

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Yarı Mamul Politetrafloroetilen'in saf ve alaşımlı olarak üretiminde basınç etkisinin belirlenmesi.

YAZAR ADI: Arif GÜL

Politetrafloroetilen (PTFE), Teflon (Dupont tescilli markası), Fluon (ICI tescilli markası), Hostafon (Hoechst tescilli markası) ticari isimleri ile tanınan bir floropolimerdir. PTFE karbon ve flor atomlarından oluşan molekül yapısından dolayı üstün özelliklere sahiptir. Kimyasal dayanımı yüksek olup, bunun sonucunda kimya ve gıda sanayisinden uzay sanayisine kadar oldukça geniş kullanım alanları vardır. Sıcaklığa dayanımları oldukça iyi olduğundan -200°C 'den $+260^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan sıcaklık bandında güvenli bir şekilde kullanılabilirler. PTFE'nin sanayide sızdırmazlık contası başta olmak üzere, muhtelif makina parçası ve piston segmanı gibi geniş kullanım alanları mevcuttur.

Ancak saf PTFE'nin bazı kullanım yerlerinde yetersiz kalan fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla, PTFE'ye polimerizasyon sırasında bazı dolgu maddeleri eklenerek PTFE alaşımları imal edilmektedir. Alaşımlı PTFE parçalar da, saf PTFE parçalar gibi diğer plastikler için uygulanan yöntemlerden farklı özel imalat işlemleri ile imal edilirler.

Bu tezde, PTFE'nin hammaddeden yarı-mamul haline getirilmesi sürecinde kilit rol oynayan basınç parametresinin değişiminin saf ve alaşımlı PTFE türlerindeki malzemelerin mekanik özelliklerine olan etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Preform basıncın ideal (tavsiye edilen) basınca kadar artırılmasının malzemenin mekanik dayanımını artırdığı deneysel olarak belirlenmiştir. Ayrıca PTFE'nin genel özellikleri ve sanayideki kullanım alanları detaylı olarak anlatılmıştır.

SUMMARY

TITLE: Effects of pressure on manufacturing unfilled (virgin) and filled compounds of semi finished Polytetrafluoroethylene.

AUTHOR: Arif GÜL

PTFE which is commercially known as Teflon (Dupont registered trademark), Fluon (ICI registered trademark), Hostafion (Hoechst registered trademark) is a well known fluoropolymer among fluorine polymers. It has some preferable properties based on its strong bonds between carbon and fluor atoms. It has wide range of working temperature starting from -200°C to $+260^{\circ}\text{C}$. PTFE also has better resistance against chemicals and acids compare to the other plastics used in industry. PTFE can be used in wide range of applications from food, chemical to the aerospace industries. Some of main PTFE applications are sealing ring, various mechanical parts and piston segments.

The physical and mechanical properties of unfilled (virgin) PTFE are not met the requirement of some applications in industry. In order to increase physical and mechanical strength of PTFE, some chemical (carbon, fiber etc.) and/or alloys (bronze etc.) should be added to the unfilled (virgin) PTFE during polymerization process.

In this thesis, the effect of preform pressure on physical and mechanical properties of semi finished unfilled (virgin) and filled compounds of PTFE has been experimentally studied. It has been shown that increasing preform pressure up to the ideal (recommended) pressure point, increases mechanical strength of semi finished unfilled (virgin) and filled compounds of PTFE. In this thesis general properties of PTFE are also discussed.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana destek olan ve yaptığım çalışmayla sürekli olarak yakından ilgilenen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU'na, Malzeme Mühendisliği ile ilgili konularda ve deneylerle ilgili yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR'e, tez jüri komitesinde yer almayı kabul eden Sayın Yrd. Doç. Dr. Ercan ERTÜRK'e ve ayrıca Malzeme Mühendisliği Bölümü teknikeri Sayın Adem ŞEN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezdeki her türlü desteğinden dolayı ve aynı zamanda PTFE üretiminde uzman firma olan GÜL-BİRFAZ Polimer ve Kimya San. Tic. Ltd. Şti.'nin genel müdürü Makina Yüksek Mühendisi Fehim GÜL'e, aynı şirkette pazarlama şefi Recai KOCA'ya ile firmanın diğer çalışanlarına ve bu tezde her an danıştığım bana yardım eden değerli arkadaşlarım Merthan BENLİ, Ufuk YAVUZ ve Kadir DURGUT'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Hayatımın her anında beni destekledikleri gibi bu tez çalışmasında da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Bölümleri	1
1.2. Tezin Amacı ve Katkısı	2
2. PTFE ÖZELLİKLERİ VE POLİMERİZASYON	3
2.1. PTFE'nin Özellikleri	3
2.2. Polimerizasyon	4
2.2.1. Genel Polimerizasyon Reaksiyonu	4
2.2.1.1. Başlama	4
2.2.1.2. İlerleme	4
2.2.1.3. Sonlanma	5
2.2.2. Polimerizasyon Yöntemleri	5
2.2.2.1. Çözelti Polimerizasyonu	5
2.2.2.2. Kütle Polimerizasyonu	5
2.2.2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu	6
2.2.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu	7
2.2.2.5. Gaz Fazı Polimerizasyonu	8
2.3. PTFE Hammaddesi Üretimi	8
2.3.1. Monomer Hazırlama	8
2.3.2. Monomer Özellikleri	9
2.3.3. PTFE'nin Üretimi ve Polimerizasyonu	10
2.3.3.1. Granüllü Reçine	12
2.3.3.2. İnce Toz Reçine	12
2.3.3.3. Sulu Dispersiyon	13

2.4. Fluon PTFE Özellikleri ve Kullanım Alanları	13
2.4.1. Fluon PTFE Hammaddesi Seçim Kriterleri	13
2.4.2. Fluon PTFE Tozları Teknik Özellikleri	14
2.4.2.1. Saf PTFE	15
2.4.2.2. Alaşımli PTFE	16
3. PTFE YAPISI VE KULLANIM ALANLARI	19
3.1. PTFE'nin Molekül Yapısı	19
3.1.1. PTFE Molekül Ağırlığı	19
3.1.2. PTFE Kristal Yapısı ve Faz Geçişleri	20
3.2. PTFE'nin Kimyasal Özellikleri	23
3.3. PTFE'nin Fiziksel Özellikleri	24
3.3.1. PTFE Termal Özellikleri	24
3.3.1.1. Saf PTFE için Termal Özellikler	24
3.3.1.2. Alaşımli PTFE için Termal Özellikler	25
3.3.2. PTFE Elektriksel Özellikleri	26
3.4. PTFE'nin Kullanım Alanları	27
3.4.1. Kimya Sanayinde Uygulamalar	27
3.4.2. Elektrik ve Elektronik Sanayinde Uygulamalar	29
3.4.3. Diğer Sanayi Kollarındaki Çeşitli Uygulamalar	30
4. PTFE YARI MAMUL ÜRETİMİ	32
4.1. Yarı Mamul Üretim Yöntemlerine Giriş	32
4.2. Kalıplama Yöntemi ile PTFE Üretimi	32
4.2.1. Baskı Kalıplama Yöntemi	33
4.2.2. Otomatik Kalıplama Yöntemi	35
4.2.3. İzostatik Kalıplama Yöntemi	35
4.3. Ekstrüzyon Yöntemi ile PTFE Üretimi	36
4.3.1. Ram Ekstrüzyon Yöntemi	36
4.3.2. Pasta Ekstrüzyon Yöntemi	37
4.4. PTFE'nin Sinterlenmesi	38
5. PTFE ÜRETİMİNDE FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLER DEĞİŞİMİ	41
5.1. PTFE'nin Üretiminde Fiziksel Özelliklerin Değişimi	41
5.1.1. Molekül Ağırlığına olan Etkisi	41
5.1.2. Kristallige olan Etkisi	42
5.1.3. Özgül Ağırlık (d) ve Gözeneklere (Boşluklara) olan Etkisi	43

5.2. PTFE Üretiminde Mekanik Özellikler Değişimine Giriş	44
5.3. PTFE'nin Mekanik Özelliklerinin Değişimi ve Ölçümü	45
5.3.1. Çekme Dayanımı ve Ölçülmesine Giriş	46
5.3.2. Elastiklik Modülü Prensipleri	47
5.3.3. PTFE'nin Mekanik Özelliklerinin Değişimi	47
5.3.4. Basma Dayanımı ve Ölçülmesine Giriş	49
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	51
6.1. Çekme Deneyi	51
6.1.1. Çekme Deneyi Numunelerinin Hazırlanması	51
6.1.2. Çekme Deneyi ve Sonuçları	54
6.1.2.1. Saf PTFE için Çekme Deneyi ve Sonuçları	55
6.1.2.2. Karbonlu PTFE için Çekme Deneyi ve Sonuçları	57
6.1.2.3. Bronzlu PTFE için Çekme Deneyi ve Sonuçları	59
6.1.3. Elastiklik Modülü Deneyi ve Sonuçları	61
6.2. Basma Deneyi	62
6.2.1. Basma Deneyi Numunelerinin Hazırlanması	62
6.2.2. Basma Deneyi ve Sonuçları	64
6.2.2.1. Saf PTFE için Basma Deneyi ve Sonuçları	64
6.2.2.2. Karbonlu PTFE için Basma Deneyi ve Sonuçları	66
6.2.2.3. Bronzlu PTFE için Basma Deneyi ve Sonuçları	68
6.3. Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	70
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	76
7.1. Tezde Elde Edilen Sonuçlar	76
7.2. Gelecekte Yapılabilecek Çalışmalar	77
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler:</u>	<u>Açıklama:</u>
PTFE	: Politetrafloroetilen polimeri
TFE	: Tetrafloroetilen
\bar{M}_n	: Ortalama molekül ağırlığı
ΔH_c	: Kristalizasyon ısısı (J/g)
c	: Dielektrik sabiti
m	: Hacimsel direnç ($\Omega\text{-cm}$)
D	: PTFE kalıbının iç çapı (mm)
tm	: Kalıbın en düşük et kalınlığı (mm)
p	: En yüksek kalıp iç basıncı (N/mm^2)
Sa	: Kalıp emniyet katsayısı
σ	: PTFE kalıbı için müsaade edilen akma gerilmesi (N/mm^2)
Tc	: Termal iletkenlik ($\text{cal/ cm s } ^\circ\text{C}$)
c_p	: Özgül ısı ($\text{cal/ g } ^\circ\text{C}$)
σ_c	: Çekme gerilmesi (MPa)
σ_{cort}	: Ortalama çekme gerilmesi (MPa)
ϵ	: Gerinme
$\% \epsilon$: Yüzde gerinme
ΔL_0	: Çekme deneyinde numune boyutunda artış (mm)
ΔL	: Basma deneyinde numune boyutunda kısalma (mm)
L_0	: Çekme ve basma deneylerinde başlangıçtaki numune uzunluğu (mm)
E_t	: Elastiklik modülü (GPa)
P	: Uygulanan preform basınç (MPa)
V	: Deney hızı (mm/dak.)
σ_b	: Basma gerilmesi (MPa)
σ_{bort}	: Ortalama basma gerilmesi (MPa)
F	: Kuvvet (N)
A	: Numunenin başlangıç kesit alanı (mm^2)
d	: Özgül ağırlık (g/cm^3)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Mühendislik plastikleri gruplandırılması.	3
2.2 Emülsiyon polimerizasyonu şematik gösterimi.	6
2.3 Süspansiyon polimerizasyonu şematik gösterimi.	7
2.4 Fluon PTFE teknik özellikleri.	15
2.5 Karbon alaşımlı PTFE.	17
2.6 Bronz alaşımlı PTFE.	18
2.7 Hammadde üreticisi firmanın tavsiye ettiği preform basınçlar.	18
3.1 PTFE'nin molekül dizilişi.	20
3.2 PTFE dispersiyon polimeri.	21
3.3 Molekül zincir yapısı değişimi.	22
3.4 PTFE özgül hacminin sıcaklığa bağlı değişimi.	25
3.5 PTFE pompadaki uygulaması.	28
3.6 PTFE kılıflı borular.	28
3.7 PTFE'den üretilmiş laboratuvar cihazları.	28
3.8 Muhtelif türdeki PTFE contalar.	28
3.9 Spektrofotometredeki PTFE burç izolatörleri.	29
3.10 PTFE izolatörlü yüksek frekans kablo ekipmanı.	29
3.11 Elektrometre amplifikatörü giriş bölgesindeki PTFE izolatörler.	30
3.12 Kompresörlerde kullanılan karbon alaşımlı PTFE aşınma ringleri.	30
3.13 Karbon alaşımlı PTFE segmanlar.	31
3.14 Münih olimpiyat çadırının yapımında bağlantı noktalarındaki PTFE.	31
4.1 PTFE baskı kalıplamada kullanılan kalıplar.	33
4.2 PTFE baskı kalıplama yöntemi ile kalıplama.	34
4.3 Baskı kalıplama yönteminde PTFE preformu kalıptan çıkarma metodları.	34
4.4 Silindirin izostatik kalıplanması.	35
4.5 Bir u-cup'ın izostatik kalıplanması.	36
4.6 PTFE boru üretimi için ram ekstrüder şeması.	37
4.7 PTFE üretiminde yapısal değişim şeması.	39
4.8 PTFE sinterlemenin genel akışı şeması.	39

5.1 Sinterlemenin molekül ağırlığına olan etkisi.	42
5.2 Molekül ağırlığı ve soğutma oranının kristalliğe olan etkisi.	42
5.3 Saf PTFE'de özgül ağırlık, preform basınç ve preform sıcaklığı etkileşimi.	43
5.4 Preform basıncın gözenekli yapıya olan etkisi.	44
5.5 Plastiklerin genel gerilme - uzama eğrisi.	46
5.6 Bazı PTFE türlerindeki preform basınç - mekanik özellikler değişimi.	48
5.7 Bazı PTFE türlerindeki preform basınç - çekme gerilmesi değişimi.	48
5.8 Bazı PTFE türlerindeki preform basınç - % gerinme değişimi.	49
5.9 Plastiklere ait gerilme - kısalma yüzdesi grafiği.	49
6.1 Deneyde kullanılan Instron test sistemi.	51
6.2 Elastiklik modülünün tayininde kullanılan test cihazı.	51
6.3 Deney numunelerinin sinterleme - sıcaklık diyagramı.	53
6.4 Çekme deneyi numunelerinin ölçüleri.	54
6.5 Ç-b-b-1 numunesi çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	55
6.6 Ç-b-b-2 ve Ç-b-b-3 numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	56
6.7 Ç-a-b numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	56
6.8 Ç-c-b numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	56
6.9 Ç-a-s numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	58
6.10 Ç-b-s numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	58
6.11 Ç-c-s numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	58
6.12 Ç-a-k numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	60
6.13 Ç-b-k numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	60
6.14 Ç-c-k numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.	60
6.15 Deney numunelerinin sinterleme sıcaklık diyagramı.	64
6.16 Basma deneyi numunelerinin ölçüleri.	64
6.17 B-a-b numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.	65
6.18 B-b-b numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.	65
6.19 B-c-b numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.	65
6.20 B-a-s numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.	67
6.21 B-b-s numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.	67
6.22 B-c-s numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.	67
6.23 B-a-k numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.	69
6.24 B-b-k numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.	69
6.25 B-c-k numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.	69

6.26 Deney sonucu PTFE'nin preform basınç - yoğunluk değişimi:	
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.	70
6.27 Çekme deneyi sonucu PTFE'nin preform basınç - çekme gerilmesi değişimi	
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.	71
6.28 Çekme deneyi sonucu PTFE'nin preform basınç - % gerinme değişimi:	
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.	72
6.29 Basma deneyi sonucu PTFE'nin preform basınç - basma gerilmesi değişimi:	
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.	73
6.30 Basma deneyi sonucu PTFE'nin preform basınç - % gerinme değişimi:	
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.	74
6.31 Deney sonucu elastiklik modülü - preform basınç değişimi:	
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 PTFE monomerinin fiziksel özellikleri.	9
2.2 Granüllü, ince toz ve dispersiyon PTFE ürün çeşitleri.	11
2.3 PTFE'nin uygulama alanlarına göre reçine seçim tablosu.	14
2.4 Fluon saf PTFE tozları karakteristik özellikleri.	16
2.5 Alaşım tozları özellikleri.	18
3.1 PTFE reçinelerin buhar geçirgenliği.	23
3.2 Fluon (PTFE) saf ve alaşımlı türlerin termal genleşme değerleri.	25
3.3 Fluon (PTFE) saf ve alaşımlı türlerin termal iletkenlik değerleri.	26
3.4 PTFE reçinelerin elektriksel özellikleri.	27
4.1 PTFE yarı-mamul üretim metodları.	32
4.2 Farklı kesitlere göre ulaşılabilecek en yüksek sinter sıcaklıkları.	40
5.1 PTFE'nin tipik karakteristik mekanik özellikleri.	45
6.1 Çekme deneyindeki PTFE üretiminde uygulanan preform basınçlar.	52
6.2 Saf PTFE çekme deney sonuçları.	57
6.3 Karbonlu PTFE çekme deney sonuçları.	59
6.4 Bronzlu PTFE çekme deney sonuçları.	61
6.5 PTFE elastiklik modülü deney sonuçları.	61
6.6 Basma deneyinde PTFE üretiminde uygulanan preform basınçlar.	62
6.7 Saf PTFE basma deney sonuçları.	66
6.8 Karbonlu PTFE basma deney sonuçları.	68
6.9 Bronzlu PTFE basma deney sonuçları.	70

1. GİRİŞ

Plastikler günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılan malzemeler haline gelmişlerdir. Plastik malzemelerin ağırlık olarak fiyatları metallere genellikle fazla olduğu görülür. Fakat genellikle ürünler hacim bazında pazarlandığından dolayı, plastiklerin fiyatları birçok metal malzemeye eşdeğer veya daha ucuzdur. Plastiklerin en önemli avantajlarından birisi hafif malzeme olmasıdır. Özellikle taşıma söz konusu olan uygulamalarda, örneğin ambalaj ve otomotiv plastiklerinin hafifliği enerji tasarrufu sağlar [4].

Plastiğin temel yapısını oluşturan polimerler küçük ve basit kimyasal birimlerin tekrarlanması ile meydana gelmiş uzun moleküllerdir. Polimerler üretim ve mühendislikteki kullanım alanları nedeniyle oldukça önemlidir. Bu çalışmada araştırılan polimer PTFE (Politetrafloroetilen)'dir. Bu polimer seçiminin en önemli sebebi, PTFE'nin mühendislikte 1938'den bu yana yaygın olarak kullanılması ile birlikte PTFE'nin diğer plastiklerde bulunmayan özelliklere sahip olmasıdır. Mühendislik plastikleri incelendiğinde sıcaklığa, asit, baz ve kimyasal çözücülere karşı iyi dayanımları, yalıtıcılık ve yapışmazlık gibi özelliklerinden dolayı PTFE diğer mühendislik plastiklerinden farklıdır [15].

PTFE'ye polimerizasyon sırasında karbon, bronz ve cam elyaf gibi dolgu malzemeleri katılarak bazı özelliklerinin değiştirilmesi ile istenilen mekanik özellikte PTFE alaşımları elde edilebilir.

1.1. Tezin Bölümleri

İkinci bölümde PTFE'nin polimerler arasındaki yeri ve genel özellikleriyle birlikte hammaddenin eldesi detaylı bir biçimde anlatılmıştır. *Üçüncü* bölümde PTFE'nin yapısı ve kullanım alanları detaylıca anlatılmıştır. *Dördüncü* bölümde, PTFE'nin hammaddeden yarı mamul haline getirilmesi için kullanılan üretim teknikleri incelenmiştir. *Beşinci* bölümde ise PTFE'nin üretiminde kilit rol oynayan üretim parametrelerinin fiziksel ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri

anlatılmıştır. *Altıncı* bölümde deneysel çalışma yapılmış olup numunelerin hazırlanışı ve deneyler açıklanmıştır, yapılan deneylerin sonuçlarının irdelenmesi ile elde edilen ürünlerin mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. *Yedinci* bölümde, sonuçlar ve gelecekte yapılabilecek araştırmalar anlatılmıştır.

1.2. Tezin Amacı ve Katkısı

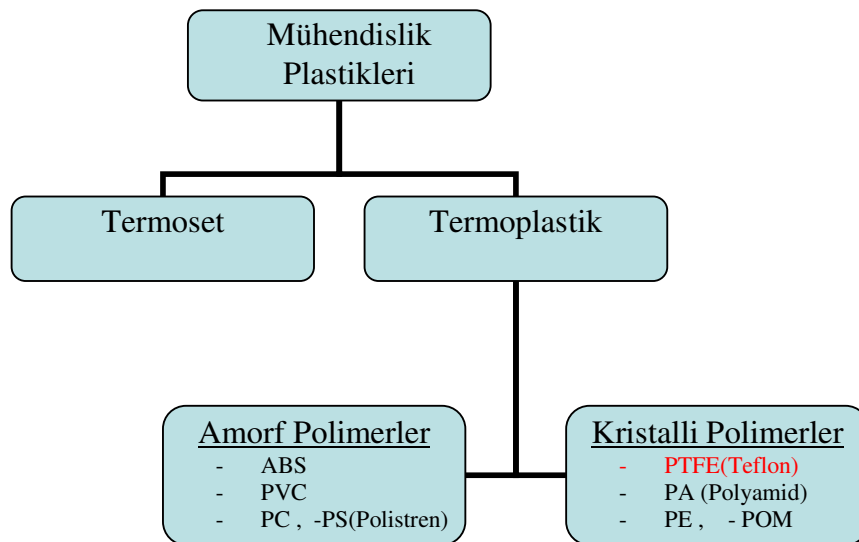
PTFE'nin mekaniksel özelliklerinin araştırılması ile ilgili daha önce, Brown ve Dattelbaum [15] PTFE'nin mikro yapısındaki kristalleşme etkilerini incelemiştir. Klaas, Marcus ve Kellock [20] ise cam elyafı PTFE'nin tribolojik davranışını araştırmıştır. Bu tezde Rae ve Brown [2] araştırmasından farklı olarak, PTFE yarı mamullerinin mekanik davranışlarının farklı preform basınçlarda üretilmesi ile değişimi deneylerle incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda, PTFE'nin farklı basınçlardaki üretimi sonucunda ortaya çıkan mekanik özellikler grafiksel olarak detaylı bir biçimde sunulmuştur.

Konu ile ilgili olan araştırmacılar için bu tezde ulaşılan sonuçlar, malzemenin mekaniksel özelliklerini artırabilme yöntemleri konusunda bir kaynak olabilecektir.

2. PTFE ÖZELLİKLERİ VE POLİMERİZASYON

2.1. PTFE'nin Özellikleri

PTFE kristalli polimer olup, termoplastik malzeme grubundandır [Şekil 2.1]. PTFE'nin bulunuşu 1938 yılına dayanır. II. Dünya savaşında kullanılması, ticari olarak üretilmesini 1947 yılına kadar ertelemiştir. Daha çok teflon olarak bilinen PTFE, düz zincirli ve yüksek molekül ağırlığına sahip bir polimerdir. Kimyasal dayanımı, ısı direnci, iyi elektrik izolasyon özelliği ve aynı zamanda geniş bir sıcaklık aralığında düşük sürtünme katsayısına sahip olmasından dolayı önemli bir polimerdir. Tetrafloroetilen monomerinin polimerizasyonu Politetrafloroetilen polimerini verir. Beyaz yarı saydam katı polimerler $10^6 - 10^7$ düzeyinde yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve 380°C 'de 1-10 GPa.s düzeyinde vizkoziteye sahiptir. Yüksek termal kararlılığı kuvvetli C-F bağından kaynaklanır ve bu özellik PTFE'yi yüksek sıcaklık polimeri yapar [10].



Şekil 2.1 Mühendislik plastikleri gruplandırılması [4].

