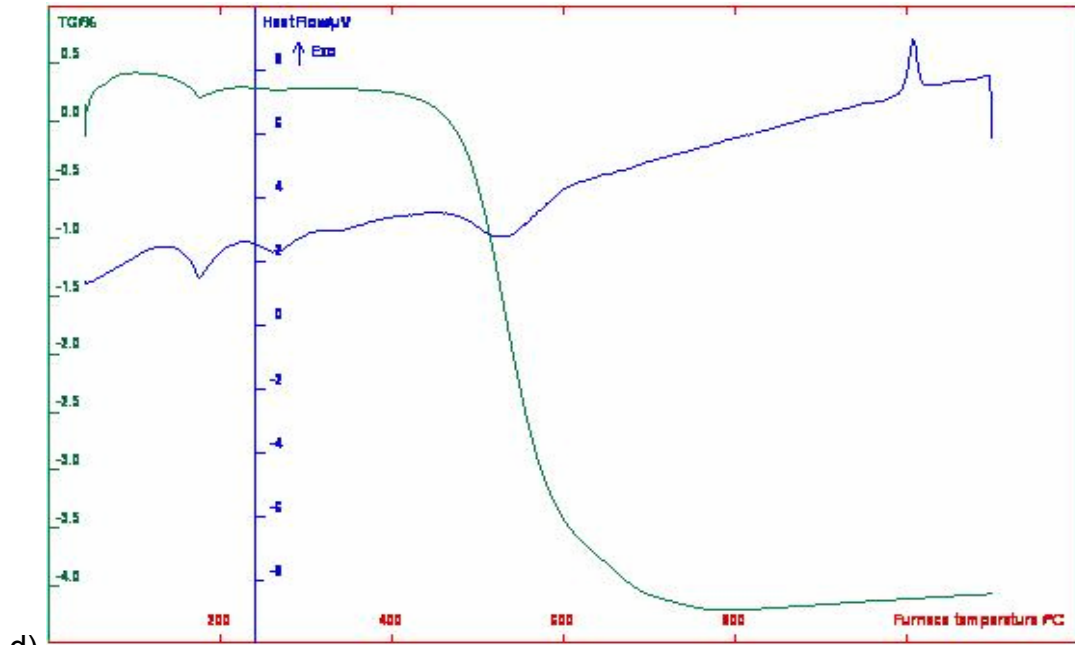


Şekil 4.2. BPO_4 'sız anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri

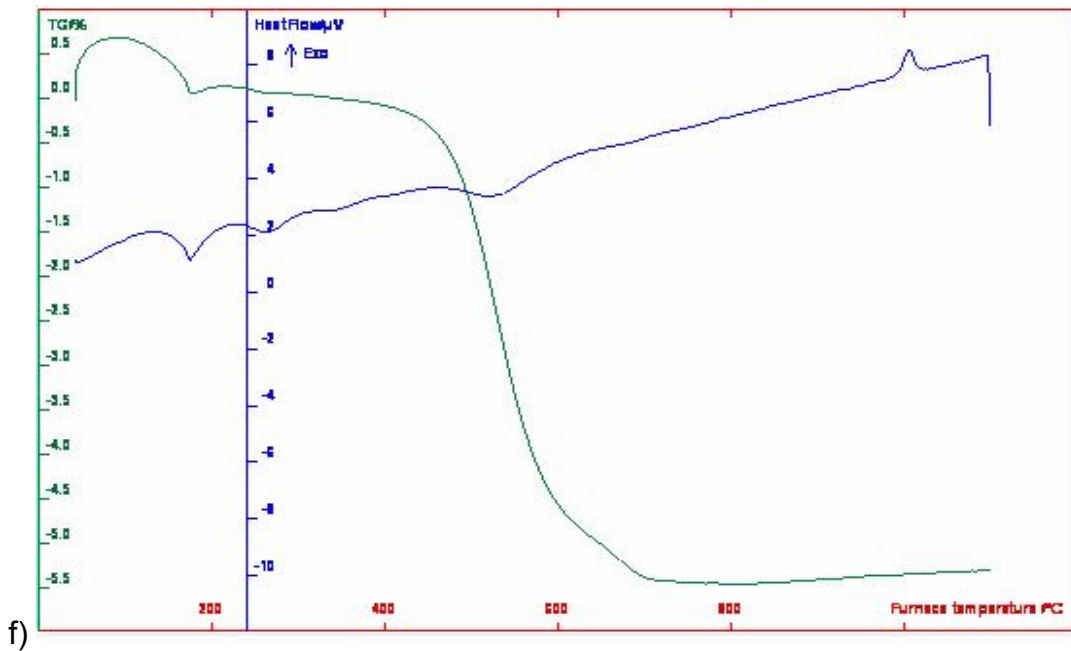
- a) A1 nolu BPO_4 'sız anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- b) A2 nolu BPO_4 'sız anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- c) A3 nolu BPO_4 'sız anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- d) A4 nolu BPO_4 'sız anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- e) A5 nolu BPO_4 'sız anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- f) A6 nolu BPO_4 'sız anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi



Şekil 4.2. (Devam) BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri
 a) A1 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 b) A2 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 c) A3 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 d) A4 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 e) A5 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 f) A6 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi



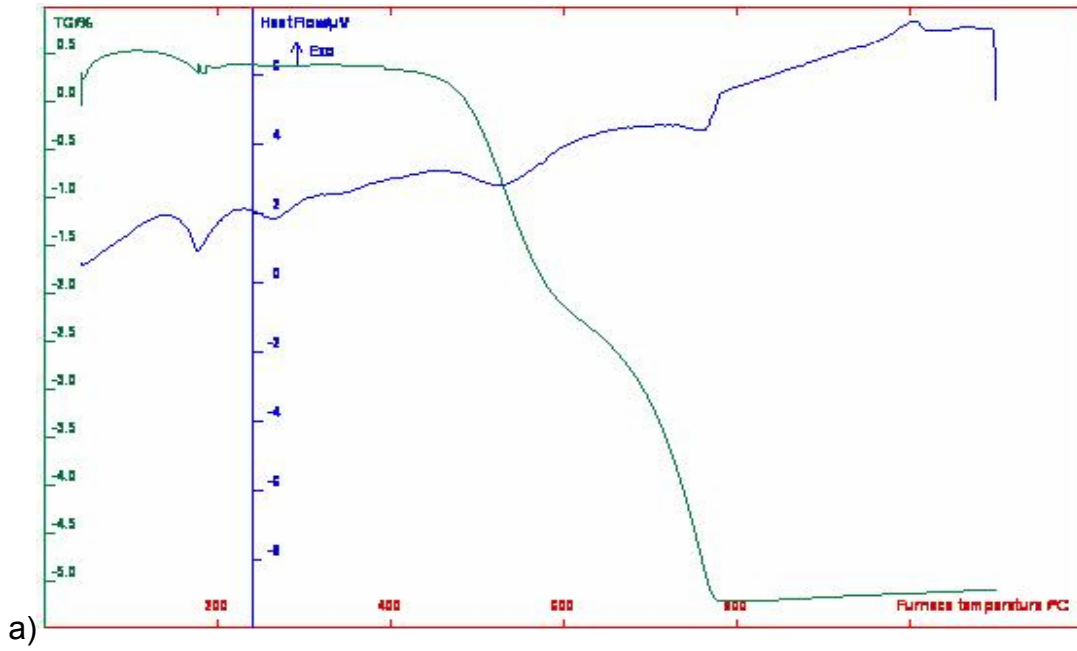
Şekil 4.2. (Devam) BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri
a) A1 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
b) A2 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
c) A3 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
d) A4 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
e) A5 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
f) A6 nolu BPO_4 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi



Şekil 4.2. (Devam) BPO₄ 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri
 a) A1 nolu BPO₄ 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 b) A2 nolu BPO₄ 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 c) A3 nolu BPO₄ 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 d) A4 nolu BPO₄ 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 e) A5 nolu BPO₄ 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
 f) A6 nolu BPO₄ 'süz anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi

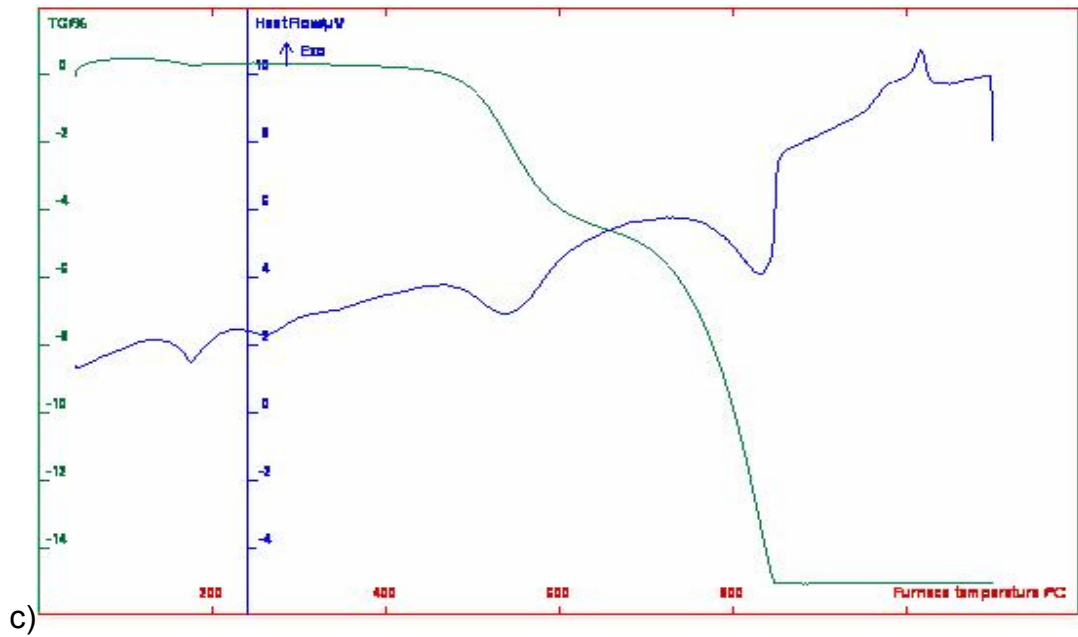
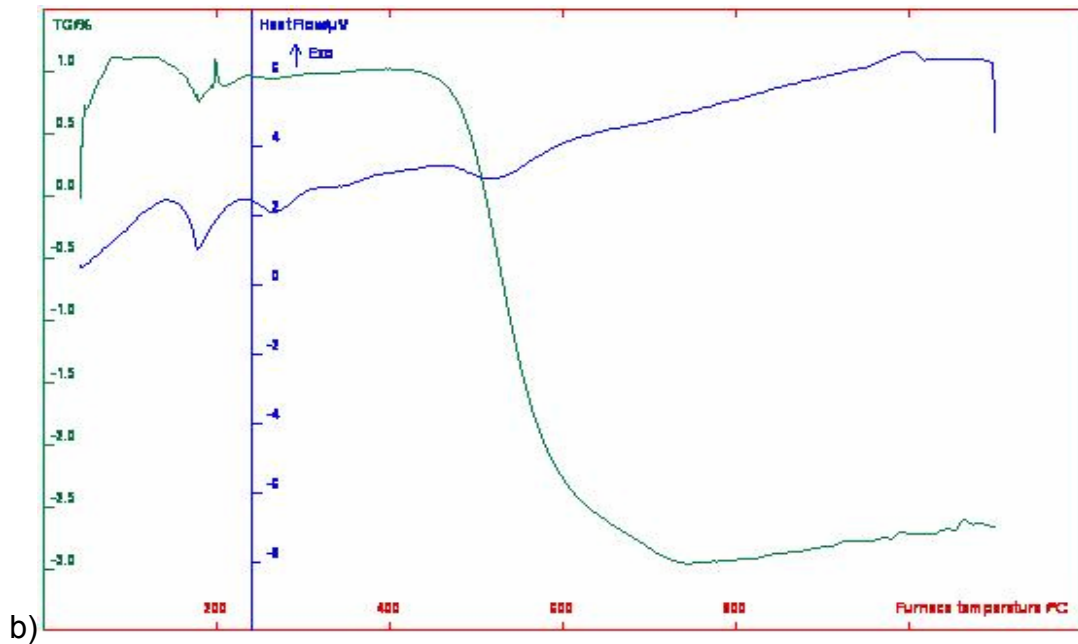
İlk endotermik pik 175 °C da başlayıp 220 °C 'da bitmiş ve en şiddetli değerine 200 °C'de ulaşmıştır. Bu hammaddelerdeki hidroksitlerin uzaklaşma tepkimesidir. İkinci endotermik pik 500 °C 'da başlamış 650 °C'da bitmiş en şiddetli değerine 600 °C 'da ulaşmıştır. Bu tepkime sırasında çok büyük kütle kaybının olduğu TG eğrisinden görülmektedir. Bu pik kaolinin meta kaoline dönüşüm tepkimesidir. Üçüncü endotermik pik 70 °C'da başlamış 800 °C da bitmiş ve en şiddetli değerine 775 °C ulaşmıştır. Bu wollastonit içerisindeki CaCO₃ safsızlığından meydana gelen bir piktir. Kalsit kalsinasyona uğramakta ve CaO haline dönüşmektedir. 1020 °C 'da meydana gelen ekzotermik pik mullitin fazının oluşum tepkimesinden kaynaklanmaktadır. Burada 1025–1050 °C larda çıkması beklenen ekzotermik anortit piki gözlenmemiştir. Benzer DTA pikleri BPO₄ 'süz bütün anorthit karışımlarında (A1, A2, A3, A4, A6) da görülmüştür. Sadece A3 nolu örnekte

1025 °C 'da yukarı doğru bir pik başlangıcı gözlenmiştir. Bu anortit oluşumunun ilk işaretleridir. Ancak pik tam oluşmadığından tepkime tam görülememiştir.



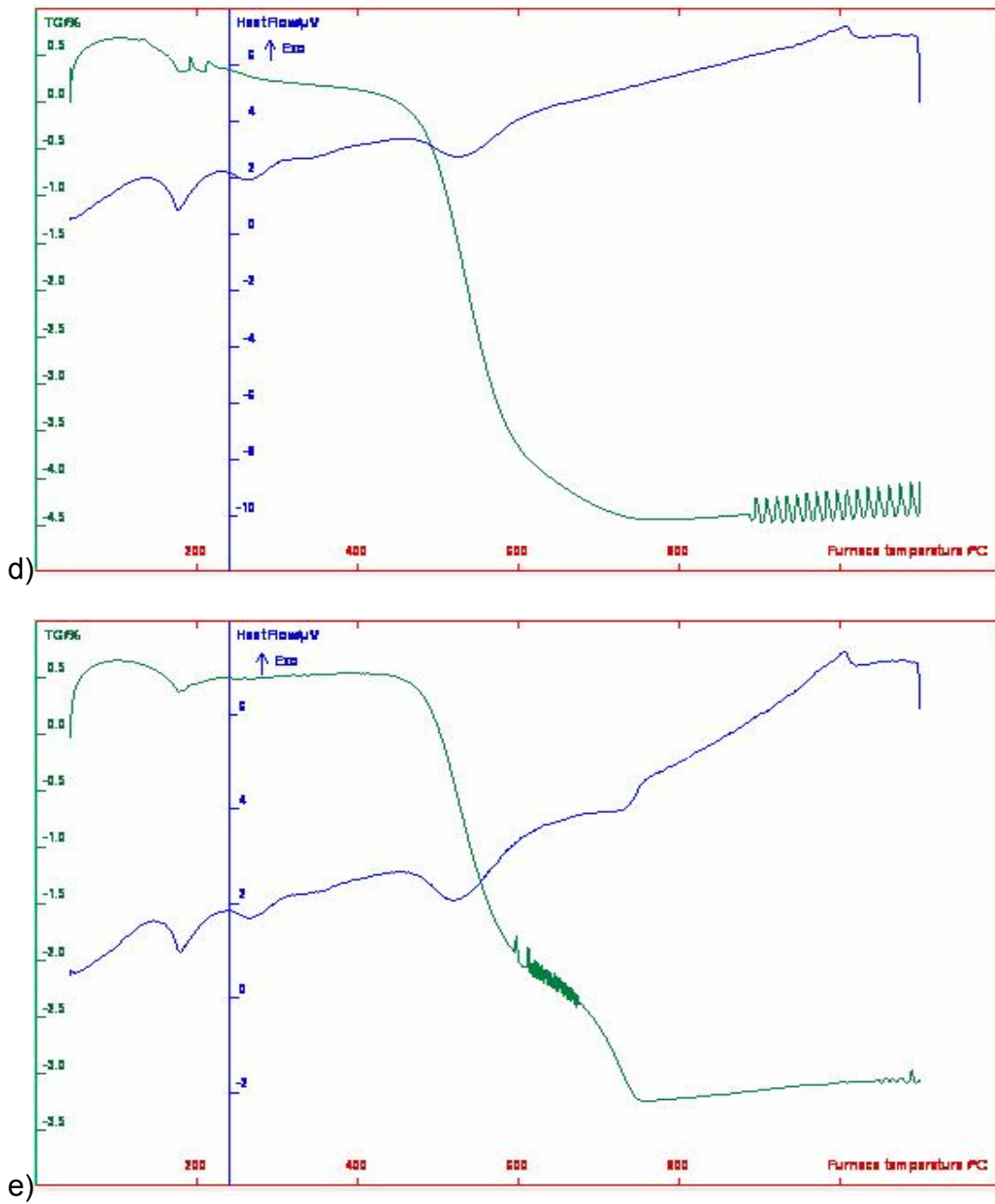
Şekil 4.3. BPO₄ 'Iı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri

- a) AP1 nolu BPO₄ 'Iı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- b) AP2 nolu BPO₄ 'Iı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- c) AP3 nolu BPO₄ 'Iı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- d) AP4 nolu BPO₄ 'Iı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- e) AP5 nolu BPO₄ 'Iı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- f) AP6 nolu BPO₄ 'Iı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi



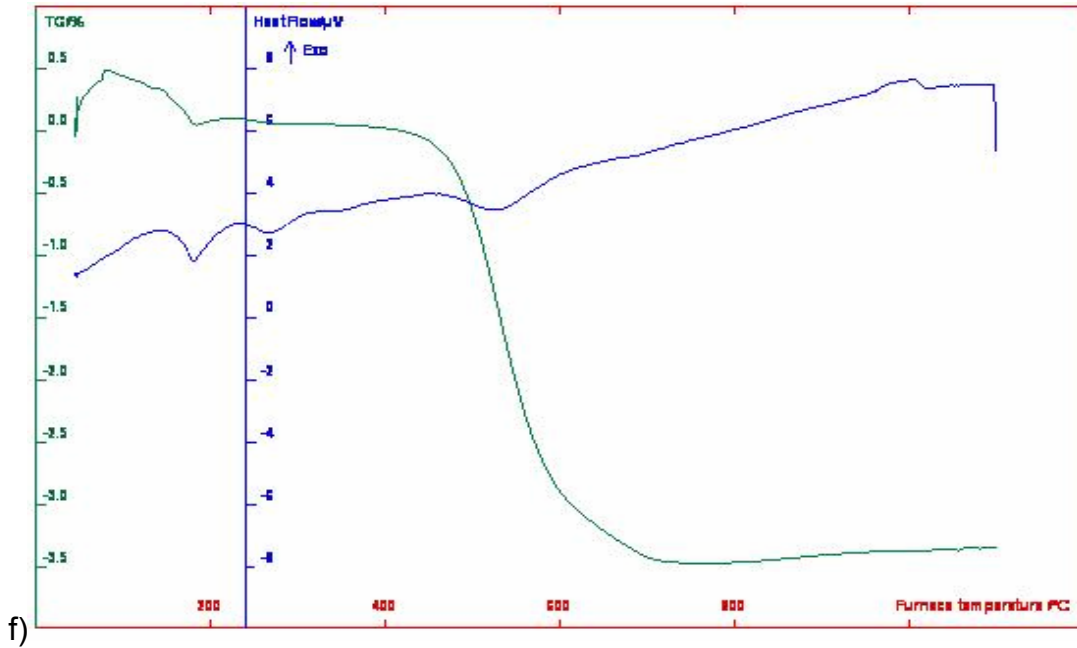
Şekil 4.3. (Devam) BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri

- a) AP1 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- b) AP2 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- c) AP3 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- d) AP4 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- e) AP5 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- f) AP6 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi



Şekil 4.3. (Devam) BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri

- a) AP1 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- b) AP2 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- c) AP3 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- d) AP4 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- e) AP5 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- f) AP6 nolu BPO_4 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi

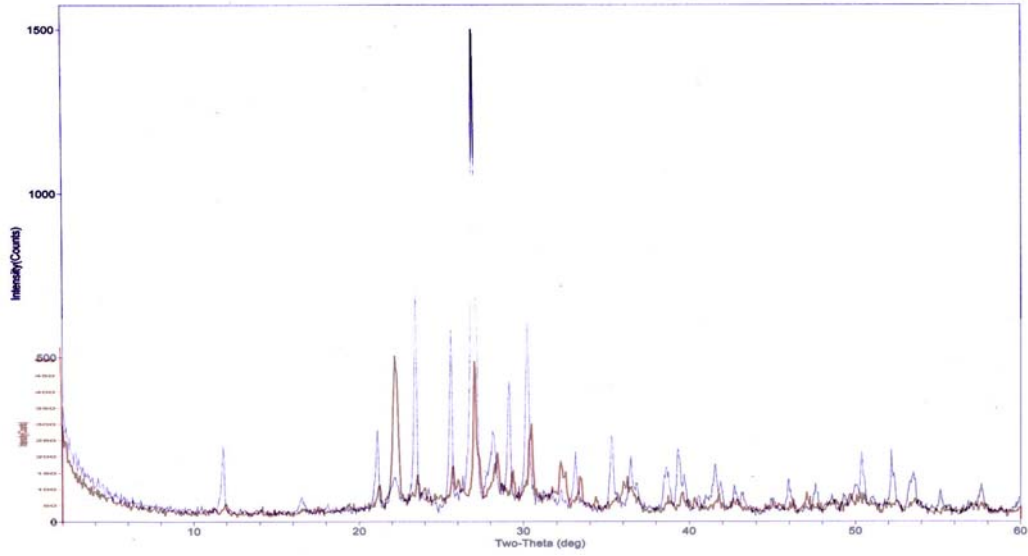


Şekil 4.3. (Devam) BPO₄ 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrileri

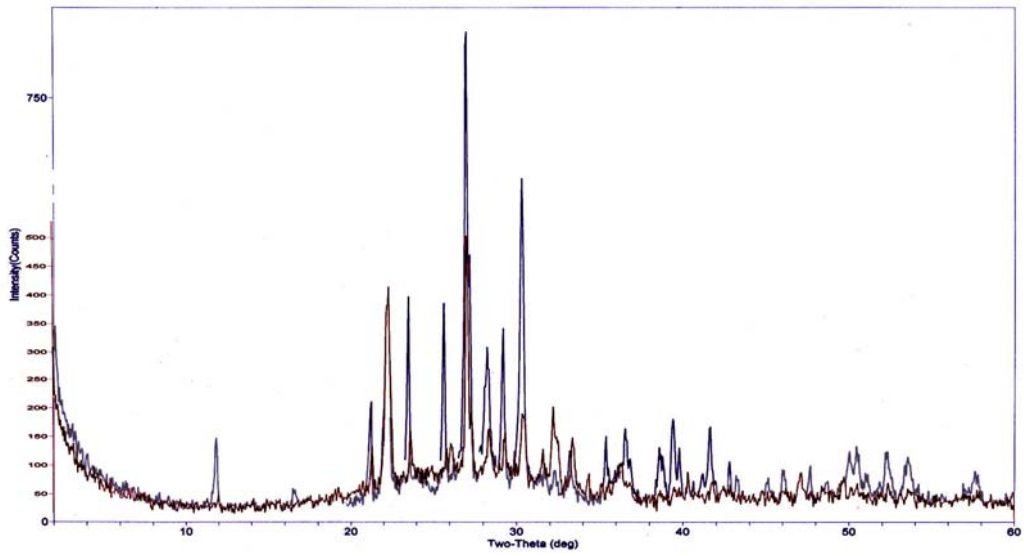
- a) AP1 nolu BPO₄ 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- b) AP2 nolu BPO₄ 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- c) AP3 nolu BPO₄ 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- d) AP4 nolu BPO₄ 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- e) AP5 nolu BPO₄ 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi
- f) AP6 nolu BPO₄ 'lı anorthit karışımının DTA ve TG analiz eğrisi

Benzer DTA pikleri BPO₄'lı bütün anorthit karışımlarında (AP1, AP2, AP3, AP4, AP5, AP6) da görülmüştür. Ancak maksimum sıcaklıkta meydana gelen çok geniş ve belli belirsiz pikler 1025 °C 'da düzleşmeyle kendini göstermiştir. Bu anortit fazının oluştuğunu göstermektedir. DTA'nın hassasiyeti ve ısıtma hızı bu ekzotermik pikin meydana gelmesini ve büyüklüğünü etkilemektedir.

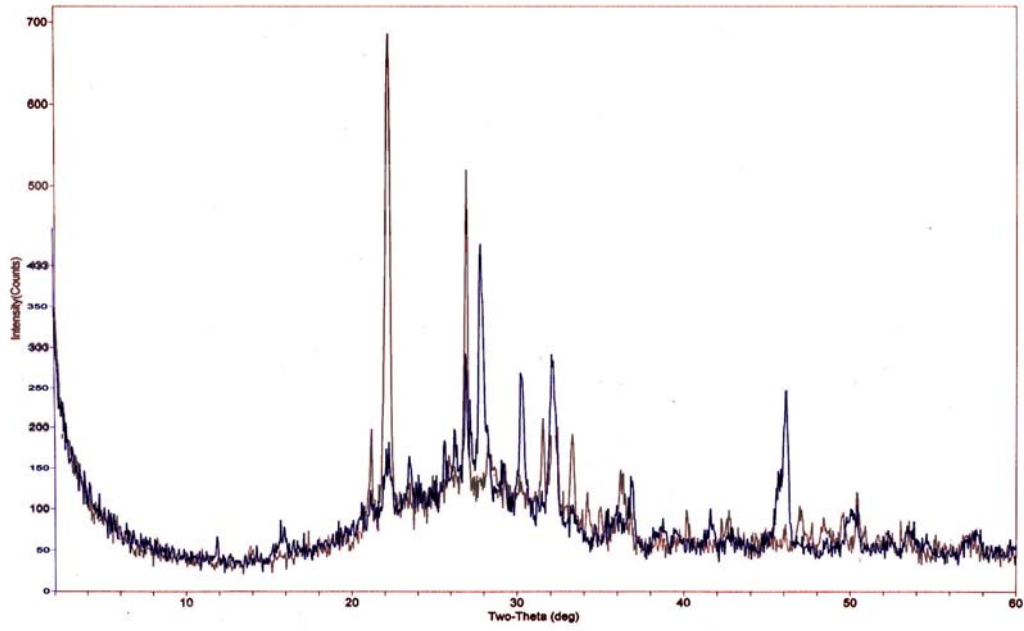
BPO₄' sız ve BPO₄ 'lı anortit karışımlarının X- Işını Kırınımı Analizi Eğrileri Şekil 4.4 – 4.16 arasında verilmiştir. Şekillerde kırmızı pikler Bor-Fasfatsız, mavi pikler Bor-fosfatlı anontit piklerini göstermektedir.