PTFE kimyasal olarak iki farklı tipte sonuçlanan polimerizasyonla elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonunda granüllü reçine elde edilirken, emülsiyon polimerizasyonunda ince toz veya PTFE dispersiyon olarak anılan pıhtılaşmış

dispersiyon üretilir. Kimyasal olarak tepkimeye girmeme isteği ve yüksek molekül ağırlığından dolayı PTFE eriyiği akışkan değildir ve bilinen geleneksel tekniklerle üretimi yapılamaz. Süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen ve daha çok granüllü PTFE polimeri olarak tanımlanan PTFE polimeri genellikle modifiye edilmiş toz metalurjisi yolu ile elde edilir. Emülsiyon polimerizasyon ürünü PTFE'nin davranışı, granüllü PTFE'den tamamen farklıdır. Pıhtılaşmış dispersiyon soğuk ekstrüzyon metoduyla işlenir. Emülsiyon polimerizasyonu ile yapılmış PTFE dispersiyonu genellikle lateks işleme tekniği ile üretilir [10].

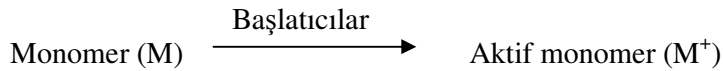
2.2. Polimerizasyon

2.2.1. Genel Polimerizasyon Reaksiyonu

Polimerler, polimerizasyon ismi verilen monomerlerin kimyasal olarak birbirine eklenmesini sağlayan bir işlemle üretilirler. Polimerizasyon ortamının fiziksel koşullarına bağlı olarak emülsiyon, süspansiyon, kütle, mikrosüspansiyon gibi isimler alabilir. Polimerizasyon oluşumu ise aşağıda özetlenmiştir [4].

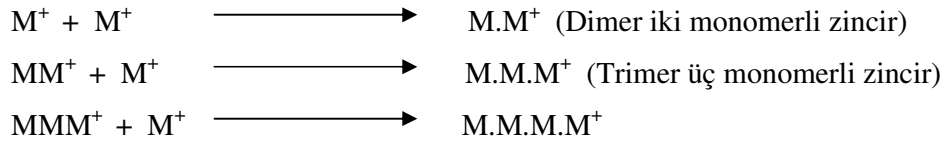
2.2.1.1. Başlama

Monomer uygun kimyasallar yardımı ile polimerleşecek duruma aktifleştirilir. Başka bir ifadeyle monomer içindeki atomlar bir başka atomla bağ kuracak hale getirilir.



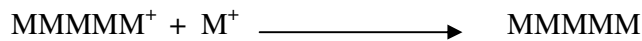
2.2.1.2. İlerleme

Aktif monomer diğer monomerlerle birleşerek önce iki monomerli sonra artan sayıda monomer içeren zinciri oluştururlar.



2.2.1.3. Sonlanma

Aktif uçların pasifleşerek oluşan yapının kararlı hale gelmesiyle polimerleşme tamamlanır.



Başlama basamağında kullanılan başlatıcılar polimerin kimyasal yapısını büyük ölçüde etkilerken, ilerleme basamağındaki şartlar zincirlerin özelliklerini etkiler. Başlangıçta başlatıcılar monomeri aktifleştirip polimerizasyonu başlatırlar. Polimer gelişirken bir yandan yeni aktif monomerler oluşur, bir yandan da iki aktif monomer birbirini pasifleştirir. Ortamda aktifleştirici görevi gören başlatıcıların tamamen parçalanıp tükenmesiyle aktif uç sayısı azalır, mevcut aktif uçlarında birbiriyle reaksiyona girmesiyle polimerizasyon son şeklini alır [4].

2.2.2. Polimerizasyon Yöntemleri

2.2.2.1. Çözelti Polimerizasyonu

Monomer bir çözücü içine atılır ve bu ortamda polimerizasyona başlanır. Bu yöntemde oluşan polimerin ortamda çözünmesiyle ortam viskozitesi artar. Viskoz ortamda aktif monomer uçlarının birbirini bulma olasılığı çok azalır, dolayısıyla sonlanma reaksiyonu güçleşir.

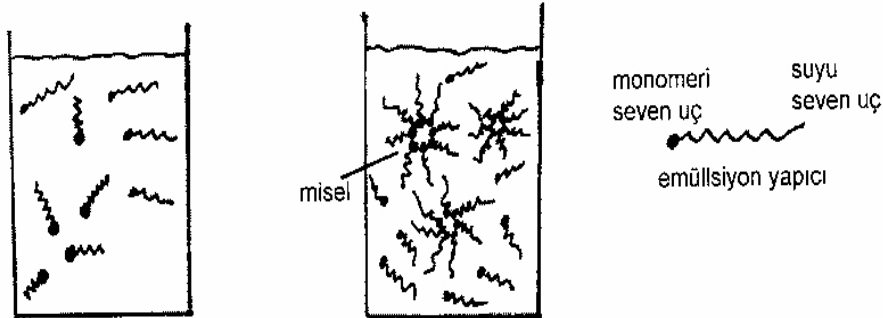
2.2.2.2. Kütle Polimerizasyonu

Monomer ısı ve/veya başlatıcılar yardımı ile polimerleştirilir. Polimerizasyon reaksiyonları aşırı ısı açığa çıkardığından bu ısının uzaklaştırılması zor olur. Polimer

ilerledikçe oluşan polimerinde ısı iletimi az olduğundan ısı uzaklaştırmak daha da zorlaşır. Kütle polimerizasyonunda ortamda başka kimyasallar bulunmadığı için elde edilen polimer çok saftır.

2.2.2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağıtılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Emülsiyon yapıcılar bir ucu suda bir ucu monomerde çözünebilen kimyasallardır ve suda emülsiyon yapıcı çözüldüğünde emülsiyon yapıcı suyu seven kısımları suya, diğer kısmı içe dönük olarak yan yana dizilerek top şeklini alır. Bu toplara misel adı verilir. Misel çapı ve şekli emülsiyon yapıcıya bağlı olarak değişir. Monomer bu ortama katıldığında suyun içindeki damlalar halinde dağılmasına ilaveten misel içinde çözünürleşerek girmektedir [Şekil 2.2].

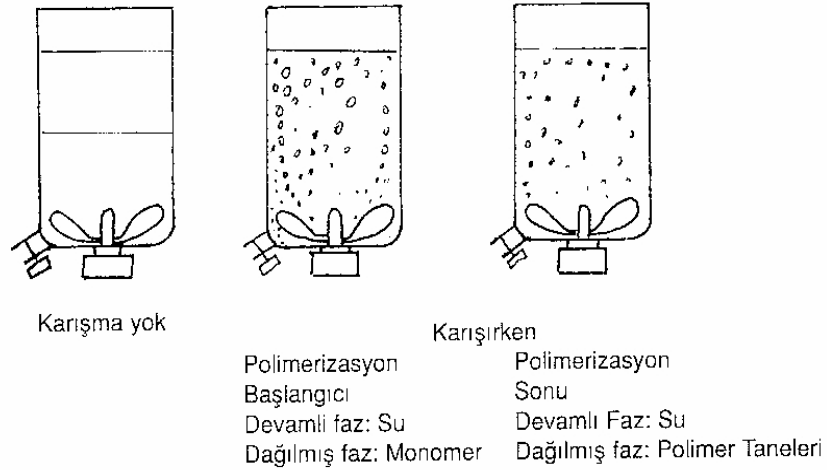


Şekil 2.2 Emülsiyon polimerizasyonu şematik gösterimi.

Polimerizasyon suda çözünen başlatıcılar yardımı ile misel içindeki monomer üzerinden yürür. Polimerleşme ilerledikçe ortamdaki serbest monomer damlalar da miselin içine girerek polimerleşirler. Polimerleşme belli bir miktara ulaştığında misellerin orijinal boyutu bozulur ve ortamdaki emülsiyon yapıcının tümü polimer-su arasında toplanarak polimerin suda asılı kalmasına yardımcı olurlar. Polimerizasyon sonunda oluşan polimer taneleri o kadar ince zerreler halindedir ki ortam süte benzer bir görünümündedir. Emülsiyon halindeki polimerli suya lateks adı verilir. Latekste polimer tanelerinin çapı mikron mertebesindedir. Lateks içindeki polimer özel yöntemlerle kurutulur veya çöktürülerek elde edilir [4].

2.2.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Polimerizasyon monomerle karışmayan bir sıvı içinde monomerin dağıtılıp asılı tutulması sırasında yapılır. Sıvı olarak genellikle su kullanılır. Karıştırma etkisiyle damlacıklar halinde dağıtılan monomerin birbirine birleşmemesi için “süspansiyon yapıcı” adı verilen yapısı gereği su ile monomer arasına yerleşen kimyasallar kullanılır. Süspansiyon yapıcının görevi karıştırma etkisiyle damlacıkları ayrılmış monomeri sarıp aynı şekilde saklamaktır. Polimerizasyon bu damlacıkların içinde sıcaklık ve başlatıcılar yardımı ile yapılır [Şekil 2.3].



Şekil 2.3 Süspansiyon polimerizasyonu şematik gösterimi.

Süspansiyon polimerizasyonunda monomerde çözünen başlatıcılar kullanılır. Başlatıcılar yardımı ile her damla içinde polimerleşme başlar ve bu monomere bağlı olarak özellik değişimi olabilir. Monomerinde çözünen polimerler oluşurken, polimerleşme ile birlikte damlacıklar vizkozlaşmaya başlar, belli bir kritik yapışma seviyesinden sonra sert polimer haline dönüşürler. Monomerinde çözünmeyen polimerler oluşurken, polimer olduğu gibi çöküp polimer tanecikleri birbiri üzerine çökmeye devam ederek sonunda sert polimer taneleri haline dönüşürler. Zamanla çok değişken bir denge ile polimerizasyon tamamlanır. Polimerizasyon sonunda elde edilen toz polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur, daha sonra toz halinde veya katkıları katılarak granül haline getirilerek paketlenip piyasaya sürülür [4].

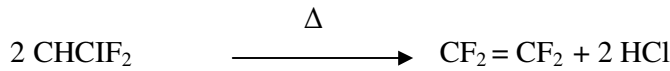
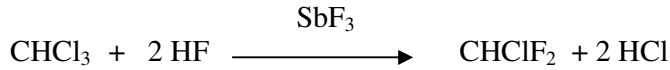
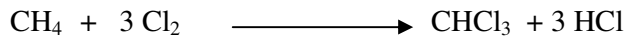
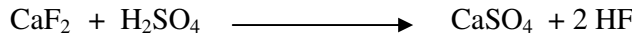
2.2.2.5. Gaz Fazı Polimerizasyonu

Birçok monomer normal atmosfer şartlarında gaz halindedir. Gaz halindeki monomer ışık yardımıyla aktive edilerek veya gaz ortamında etkili başlatıcılar yardımı ile polimerleştirilebilir. Gaz fazında polimerleşme başlar başlamaz polimer taneleri katı zerreler halinde çökerler. Polimerizasyonun ilerlemesi ve sonlanma bu katı taneler üzerinde olur [4].

2.3. PTFE Hammaddesi Üretimi

2.3.1. Monomer Hazırlama

Tetrafloroetilenin üretimi aşağıda izlenen tepkime adımlarını içerir.



TFE'nin işleme yönteminin zorluğundan dolayı PTFE üretiminde ısı ile çözülme sık sık kontrol edilir. Klorodiflorometanın ısı ile çözülmesi atmosfer basıncı altındaki basınçlarda, reaktör içinde yapılan katalitik olmayan bir gaz fazı reaksiyonudur. Ürün 590- 900°C'de %95'e kadar dönüşüme sahip olabilir. Önemli bir miktar HCl fazlası karbon-flor bağı oluşumu sırasında üretilir. Asitlerin doğal bozucu etkilerinden dolayı reaktör atmosferik basınç reaksiyonlarına izin verebilen nikelden yapılmış platinyum-lined tipi reaktör olmalıdır. Isı ile çözülme ürün içinde çok miktarda polimerizasyona zıt yönde etki yapan yan ürün içerdiğinden, TFE saflaştırılmalıdır. TFE'nin rafine işlemleri oldukça karmaşık bir işlemdir ve bu yüzden monomerin maliyeti yüksektir. Monomerin depolama işlemi sırasında inhibitör eklenmesinin nedeni polimerizasyondan kaçınmaktır. PTFE'nin depolimerizasyonu 600°C'de ısıtılarak yapılır [10].

2.3.2. Monomer Özellikleri

Çizelge 2.1 PTFE monomerinin fiziksel özellikleri [10].

ÖZELLİK	BİRİM	DEĞER
Kaynama noktası (101,3 kPa'da)	°C	- 76,3
Donma noktası	°C	-142,5
Sıvı yoğunluğu (t°C'de)	g/ml	
-100 < t < -40	g/ml	1,202 – 0,0041 t
-40 < t < 8	g/ml	1,1507 – 69.10 ⁻⁴ t – 37.10 ⁻⁶ t ²
8 < t < 30	g/ml	1,1325 – 29.10 ⁻⁴ t – 25.10 ⁻⁵ t ²
Buhar basıncı (T, K)	kPa	
196,85 < T < 273,15	kPa	log ₁₀ P _{kPa} = 6,4593 – 875,14/T
273,15 < T < 306,45	kPa	log ₁₀ P _{kPa} = 6,4289 – 866,84/T
Kritik sıcaklık	°C	33,3
Kritik basınç	MPa	39,2
Kritik yoğunluk	g/ml	0,58
Dielektrik sabiti (28°C'de) 101,3 kPa'da		1,0017
Termal iletkenlik (30°C'de)	m W/m.K	15,5
Oluşum ısısı (ideal gaz, 25°C'de) (ΔH)	kJ/mol	- 635,5
Polimerizasyon ısısı (katı polimer, 25°C) (ΔH)	kJ/mol	- 172,0
Yanıcılık (havada, 101,3 kPa'da)	(Hacim%)	14- 43

Tetrafloroetilen renksiz, tatsız, kokusuz bir gazdır. Sıvı olarak saklanır ve -20°C 'de buhar basıncı 1 MPa (9,9 atm)'dir. Genellikle kritik basıncın altında, kritik sıcaklığın üzerinde polimerize edilir. Polimerizasyon reaksiyonu oldukça ekzotermiktir. Tetrafloroetilen tipik bir olefin gibi katılma reaksiyonu gösterir. Hava içinde karbondioksit biçiminde yanar. Kontrollü şartlar altında, oksidasyon ürünü bir epoksit veya patlayıcı bir polimerik peroksittir. Triflorovinileter, $\text{RO-CF}=\text{CF}_2$, alkolün sodyum tuzu ile reaksiyonu sonucu elde edilir. Ozon-TFE reaksiyonu kemilimünesans yolu ile meydana gelir. 600°C 'deki dimerizasyonu C_4F_8 , ısıtmaya devam edilmesiyle hegzaflopropileni $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ve sonunda perfloroizobütülen, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ elde edilir. Safılık hem gaz-sıvı kromatografisi hemde gaz-katı kromatografisi ile kontrol edilir. IR spektrumu çok karmaşık olduğundan bir sonuç vermez [10].

2.3.3. PTFE'nin Üretimi ve Polimerizasyonu

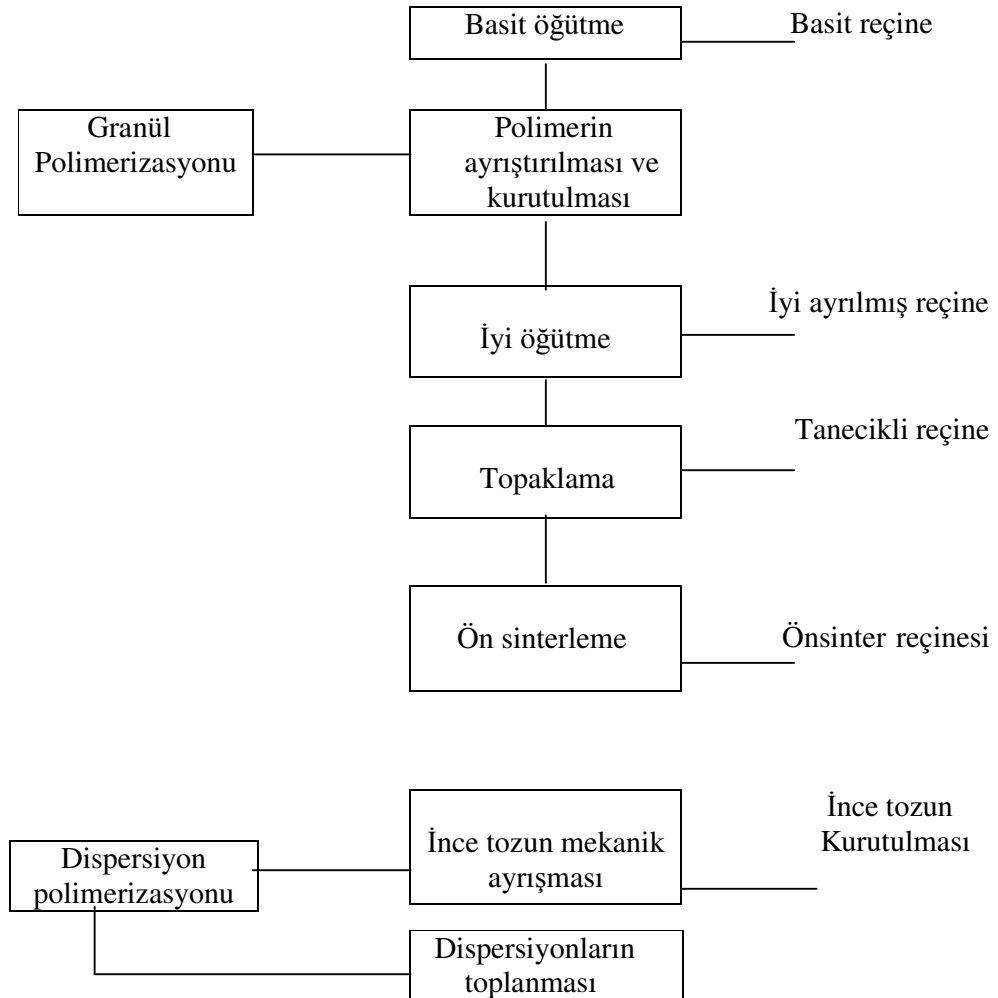
PTFE polimeri istenilen özellikleri sağlayabilmesi için oldukça yüksek molekül ağırlığında üretilmelidir, aksi bir durumda düşük molekül ağırlıklı polimerler son uygulama alanında ihtiyaç duyulan kuvvetleri taşımazlar. PTFE üç farklı tip şeklinde üretilir. Her biri farklı üretim tekniği içeren ürünler granüllü, ince toz ve sulu dispersiyon şeklindedir. Granüllü reçinelerin geniş bir kalite aralığında üretilmesinin nedeni toz ve son ürün arasındaki kullanım özellikleri dengesini sağlamak içindir. Pıhtılaşmış sulu dispersiyon ile üretilen ince toz da geniş bir kalite aralığı mevcuttur. İnce toz kalitesindeki farklılık, bunların özel uygulamalardaki gerekliliği ve her birinin üretimindeki farklılıktan kaynaklanır. Sulu dispersiyonlar lateks içinde katıdır ve farklı kaliteleri mevcuttur.

TFE sulu fazda iki farklı teknikle polimerize edilir. Dispersiyon aracısı kullanılmadığı zaman veya çok az kullanıldığı ve kuvvetli karıştırma ile yapılan polimerizasyonda daha çok granüllü reçine olarak bahsedilen çökelti reçinesi üretilir. Sulu dispersiyon polimerizasyonu olarak adlandırılan diğer işlemde yeterli dispersiyon aracısı kullanılır ve hafif çalkalama yapılarak sulu ortamda küçük dairesel parçacıklar yayılır ve burada reçine parçacıklarının pıhtılaşmasından kaçınılır. Her iki üründe yüksek molekül ağırlıklı PTFE olmasına rağmen özellikleri

tamamıyla birbirinden farklıdır. Granüllü ürün çeşitli şekillerde kalıplanarak üretilebilirken sulu dispersiyon kalıplandırılamaz, fakat dispersiyon kaplama yöntemi veya toz ürünü su ortamında pasta ekstrüzyona uygun toz haline dönüştürülerek üretim yapılabilir. Granüllü reçineye kesinlikle dispersiyon kaplaması veya pasta ekstrüzyon tekniği uygulanamaz [10].

Polimerizasyon sonucu oluşan ürünler çizelge 2.2’de belirtilmiştir. Granül polimerizasyonu ile oluşan ürün çeşitleri basit reçine, iyi ayrılmış reçine, tanecikli reçine ve ön sinter reçinesidir. Dolgulu reçineler ise PTFE’nin karbon, bronz, cam elyaf gibi dolgu maddeleriyle alaşımından oluşur.

Çizelge 2.2 Granüllü, ince toz ve dispersiyon PTFE ürün çeşitleri.



2.3.3.1. Granüllü Reçine

Granüllü PTFE, TFE'nin yalnız olduğu bir ortamda polimerizasyonu ile üretilir. Bir başlatıcı, çok az dispersiyon aracı ve başka araçlar ortamda mevcut olup genellikle alkali tampon çözeltisi kullanılır. Polimerizasyonun başlarında kararlı olmayan bir dispersiyon mevcuttur ama dispersiyon aracısının azlığı polimerin parçacık olarak pıhtılaşmasına neden olur ve işlemin kalanı oldukça karmaşıktır. Polimerizasyon ürünü tel gibi düzensiz ve çeşitli biçimlerde üretilir. Kurutulmuş granüllü polimer akıcılık ve diğer özellikler gibi ürün ihtiyaçlarına bağlı olarak farklı parçacık boyutlarında öğütülür. İşlenebilirlik ve kalıplanabilirlik arasındaki en iyi dengeye toplama vasıtasıyla reçinelerin 400-800 µm boyutlarına bölünmesiyle ulaşılır. Ayrıca granüllü reçinenin tutuşmazlık özelliği taşıması önemli bir özelliğidir [10].

2.3.3.2. İnce Toz Reçine

İnce toz reçineler TFE'nin sulu ortamda bir başlatıcı ve emülsiyon araçları ile birlikte polimerizasyonu sonucu elde edilir. Polimerizasyon tipik emülsiyon polimerizasyonuna benzememekle birlikte bazı emülsiyon polimerizasyon prensiplerine uymaktadır. Polimerizasyondaki çok önemli bir nokta, dispersiyon kalıntılarının polimerizasyon sırasında yeteri kadar kararlı olması önceden oluşabilecek bir pıhtılaşmayı önlerken, kararlılığın sonradan oluşacak bir pıhtılaşmaya izin verecek boyutta bozulması gerekir. Hafif karıştırma dispersiyon kararlılığını sağlar. Polimerizasyon işlemindeki emülsiyon aracısının miktarı kritik misel konsantrasyonundan daha düşük olmalıdır. Polimerizasyon hızı ve parçacık boyutu emülsiyon aracısının miktarından etkilenir. Parçacıkların yapısı aynı zamanda polimerizasyon işleminden etkilenir. Parçacıkların çoğu polimerizasyonun ilk aşamasında şekillenir ve zerrelere birlikte ilerleyerek büyürler, böylece molekül ağırlığı içindeki radikal değişimi ve dispersiyon zerrelere içindeki polimer bileşimi işlem şartlarının ve karışımdaki maddeleri içeren polimerizasyon değişkenlerinin kontrolüyle elde edilebilir. Jel matrisi içindeki zayıf dispersiyon hızlıca yoğunlaşır ve topak içinde pıhtılaşır [10].

2.3.3.3. Sulu Dispersiyon

Sulu dispersiyon, farklı parçacık boyutlarında ince toz üretmek için polimerizasyon işlemi ile gerçekleştirilir. En çok rastlanan dispersiyon ortalama parçacık boyutu, uygulamaların çoğunda parçacık boyutu olan 0,2 µm'dur. İşlenmiş dispersiyon anyonik veya anyonik olmayan aktif yüzeyle maddelerle kararlı hale getirilir ve buharlaşma ile termal yoğunlaşma yolları kullanılarak kütlece % 60-65 oranında elde edilir [10].

2.4. Fluon PTFE Özellikleri ve Kullanım Alanları

Bu tezde yapılan deneylerde ICI laboratuvarları (Asahi Glass) – İngiltere üretimi olan Fluon PTFE'si kullanılmıştır. Teknolojik olarak üretiminin zorluğu ve yatırım maliyetinin diğer plastıklere göre çok yüksek olmasından dolayı PTFE hammaddesi dünyada çok az firma tarafından üretilmektedir. Fluon PTFE yaygın olarak kullanılan bir hammaddedir. Diğer üreticilerden bazıları Dupont (Teflon) ve Solvay Solexis'dir. Bu tezde kullanılan hammaddeler Fluon saf, Fluon %25 karbon alaşımli düşük akışlı ve Fluon % 60 bronz alaşımli düşük akışlıdır.

2.4.1. Fluon PTFE Hammaddesi Seçim Kriterleri

Hammadde seçiminde öncelikle, bitmiş mamulün kullanılacağı alana göre seçim yapılması önemlidir [Çizelge 2.3].

Çizelge 2.3 PTFE'nin uygulama alanlarına göre reçine seçim tablosu [10].

Reçine Tipi	Özellik	Üretim	Kullanım Alanları
Granüllü			
Topaklı	Serbest akış tozu	Kalıplama, Ram ekstrüzyon	Conta, keçe, levha, takoz
Kaba	Granüllü toz	Kalıplama	Şerit, yapışmazlık alanı
İyi öğütülmüş	En yüksek kaliteli toz	Kalıplama	Kalıplanmış levha, conta, boru imali
Ön sinterlenmiş	Granüllü, serbest akış tozu	Ram ekstrüzyon	Takoz, boru imali
İnce toz			
Yüksek oranda indirgen	Topak tozu	Pasta ekstrüzyon	Kablo kaplama
Orta oranda indirgen	Topak tozu	Pasta ekstrüzyon	Boru imali
Düşük oranda indirgen	Topak tozu	Pasta ekstrüzyon	Boru imali, gözenekli yapılar
Dispersiyon			
Genel Amaçlı	Sulu dispersiyon	Kaplama	Kaplamalar
Kaplama	Sulu dispersiyon	Kaplama	Kaplamalar, film
Kararlı	Sulu dispersiyon	Pıhtılaşmış	Rulmanlar

2.4.2. Fluon PTFE Tozları Teknik Özellikleri

Fluon PTFE hammaddesi için katalog teknik değerleri alaşım tipine göre farklılıklar gösterir [Şekil 2.4]. Bu tezde yapılan deneylerde PTFE hammaddesi olarak Fluon saf PTFE (G307), Fluon %25 karbonlu (VP25) ve Fluon %60 bronzlu

(VB60) kullanılmıştır. Bu hammaddeler saf ve alaşım malzemeleri içerdiği için özellikleri birbirinden farklıdır.

Şekil 2.4'deki verilen teknik değerler ICI laboratuvarlarının kataloğunda ilgili İngiliz standart (BS)'a göre yapmış olduğu deney sonuçlarını içermektedir [1].

	Birim	VX 1	VX 2*	VG 15	VB 60	VP 25	SAF PTFE
Alaşım tipi		Cam Elyaf ve Tuzlar	Bronz ve grafit	Cam Elyaf	Bronzlu	Karbonlu	Yok
Ağırlıkça Dolgu	%	30	63	15	60	25	—
Hacimce Dolgu	%	25	40	13,3	27	28	—
Bağıl Yoğunluk		2,3	3,2	2,25	3,8	2,1	2,17
Maksimum Çekme Dayanımı: Kalıplama	MN/m ² kgf/cm ² lbf/in ²	10,3–17,2 105–175 1500–2500	4,9–8,3 50–85 700–1200	17,2–240 175–245 2500–3500	10,3–13,7 105–140 1500–2000	11,8–15,2 120–155 1700–2200	20,6–29,9 210–350 3000–5000
Maksimum Çekme Dayanımı: Ekstrüde	MN/m ² kgf/cm ² lbf/in ²	6,4–10,3 65–105 900–1500	— — —	9,8–12,7 100–130 1400–1900	— — —	10,3–13,7 105–140 1500–2000	13,7–17,2 140–175 2000–2500
Çekme Uzunluğu : Kalıplama	%	200–300	10–15	300–400	80–160	100–150	250–400
Çekme Uzunluğu : Ekstrüde	%	100–200	—	200–300	—	75–125	250–400
Sertlik	Shore D	70 – 75	70 – 75	65 – 70	70 – 75	70 – 75	60 – 65
Termal Kararlılığı		Normalde 300°C' de ağırlık kaybı %0,1' i aşmaz					

Şekil 2.4 Fluon PTFE teknik özellikleri.

2.4.2.1. Saf PTFE

ICI'nın ürettiği 2 tip saf PTFE'den biri G307, diğeri ise G163'tür. Bu iki tip toz arasındaki fark malzemelerin fiziksel durumu ve şekilleri ile ilgilidir. Çizelge 2.4'de iki hammadde arasındaki farklar gösterilmiştir. G163 tozu düzensiz şekilli taneciklerden oluşmuş olup, bundan dolayı düşük hacimsel yoğunluk ve düşük toz akış özelliklerine sahiptir. Buna rağmen G163 tozu düşük basınçlarda (16 MPa) üretildiğinde dahi iyi çekme dayanımı ile yüksek elektrik özelliklerini verir.

Bu tezdeki deneylerde saf PTFE olarak kullanılan hammadde G307 ise, parçacıkları daha büyük taneciklerden oluşmuştur. Daha yüksek hacimsel yoğunluğu ve mükemmel akış özelliklerinden dolayı baskı kalıplama, otomatik kalıplama ve izostatik kalıplamaya çok uygundur. Genelde düşük preform basınçları, üretimde malzeme özelliklerinde değişime sebep olur ve çok düşük preform basınçlarda üretim tavsiye edilmez [7].

Çizelge 2.4 Fluon saf PTFE tozları karakteristik özellikleri.

Özellik	Birim	G163	G307
Ortalama parçacık boyutu	µm	25	675
Hacim yoğunluğu	g/l	375	725
Sıkıştırma oranı		4,4	2,7
Toz akışı		Vasat	Mükemmel
Preform dayanımı		Mükemmel	İyi
Son yüzey		Mükemmel	İyi
Tavsiye edilen preform basıncı	MPa	16	32

2.4.2.2. Alaşımli PTFE

Bu tezde saf PTFE özellikleri ile birlikte alaşımli PTFE teknik özellikleri de incelenmiştir. 1960'lı yıllarda saf PTFE'nin bazı kullanım yerlerinde yetersiz kalan fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla Dupont laboratuvarları tarafından PTFE'nin özelliklerinin alaşımlama ile iyileştirilebileceği bulunmuştur. Alaşımli PTFE piston ringleri, bazı contalar, vana ringleri ve şaft ringleri için uygun bulunmuştur. Saf PTFE malzemeye polimerizasyon sırasında bazı dolgu maddeleri eklenerek PTFE alaşımları imal edilmektedir.

PTFE'nin alaşımlanması ile mekanik özelliklerdeki iyileşmeler ise,

- Soğuk akış ve sürünme özelliklerindeki dayanım artışı,
- Termal iletkenlik ve termal boyutsal kararlılık artışı,

- c) Yüzey sertliği artışı,
- d) Elektriksel iletkenlik artışıdır [1].

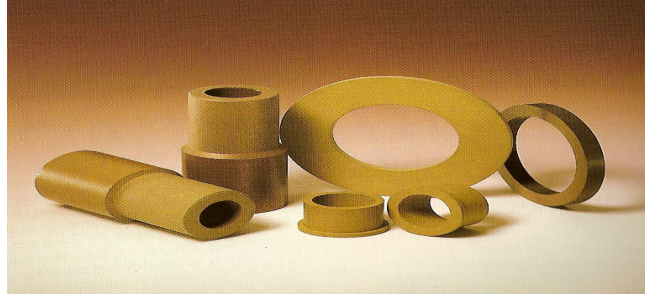
PTFE alaşım tipi seçimi önemlidir. Genel olarak alaşımlı PTFE tipleri cam elyafı, bronzlu, karbonlu, molibdendisülfütlü (MoS_2), alüminalı, kalsiyumfloridli (CaF_2)'dir. Alaşımlı PTFE'de önemli olan diğer bir konu ise, alaşımlı PTFE'nin düşük akışlı yada serbest akışlı olmasıdır. Buradaki seçim kriteri, fiziksel özelliklerin iyi olması istenirse düşük akışlı malzeme kullanılmasıdır.

PTFE'nin sinterleme sıcaklığına dayanabilen herhangi bir madde alaşım malzemesi olarak seçilebilir. Alaşım malzemelerinin parçacık şekli, boyutu ve kimyasal içeriğinin alaşımlı PTFE'nin fiziksel özellikleri üzerinde çok önemli etkisi vardır. Bundan dolayı alaşım tipi uygulama alanına göre dikkatlice seçilmelidir [14]. Alaşım malzemelerinden en önemlisi olan karbon alaşımlı PTFE [Şekil 2.5], içerisinde kok kömürü bulundurur. Amorf karbon bazı durumlar hariç durgun en önemli alaşımlı malzemedir. Karbon katkısı, sürünme dayanımını artırarak PTFE'nin sertlik ve termal iletkenliğini artırmaktadır. Karbon katkısı PTFE'nin aşınma özelliklerine büyük etki etmektedir. Bu yüzden yağlamasız piston ringlerinde tercih edilen malzeme olmuştur. Karbonlu PTFE ayrıca elektrik iletkenliği sayesinde antistatiktir.

Önemli diğer bir PTFE alaşımı ise bronzlu PTFE'dir [Şekil 2.6]. Bronz, bakır-kalay alaşımı bir malzemedir. Yüksek oranda bronz katkısı PTFE'ye yüksek sürünme dayanımı ve yüksek termal iletkenlik sağlamaktadır. Bronz katkılı PTFE daha çok hidrolik sistemlerde kullanılmakla birlikte, elektrik uygulamaları için uygun değildir ve bazı kimyasallardan etkilenir.



Şekil 2.5 Karbon alaşımlı PTFE.

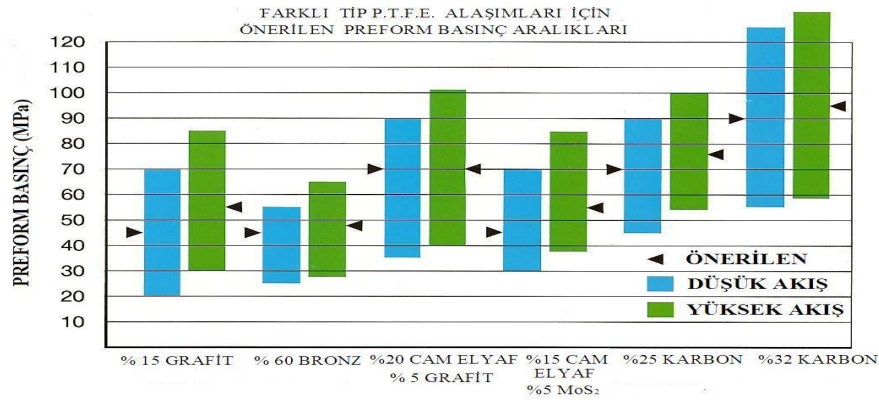


Şekil 2.6 Bronz alaşımlı PTFE.

Karbon ve bronz alaşımları dışında önemli olan diğer alaşım türü cam elyaf katkı PTFE'dir. Cam elyafı yaygın olarak kullanılan bir alaşım malzemesidir. Bu katkı PTFE'nin sürünme dayanımını artırmakla birlikte aşınma ve sürtünme özelliklerine de etki etmektedir. Şekil 2.7'de alaşımlı PTFE'ler için önerilen preform basınç aralıkları belirtilmiştir. Çizelge 2.5'de ise bu üç tip alaşım tozları karşılaştırılması yapılmıştır [1].

Çizelge 2.5 Alaşım tozları özellikleri.

Alaşım malzemesi	İçerik	Parçacık boyutu	Yoğunluk g/cm ³
Karbon	Amorf petrol kok kömürü	< 60 µm	1,80
Bronz	Kalay ve bakır Cu/ Sn : 9/1 oranında	< 60 µm	8,95
Cam	Cam elyafları	Elyaf çap: 13 µm Elyaf uzunluk: 0,8 mm	2,50



Şekil 2.7 Hammade üreticisi firmanın tavsiye ettiği preform basınçlar.

3. PTFE YAPISI VE KULLANIM ALANLARI

3.1. PTFE'nin Molekül Yapısı

PTFE zincirinin iskeletini oluşturan C-C bağları ve C-F bağları oldukça kuvvetlidir. Flor atomları zincir üzerindeki karbon atomları üzerinde koruyucu bir kalkan oluşturur. Eğer karbon zincir iskeletine bağlı atomlar flor atomundan daha küçük veya daha genişse koruma kalkanı düzenli tek bir tip kalkan şeklinde değildir. Bu koruma kalkanı ana zinciri korumakla birlikte, düşük sürtünme katsayısını ve yapışmazlık özelliğini sağlayan yüzey enerjisini düşürür [10].

3.1.1. PTFE Molekül Ağırlığı

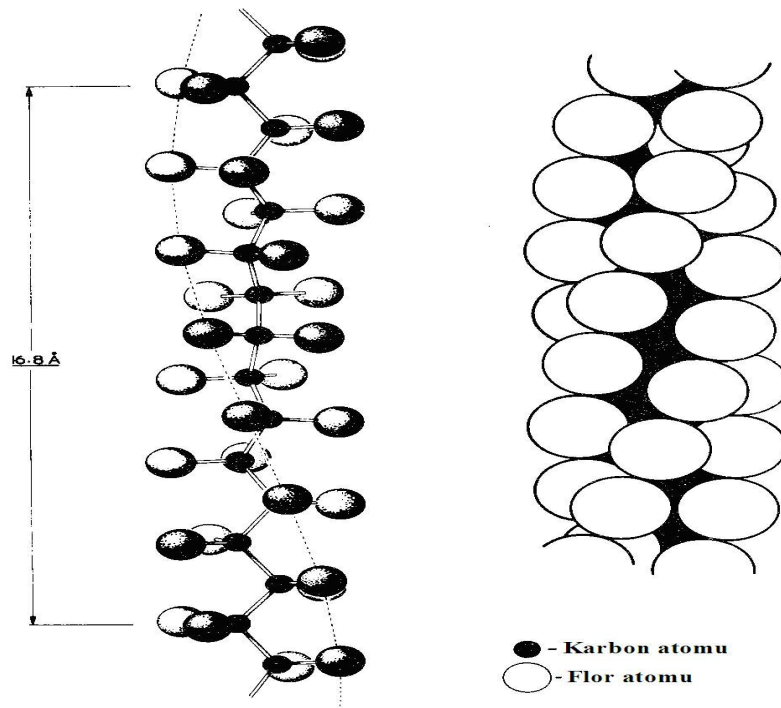
PTFE bilinen çözücüler içerisinde çözünmez, bu yüzden molekül ağırlığı olağan yöntemlerle hesaplanamaz. Ortalama molekül ağırlığı \bar{M}_n başlatıcıdan belirlenen son grup konsantrasyonu ile hesaplanır. Radyoaktif ^{35}S içeren demirbisülfid sistemine dayanan ilk hesaplamalarda $142 \cdot 10^3$ ile $534 \cdot 10^3$ arasında düşük molekül ağırlığı bulunmuştur. Aynı teknik $389 \cdot 10^3$ - $8900 \cdot 10^3$ arası molekül ağırlığı veren endüstride kullanılan polimerlere uygulanmıştır.

PTFE'nin erimesi ve tekrar kristallanma davranışı konusu araştırılınca, molekül ağırlığı $5,2 \cdot 10^5$ - $4,5 \cdot 10^7$ arasında olan \bar{M}_n ve kristalizasyon ısısı (ΔH_c) arasında nicel bir ilişki (3.1)'de bulunmuştur. Kristalizasyon ısısı ΔH_c J/g birimindedir ve $4 - 32^\circ\text{C} / \text{dak.}$ olan soğutma hızından bağımsızdır [10].

$$\bar{M}_n = 2,1 \cdot 10^{10} \Delta H_c^{-5,16} \quad (3.1)$$

3.1.2. PTFE Kristal Yapısı ve Faz Geçişleri

PTFE kristal özellikleri gösteren ve birçok mühendislik alanında kullanılan, yüksek elektrik ve kimyasal direnç gösteren bir malzemedir. Diğer polimerlere kıyasla flor ihtiva etmesi yüksek dayanım özelliklerinin temelini oluşturur [15]. PTFE yüksek moleköl ağırlığına ve karbon ile flor içeren düz zincir yapısına sahiptir [Şekil 3.1].

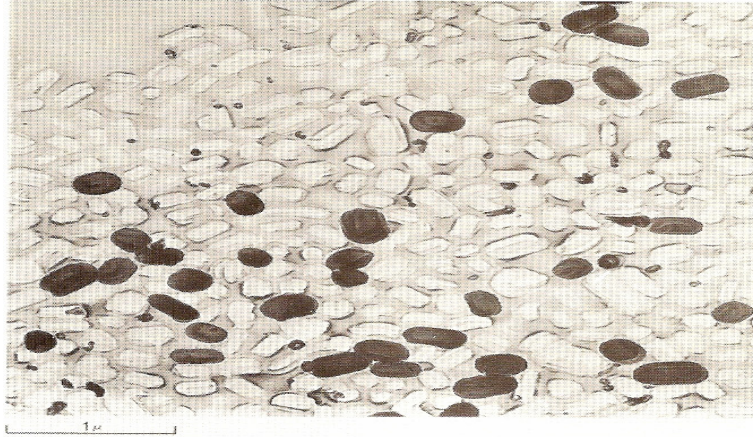


Şekil 3.1 PTFE'nin moleköl dizilişii.

PTFE'de düz zincirlilik ve kristallik yapısı x-ray kırılması metodu ile belirlenmiştir [1]. PTFE'nin kristal yapısı ve zincir düzeni ilk olarak 1954 yılında Bunn ve Howells tarafından araştırılmıştır.

Kristallenme sıcaklığının üzerinde PTFE oldukça şeffaf, kristallenme sıcaklığının altında ise beyaz ve bulanık bir görünümündedir. 342°C'de PTFE beyaz kristal yapıdan neredeyse tamamen saydam bir amorf jel yapıya dönüşür. Termal diferansiyel analizine göre saf polimerin ilk erimeye başladığı an tersinmezdir ve bundan sonraki yeni erime 327°C'de meydana gelir. Bu erime genellikle erime noktası olarak adlandırılır. Erime ile %30 oranında hacim artışı olur. 380°C'de polimerin vizkozitesi 10 GPa.s olduğundan eriyiğin biçimi kararlıdır.

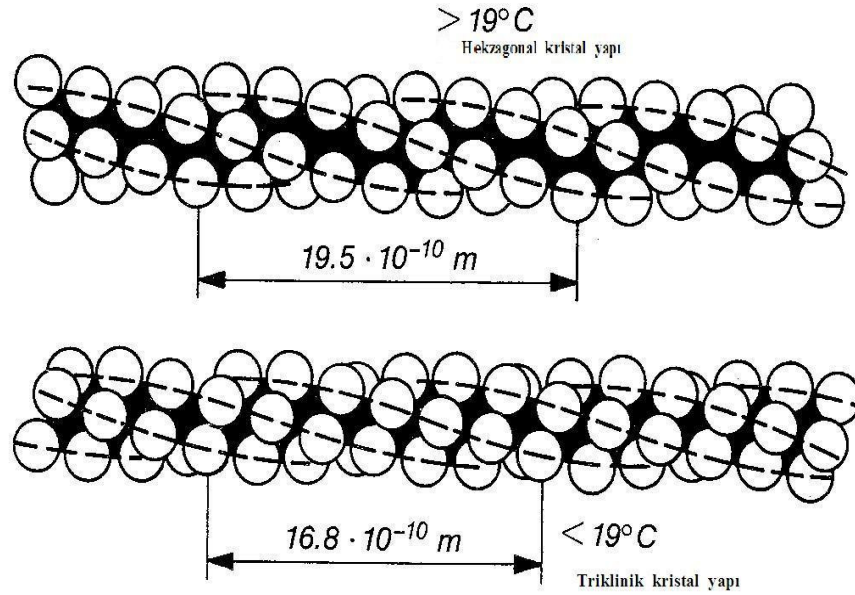
Saf PTFE dallanmamış zincir yapısı anlamına gelen %92-98 oranında kristallik özelliğine sahiptir [10]. Flor atomları düzlemsel zigzag yapıya izin verecek kadar büyüktür. Bu yüzden zincir katıdır. Yapının zigzaglı olması yapıda esnekliğe neden olur. PTFE parçacıklarının incelenmesi ile PTFE dispersiyonunun [Şekil 3.2] içerisinde çubuğa benzer parçacıkların mevcut olması, bunların zarar görmüş zincir üzerinde yayıldığını işaret eder.



Şekil 3.2 PTFE dispersiyon polimeri.

PTFE polimerinde erime noktasıyla birlikte bir geçiş noktası olan 19°C sıcaklığı çok önemlidir, çünkü bu sıcaklık değişim noktası malzemenin özelliklerini belirleyici role sahiptir [5]. Atmosferik basınç şartları altında 3 faz belirlenmiştir. 19°C'deki geçiş sıcaklığı çok önemli olmakla birlikte 30°C sıcaklığı da önemlidir. 19°C sıcaklığı üzerinde triklirik kristal yapı aradaki mesafeler değişmek suretiyle hekzagonal kristal birim yapıya geçiş yapmaktadır [Şekil 3.3]. 180° dönen 13 CF₂

grubu, 19°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda atomlar arasındaki mesafeler değişerek, 180° dönen 15 CF_2 grubuna dönüşür. Bu dönüşümle beraber kristal yapıda farklılıklar belirlenir [1]. 30°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapıdaki düzensizlik artmaktadır.



Şekil 3.3 Molekül zincir yapısı değişimi.

1. dereceden faz geçişi 30°C 'de olmaktadır. Hekzagonal birim yapı kaybolmak suretiyle, çubuk şeklinde paketlenmiş hekzagonal yapı tutulur. 19°C 'nin altında 3 boyutlu mükemmel bir dizi olmakla beraber, 19°C ve 30°C arasında zincir kısımlar düzenli değildir. 30°C 'nin üzerinde ise tercih edilen kristolografik yön kaybolur ve molekülün kısımları gelişigüzel olarak eksenlerinin üzerinde salınmaya başlar [10].

PTFE'nin dinamik mekanik özellikleri 0.033 Hz.'den 90 Hz.'e kadar olan frekanslarda ölçülmesi sonucunda, 19°C 'nin altındaki aktivasyon enerjisi 102,5 kJ/mol (24,5 kcal/mol)'dür. Ara geçiş bölgesinde (19°C - 30°C arasında) ise bu enerji 510,4 kJ/mol (122 kcal/mol) ve 30°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise 31,4 kJ/mol (7,5 kcal/mol) olarak verilmektedir.

3.2. PTFE'nin Kimyasal Özellikleri

PTFE'nin kimyasal dayanımı iyidir. Çalışma sıcaklığı aralığında sanayide kullanılan belirli asitler ve bazlara karşı dayanıklı olmasının temel nedeni atomlar arasındaki kuvvetli bağlardır. Erimiş veya çözülmüş haldeki saf sodyum, potasyum gibi alkali metaller ve flor gazı, yüksek sıcaklık ve basınçta PTFE'ye etki eder. PTFE'nin aşınma dayanımı yüksektir ve aşınan maddelerle çalışılan ortamlarda malzemenin PTFE ile kılıflanması aşınma problemini çözebilir.