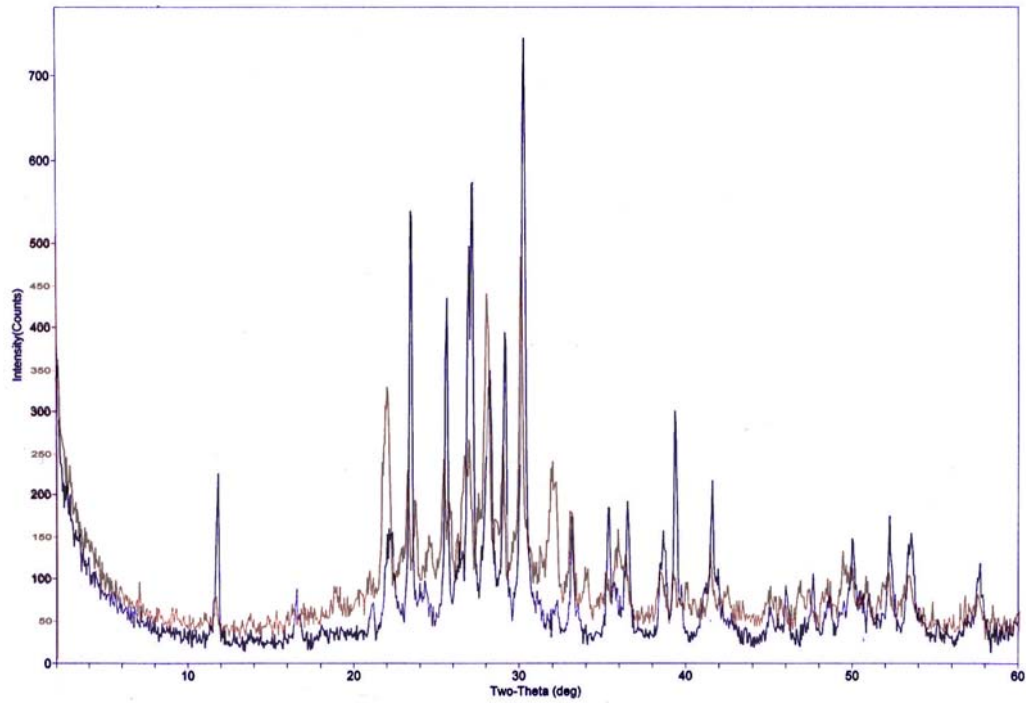
Şekil 4.4. 1100 °C’de sinterlenmiş 1 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



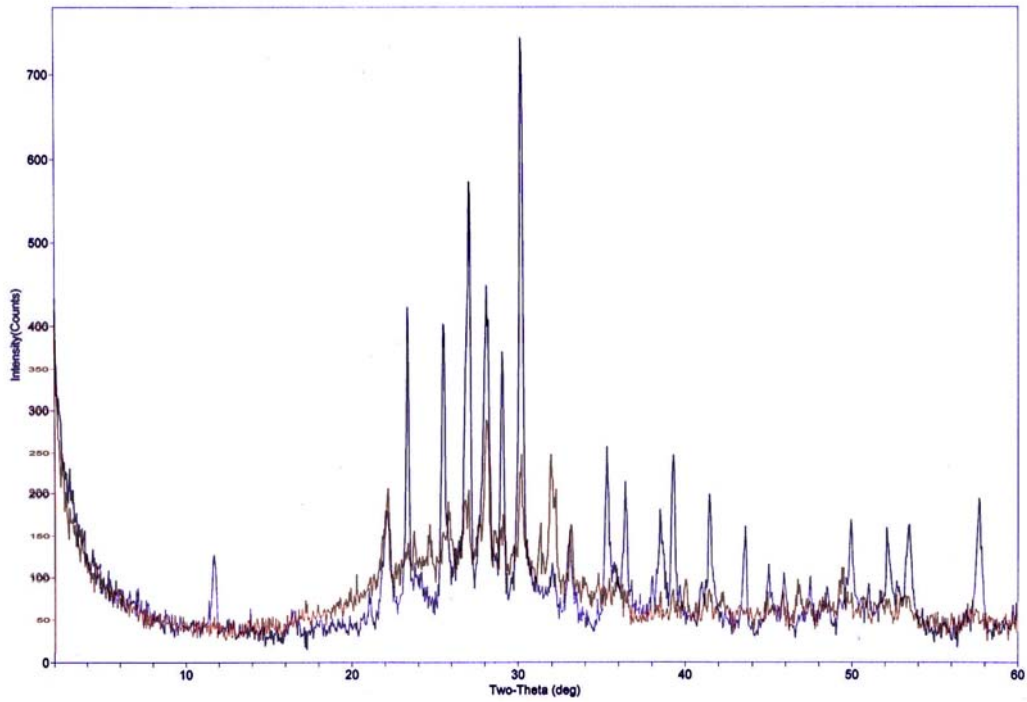
Şekil 4.5. 1150 °C’de sinterlenmiş 1 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



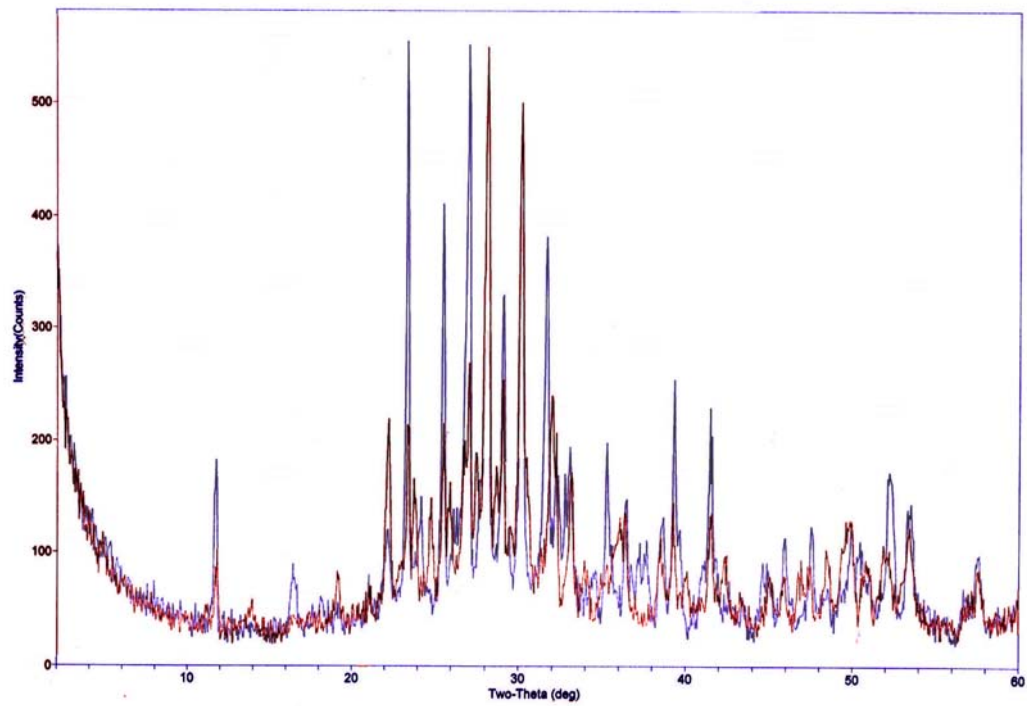
Şekil 4.6. 1200 °C'de sinterlenmiş 1 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



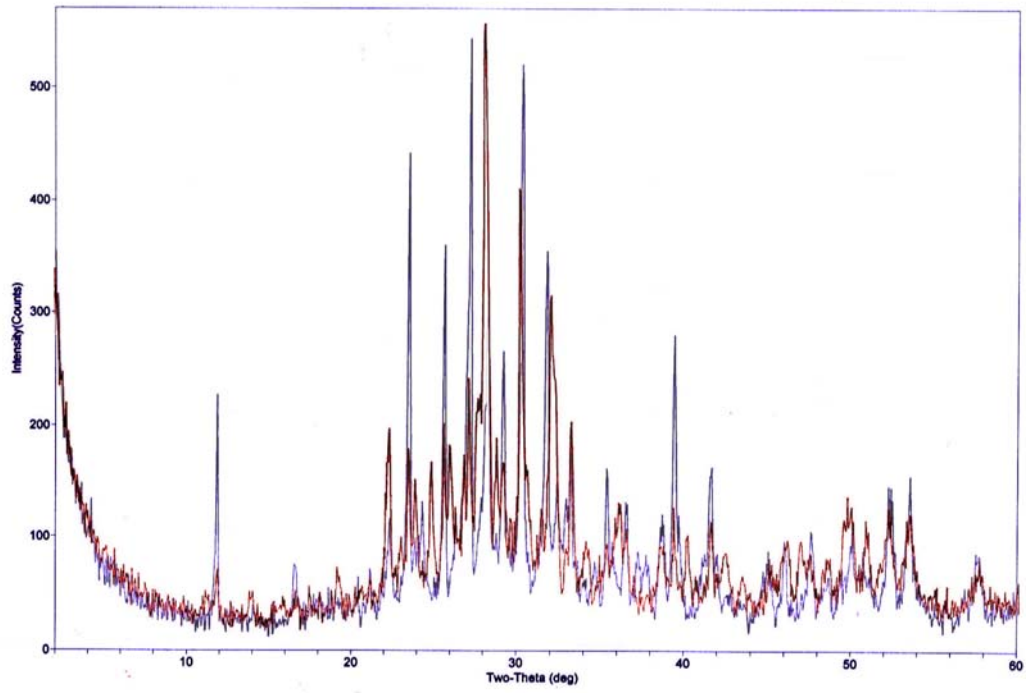
Şekil 4.7. 1100 °C'de sinterlenmiş 2 numaralı anortit karışımının Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