PTFE'de herhangi bir sıvı emilimi polimerin içinde sıvının dağılmasına bağlıdır. Polimer molekülleri arası gözenekler sıvı emilimi için boşluk yaratmaktadır ve bu sıvı polimere katılabilir. Bu katılma ağırlık artışına ve renk bozulmasına neden olmaktadır. Bazı asit ve bazlar 200°C'ye kadar olan tepkimelerde katılmazlar. Sulu çözeltiler atmosferik basınçta katılma eğilimindedirler. Organik çözücülerin katılımı da düşüktür. Bu kısmen PTFE'nin nem almama özelliğinden kaynaklanır. Kimyasalların ve çözücülerin katılımı florokarbon molekülleri içindeki kimyasal bağlara önemli katkı yapmaz. Katılma olayı degravasyon şeklinde değildir. Katılma tamamen tersinir olan fiziksel bir değişimdir.

Gaz ve buharların PTFE içerisindeki geçirgenliği çizelge 3.1'de belirtilmiştir ve bu geçirgenlik diğer bir çok polimere göre yavaştır [10]. PTFE mutfak eşyalarının kaplanmasında, gıda ve ilaç gibi sanayi kollarında çeşitli uygulamalar için elverişlidir.

Çizelge 3.1 PTFE reçinelerin buhar geçirgenliği.

Geçirgen	Geçirgenlik Sabiti (x 10 ¹⁵ mol/(m.s.Pa)	
	23°C	30°C
Benzen	1,81	2,93
Karbon Tetraklorür	0,13	
Etanol	1,88	
HCl, %20	< 0,71	
H ₂ SO ₄ , %98	54,20	
Su		20,70

3.3. PTFE'nin Fiziksel Özellikleri

3.3.1. PTFE Termal Özellikleri

PTFE üretiminde sıcaklık faktörünün son mamul özelliklerine etkisi çok yüksek olduğundan PTFE'nin termal özellikleri önemlidir.

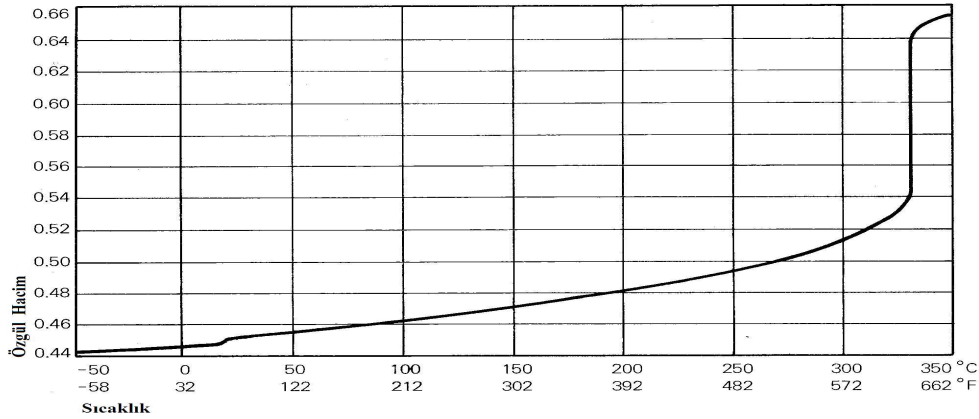
3.3.1.1. Saf PTFE için Termal Özellikler

Saf ve alaşımlı PTFE özellikler bakımından belli farklılıklar gösterir. PTFE'nin erime noktası molekül ağırlığı ve ısıtma oranının artması ile artar. Erime noktası, diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniği ile ve 16°C/dak. ısıtma oranı kullanılarak düşük molekül ağırlıklı dispersiyon polimerler için 332°C, yüksek molekül ağırlıklı granüllü malzeme için 346°C olarak belirlenmiştir [1]. Molekül ağırlığının erime noktası üzerinde olan etkisi ise polimer eridiği zaman azalmaktadır. Sinterlenmiş PTFE polimerler tekrar ısıtıldıklarında 325°C - 330°C aralığında erir. ICI laboratuvarları 20 - 35°C sıcaklık aralığının üzerinde PTFE'nin termal iletkenliğini (T_c) 6×10^{-4} cal/cm s °C olarak bulmuştur. Kline ise PTFE'nin termal iletkenliğini 0, 20, 50 ve 70°C için yaptığı ölçümlerde yaklaşık olarak $5,1 \times 10^{-4}$ cal/cm.s °C olarak bulmuştur [1].

PTFE'nin özgül ısısı (c_p), Marx ve Dole tarafından 40°C'nin üzerindeki sıcaklıklar için (3.2)'de belirtildiği gibi bulunmuştur. Buradaki T, ilgili sıcaklık olup °C birimindedir.

$$c_p = 0,227 + (2,50 \times 10^{-4})T \text{ cal/ g } ^\circ\text{C} \quad (3.2)$$

Bir başka özellik olan termal genleşme ile ilgili ise, yüksek kristal içerikli PTFE'nin özgül hacmi ile sıcaklık arasındaki ilişki şekil 3.4'de belirtilmiştir. 19°C sıcaklığında PTFE geçiş noktası göstermektedir. PTFE hammadde üreticisi ICI, -60°C'den +15°C sıcaklığına kadar olan genleşmeyi saf PTFE için doğrusal olarak $9,9 \times 10^{-5}$ / °C olarak bulmuştur [1].



Şekil 3.4 PTFE özgül hacminin sıcaklığa bağlı değişimi.

3.3.1.2. Alaşımli PTFE için Termal Özellikler

Alaşımli PTFE'nin termal genişmesi saf PTFE'den daha azdır. Üretim sırasında PTFE dolguları karışmaktadır. ICI firması, Fluon (PTFE) için kalıplama basıncına paralel yöndeki termal genişmeyi [Çizelge 3.2], alaşımli ve saf PTFE tiplerine uygun olarak bulmuştur [1].

Çizelge 3.2 Fluon (PTFE) saf ve alaşımli türlerin termal genişleme değerleri.

Termal Genişleme Bölgeleri	Birim	Saf	%25 Karbonlu	%60 Bronzlu
-60°C ile +15°C arası	$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	9,9	6,9	6,6
15°C ile 30°C arası	%	0,4	0,4	0,4
30°C ile 50°C arası	%	0,3	0,2	0,2
30°C ile 100°C arası	%	0,8	0,6	0,6
30°C ile 150°C arası	%	1,5	1,2	1,1
30°C ile 200°C arası	%	2,4	1,9	1,8
30°C ile 250°C arası	%	3,4	2,7	2,5

PTFE'nin termal iletkenliğinin düşük olması, PTFE'yi iyi bir termal izolasyon malzemesi yapmaktadır. Çoğu alaşımların (Dolgu) yüksek termal iletkenliği vardır.

PTFE ile karıştığı zaman alaşım malzemeleri, PTFE tarafından bu etkileri azaltır ve bu yüzden de alaşım PTFE'nin termal iletkenliği düşüktür. ICI laboratuvarları, Fluon (PTFE) için termal iletkenlik (T_c) değerlerini hesaplamıştır. Bu tabloda saf PTFE, %25 karbon alaşım PTFE ve %60 bronz alaşım PTFE için bulunan değerler karşılaştırma amacı ile diğer malzemeler ile birlikte sunulmaktadır çizelge 3.3'de belirtilmiştir [1].

Çizelge 3.3 Fluon (PTFE) saf ve alaşım türlerinin termal iletkenlik değerleri.

Malzeme	Birimi	Termal İletkenliği (T_c)
Saf PTFE	10^{-4} cal/cm.s °C	6
% 25 Karbonlu PTFE	10^{-4} cal/cm.s °C	13
% 60 Bronzlu PTFE	10^{-4} cal/cm.s °C	19
Alüminyum	10^{-4} cal/cm.s °C	4950
Çelik	10^{-4} cal/cm.s °C	1100
Cam	10^{-4} cal/cm.s °C	18,4

3.3.2. PTFE Elektriksel Özellikleri

PTFE iyi elektrik yalıtım özelliğine sahiptir. -40°C ile $+250^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ve 5-10 GHz. frekans aralığında dielektrik sabiti 2,1'de sabit kalır. Dielektrik sabiti ve yoğunluk arasında doğrusal bir ilişki vardır. Dielektrik sabitinde tahmin edilebilir değişiklikler yoğunluk değişikliğinden kaynaklanır. PTFE reçinelerin elektriksel özellikleri çizelge 3.4'de belirtilmiştir [10].

Yayıma faktörü (yayıma faktörü; her bir çevrimde enerji yayılımının oranının enerji depolanmasına karşı oranı) üretilmiş PTFE yapıların boşluk içeriğinden, kristallenmesinden ve frekansından etkilenir. Bazı sıcaklıklar ve frekanslar amorf ve kristalli bölgelerde yankılanma oluştururlar. Molekül içi titreşim ve elektriksel enerji

uygulamalarının polimer içindeki iç sürtünmeleri azaltması yayılma faktöründe artışa sebep olur. Kristallenme artığında molekül içi sürtünme ve yayılma faktörü azalır.

Çizelge 3.4 PTFE reçinelerin elektriksel özellikleri.

Özellik	Birim	Granüllü	İnce toz
Dielektrik dayanımı, kısa zamanlı	V/mm	23,600	23,600
Yüzey ark direnci	s	> 300	> 300
Hacimsel direnç (m)	Ω -cm	> 10^{18}	> 10^{18}
Yüzey direnci	Ω /sq	> 10^{16}	
Dielektrik sabiti (c) 60'dan 2×10^9 Hz.'e kadar		2,1	2,1
Yayılma faktörü 60'dan 2×10^9 Hz.'e kadar		0,0003	

3.4. PTFE'nin Kullanım Alanları

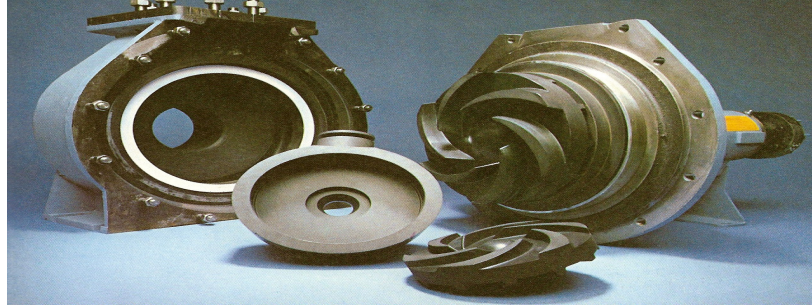
Yüksek kimyasal, elektriksel, fiziksel, termal ve mekanik özellikleri ile PTFE tüketimi giderek artan bir polimer olarak günümüzde karşımıza çıkmaktadır. PTFE tüketiminin yarısı elektriksel amaçlı kullanımlarda, geri kalan diğer yarısı ise kimyasal ve mekanik uygulamalarda kullanılmaktadır.

3.4.1. Kimya Sanayinde Uygulamalar

PTFE kimyasal maddelere ve aşınmaya karşı dayanımı ve geniş sıcaklık aralığında kullanılabilmesi nedeniyle çok değerli bir malzemedir. Bazı belli başlı kullanım alanları ise [5],

- Keçe, salmastra, bant, vanalar, pompalar [Şekil 3.5], sızdırmazlık elemanları,
- Gözenekli filtreler, kılıflı mamuller [Şekil 3.6],
- Laboratuar cihazları [Şekil 3.7],

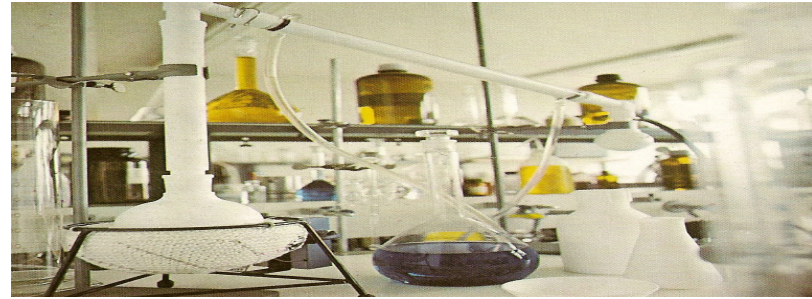
- d) Diyaframlar, contalar [Şekil 3.8],
e) Hortum, körük,
f) Boru bağlantı parçaları, vana ve pompa kılıfları, kazanlar, karıştırıcılar.



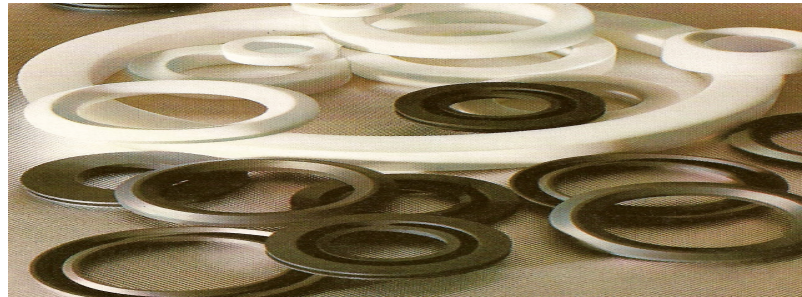
Şekil 3.5 PTFE pompadaki uygulanişı



Şekil 3.6 PTFE kılıflı borular.



Şekil 3.7 PTFE'den üretilmiş laboratuvar cihazları.

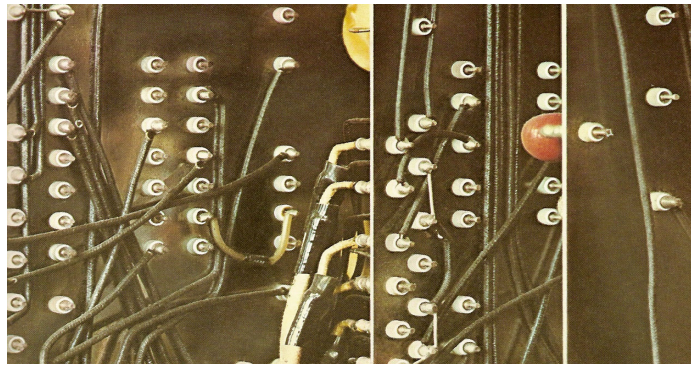


Şekil 3.8 Muhtelif türdeki PTFE contalar.

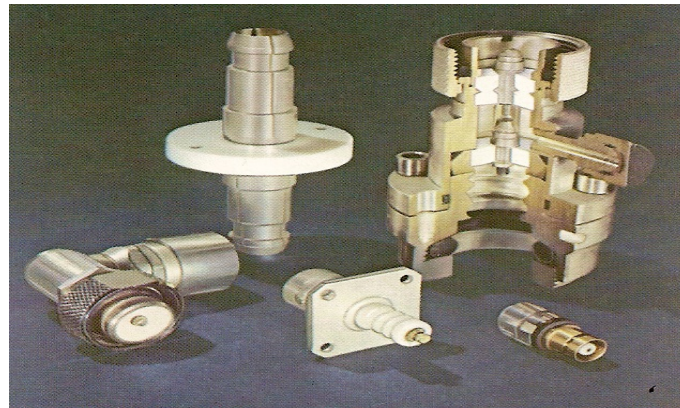
3.4.2. Elektrik ve Elektronik Sanayinde Uygulamalar

Yüksek elektriksel dayanımı, düşük dielektriksel kayıp faktörü, ark direncinin yüksek olması ve bu özelliklerinin nem ve frekanstaki değişimlerden fazla etkilenmemesi, PTFE'ye elektrik ve elektronik sanayinde geniş bir uygulama alanı sağlar. Bazı belli başlı kullanım alanları ise [5],

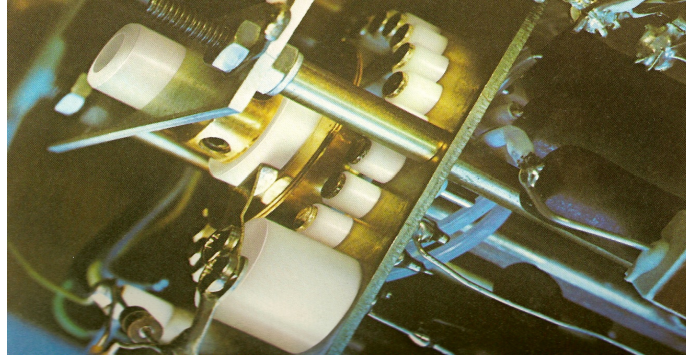
- Uzay ve askeri güvenlik endüstrisinde bağlantı yerlerinde [Şekil 3.9],
- Kablo yalıtımında [Şekil 3.10],
- Trafo, anten, radar, bobin, transformatör ve muhtelif parçalarda [Şekil 3.11],
- Kapasitör ve transformatörlerde hava geçirmez keçe olarak,
- Yakıt hücreleri için elektrodalarda kullanılır.



Şekil 3.9 Spektrofotometredeki PTFE burç izolatörleri.



Şekil 3.10 PTFE izolatörlü yüksek frekans kablo ekipmanı.

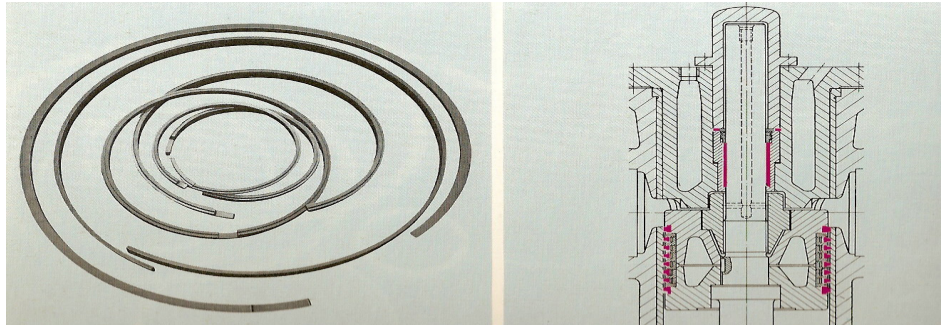


Şekil 3.11 Elektrometre amplifikatörü giriş bölgesindeki PTFE izolatörler.

3.4.3. Diğer Sanayi Kollarındaki Çeşitli Uygulamalar

PTFE diğer mühendislik plastiklerinde bulunmayan özelliklerinden dolayı kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Çok geniş sıcaklık aralığındaki çalışma şartları ve kimyasal dayanım özelliklerinin yüksek oluşu bu geniş kullanım oranını artırmaktadır [5].

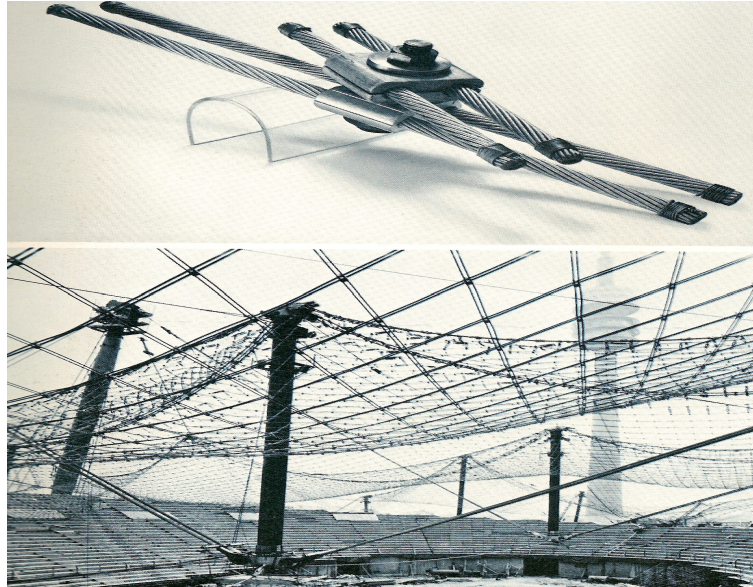
- Aşınma ringleri [Şekil 3.12], segmanlar [Şekil 3.13], sıyrıcı keçeler,
- Yağlamasız yataklar ve burçlar,
- Köprü, bina v.b. muhtelif inşaat sanayi için kayar yataklar [Şekil 3.14],
- Muhtelif pnömatik ve hidrolik aletlerin parçaları,
- Ütüler,
- Gıda sanayindeki tava v.b. gibi mutfak eşyalarında PTFE kullanılır.



Şekil 3.12 Kompresörlerde kullanılan karbon alaşımlı PTFE aşınma ringleri.



Şekil 3.13 Karbon alaşımlı PTFE segmanlar.



Şekil 3.14 Münih olimpiyat çadırının yapımında bağlantı noktalarındaki PTFE.

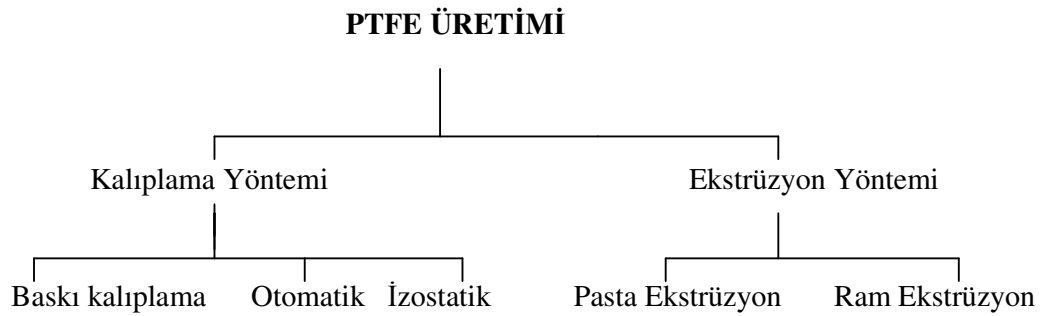
4. PTFE YARI MAMUL ÜRETİMİ

4.1. Yarı Mamul Üretim Yöntemlerine Giriş

PTFE'nin çeşitli reçinelerden yarı mamul olarak üretimi piyasada bilinen diğer termoplastiklerden farklılıklar gösterir. Bununla birlikte PTFE tozları çok çeşitli üretim teknikleri kullanılarak yarı mamul haline getirilir. En çok bilinen ve tercih edilen üretim yöntemi kalıplama yöntemi ile üretimdir. Bu yöntem PTFE tozunun uygun kalıpta şekillendirildikten sonra oluşan mamulün kalıptan çıkarılması ve kalıptan çıkan bu ürünün özel üretilmiş olan fırınlarda kristallenme noktasının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılarak PTFE parçacıklarının birleşmesinden (sinterlenmesi) oluşur. Sıcaklık etkisi ile birleşmesinden sonra ise fırındaki PTFE ürünü kontrollü olarak soğutulur.

PTFE iki tip temel üretim yöntemiyle üretilmektedir [Çizelge 4.1]. Bunlardan biri kalıplama ile üretim, ikincisi ise ekstrüzyon ile üretimdir.

Çizelge 4.1 PTFE yarı-mamul üretim metodları.

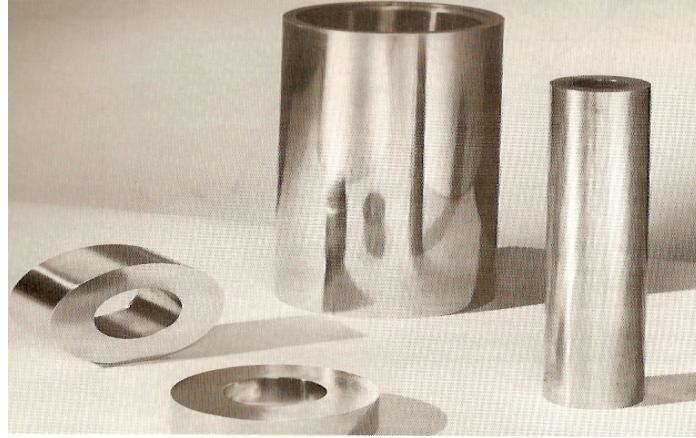


4.2. Kalıplama Yöntemi ile PTFE Üretimi

PTFE tozları çeşitli geometrik şekillerde kalıplanır, daha sonra fırınlarda sinterlenir.

4.2.1. Baskı Kalıplama Yöntemi

Yuvarlak piston kalıpları kısa boylu katı silindir PTFE üretiminde yaygın olarak kullanılır [Şekil 4.1]. 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda sıkıştırarak kalıplama yönteminde karbon çeliği en uygun kalıp malzemesidir. Fakat kalıbın korozyona uğramaması için kalıp yüzeyleri sert krom kaplı olması gereklidir.



Şekil 4.1 PTFE baskı kalıplamada kullanılan kalıplar.

Baskı kalıplamasında kullanılan kalıpların şişmesini ve büzülmesini önlemek için kalıp seçiminde (4.1)'de belirtilen formül kullanılmalıdır [6].

$$t_m = S_a \cdot \frac{p \times D}{2\sigma} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte,

t_m = Kalıbın en düşük et kalınlığı (mm)

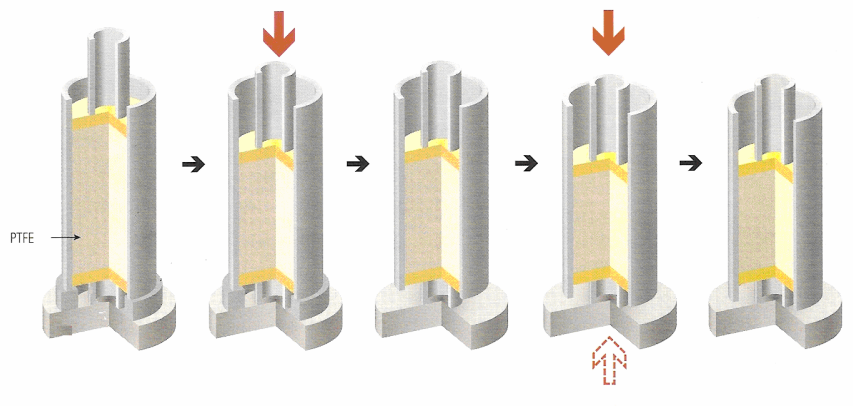
p = En yüksek iç basınç (N/mm^2)

D = Kalıbın iç çapı (mm)

σ = Kalıp malzemesinin müsaade edilen akma gerilmesi (N/mm^2)

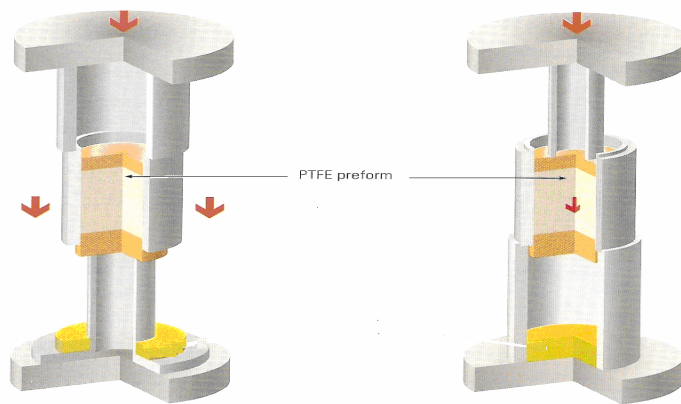
S_a = Emniyet katsayısı (pratikte 2,5 alınır)

Baskı kalıplama yönteminde kullanılan kalıp malzemeleri ana kalıp, üst pul, alt pul, mil ve kalıp uzatmalarıdır. Bu tip kalıplamada kullanılan granüllü reçineler için sıkıştırma oranı yaklaşık 3:1 ile 6:1 arasında bir değerdedir [10]. PTFE tozu kalıp içinde, toz kalıp çeperinde aynı seviyede olacak şekilde dağıtılmalıdır. Toz kalıp içinde dağıtıldıktan sonra hammadde üreticisinin tavsiye ettiği preform basınç aralığında kalıplanmalıdır [Şekil 4.2]. Bu basınç malzeme üzerinde uygulandıktan sonra kalıp yavaşça çıkartılır ve böylece PTFE kalıplanmış halde elde edilir. Oluşan preform yapı daha sonra fırınlarda sinterlenir [6].



Şekil 4.2 PTFE baskı kalıplama yöntemi ile kalıplama.

PTFE tozu kalıpta sıkıştırıldığında oluşan yapı PTFE preformdur. Bu yapının kalıptan çıkarılması dikkatlice yapılmalıdır [Şekil 4.3]. Ayrıca kalıp içindeki yüzey temizliğine dikkat edilmesi malzemenin yüzey kalitesine etki eder.



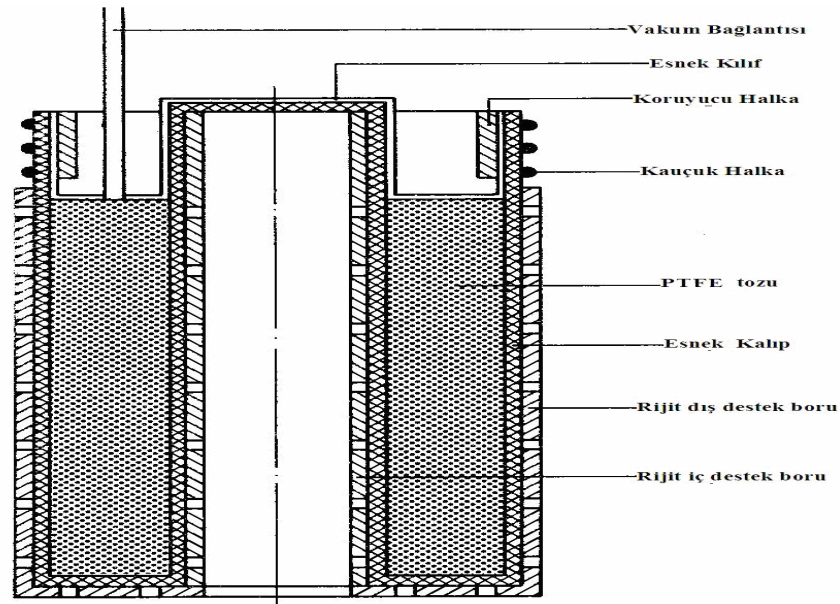
Şekil 4.3 Baskı kalıplama yönteminde PTFE preformu kalıptan çıkarma metodları.

4.2.2. Otomatik Kalıplama Yöntemi

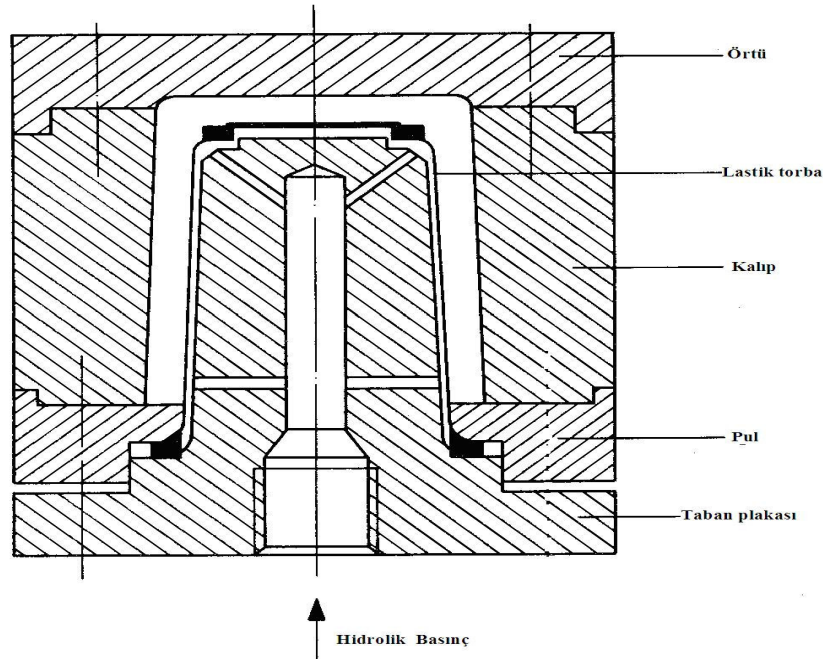
Otomatik kalıplama yüksek hızda kütle üretimine elverişli ve verimlidir. Otomatik presler mekanik, pnömatik veya hidrolik olarak çalışırlar. Otomatik kalıplama preslerinde 50-300 kN kuvvet ile vana contası, keçe v.b. gibi ufak parçalar kalıplanabilir. Bu teknolojiye serbest akışlı reçineler kullanılmaktadır. Otomatik kalıplama için kısa süreli çevrimler gerektiğinden, PTFE tozu yüksek hızda ve yüksek preform basıncında sıkıştırılır ve oluşan preform yapı daha sonra fırınlarda sinterlenir [6].

4.2.3. İzostatik Kalıplama Yöntemi

İzostatik kalıplamada sıkıştırma tek yönlü olarak değil tüm yönlerden uygulanmaktadır. Bu yöntem karmaşık şekilli parçaların ve kılıflı mamullerin üretiminde sıkça kullanılır. Esnek bir kalıp, serbest akışlı granüllü toz ile doldurulduktan sonra kapatılır ve sıvı içeren basınçlı kap içerisine yerleştirilerek gereken preform basıncına ulaşılır [Şekil 4.4 ve Şekil 4.5]. Kalıplarda hassas tolerans elde edilmesi güçtür. Bu tip kalıplamadaki avantaj kalıbın çok basit olması ve bu yüzden kalıp maliyetinin düşüklüğüdür. En önemli dezavantajı ise basınç kabının yüksek maliyetidir [5].



Şekil 4.4 Silindirin izostatik kalıplaması.



Şekil 4.5 Bir u-cup'ın izostatik kalıplanması.

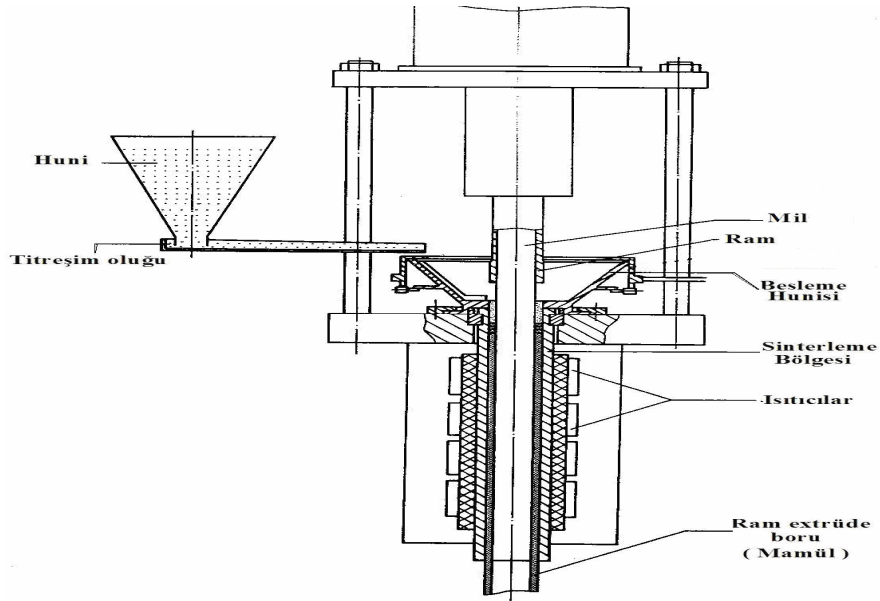
4.3. Ekstrüzyon Yöntemi ile PTFE Üretimi

Kalıplama yöntemleri uzun boyutlardaki çubuk ve boru imalatı için uygun değildir [10]. Ekstrüzyon yöntemi ile PTFE üretimi aslında bir sıkıştırma ile kalıplama işlemi olmakla birlikte, tozun sıkıştırılmasından sonra oluşan preform yapının sinter fırınına girmeyip akıcı bir şekilde ilerleyerek ekstrüderin yapısındaki elektrikli ısıtıcılarla malzemenin sinterlenmesidir. Ram ve pasta ekstrüzyon olmak üzere iki tip ekstrüzyon yöntemi vardır.

4.3.1. Ram Ekstrüzyon Yöntemi

Ram ekstrüderin kalıbı korozyona dayanıklı malzemeden yapılmalı ve kalıp rezistanslı ısıtma sistemi ile ısıtılmalıdır. Ram ekstrüzyonda sıcaklık kontrolü çok önemlidir [10]. Ram ekstrüderde içi boş boru imalatında, dolu boru imalatından farklı olarak mil kullanılır. Ram ekstrüzyonda PTFE tozu hem preform edilir (sıkıştırılır), hemde aynı zamanda sinterlenir. PTFE tozu ölçekli bir huniden silindirik kalıp içine doğru gönderilirken sıkıştırılır ve sıkışan bu yapı kalıp içinde sinter bölgesine doğru ilerler [Şekil 4.6]. Termal genişleme ve sürtünme hareketi

önemli bir direnç oluşturarak polimerin kalıp içinde hareketine bir kuvvet sağlar. Eğer bağlar arasında yeterli kuvvet sağlanamazsa yapı kırılabilir. Serbest akışlı tozlar ve ön sinterlenmiş reçineler ram ekstrüzyon için tercih edilmelidir.



Şekil 4.6 PTFE boru üretimi için ram ekstrüder şeması.

Ram ekstrüzyon için uygulanacak ekstrüzyon basıncı, hidrolik basıncın sıkıştırma bölgesindeki kesit alanına oranıdır. Ram ekstrüzyondaki bu kritik değer birçok faktöre bağlıdır. Basınç, silindir içindeki sürtünme direncinin sonucunda oluşur [5]. Ekstrüderin sinter bölgesi uzunlukları 250 ile 400 mm arasında değişen kontrol bölgelerine ayrılır. Bu bölgedeki sıcaklıklar 360°C ile 400°C arasında değişmektedir. İlk ve son ısıtma bölgesindeki sıcaklıklar merkezdeki ısıtıcıdan 10 - 20°C arasında düşük olmalıdır [5].

4.3.2. Pasta Ekstrüzyon Yöntemi

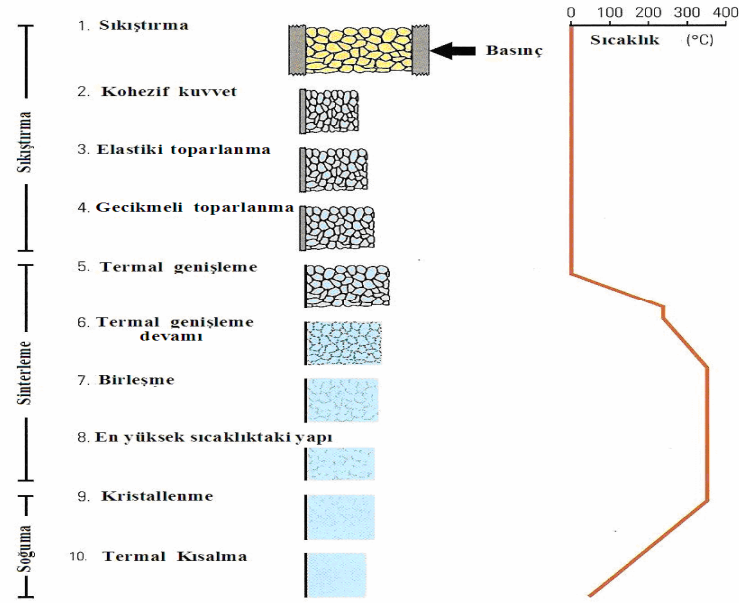
Pasta ekstrüzyon ince etli boru üretimi, kablo izolasyonu ve sinterlenmemiş şerit üretimi için uygundur. Bu tip ekstrüzyonda sadece emülsiyon polimer tozları kullanılır. Pasta, PTFE tozu ile petrol veya yağ türevi ürünlerin karışımından oluşur. Pasta ekstrüzyonda PTFE - yağlayıcı karışımı önce preform hale getirilir, daha sonra ise ekstrüdere yerleştirilerek soğuk olarak konik kalıba doğru zorlanır. Daha sonra

PTFE malzeme (hala yağlayıcı içeren), ekstrüderin kurutma bölgesinden geçmesi suretiyle yağlayıcı buharlaştırılır ve malzeme daha sonra sinterlenir [5].

4.4. PTFE'nin Sinterlenmesi

Kalıplama yöntemi ile oluşan preform PTFE'nin sağlam bir kristal yapıya sahip olabilmesi için kristal erime noktası olan 327°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tüm içeriği jel hale geçinceye kadar yeterince beklemelidir. PTFE'nin normal sinterleme sıcaklığı 360°C - 380°C aralığındadır. Fırın seçiminde havalandırmalı özel elektrikli fırınlar sinterleme için uygundur. Fırın tasarımında dikkat edilmesi gereken birkaç nokta vardır. Öncelikle fırın ısı kayıplarına karşı iyi izole edilmiş olmalıdır. Ayrıca sinterleme sırasında çıkan gazların uzaklaştırılması için hava dolaşımı iyi sağlanmalıdır. Diğer önemli bir nokta ise, fırın içindeki sıcaklık dağılımının çok dengeli olması ve fırın içindeki en yüksek ve en düşük olarak ölçülen sıcaklık değerleri arasındaki farkın 5°C'yi aşmamasıdır [6]. 2 tip sinterleme metodu vardır. Bunlardan biri serbest sinterleme, diğeri ise basınç sinterlemesidir.

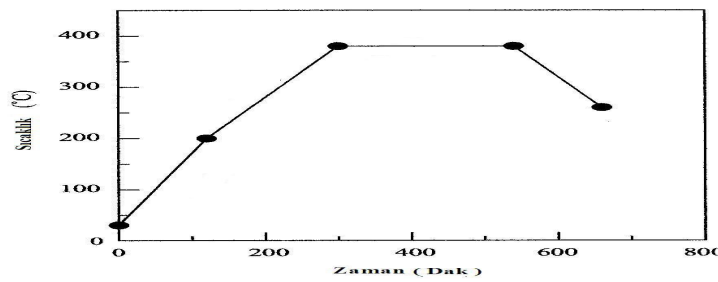
Serbest sinterleme en çok tercih edilen sinterleme yöntemidir. Bu yöntemde kalıplamadan çıkan preform PTFE yapısı fırına konulur ve sinterlenir. Yeni geliştirilen PTFE tozları üretimi ile birlikte serbest sinterleme en çok tercih edilen sinterleme metodu olmuştur [7]. Basınç sinterlemesinde ise, preform PTFE kalıptan dışarı çıkarılmaz ve kalıp ile preform PTFE beraber fırında sinterleme sıcaklığına ulaşılan kadar ısıtılır [10]. Basınç sinterlemesinde, sinterleme ve soğutma süresince kalıp uygulanan preform basıncının altındaki bir basınca tabi tutulur. PTFE kalıplamada kabul edilebilir özellikler alabilmek için basınç sinterlemesi yolu tercih ediliyordu. Fakat daha sonra PTFE tozlarının geliştirilmesi ile günümüzde serbest sinterleme metodu daha çok tercih edilir hale gelmiştir. Şekil 4.7'de genel olarak PTFE tozlarının sıkıştırılmasıyla (kalıplanması) ve sonra sinterlenmesi ile yapısında meydana gelen değişimler gösterilmiştir [6].



Şekil 4.7 PTFE üretiminde yapısal değişim şeması.

Sinterleme işlemi üç evrelidir. Bunlardan birincisi ısı artışı evresi, ikincisi sinter sıcaklığında (en yüksek sıcaklıkta) bekleme evresi ve sonuncusu ise soğutma evresidir. PTFE'nin homojenliğini artırmak için preform 360-380°C aralığında ısıtılır. Sinterleme sıcaklığı PTFE preformunun kesit kalınlığı ile ilgilidir. Soğutma evresi, kristal yapısını ve diğer malzeme özelliklerini etkilediğinden dolayı soğutma hızı iyi kontrol edilmelidir [6].

Sinterleme süresince PTFE yapısında bazı değişimler olur. Bu yüzden dolayı, sinterleme işlemindeki sıcaklık değişimleri üç bölgeye ayrılabilir [Şekil 4.8]. Bu üç bölge ısı artışı bölgesi, en yüksek sıcaklıkta bekleme bölgesi ve soğutma bölgesinden oluşmaktadır.



Şekil 4.8 PTFE sinterlemenin genel akışı şeması.

PTFE'nin sinterlenmesinde ulaşılabilecek en yüksek sıcaklık malzemenin kesit kalınlığına (apına) bağlıdır. Çizelge 4.2'de farklı kesitlere göre ulaşılabilecek en yüksek sinter sıcaklıkları belirtilmiştir [7].

Çizelge 4.2 Farklı kesitlere göre ulaşılabilecek en yüksek sinter sıcaklıkları.

Kesit Kalınlığı (ap)	Ulaşılabilecek En Yüksek Sıcaklık
100 mm'e kadar	380°C (716°F)
100 - 125 mm arası	375°C (707°F)
125 - 150 mm arası	370°C (698°F)
150 - 175 mm arası	365°C (689°F)
175 mm'den büyük ise	360°C (680°F)

5. PTFE ÜRETİMİNDE FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLER DEĞİŞİMİ

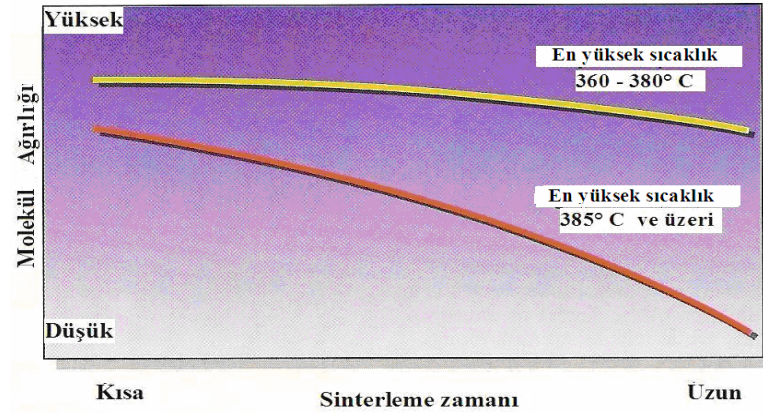
5.1. PTFE'nin Üretiminde Fiziksel Özelliklerin Değişimi

Genel olarak fiziksel özellikler boşluk içeriği, molekül ağırlığı ve kristallenme özelliklerinden etkilenir. Bu özellikler reçine (toz) ve üretim şartları seçimi ile değiştirilebilir. Gözenek (boşluk) içeriği PTFE'nin özelliklerini etkilemekte olup kolayca ölçülemeyen bir değerdir [10]. PTFE'de gözenek (boşluk) oranı yoğunluğa etki etmekte olup, yüksek boşluk oranı PTFE'nin yoğunluğunu düşürür [8].

PTFE'yi preformlama şartları (kalıpta sıkıştırma) boşluk içeriğine ve bundan dolayı yoğunluğa etki etmekte, sinterleme ve reçine (toz) tipi ise molekül ağırlığını kontrol etmekte ve soğutma oranı ise kristallenmeyi belirlemektedir. Preformlama sırasındaki PTFE parçacıkların yetersiz birleşmesi üretilmiş olan yarı mamulde PTFE'nin gözenekli olarak çıkması ile belli olur. Elektriksel ve kimyasal uygulamalarda yoğunluk gerekliliği en az 2,12 - 2,14 g/cm³ arasındadır. Sinterleme sıcaklığının çok yüksek veya çok düşük olması boşluk içeriğini artırır. Aynı zamanda aşırı derecede yüksek sinterleme sıcaklığı molekül ağırlığını düşürür. Kristallenme, polimerin molekül ağırlığına ve soğutma hızına bağlıdır. PTFE'de kristallenme derecesi soğutma şartlarından etkilenir. Kristallenme hızlı soğutma ile düşerken, soğutmanın yavaş olması ile birlikte artar [10].