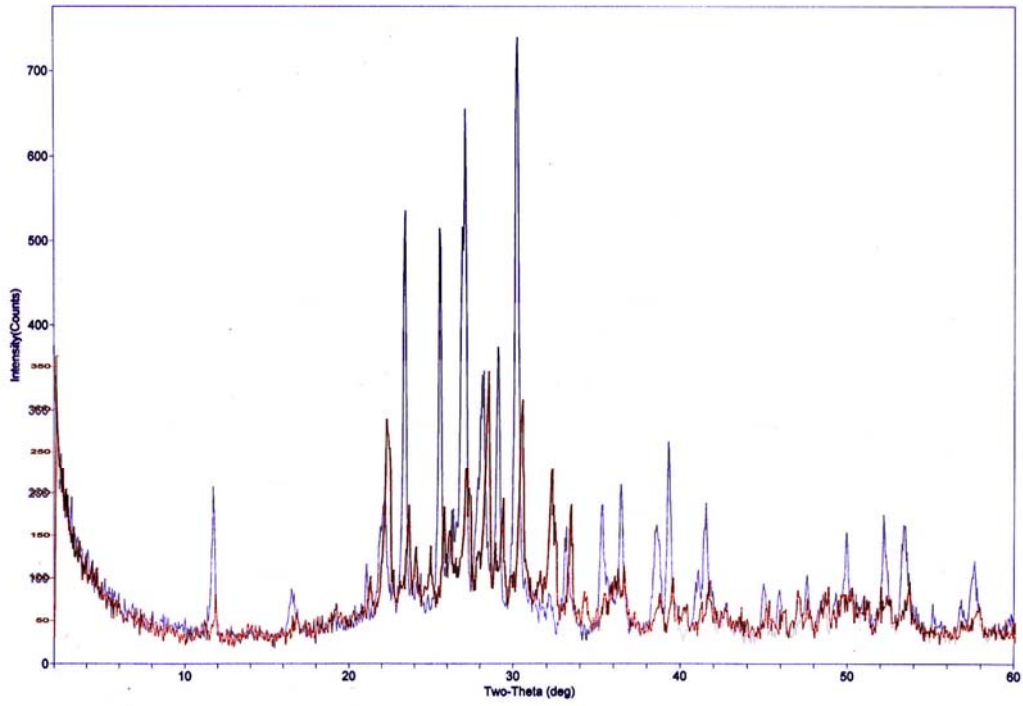
Şekil 4.8. 1150 °C'de sinterlenmiş 2 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



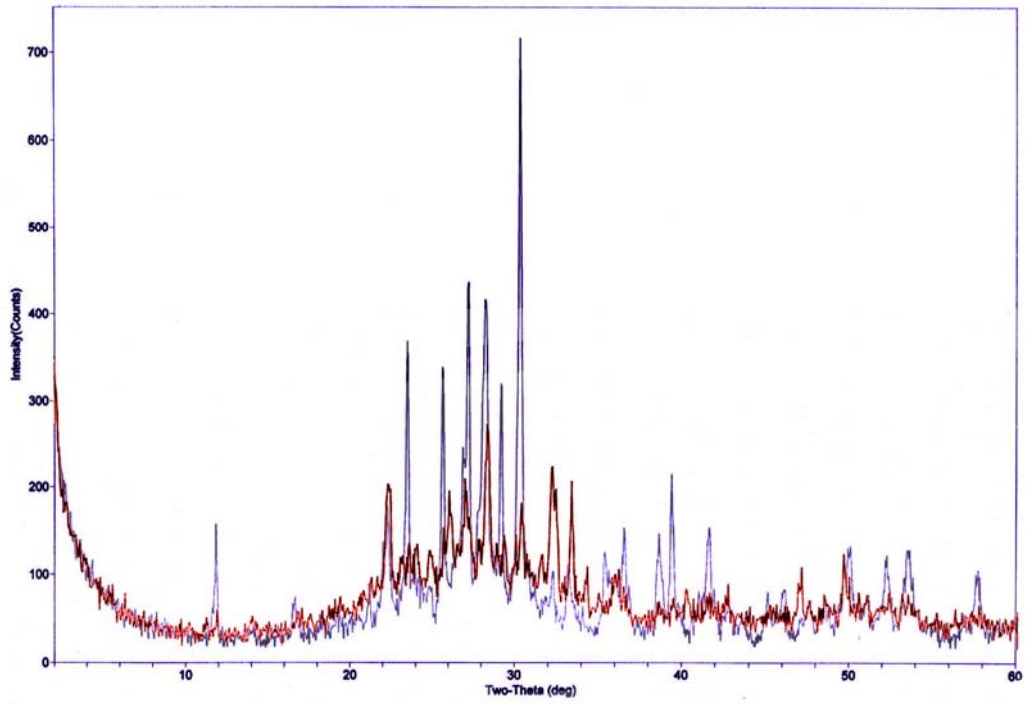
Şekil 4.9. 1100 °C'de sinterlenmiş 3 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



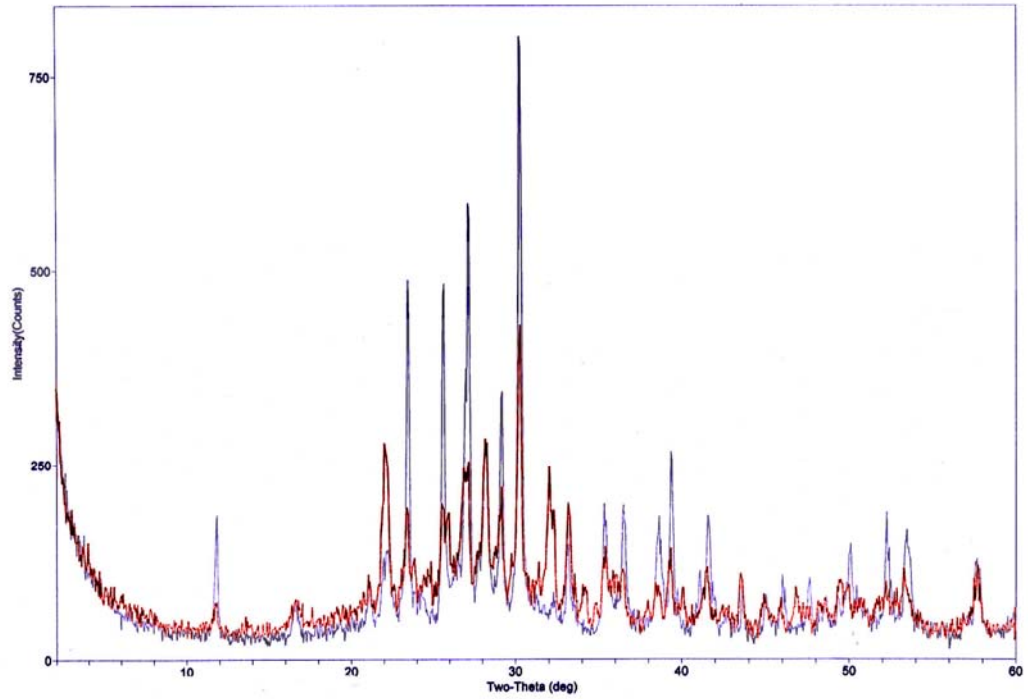
Şekil 4.10. 1150 °C’de sinterlenmiş 3 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



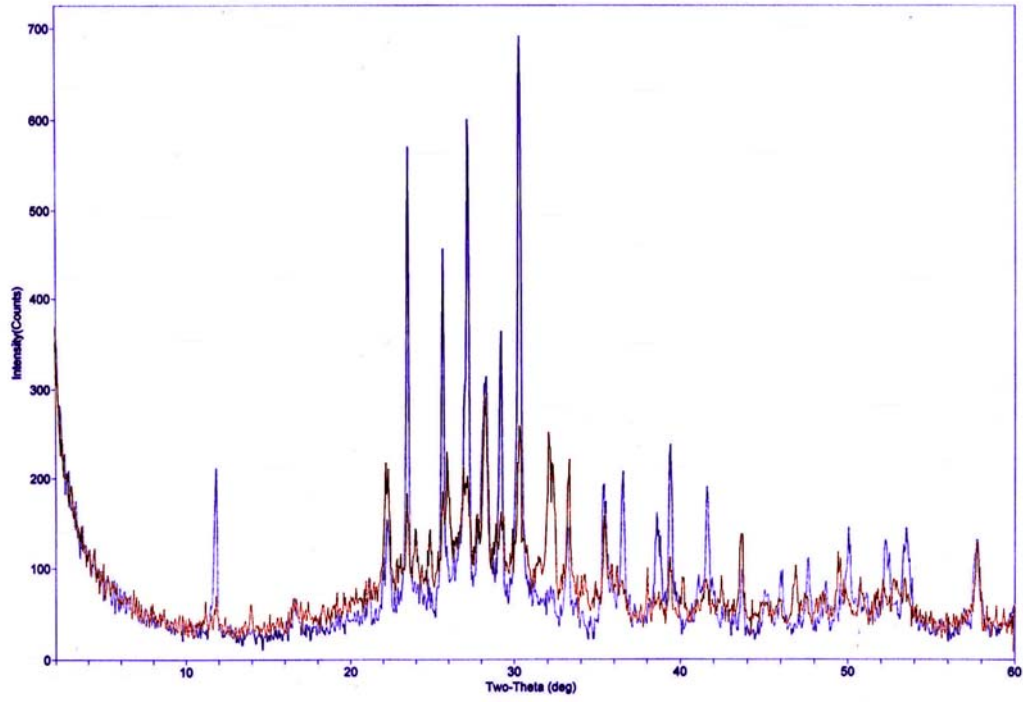
Şekil 4.11. 1100 °C’de sinterlenmiş 4 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