5.1.1. Molekül Ağırlığına olan Etkisi

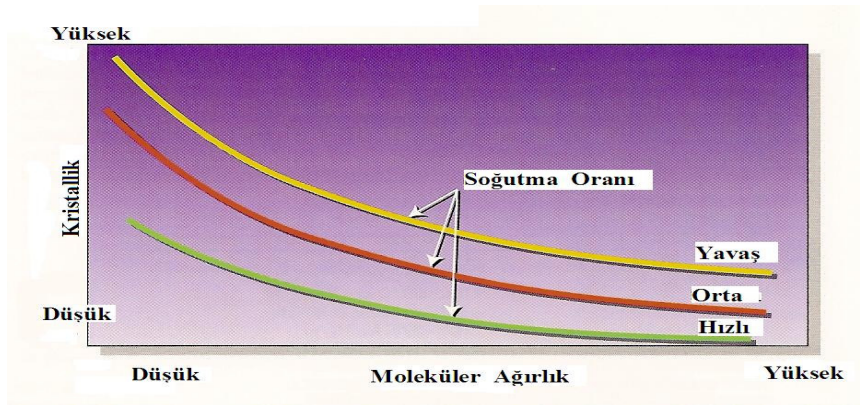
Molekül ağırlığı ve molekül yapısı kullanılan reçinenin temel özellikleridir. Fakat molekül ağırlığı ile sinterleme zamanı arasında doğrudan bir ilişki vardır [Şekil 5.1]. Molekül ağırlığının azalmasını önlemek için aşırı yüksek sinterleme sıcaklıklarından (385°C ve üzeri) kaçınılmalıdır [6].



Şekil 5.1 Sinterlemenin molekül ağırlığına olan etkisi.

5.1.2. Kristalliğe olan Etkisi

Kristalliği etkileyen üç ana faktör vardır. Bunlar molekül ağırlığı, soğutma oranı ve tavlama sıcaklıklarıdır. Bu üç faktörden en önemlisi soğutma oranı ile ilgili olan kristallenmedir. Soğutma oranına göre, kristallenme ile molekül ağırlığı arasındaki ilişki şekil 5.2’de belirtilmiştir. Kristalliği erime bölgesindeki sıcaklıktan, yeniden kristallenme noktasına kadar olan soğutma oranı belirler [6]. Soğutmanın yavaş oranda yapılması ile birlikte yüksek kristallenme elde edilir. Ayrıca molekül ağırlığı artıka kristallenme oranı düşer. Bu yüzden aynı soğutma oranındaki polimerlerden yüksek molekül ağırlıklı olanın kristalliği, düşük molekül ağırlıklı olanın kristalliğinden daha düşüktür.

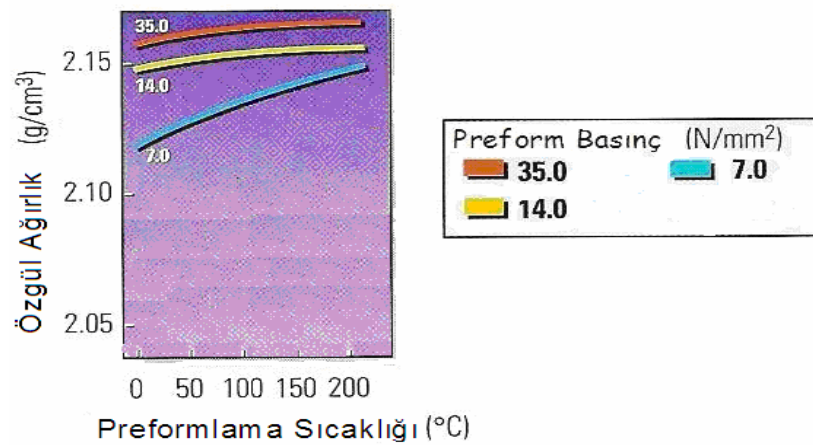


Şekil 5.2 Molekül ağırlığı ve soğutma oranının kristalliğe olan etkisi.

5.1.3. Özgül Ağırlık (d) ve Gözeneklere (Boşluklara) olan Etkisi

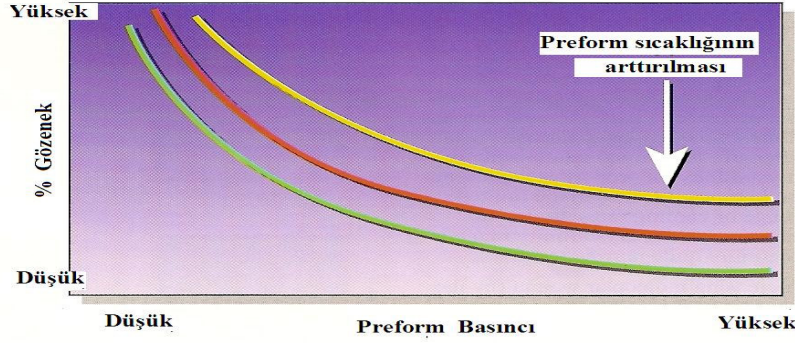
PTFE'nin yarı-mamullerinin bölümleri her zaman bir miktar boşluk (gözenek) içermektedir. Preformlamanın istenilen özelliklerde yapılması boşluk oranını azaltmaktadır. PTFE'nin özgül ağırlığı (d), boşluk oranına bağlıdır. Yüksek oranda gözenek içeriği düşük yoğunluğa sebep olur [8].

Saf PTFE için özgül ağırlık (yoğunluk), preform basınç ve preformlama sıcaklığının birbirleri ile olan etkileşimleri şekil 5.3'de gösterilmiştir [6].



Şekil 5.3 Saf PTFE'de özgül ağırlık, preform basınç ve preform sıcaklığı etkileşimi.

Preform basıncı PTFE'nin boşluk (gözenek) oranını etkileyen parametredir [6]. Ayrıca, uzun sinterleme süresi ve yükseltilmiş preform sıcaklığı bu tür gözeneklerin oluşma sebeplerindedir. Preform basıncın boşluklara (gözeneklere) olan etkisi şekil 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Preform basıncının gözenekli yapıya olan etkisi.

5.2. PTFE Üretiminde Mekanik Özellikler Değişimine Giriş

PTFE'nin mekanik özellikleri preform basıncı, sinterleme sıcaklığı ve zamanı, soğutma hızı gibi üretim değişkenlerine bağlıdır. Sürtünme katsayısı, düşük sıcaklıktaki esneklik ve yüksek sıcaklıktaki kararlılık gibi bazı özellikler tamamıyla üretimden bağımsızdır. Kalıplama ve sinterleme şartları mukavemet ve darbelere karşı dayanım özelliklerini etkiler. Darbe dayanımı belli sıcaklıklarda çok iyidir [10].

PTFE'nin statik sürtünmesi yükteki artış ile birlikte azalır ve statik sürtünme katsayısı dinamik sürtünme katsayısından düşüktür. PTFE'nin yüzeyi kaygan ve düz olmasından dolayı yüzey gerilimi 18 mN/m (dyn/cm)'nin altında olan sıvılar PTFE üzerinde tamamen yayılırlar, bu yüzden çeşitli perflorokarbon asitleri suda polimeri ıslatır. Çizelge 5.1'de PTFE toz ve reçinelerinin tipik mekanik özellikleri belirtilmiştir [10].

Çizelge 5.1 PTFE'nin tipik karakteristik mekanik özellikleri.

ÖZELLİK	GRANÜLLÜ REÇİNE	İNCE TOZ
Çekme dayanımı, 23°C, MPa	7-28	17,5-24,5
Eğilme dayanımı, 23°C, MPa	Kırılmaz	
Eğilme modülü, 23°C, MPa	350-630	280-630
Darbe dayanımı, J/m		
21°C'de	106,7	
24°C'de	160	
77°C'de	>320	
Sertik, Shore D	50-65	50-65
Basma dayanımı, MPa		
% 1 Deformasyon, 23°C'de	4,2	
% 1 Sapma, 23°C'de	7,0	
Termal genleşme katsayısı, 23-60 °C	12×10^{-5}	
Termal iletkenlik, 4,6 mm kalınlıkta, W/(m·K)	0,24	
Yük altında deformasyon, 26 °C'de,		
24 saat, %		
6,86 MPa		% 2,4
13,72 MPa	% 15	
Su emme, %	< 0,01	< 0,01
Yanıcılık	Yanmaz	
Çelik üzerinde statik sürtünme katsayısı	0,05 - 0,08	

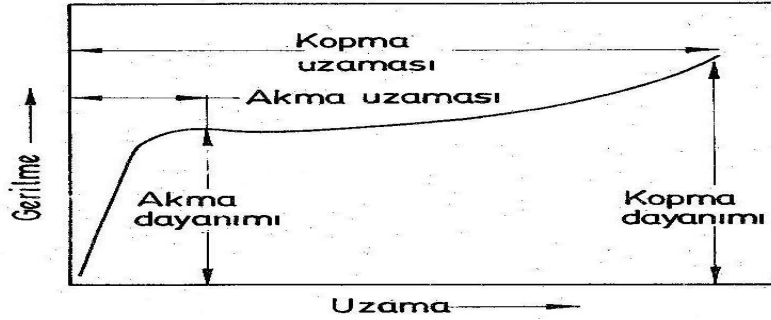
5.3. PTFE'nin Mekanik Özelliklerinin Değişimi ve Ölçümü

Türlerine göre plastiklerin mekanik özellikleri çok büyük dağılım gösterir. Yüksek mekanik özelliklere sahip olanların özellikleri, demirdışı metallere yaklaşıyor. Bununla birlikte, bazı plastikler için aşınma dayanımı, uzama gibi değerler metallerekinden yüksek olabilir. Polimerlerin çekme ve basma dayanımları genelde metallerekinden daha düşük değerlerdedir. Ayrıca sürtünme dayanımı plastikler için de çok önemli bir mekanik özelliktir. Polimerlerin katı, yumuşak veya elastik olmalarını nitelendiren önemli bir kavram "Kohezyon enerjisi yoğunluğudur". Moleküllerin çekim enerjilerinin yüksek veya düşük olduğu oranlarda plastikler katı

veya yumuşak olabilmektedir. Kohezyon enerjisi yoğunluğu plastiklerin belirli mekanik özelliklerini tarif etmektedir [11].

5.3.1. Çekme Dayanımı ve Ölçülmesine Giriş

Çekme deneyi prensip olarak deney parçasının sabit hızda uzunlamasına eksen boyunca kopana kadar veya gerilme (yük) veya boyut değişimi değeri önceden belirlenmiş bir değere ulaşana kadar çekilmesi sonucu, bu işlem sırasında malzemenin dayanabildiği yük ve uzama değerleri ölçülmesidir [12]. Plastikler için tipik bir çekme gerilmesi grafiği şekil 5.5’de gösterilmiştir [11].



Şekil 5.5 Plastiklerin genel gerilme - uzama eğrisi.

Çekme gerilmesi (σ_c) hesapları, (5.1) eşitliği esas alınarak hesaplanır.

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad (5.1)$$

Burada F ölçülen ilgili kuvvet olup Newton cinsinden, A ise numunenin başlangıç kesit alanı olup mm^2 cinsinden ifade edilir. Gerilme ϵ (5.2) eşitliği esas alınarak, % gerilme oranı ise (5.3) eşitliği esas alınarak hesaplanır.

$$\epsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (5.2)$$

$$\% \varepsilon = 100 \times \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (5.3)$$

Burada ΔL_0 , numunenin boyutundaki artış olup mm cinsinden, L_0 ise numunenin başlangıçtaki uzunluğu olup mm cinsindedir.

5.3.2. Elastiklik Modülü Prensipleri

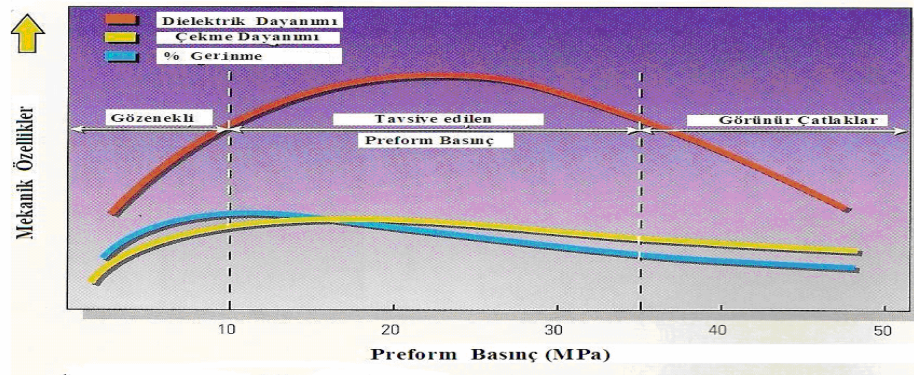
Mühendislikte kullanılan malzemeler değişik yükler altında çalışırlar. Bu malzemeler belli bir değere kadar statik (darbesiz) yüklerle yüklendikten sonra eski hallerine dönerler. Ancak yükleme anında bu değer aşılsa ilk hallerine dönemezler. Mühendislikteki gerilme-gerinme grafiklerinde genel olarak malzeme yüklendikten sonra eski haline geldiği bölgede, gerilmeye karşı gerinme oranı olarak bilinen parametre E_t , GPa cinsinden elastiklik modülüdür.

Bu tezde elastiklik modülü ölçümünde ani tesirli tahrik tekniği kullanılmıştır. Bu ölçüm tekniğinde malzemeye hafifçe mekanik bir tahrik uygulanınca, malzeme bir kütle-yay sistemi gibi davranıp bu tahrikten geçici mekanik titreşimler yaratmaktadır. Bu titreşimler ilgili aletlerle kaydedilir ve bu bilgiler alette zaman alanında analiz edilerek malzemenin doğal frekansı belirlenir. Bu belirlenen frekanslar bilgisayar destekli programa kaydedilir ve ayrıca kütle ve hacim bilgileri de girilerek malzemenin elastiklik modülü tayin edilmiş olur [19].

5.3.3. PTFE'nin Mekanik Özelliklerinin Değişimi

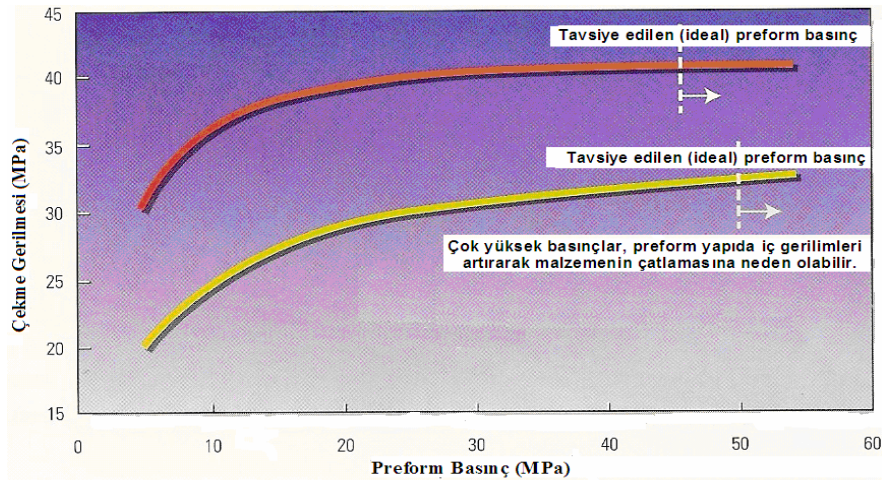
Plastiklere uygulanan çekme davranışı PTFE için de geçerlidir. PTFE'nin preformlama (kalıpta sıkıştırma) koşulları yarı-mamul PTFE'nin mekanik özellikleri üzerinde etkilidir. Genel olarak düşük preform basınç koşullarında üretilen PTFE yarı mamuller ile daha yüksek basınçta üretilen PTFE'nin özellikleri birbirinden farklılık gösterir. PTFE preformlamanın bazı PTFE türlerindeki mekaniksel özelliklere etkisi şekil 5.6'da sunulmuştur. Şekil 5.6'daki PTFE yarı mamulü için düşük preform basınçta (tavsiye edilen preform basınca bağlı olarak) üretimi çok

gözenekli yapıya sebep olur. Çok yüksek preform basınçlarda (tavsiye edilen preform basınca bağlı olarak) üretim ise malzemenin preform yapısının iç gerilimlerini artırarak malzemenin çatlamasına neden olabilmesi nedeniyle, tavsiye edilen preform basınç aralığında üretim en yüksek dayanımı verir [6]. Bununla birlikte PTFE parçalar her zaman bir miktar gözenek içerir [8].

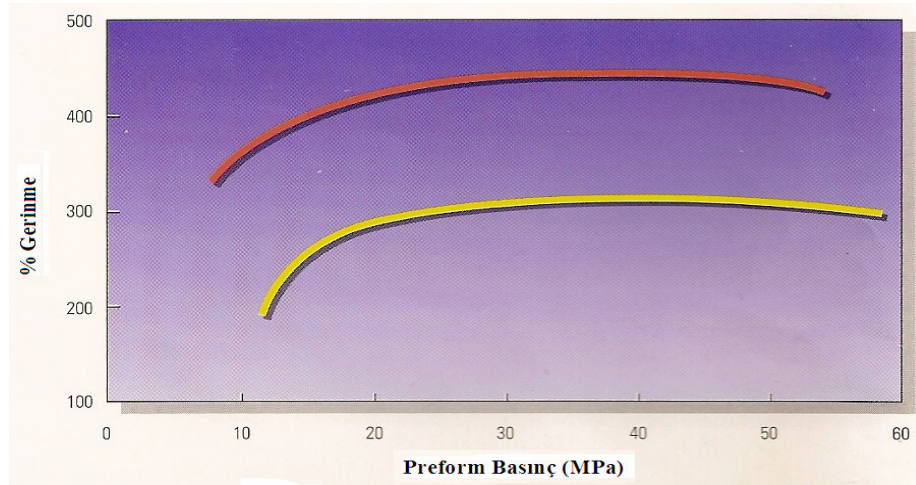


Şekil 5.6 Bazı PTFE türlerindeki preform basınç - mekanik özellikler değişimi.

PTFE yarı mamul üretimindeki preform basınç değişimi son üründe, çekme gerilmesi [Şekil 5.7], % gerinme [Şekil 5.8] ve dielektrik özelliklerin değişmesine neden olur. Bu şekiller saf ve alaşımlı tip PTFE'lerde kullanılan toz ve reçine tiplerine göre farklılık gösterebilir. Şekiller 5.7 ve 5.8'de sarı ve kırmızı renklerle belirtilen eğriler iki farklı tip PTFE için bulunan değerlerdir [6]. Bu şekillerdeki işaretlenmiş noktalar ideal (tavsiye edilen) preform basınç değerlerini gösterir.



Şekil 5.7 Bazı PTFE türlerindeki preform basınç - çekme gerilmesi değişimi.

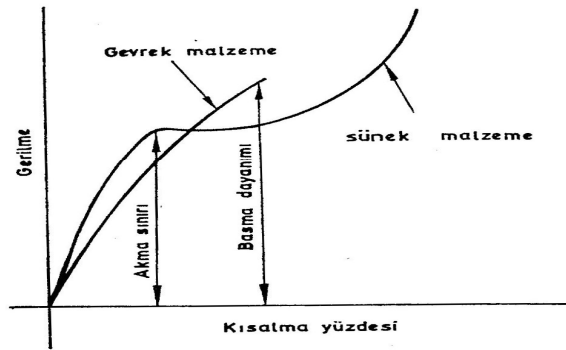


Şekil 5.8 Bazı PTFE türlerindeki preform basınç - % gerinme değişimi.

Genel bir tanım ile PTFE malzemeler için kullanılan reçine (toz) özellikleri ve preform basınca göre, gözenek oranının artması ile yoğunluk azalması olmakta ve bundan dolayı çekme dayanımı ve dielektrik dayanımı azalmaktadır [6].

5.3.4. Basma Dayanımı ve Ölçülmesine Giriş

Polimerlerin çekme ve basma dayanımları genelde metallerinkinden daha düşük değerlerdedir. Basma deneyinde, deney parçasına ana eksen boyunca deney parçasındaki kısalma veya yük daha önce belirlenen değere ulaşmıncaya kadar baskı uygulanır. Şekil 5.9’da plastıklere ait tipik bir gerilme – kısalma yüzdesi grafiği verilmiştir [17].



Şekil 5.9 Plastıklere ait gerilme - kısalma yüzdesi grafiği.

Basma gerilmesi σ_b , (5.4) eşitliği esas alınarak hesaplanır.

$$\sigma_b = \frac{F}{A} \quad (5.4)$$

Burada F ölçülen kuvvet olup Newton cinsinden, A ise numunenin başlangıç kesit alanı olup mm^2 cinsinden ifade edilir. Gerinme ϵ , (5.5) eşitliği esas alınarak ve % gerinme (5.6) eşitliği esas alınarak hesaplanır.

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (5.5)$$

$$\% \epsilon = 100 \times \frac{\Delta L}{L_0} \quad (5.6)$$

Burada ΔL , numune boyutundaki kısalma olup mm cinsinden, L_0 ise numunenin başlangıçtaki uzunluğu olup mm cinsindedir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Çekme Deneyi

Deneysel çalışma bölümünde bu tezin önceki bölümlerinde bahsedilen bilgiler ışığında, PTFE'nin hammaddeden yarı-mamul haline getirilirken yarı-mamul üretiminde kilit rol oynayan preform basınç parametresinin değişiminin saf ve alaşımlı PTFE türlerindeki malzemelerin mekanik özelliklerine olan etkisi, PTFE'nin farklı preform basınçlarda üretilmesi ile detaylı olarak incelenmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında Instron 5569 test cihazı ile gerçekleştirilmiştir [Şekil 6.1]. Elastiklik modülü tayininde ise GrindoSonic Mk5 modeli cihaz kullanılmıştır [Şekil 6.2].



Şekil 6.1 Deneyde kullanılan Instron test sistemi.

Instron'un çift kolonlu tasarımı ile 5569 modeli, 50kN kapasite ve 0,001-500 mm/dak hız aralığında rahatlıkla çalışabilmektedir.



Şekil 6.2 Elastiklik modülünün tayininde kullanılan test cihazı.

6.1.1. Çekme Deneyi Numunelerinin Hazırlanması

Çekme deneyi numuneleri TS 1398-2 EN ISO 527-2 no'lu plastiklerin çekme özelliklerinin tayini deney şartlarına göre hazırlanmıştır. Çekme deneyleri için hazırlanan numuneler PTFE hazırlama için dünyadaki geçerli standart olan ASTM D4894-04 standard specification for Polytetrafluoroethylene (PTFE) granular

molding and ram extrusion materials'a uygun olarak saf PTFE (G307), %25 karbonlu PTFE düşük akışlı (VP25) ve %60 bronzlu PTFE düşük akışlı (VB60) numuneleri çizelge 6.1'de belirtilen preform basınçlarda üretilmiştir.

Çizelge 6.1 Çekme deneyindeki PTFE üretiminde uygulanan preform basınçlar.

NUMUNE GRUBU İNDİSLERİ	TAVSİYE EDİLEN PREFORM BASINÇ MPa (N/mm ²)	UYGULANAN PREFORM BASINÇ (P) MPa (N/mm ²)
1) SAF PTFE		
Ç-a-b)	32	15
Ç-b-b)	32	25
Ç-c-b)	32	32
2) KARBONLU PTFE		
Ç-a-s)	70	30
Ç-b-s)	70	60
Ç-c-s)	70	70
3) BRONZLU PTFE		
Ç-a-k)	45	45
Ç-b-k)	45	63
Ç-c-k)	45	75

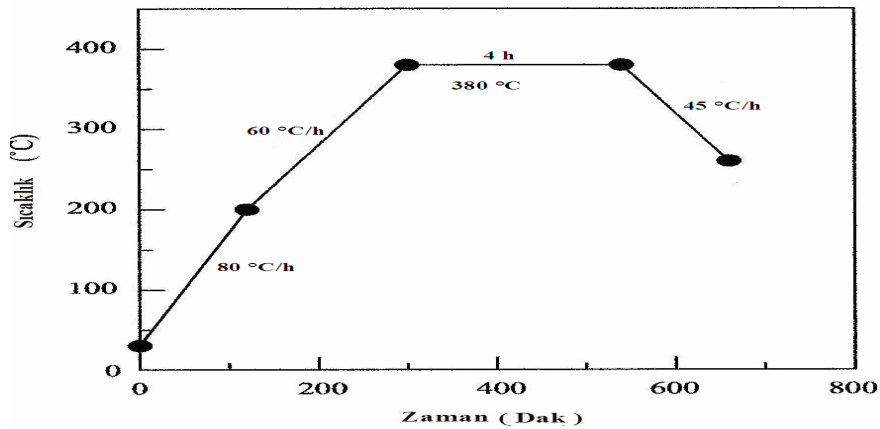
Bu deneye ait yapılan numune indisleri kodlamasında soldan sağa olarak, Ç indisi grubu malzemenin çekme deneyi parçası olduğunu göstermekle beraber çekme deneyinde kullanılan bu indis tüm çekme deneyi parçaları için ortaktır.

Soldan ikinci indis malzemenin grubunu göstermektedir. Soldan ikinci indislerde a, b ve c indis grupları preform basınçları temsil etmektedir. Soldan üçüncü indis ise malzemenin cinsini rengine göre tanıtmak için kullanılmış olup, b grubu beyaz renk malzeme olan saf PTFE'yi temsil etmektedir, s grubu siyah renk malzeme olan karbonlu PTFE grubunu temsil eder ve k grubunda kahverengi renk olan bronzlu PTFE grubunu temsil eder.

PTFE numuneleri TS 1398-2 EN ISO 527-2 – parça tipi 1B'ye göre tasarlanmış olduğundan malzemelerin bu standartta deney çubukları haline getirilmesine kadar olan üretim aşamasında ilgili standartlara uyulmuştur.

Deney için tüm PTFE preform üretimleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deney çubukları üretimi için her bir malzeme $\Phi 50$ mm çapında yuvarlak takozlar olarak çizelge 6.1'de belirtilen preform basınçlarda her bir numune için 150 mm boylarda baskı kalıplaması yöntemi ile üretilmiştir. Hidrolik preste kalıplanan bu preform PTFE'ler daha sonra sinter fırını içerisindeki raflara dizilerek, preform kesit kalınlığı (çap) 100 mm'den düşük olduğu için 380°C 'ye kadar ısıtılarak 4. bölümde çizelge 4.2'de ve şekil 4.8'de belirtilen bilgilerden faydalanarak, buna uygun olarak serbest sinterleme işlemi yapılmıştır [Şekil 6.3].

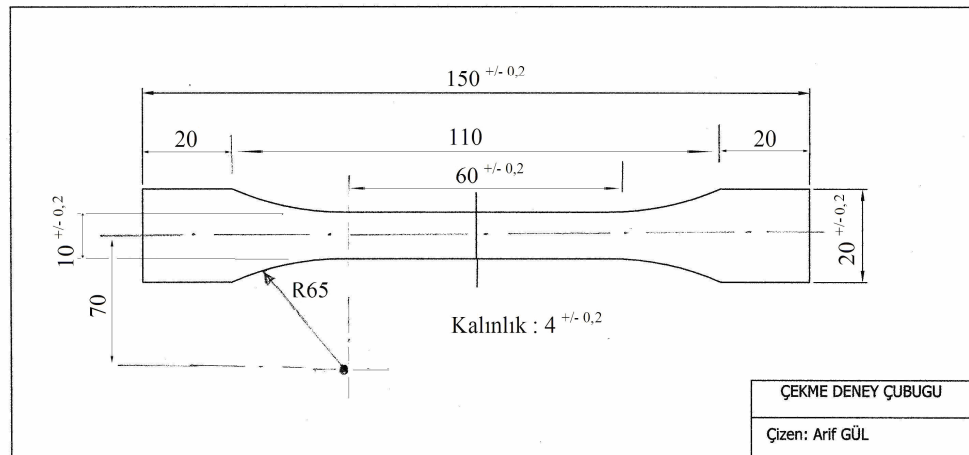
Sinterleme işleminin tüm aşamaları (ısı artışı oranları, en yüksek sıcaklıkta bekleme sıcaklığı ve zamanı ile soğutma oranları) tüm çekme deneyi parçaları için aynı olarak uygulanmıştır.



Şekil 6.3 Deney numunelerinin sinterleme - sıcaklık diyagramı.

Sinterleme işleminden sonra malzemeler fırından çıkarılmıştır. Malzemeleri çekme deney çubukları haline getirmek için freze tezgahında işlenerek bu parçalardan şekil 6.4'e uygun profile çekme deneyi numuneleri elde etmek için kalınlıkları 4'er mm olarak mekanik işlenip çizelge 6.1'de belirtilen her bir numune grubu için 3'er adet çekme deney çubukları elde edilmiştir.

Türk Standartları Enstitüsü TS 1398-2 EN ISO 527-2 /1B kodlu ölçülere göre hazırlanan numunelerin ölçüleri mm cinsinden olup, genel ölçüleri 4 x 20 x 150 mm boyutlarında çubuklar numune olmak üzere, çizelge 6.1'de açıklamaları verilen her bir numuneden 3'er adet olarak imal edilmiştir. TSE'nin bu standardında 1B kodlu ölçünün seçilmesinin sebebi işlenmiş deney parçası numuneleri olmasıdır [13].



Şekil 6.4 Çekme deneyi numunelerinin ölçüleri.

6.1.2. Çekme Deneyi ve Sonuçları

Çekme deneyi Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü mekanik test laboratuvarında oda sıcaklığında yapılmıştır. Çekme deneyi için üretilen ve ilgili standarda göre mekanik işlenen numuneler daha sonra Instron 5569 çekme deneyi cihazı ile tüm çekme deneyi numuneleri kopana kadar çekilerek çekme davranışı incelenmiştir. Çekme ve basma deneylerinde V simgesi deney hızını göstermektedir.

6.1.2.1. Saf PTFE için Çekme Deneyi ve Sonuçları

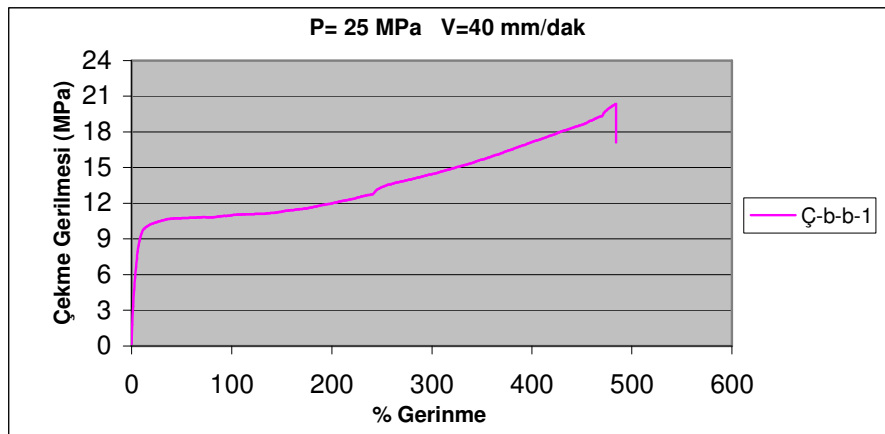
İlk olarak saf PTFE'deki preform basınç değişiminin çekme dayanımına olan etkisi incelenmiştir. Bölüm 6.1.1'deki çizelge 6.1'de saf PTFE ile ilgili preform basınçta, numunelerin her bir grubundan 3'er adet olarak üretilip deney yapılarak sonuçlar alınmıştır. Bölüm 6.1.1'de belirtilen grup indis özelliklerine ilaveten rakam içeren soldan 4. indis numune numarasını göstermektedir.

Çekme Deney Hızı ve Uygulanışı

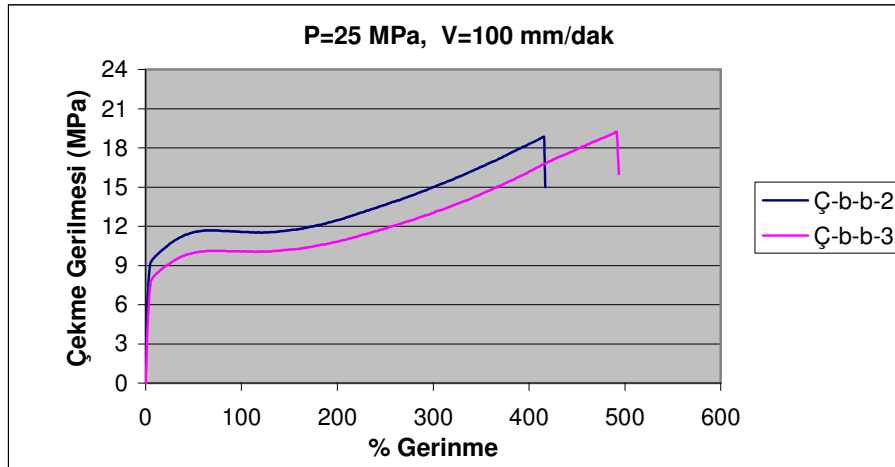
Bu çalışmada Ç-b-b-1 numunesi hariç diğer numunelerde çekme deney hızı, deney cihazı sınırlarına göre ayarlanmış olup saf PTFE malzemeler için 100 mm/dak çekme hızı, numune no. Ç-b-b-1 için ise 40 mm/dak çekme hızı uygulanmıştır. Çekme deneyi prensibi, PTFE numuneleri sabit hızda ekseni boyunca kopana kadar çekilerek, bu işlem sırasında malzemenin dayanabildiği gerilme değerlerinin ölçülmesidir.

Deney Sonuçları

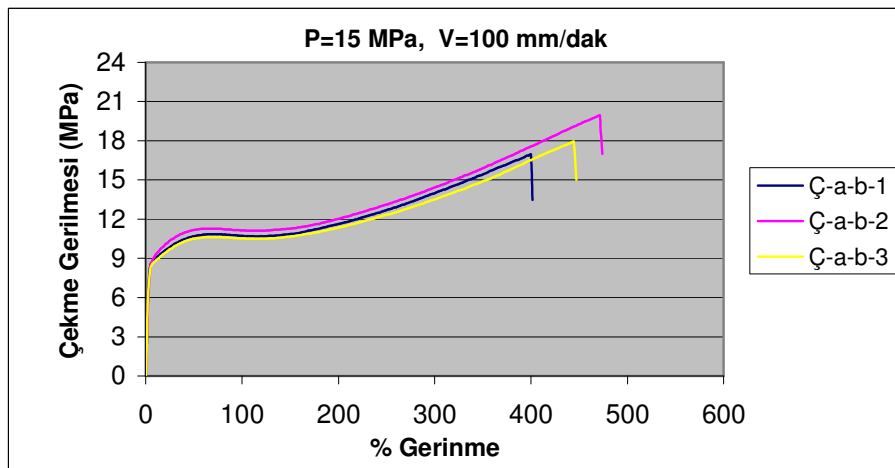
İlk deney 40 mm/dak çekme hızında yapılmıştır [Şekil 6.5]. Diğer tüm çekme deneyleri 100 mm/dak hızda yapılmıştır [Şekiller 6.6, 6.7 ve 6.8].



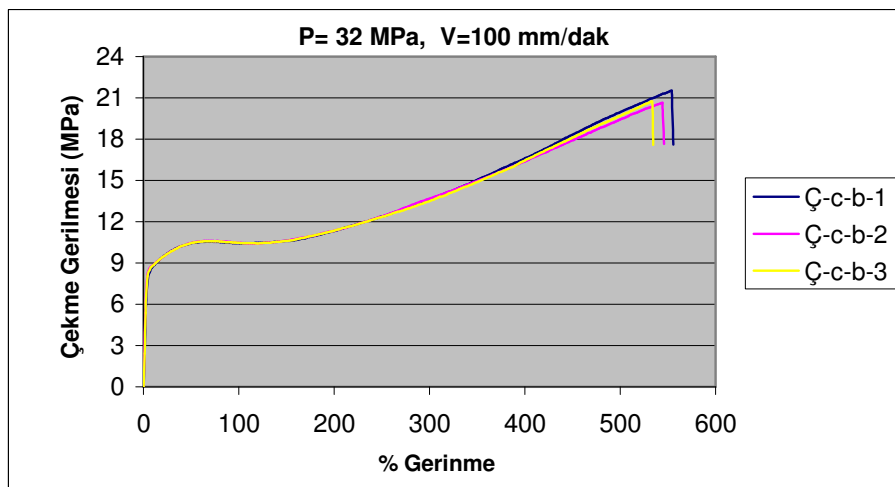
Şekil 6.5 Ç-b-b-1 numunesi çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.6 Ç-b-b-2 ve Ç-b-b-3 numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.7 Ç-a-b numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.8 Ç-c-b numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.

Saf PTFE için yapılan bu deneylerin sonuçları çizelge 6.2’de gösterilmiştir. Bu çizelgede numunelerin çekme gerilme değerleri aritmetik ortalaması (σ_{cort}) ve % gerinme ortalamaları gösterilmiştir.

Çizelge 6.2 Saf PTFE çekme deney sonuçları.

Numune Grubu	Ortalama Çekme Gerilmesi σ_{cort} , MPa	Ortalama % Gerinme (kopma anındaki) % ϵ
Ç-a-b	18,27	439,04
Ç-b-b-2 ve Ç-b-b-3	19,03	454,28
Ç-b-b-1*	20,34	484,20
Ç-c-b	20,96	545,38
* Deney Hızı: 40 mm/dak		

6.1.2.2. Karbonlu PTFE için Çekme Deneyi ve Sonuçları

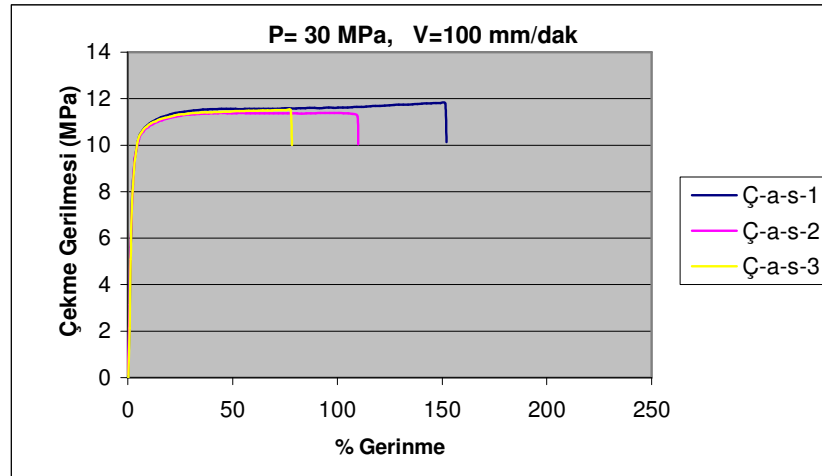
İkinci olarak karbonlu PTFE’deki preform basınç değişiminin çekme gerilmesine etkisi incelenecektir. Bölüm 6.1.1’deki çizelge 6.1’de karbonlu PTFE ile ilgili preform basınçta, numunelerin her bir grubundan 3’er adet olarak üretilip deney yapılarak ortalamalar alınmıştır.

Çekme Deney Hızı

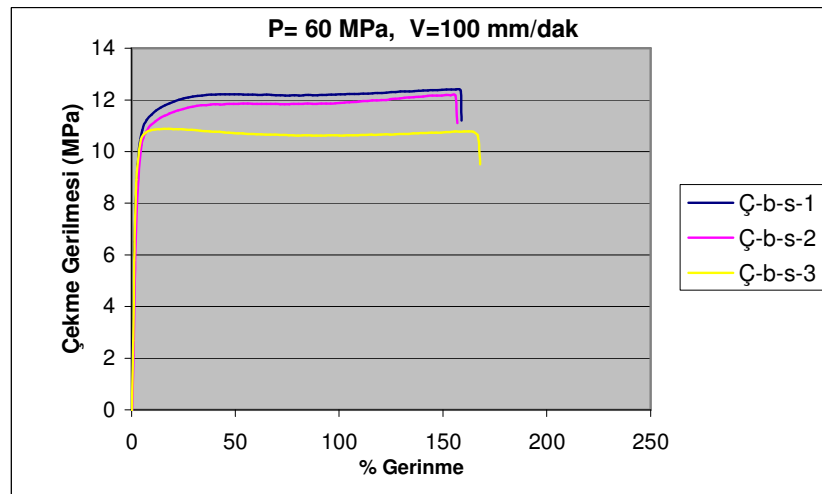
Bu çalışmada çekme deney hızı deney cihazı sınırlarına göre ayarlanmış olup, bu malzemeler için 100 mm/dak çekme hızı uygulanmıştır.

Deney Sonuçları

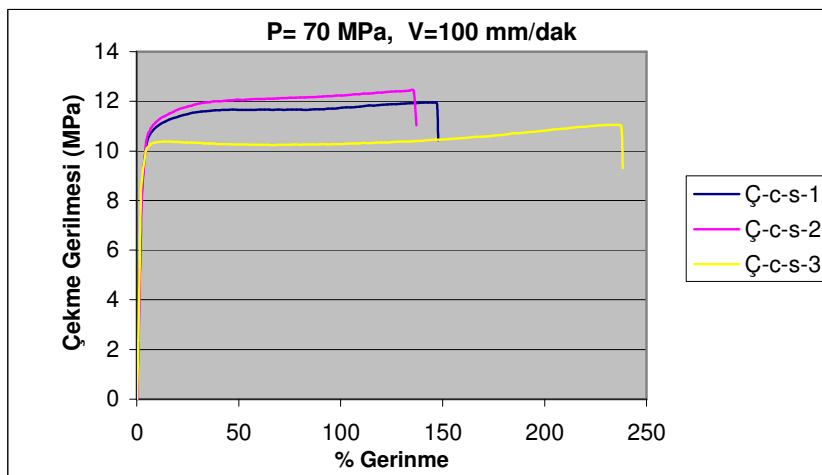
Karbonlu PTFE çekme deneyi sonuçları şekiller 6.9, 6.10, 6.11 ve çizelge 6.3’de gösterilmiştir.



Şekil 6.9 Ç-a-s numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.10 Ç-b-s numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.11 Ç-c-s numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.

Çizelge 6.3 Karbonlu PTFE çekme deney sonuçları.

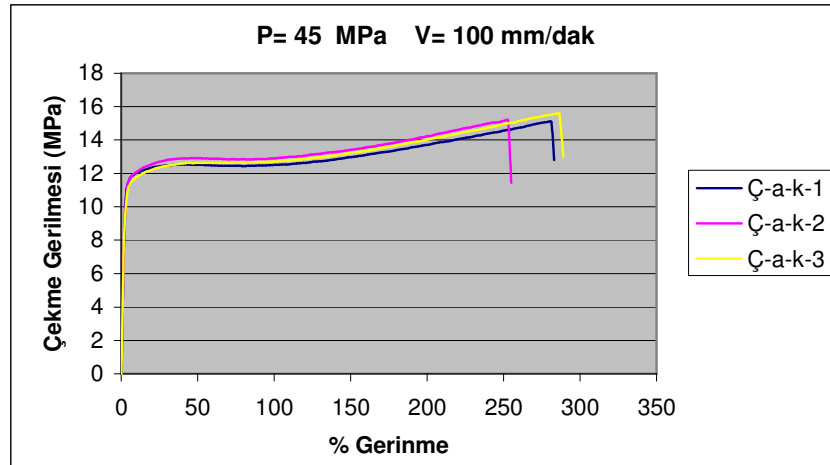
Numune Grubu	Ortalama Çekme Gerilmesi σ_{ort} , MPa	Ortalama % Gerinme (kopma anındaki) % ϵ
Ç-a-s	11,51	118,87
Ç-b-s	11,78	162,62
Ç-c-s	11,80	177,75

6.1.2.3. Bronzlu PTFE için Çekme Deneyi ve Sonuçları

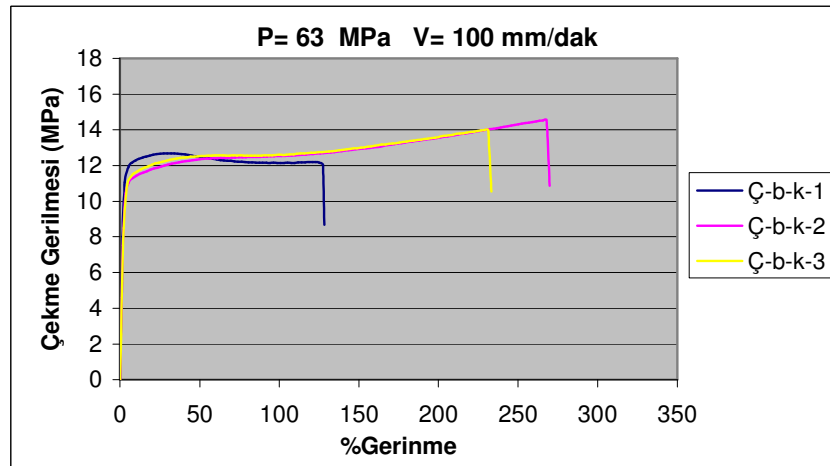
Son olarak bronzlu PTFE'deki preform basınç değişiminin çekme gerilmesine etkisi incelenecektir. Bölüm 6.1.1'deki çizelge 6.1'de bronzlu PTFE ile ilgili preform basınçta, numunelerin her bir grubundan 3'er adet olarak üretilip deney yapılarak ortalamalar alınmıştır.

Deney Sonuçları

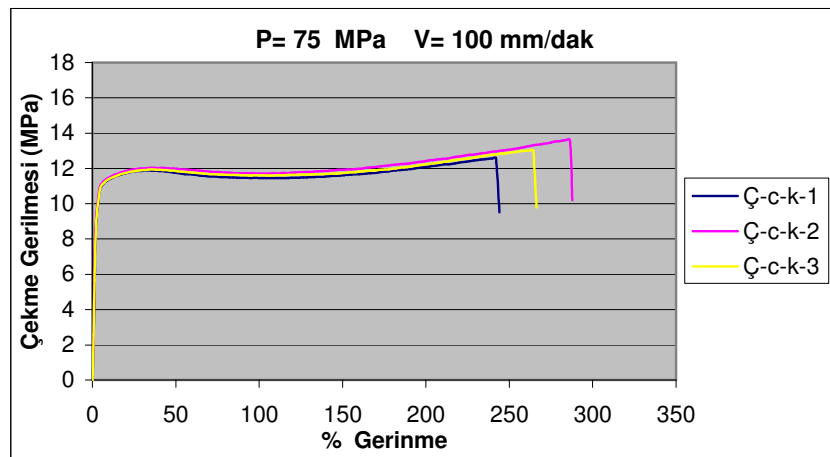
Bu çalışmada çekme deney hızı deney cihazı sınırlarına göre ayarlanmış olup, bu malzemeler için 100 mm/dak çekme hızı uygulanmıştır. Bronzlu PTFE çekme deney sonuçları şekiller 6.12, 6.13, 6.14 ve çizelge 6.4'de gösterilmiştir.



Şekil 6.12 Ç-a-k numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.13 Ç-b-k numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.14 Ç-c-k numuneleri çekme gerilmesi - % gerinme grafiği.

Çizelge 6.4 Bronzlu PTFE çekme deney sonuçları.

Numune Grubu	Ortalama Çekme Gerilmesi σ_{ort} , MPa	Ortalama % Gerinme (kopma anındaki) % ϵ
Ç-a-k	15,26	274,23
Ç-b-k	13,50	212,02
Ç-c-k	13,07	264,89

6.1.3. Elastiklik Modülü Deneyi ve Sonuçları

GrindoSonic Mk5 cihazı ile oda koşullarında yapılan elastiklik modülü tayininde, genel ölçüleri 3,40 x 10 x 69,50 mm olan dikdörtgen şeklindeki her bir preform basıncı temsil eden PTFE numunelere bölüm 5.3.2’de belirtilen ani tesirli tahrik prensipleri uygulanarak malzemelerin doğal frekansları ölçülmüş ve ayrıca bu parçalar hassas terazide tartılarak ve Mitotoyo marka dijital hassas kumpasla boyutları belirlendikten sonra bilgisayar destekli program vasıtası ile bulunmuş olan elastiklik modülleri çizelge 6.5’de gösterilmiştir. Çizelgedeki numune grupları çekme deneyindeki gruplardır.