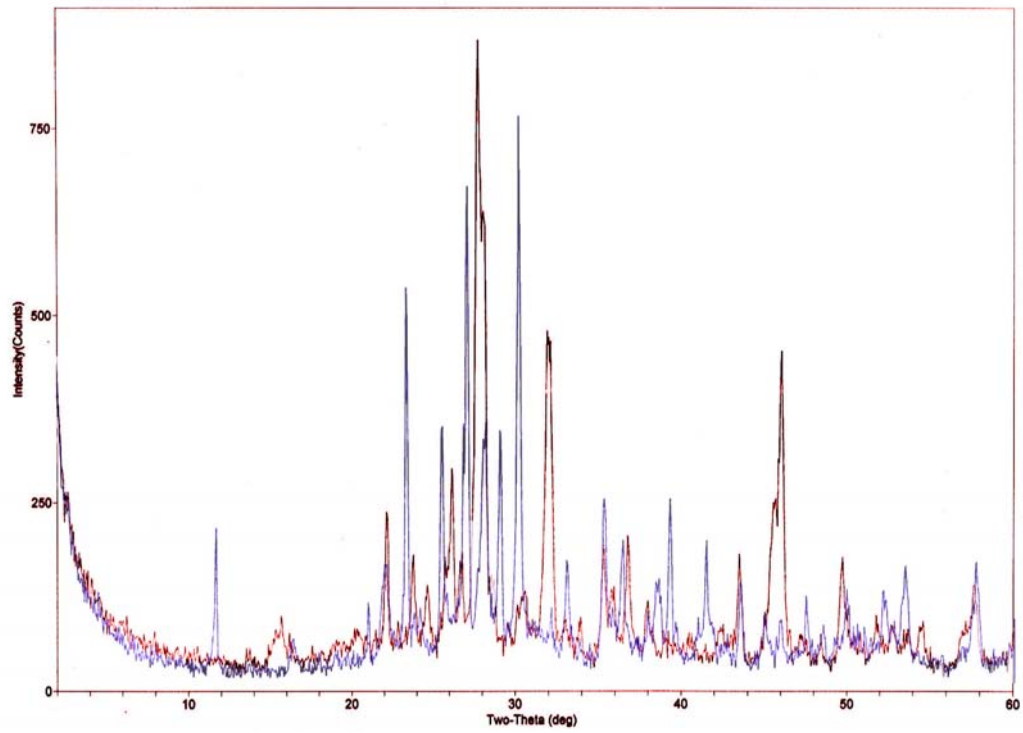
Şekil 4.12. 1150 °C'de sinterlenmiş 4 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



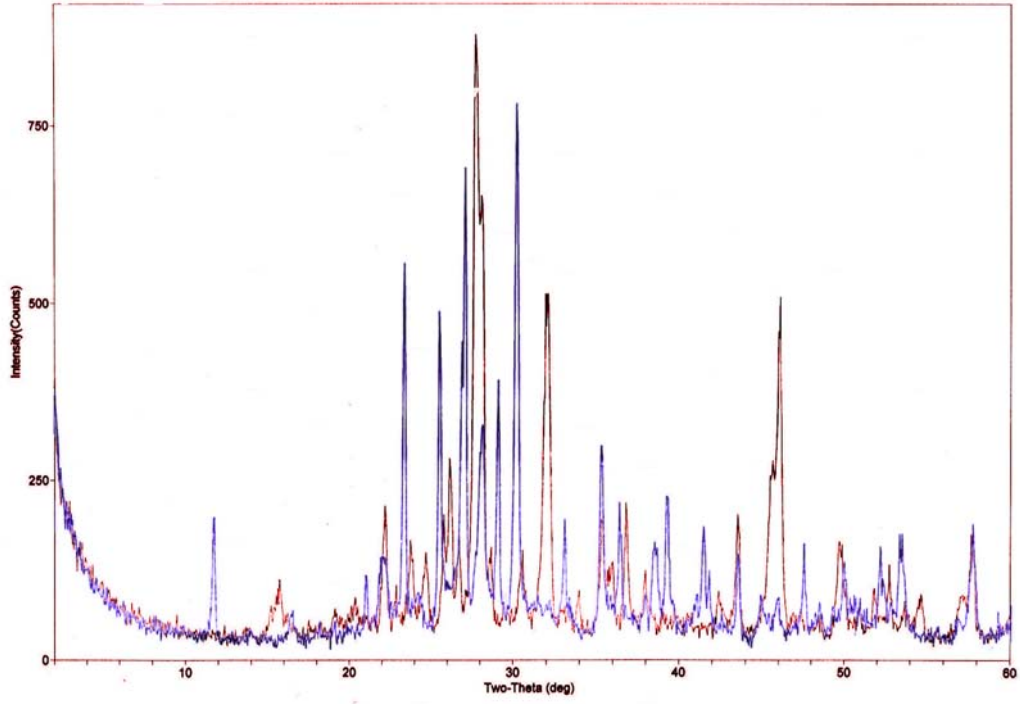
Şekil 4.13. 1100 °C'de sinterlenmiş 5 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



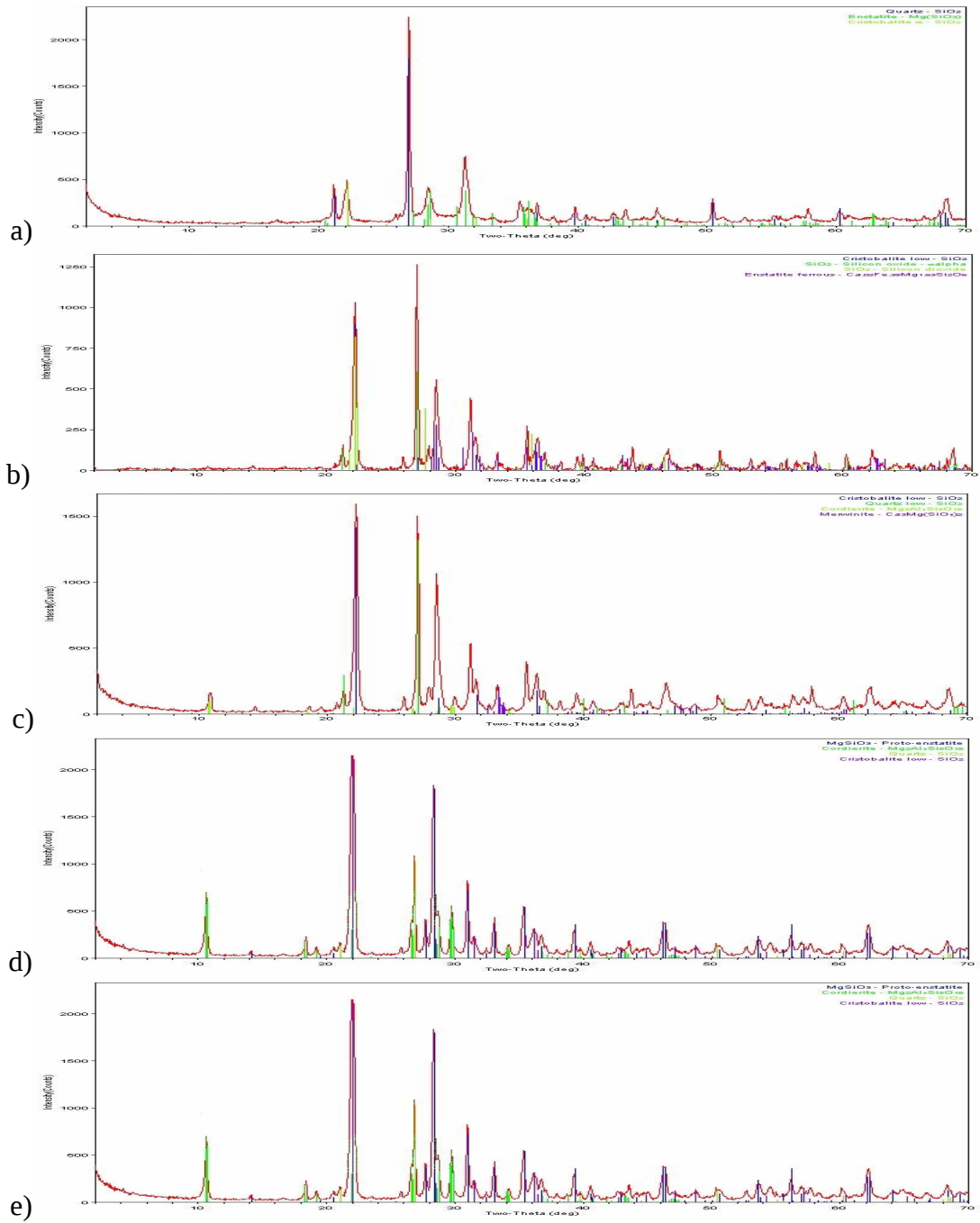
Şekil 4.14. 1150 °C'de sinterlenmiş 5 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.15. 1100 °C'de sinterlenmiş 6 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması

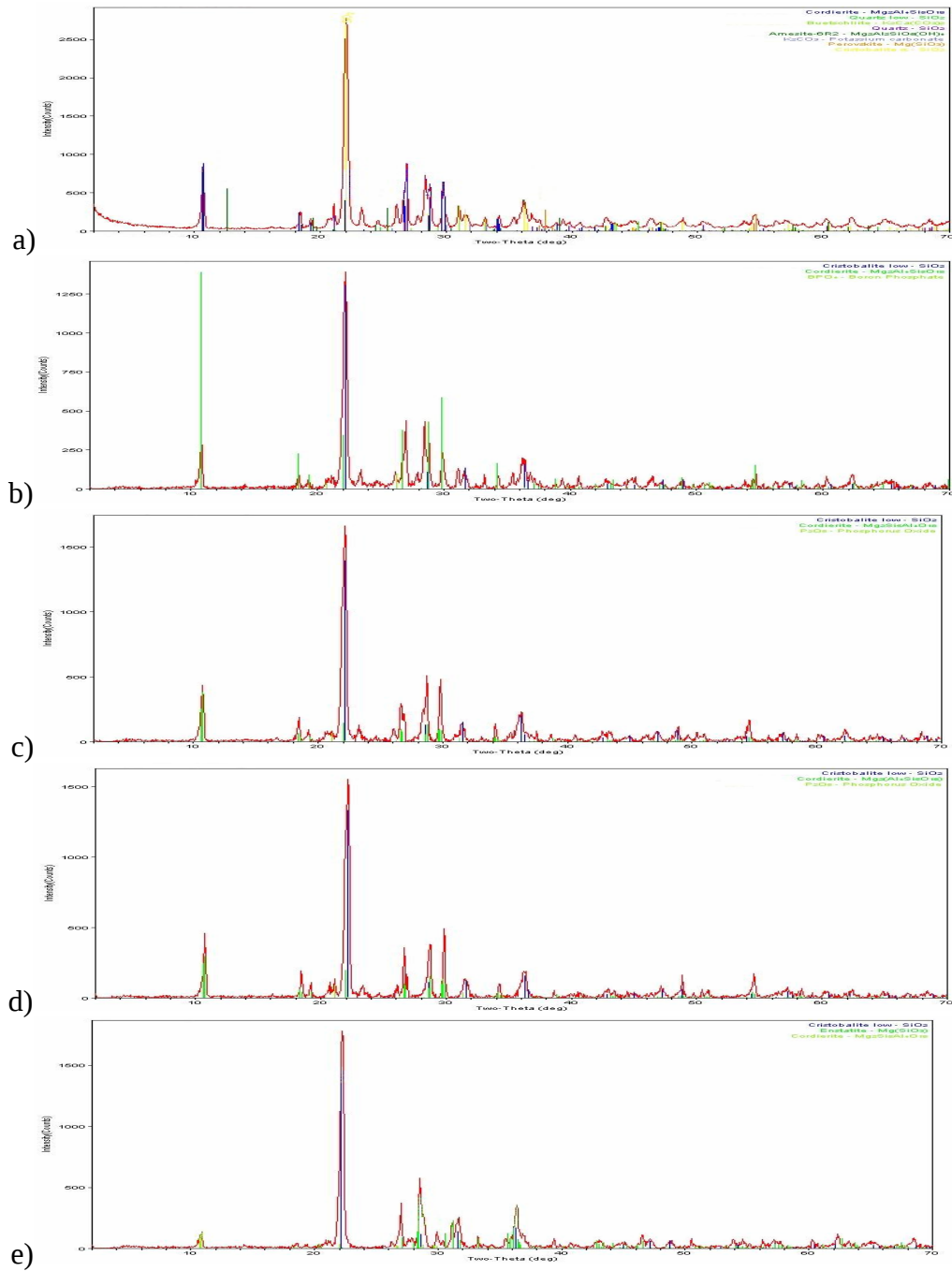


Şekil 4.16. 1150 °C’de sinterlenmiş 6 numaralı anortit karışımı nın Bor-Fosfat katkılı ve katkısız XRD desenlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.17. BPO₄ Katkısız olarak hazırlanan Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş 14 numaralı Kordierit karışımının X ışını kırınımı analizleri

- a) 1100°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune
- b) 1200°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune
- c) 1250°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune
- d) 1300°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune
- e) 1350°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune



Şekil 4.18. BPO₄ Katkılı olarak hazırlanan Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş 14 numaralı Kordierit karışımının X ışını kırınımı analizi

- a) 1100°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune
- b) 1200°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune
- c) 1250°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune
- d) 1300°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune
- e) 1350°C'de sinterlenmiş 14 numaralı numune

Literatürden bulunanlarla kordierit fazının X-Işını kırınımı desenleri 2θ , d ve I/I_0 değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Buna göre BPO_4 katkısız karışımlarda kordierit fazı $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ‘da oluşmaya başlamış ve pik şiddetlerinden 1300 ve $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ‘larda en yüksek değerine ulaşılmıştır (Şekil 4.17). BPO_4 Katkılı kordierit karışımlarında kordierit fazının oluşumu 1100°C ‘da başlayıp $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ‘da en şiddetli değerine ulaşmıştır(Şekil 4.18).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada borik asit ve fosforik asitin stokiyometrik oranda ısıtılarak karıştırılması sonucu bor fosfat elde edilmiştir. Elde edilen bor fosfatın X-Işınları kırınımı desenleri ile bor fosfatın ASTM standart X-Işını kırınım değerleri karşılaştırılmış ve büyük oranda birbirine benzediği ve eşleştiği belirlenmiştir. Yapılan kimyasal analiz sonucunda ise % B_2O_3 miktarının stokiyometrik olarak teorik olarak hesaplanandan daha büyük olduğu görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan fosforik asitin ticari saflıkta olması (%65 lik) satılan bu ürünün saflığının belirtilen saflıkta olmaması stokiyometrik oranların değişmesine yol açabilir. Daha saf kimyasallarla bor fosfat sentezi kontrollü bir şekilde yapılmalıdır. Ancak elde edilen bor fosfatın büyük oranda olduğu X-Işını kırınımı analizi ile belirlendiğinden deneylerde kullanılmıştır.

2. Bor fosfat sentezinde elde edilen katının kurutulmasında birçok güçlüklerle karşılaşmıştır. Özellikle fosfat buharları zehirli olduğundan daha emniyetli bir şekilde ve fabrikasyona uygun püskürtmeli kurutucu denenmelidir.

3. Bu çalışmada seçilen hammaddelerin teorik saflıkta olduğu varsayılarak hesaplamalar yapılmıştır. Hammaddelerin kimyasal analizleri teorik saflıkta olmadığını göstermektedir. Örneğin

Teorik kaolinitdeki % Al_2O_3 miktarı = 39,5

Kullanılan kaolinitin % Al_2O_3 miktarı = 37,0

Bu da oluşan kordierit ve anortit fazlarının miktarında azalmaya neden olmaktadır. X Işını kırınımı analizinde pik şiddetlerinin azalmasına sebep olmaktadır. Çalışma daha saf ve alternatifli hammaddelerle denenmelidir.

3. Vollastonit , kaolinit , kalsit ve kuartz hammaddeleri kullanılarak oluşturulan anortit karışımları 1100 °C.'dan başlayarak 1150,1200,1250 °C lara pişirilmiştir. Pişirilen örneklerle yapılan X-Işını kırınımı analizi sonucu teorik olarak 1150 °C da oluşması gereken anortit fazının 1100 °C da olduğu belirlenmiştir. Talk, kaolinit, alumina hammaddeleri kullanarak oluşturulan kordierit karışımları 1150 °C'dan başlayarak 1200, 1250, 1300, 1350 °C lara pişirilmiştir. Pişirilen örneklerle uygulanan X-Işını kırınımı analizi sonucu teorik olarak 1365 °C'da elde edilmesi gereken kordierit fazının 1250°C da elde edildiği belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre bor fosfat anortit ve kordierit fazlarının oluşumu sıcaklıklarını daha da azalttığı belirlenmiştir. Sıvı faz sinterlenmesinde ilk sıvı düşük sıcaklıkta oluşması ve sinterlenecek taneciklerin ıslatması (ıslatma açısının 45° den küçük olması) gerekmektedir. Bor fosfat şişme olmadan bu iki görevi de yerine getirdiği faz diyagramlarından anlaşılmaktadır (Şekil 4.17). Bor fosfat yüksek sıcaklıklarda B_2O_3 , P_2O_5 oluşturur. Bu oksitlerin anortit ve kordieriti oluşturan CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ile yaptığı faz diyagramları ve oluşturdıkları ötektikler karışımların düşük sıcaklıklarda oluşacağını göstergeleridir. Ancak bu çalışma için gerekli bor fosfat – kordierit ve bor fosfat – anortit faz diyagramları literatürden bulunamamıştır. Bor fosfatın kordierit ve anortitle yaptığı faz diyagramlarını çalışmak ilerde yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır.

4. Bu çalışmada üçgen diyagram üzerinde yapılan iki farklı yöntemle oksitlerden minerallerin miktarlarına geçiş hesabı yapılmıştır. Yapılan karışımlarda bulunan mineral miktarları karıştırılarak örnekler hazırlanmış, pişirilmiş ve istenilen fazlara ulaşılmıştır. Ancak fabrikasyon düşünüldüğünde hammaddelerin uygulanacak şekillendirme yöntemlerine göre seçilmesi ve fırındaki davranışlarının daha ötede karakterize edilmesi gerekmektedir. Örneğin dökümle şekillendirme yapılacaksa reolojik özelliklerinin, plastik şekillendirme yapılacaksa plastiklik özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca pişirme sırasında oluşabilecek hasarları en aza indirmek için dilatometrik davranışlarının ve deformasyon deneylerine de ihtiyaç bulunmaktadır.

5. Anortit ve kordierit fazlarının bor fosfat katkısı ile oluştuğu yapılan analizlerle belirlenmişti. Ancak oluşan fazların kantitatif miktarlarının bulunması bu çalışmada yapılmamıştır. Oluşan fazların miktarlarını bulmaya yönelik yapılacak çalışmalar bor fosfatın katkısını daha anlamlı hale getirecektir.

6. Bir seramik ürünün pişirilmesinde uygulanan fırın rejimi örneklerden elde edilen dilatometrik eğrilerden elde edilebilmektedir [46]. Bu çalışmada örneklerin pişirilmesinde uygulanan pişirme rejimi tamamen tecrübelerle seçilmiştir. Özellikle termal şok riski bulunan ve hızlı pişirimle elde edilmeye çalışılan kordierit ve anortit seramiklerinde dilatometrik davranışa göre hareket etmek kaçınılmazdır. Dilatometrik eğrilerden yararlanılarak yapılacak fırın rejim grafiğini uygulamak daha anlamlı olacaktır.

7. Kordierit ve anortit fazlarının daha düşük sıcaklıklarda elde edilmesi için sadece % 10 bor fosfat katkısı bu çalışmada uygulanmıştır. Bor fosfat katkısının arttırılması veya azaltılmasının fazlarda meydana getireceği değişiklik belirlenerek optimizasyonun yapılması ileriki çalışmalarda düşünülebilir.

8. BPO_4 ilaveli BPO_4 ilavesiz örneklerin mekanik dayanımları, elektriksel özellikleri, yoğunlukları, dielektrik davranışları, genleşme katsayıları v.s. llerek performansının bulunması ve diğer seramiklerle kıyaslanması bu çalışmada imknsızlıklar nedeniyle yapılamamıştır. Böyle bir çalışmanın uygulanabilirliği ancak kullanım yerlerine uygun özelliklerin ölçülmesi ile mümkün olabilir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda performans deneylerinin yapılması çalışmanın anlamını arttıracaktır.

9. Karışımlara uygulanan DTA ve TG eğrileri 1100 C a kadar alınabilmemiştir. Tam fazların ortaya çıkma aşamasında DTA cihazının sınır sıcaklığına gelinmiş gerekli pikler çok açık olarak görülememiştir. Fazların oluştuğu

sıcaklıklarda ekzotermik piklerin çok geniş olması ve çok küçük olması da bu durumun ortaya çıkmasında etkili olmuştur. Ayrıca ısıtma hızının daha küçük seçilmesi ve DTA cihazının hassasiyeti ve sıcaklık aralığının arttırılması bu sorunu giderecektir. Özellikle anortit fazının görülmesinde soğuma sırasında alınacak DTA grafiğinin alınmasında anortit fazının görülmesi yönünden daha güvenilir olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Norton, F.H., "Fine Ceramics Technology and Applications", **Mc Graw-Hill Book Comp. Inc.**, New York, London 278- 292 (1970.).
2. Norton, F.H., "Elements of Ceramics" **Addison-Wesley Publ**, Comps, Philippines, 301-312 (1974).
3. Singer, F., Singer, S.S., "Industrial Ceramics", **Chapman and Hall**, London, 50-86 (1979).
4. Grimshaw, W.R., "The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials", **ErnestBenn**, London, 120-132 (1971)
5. Singer, F. Singer, S.S. "Industrial Ceramics" **Chapman and Hall**, London, 394-395, (1979).
6. Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. "Introduction to Ceramics" **John Wiley and Sons Pub. Company**, Newyork, London Sydney, Toronto, 58-96, (1976).
7. Cahn, R.W., Haasen, P. Kramer, E.J., "Materials Science and Technology A Comprehensive Treatment", Processing of Ceramics Part II., Weinheim, **Newyork, Cambridge** 100-138 (1993).
8. Kingery, W.D., "Metal-Ceramic Interactions: I. Factors Affecting Fabrication and Propertios of Cermet Bodies" **J.Ame.Cer.Soc.**, 36 (11): 362-367, (1953).
9. Economos, G., Kingery, W.D. "Metal-Ceramic Interactions: II Metal-Oxide Interfacial Reactions at Elevated Temperatures", **J. Am. Cer. Soc.** 12(36): 403-409, (1953).
10. German, R. M., "Liquid Phase Sintering", **Plenum Pres.** Newyork, London, 75-89, (1985).
11. Baran, B., Sır ve Kendi Kendini sırlayan porselen üretimi, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, 22-48, (1998).
12. Levin, E.M., Robbins, C.R., McMurdie, H.F., "Phase diagrams for ceramists", **The American Ceramic Soc.**, Ohio, 311-354, (1974).
13. Rockett, T.J., Foster, W.R., "Phase relations in the System boron oxide silica" **J.Ame.Cer.Soc.**, 2 (28): 75-80, (1965).

14. Rasch, H., "Considering some thermal applications for cordierite and cordierite mullite materials", **Ber.Dt.Keram.Ges.**, 454-458, (1987).
15. Nandi, A.K., "Thermal expansion behavior of boron doped cordierite glass ceramics" **J.Am.Cer.Soc.** 3 (82): 789-879 (1999)
16. Gören, R., Göcmez, H., Özgür, C., "Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina" **Ceramic International**, 4 (32): 406-409 (2006).
17. Djordjevic, N., Pavlovic, L., "The influence of activation and relaxation time on synthesis of cordierite ceramics", **J.Serb.Chem.Soc.** 3 (71): 293-301 (2006)
18. Naga, S.H., Salam, E.H., İbrahim, D.M., "Effect of mineralizers on the production of dense cordierite bodies" **Interceram**, 4(43): 24-45, (1994).
19. Singer, F, Singer, S.S., "Industrial ceramics", **Chapman and Hall Ltd.** London, 42-90, (1971).
20. Shi, Z.M., "Sintering additives to eliminate interphases in cordierite ceramics" **J.American Ceramic Soc.**, 5(88): 1297-1307, (1999).
21. Shi, Z.M., Liang, K.M., Zhang, Q., Gu, S.R., "Effect of cerium addition on phase transformation and microstructure of cordierite ceramics prepared by sol gel method", **J.Material Science**, (36): 5227-5230, (2001).
22. Mercurio, D., Thomas, P., "Thermal Expansion Study of alkali substituted cordierite", **Proc.of Euro Ceramic Conference** Alanya, 2-72, (1989).
23. Grosjean, P., "Influence of talc parameters on technical cordierite properties", **Interceramic**, 4 (52): 218-22, (2003).
24. Holland, H.J., Murtagh, M.J., "International centre for diffraction data Advance in x-ray analysis", **JCPDS**, (42): 421-28 (2000).
25. Antsiferov, V.N., Porozova, S.E., Karmanov, V.I., "Mechanochemical activation of batch during fabrication of highly porous cordierite materials based on natural oxide compounds", **Science of Sintering**, (38): 203-213, (2006).
26. Beals, R.J., Cook, R.L., "Low expansion cordierite porcelains", **J.Am.Cer.Soc.**, 2(35): 53-57, (1952).

27. Sung, Y.M., "Ceramic Glazes and Frits interceram", **J.Mater.Sci.** 20(31): 21-54, (1996).
28. Okuyama, M., Fukui, T., Sakurai, C., "Irreversible Thermal Expansion" **J.Am.Cer.Soc.**, 1(75): 153-159, (1992).
29. Gören, R., Mergen A., Ceylantekin, R., "Preparation of cordierite ceramics from talc with boron oxide addition" **Key Engineering Materials**, 68(264): 301 – 304 (2004).
30. Lamar, R.L., Warner, M.F., "Reaction and fired property studies of cordierite compositions", **J.Am.Cer.Soc.** 12(37): 602-622, (1997)
31. Naga, S.H., Sallam, E.H., Ibrahim, D.M. "Effect of mineralizers on the production of dense cordierite bodies" **Interceram**, 4(43): 243-245, (1994).
32. Wiedmann, T., Hochfestporzellane, F., "Sprechsaal for Keramik, Glas, Silikate" **101Jahrg**, (15): 631-666, (2001).
33. Manfredini, T., Pellacani, G.C., Romagnoli, M., Penisi, L., "Porcelainised stoneware tile", **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 5(75): 76-79. (1995)
34. Dondi, M., Fabbri, B., Manfredini, T. and Pellacani, G. C., "Microstructure and mechanical properties of porcelainised stoneware tiles. In Proceedings of the Fourth Euro-Ceramics", Floor and Wall Tiles, **C. Palmonari**, Faenza, 319–326, (1995).
35. Chowdhury, A., Maitra, S., Das, H.S., Şen, A., Samanta, G.K., Data, P., "Synthesis, properties and application of cordierite ceramics", Part 2 **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 2(56): 98-102, (2007)
36. Kumar, S., Singh, K.K., and Ramachandrarao, P., "Effects of fly ash additions on the mechanical and other properties of porcelainised stoneware tiles" **J. Mater. Sci.** (36): 5917–5922, (2001).
37. Dondi, M., Ercolani, G., Melandri, C., Mingazzini, C. and Marsigli, M., "The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties" **Interceram**, 75–83, (1999)
38. Pena, G., Diaz, C.C., Alvarez, D. "Energy and Ceramics" Elsevier Scientific Pub. **Amsterdam**, 245-266, (1980).
39. Kurczyk, H.G., "Advances in Ceramics Processing", **National Research Council**, Faenza, 172-199, (1977).

40. Kikuchi, N., Sei, T., Tsuchiya, T., Hayashi, S., Hayamizu, K.,
J.Cer.Soc.Jpn. 7(101): 824-829, (1993).
41. Goodyear, J.K. , Russell, R.A. 1966. "New Approach to vitrified
Technical Ceramics" **Ceram. Bull.** 8 (45): 706-9 (1999).
42. Sletson, L.C., Reed. J.S. "Microstructure Development in a Vitrified
Anorthite Porcelain" **Ceramic Bull.**, 3 (67): 140-148, (1988).
43. Medvedovski, E.,. "Low temperature Sintering of Ceramics for the
Production of Low- Voltage Insulators" **Interceram** 45(2), 82-86
(1996).
44. Kirsch, M., Berger, G., Banach, U., Hübert, T., "Vitreous ceramics- A Non-
Conventional Kind of Ceramics" **Interceram** 3: 34-42, (1988).
45. Sousa, S.J.G., Holanda, J.N.F., "Sintering behavior of porous wall tile
bodies during fast single –firing process" **Material Research**, 8(2):
197-200, (2005).
46. SINGER, F., SINGER, S.S, "Industrial ceramics" ,**Chapman and Hall**,
London, 874-953 (1979)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AĞIR, Ali Sacid
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 26.04.1980 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 266 34 59
Faks : 0 (312) 441 03 76
e-mail : sacidagir@hotmail.com.

Eğitim

Derece

Lisans

Lise

Eğitim Birimi

Dumlupınar Üniversitesi /
Seramik Mühendisliği
Ankara Cumhuriyet Lisesi

Mezuniyet tarihi

2003

1998

İş Deneyimi

Yıl

2004-2007

Yer

AYK Grup

Görev

Teknik Uzman/Denetçi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Fotoğrafçılık, Bilgisayar teknolojileri, Basketbol