Çizelge 6.5 PTFE elastiklik modülü deney sonuçları.

Numune Grubu	Elastiklik Modülü E_t , GPa
Ç-a-b	1,43
Ç-b-b	1,56
Ç-c-b	1,69
Ç-a-s	1,99
Ç-b-s	2,05
Ç-c-s	2,19
Ç-a-k	2,65
Ç-b-k	2,52
Ç-c-k	2,55

6.2. Basma Deneyi

Deneyleyler oda sıcaklığında, çekme deneyinde de kullanılmış olan Instron 5569 test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

6.2.1. Basma Deneyi Numunelerinin Hazırlanması

Basma deneyi numuneleri ASTM D695-02a no'lu plastiklerin basma özelliklerinin tayini için deney şartlarına göre hazırlanmıştır. Basma deneyleri için hazırlanan numuneler PTFE hazırlama için dünyadaki geçerli standart olan ASTM D4894-04 standard specification for Polytetrafluoroethylene (PTFE) granular molding and ram extrusion materials'a uygun olarak, saf PTFE (G307), %25 karbonlu PTFE düşük akışlı (VP25) ve %60 bronzlu PTFE düşük akışlı (VB60) numuneleri çizelge 6.6'da belirtilen preform basınçlarda üretilmiştir.

Çizelge 6.6 Basma deneyinde PTFE üretiminde uygulanan preform basınçlar.

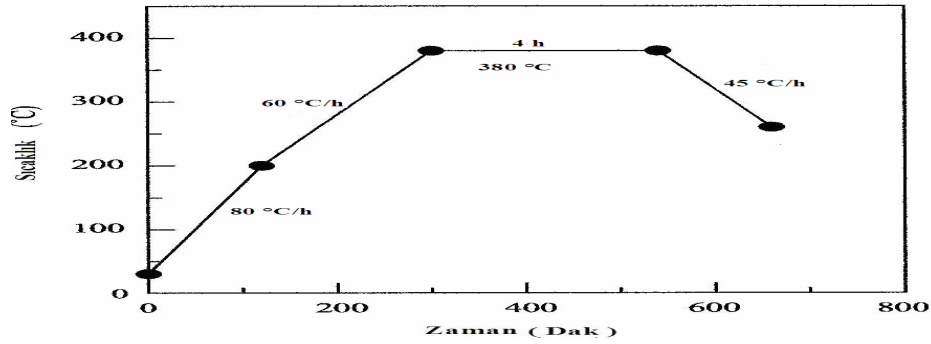
NUMUNE GRUBU İNDİSLERİ	TAVSİYE EDİLEN PREFORM BASINÇ MPa (N/mm ²)	UYGULANAN PREFORM BASINÇ (P) MPa (N/mm ²)
1)SAF PTFE		
B-a-b)	32	20
B-b-b)	32	32
B-c-b)	32	40
2) KARBONLU PTFE		
B-a-s)	70	50
B-b-s)	70	70
B-c-s)	70	85
3) BRONZLU PTFE		
B-a-k)	45	30
B-b-k)	45	45
B-c-k)	45	55

Bu deneye ait yapılan numune indisleri kodlamasında soldan sağa olarak, B indisi grubu malzemenin basma deneyi parçası olduğu göstermekle beraber basma deneyinde kullanılan bu indis tüm basma deneyi parçaları için ortaktır. Soldan ikinci indis malzemenin grubunu göstermektedir. Soldan ikinci indislerde a, b ve c indis grupları preform basınçları temsil etmektedir. Soldan üçüncü indis ise, malzemenin cinsini rengine göre tanıtmak için kullanılmıştır, b grubu beyaz renk malzeme olan saf PTFE'yi temsil etmektedir, s grubu siyah renk malzeme olan karbonlu PTFE grubunu temsil eder ve k grubuda kahverengi renk olan bronzlu PTFE grubunu temsil eder.

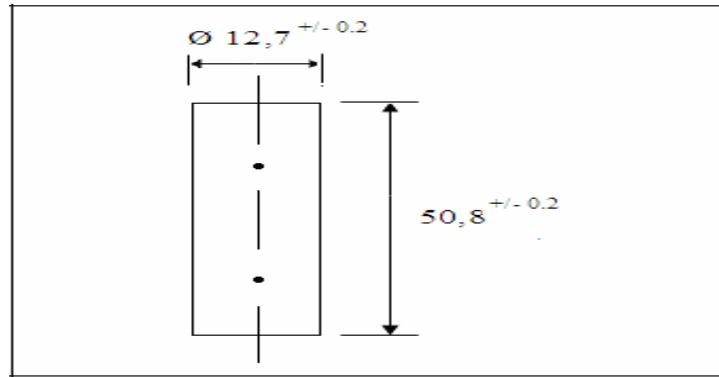
PTFE numuneleri ASTM D695-02a'ya göre tasarlanmış olduğundan malzemenin bu standartta deney çubukları haline getirilmesine kadar olan üretim aşaması sırasında, deney için PTFE preform üretim koşulları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deney çubukları üretimi için her bir malzeme $\Phi 50$ mm çapında yuvarlak takozlar olarak çizelge 6.6'da belirtilen preform basınçlarda her bir numune için 105'er mm boylarda baskı kalıplaması metodu ile kalıplanarak üretilmiştir. Hidrolik preste kalıplanan bu preform (basınçla sıkıştırılmış yapılar) daha sonra fırın içindeki raflara dizilerek, preform kesit kalınlığının (çap) 100 mm'den düşük olmasından dolayı 380°C'ye kadar sinterlenerek, 4. bölümde çizelge 4.2'de ve şekil 4.8'de belirtilen bilgilerden faydalanarak, buna uygun olarak serbest sinterleme işlemi yapılmıştır [Şekil 6.15].

Sinterleme işleminin tüm aşamaları (ısı artışı oranları, en yüksek sıcaklıkta bekleme sıcaklığı ve zamanı ile soğutma oranları) tüm basma deneyi parçaları için ortak olarak uygulanmıştır.

Sinterleme işleminden sonra malzemeler fırından çıkarılarak, malzemeleri basma deney çubukları haline getirmek için torna ve freze tezgahında mekanik olarak işlenmiştir. Freze tezgahında dikdörtgen haline getirilen parçalardan uygun profilde basma deney numuneleri elde etmek için çapları tornada düşürülmek üzere mekanik olarak işlenip çizelge 6.6'da belirtilen her numune grubu için 3'er adet ölçüleri $\emptyset 12,7 \times 50,80$ mm genel ebatlarında deney numuneleri elde edilmiştir [Şekil 6.16].



Şekil 6.15 Deney numunelerinin sinterleme sıcaklık diyagramı.



Şekil 6.16 Basma deneyi numunelerinin ölçüleri.

6.2.2. Basma Deneyi ve Sonuçları

6.2.2.1. Saf PTFE için Basma Deneyi ve Sonuçları

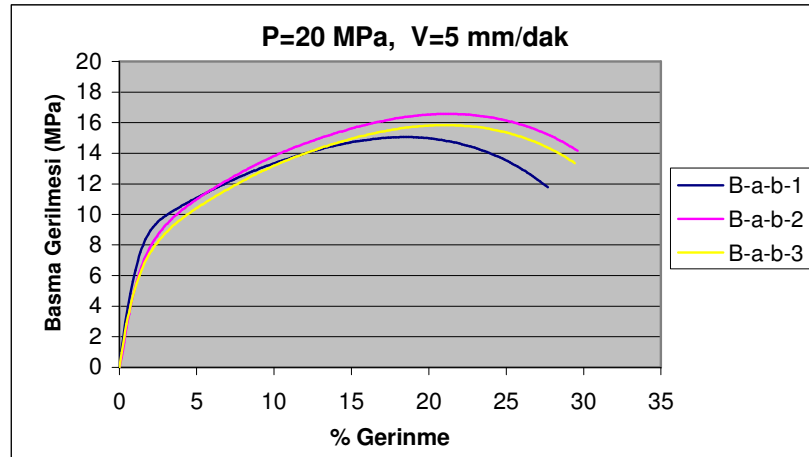
İlk olarak saf PTFE'deki preform basınç değişiminin basma gerilmesine olan etkisi incelenecektir. Çizelge 6.6'da belirtilen grup indis özelliklerine ilaveten rakam içeren soldan 4. indis numune numarasını göstermektedir.

Basma Deney Hızı

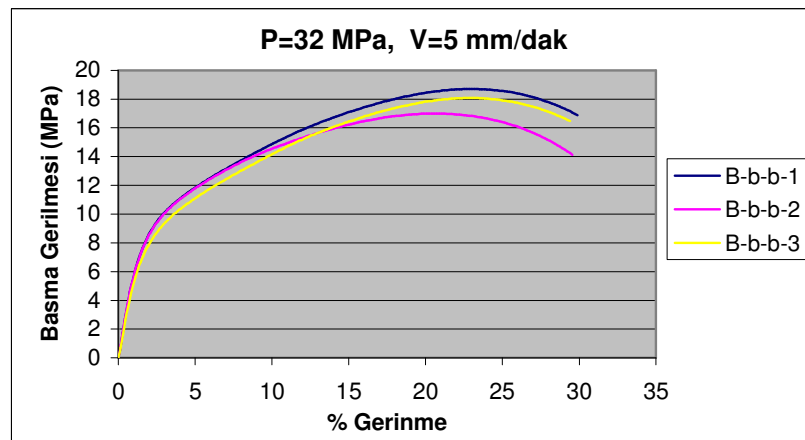
Basma davranışının incelenmesinde, tüm numunelerde basma deney hızı, bu malzemeler için 5 mm/dak olarak uygulanmıştır.

Deney Sonuçları

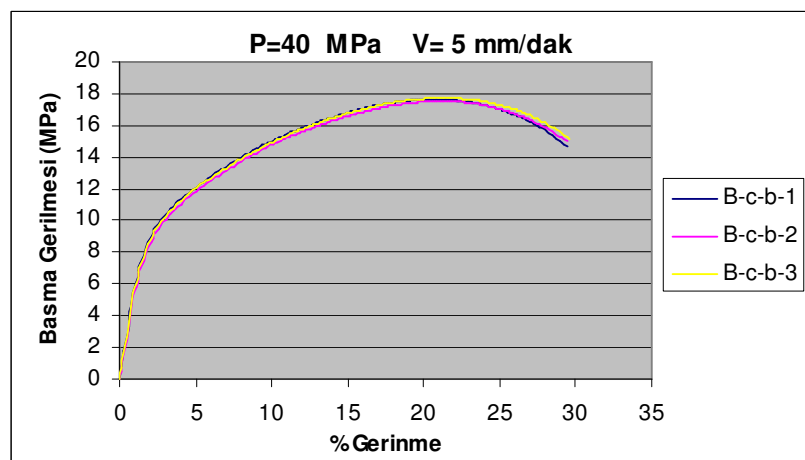
Saf PTFE için basma deney sonuçları şekiller 6.17, 6.18, 6.19 ve çizelge 6.7'de belirtilmiştir.



Şekil 6.17 B-a-b numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.18 B-b-b numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.19 B-c-b numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.

Saf PTFE için yapılan bu deneylerin sonuçları çizelge 6.7’de gösterilmiştir. Bu çizelgede numunelerin basma gerilmesi değerleri aritmetik ortalaması (σ_{bort}) ve ayrıca % gerinme ortalamaları gösterilmiştir.

Çizelge 6.7 Saf PTFE basma deney sonuçları.

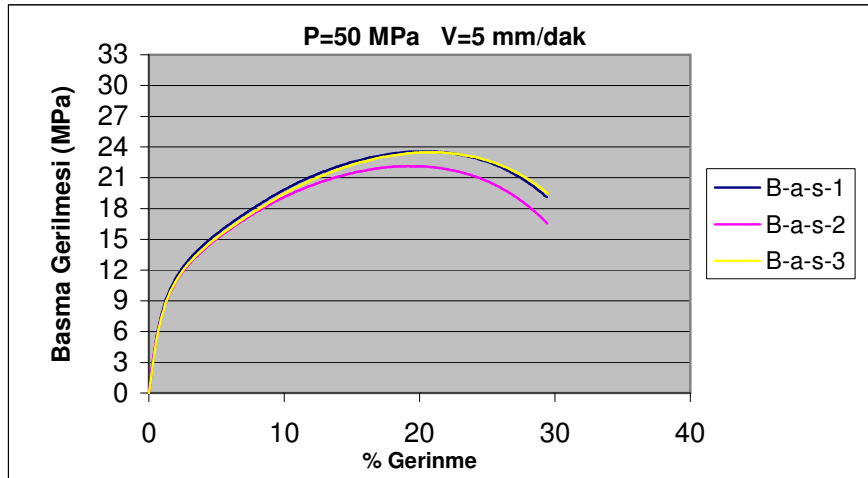
Numune Grubu	Ortalama Basma Gerilmesi σ_{bort} , MPa	Ortalama % Gerinme (En yüksek basma gerilmesindeki) % ϵ
B-a-b	15,82	20,23
B-b-b	17,92	22,09
B-c-b	17,63	21,00

6.2.2.2. Karbonlu PTFE için Basma Deneyi ve Sonuçları

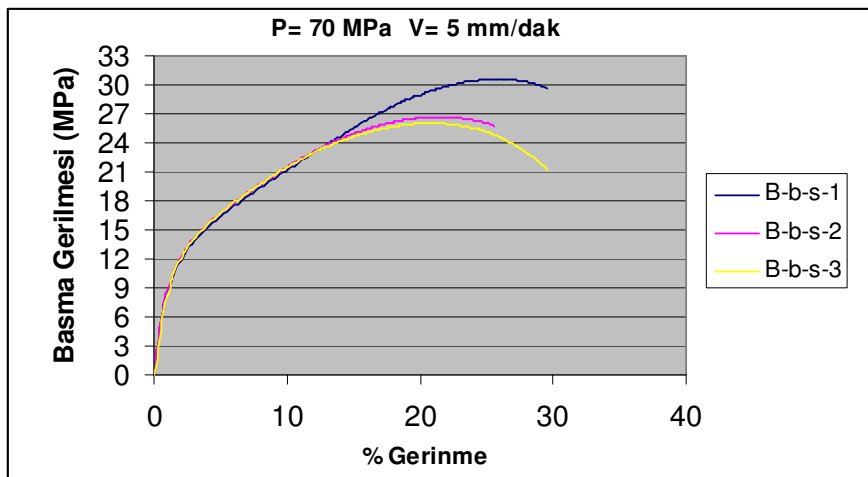
İkinci olarak karbonlu PTFE’deki preform basınç değişiminin basma gerilmesine etkisi incelenecektir. Çizelge 6.6’da belirtilen grup indis özelliklerine ilaveten rakam içeren soldan 4. indis numune numarasını göstermektedir.

Deney Sonuçları

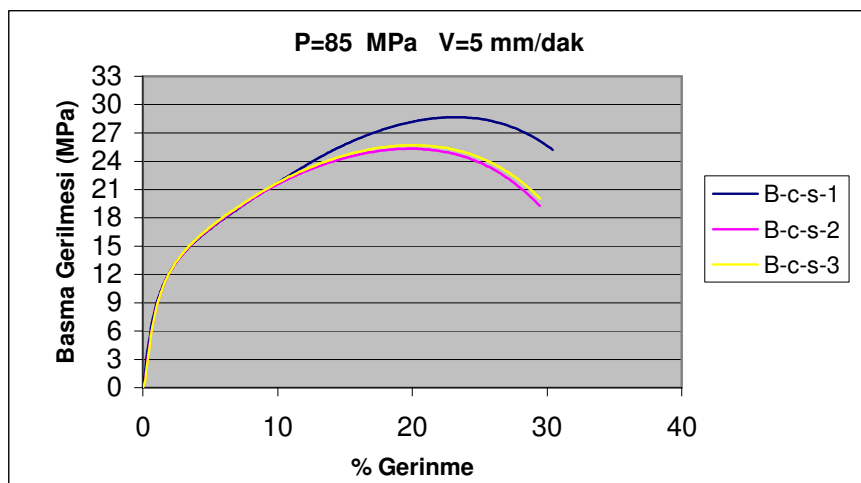
Basma deney hızı, bu malzemeler için 5 mm/dak olarak uygulanmıştır ve basma deney sonuçları şekiller 6.20, 6.21, 6.22 ve çizelge 6.8’de gösterilmiştir.



Şekil 6.20 B-a-s numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.21 B-b-s numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.22 B-c-s numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.

Karbonlu PTFE için yapılan bu deneylerin sonuçları çizelge 6.8’de gösterilmiştir. Bu çizelgede numunelerin basma gerilmesi değerleri aritmetik ortalaması ve ayrıca % gerinme ortalamaları gösterilmiştir.

Çizelge 6.8 Karbonlu PTFE basma deney sonuçları.

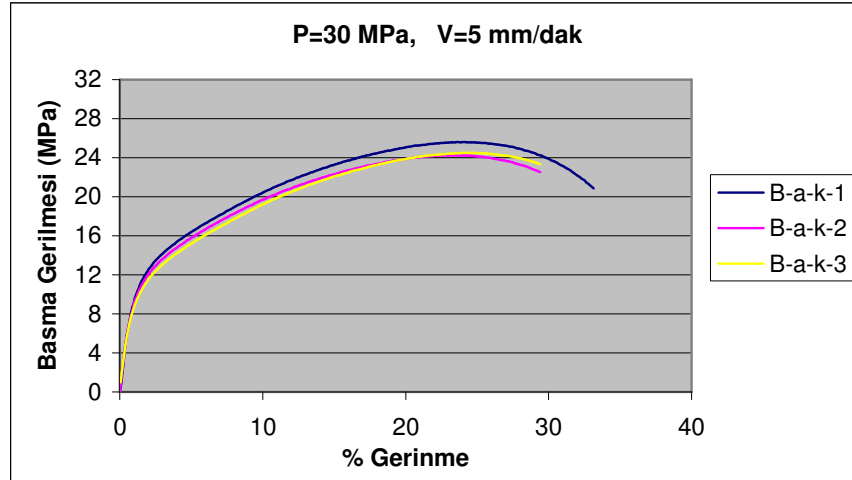
Numune Grubu	Ortalama Basma Gerilmesi σ_{bort} , MPa	Ortalama % Gerinme (En yüksek basma gerilmesindeki) % ϵ
B-a-s	23,06	20,16
B-b-s	27,76	22,89
B-c-s	26,56	21,06

6.2.2.3. Bronzlu PTFE için Basma Deneyi ve Sonuçları

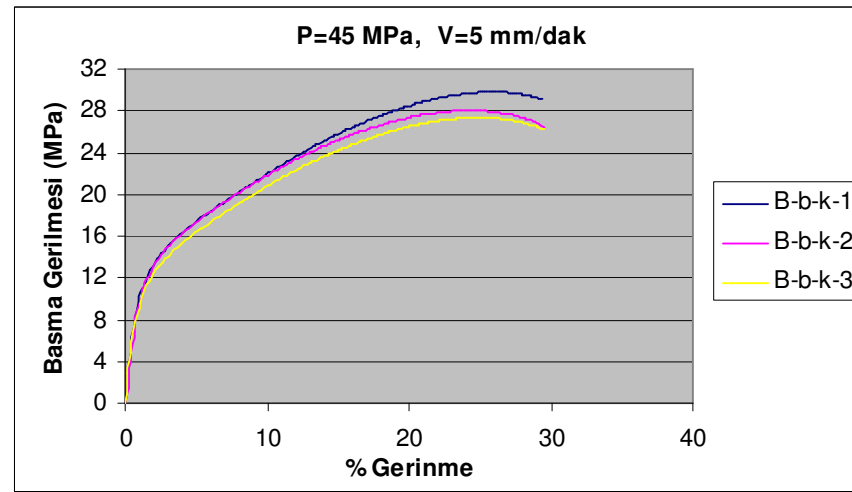
Son olarak bronzlu PTFE’deki preform basınç değişiminin basma gerilmesine etkisi incelenecektir. Çizelge 6.6’da belirtilen grup indis özelliklerine ilaveten rakam içeren soldan 4. indis numune numarasını göstermektedir.

Deney Sonuçları

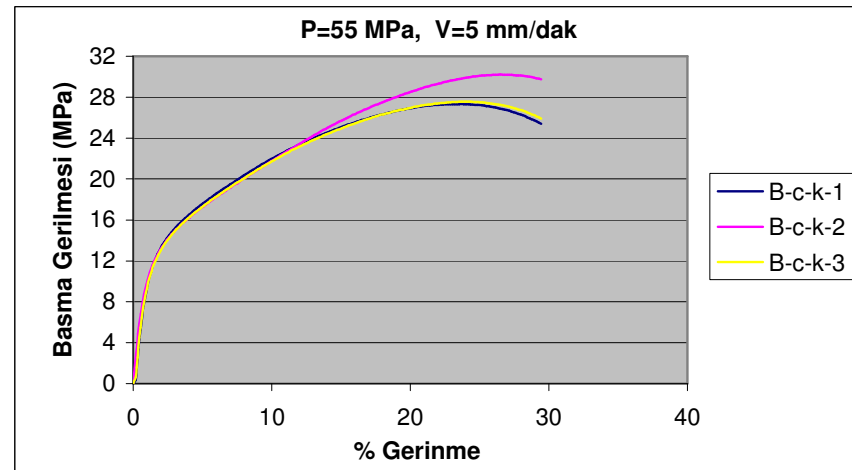
Bu çalışmada, basma deney hızı bu malzemeler için 5 mm/dak olarak uygulanmıştır ve basma deney sonuçları şekiller 6.23, 6.24, 6.25 ve çizelge 6.9’da gösterilmiştir.



Şekil 6.23 B-a-k numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.24 B-b-k numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.



Şekil 6.25 B-c-k numuneleri basma gerilmesi - % gerinme grafiği.

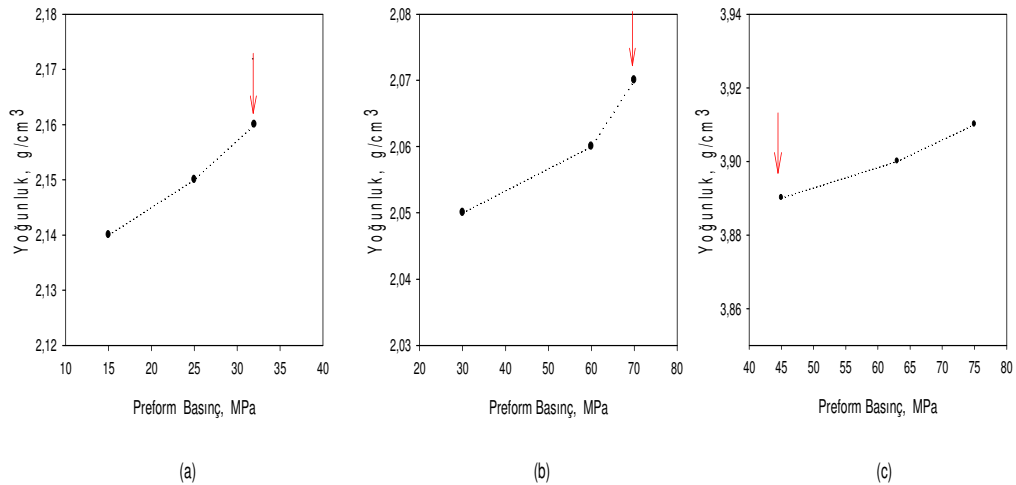
Bronzlu PTFE için yapılan bu deneylerin sonuçları çizelge 6.9'da gösterilmiştir. Bu çizelgede numunelerin basma gerilmesi değerleri aritmetik ortalaması ve ayrıca % gerinme ortalamaları gösterilmiştir.

Çizelge 6.9 Bronzlu PTFE basma deney sonuçları.

Numune Grubu	Ortalama Basma Gerilmesi σ_{bort} , MPa	Ortalama % Gerinme (En yüksek basma gerilmesindeki) % ϵ
B-a-k	24,77	24,04
B-b-k	28,38	25,00
B-c-k	28,37	24,63

6.3. Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Bu bölümde yapılan deneylerin sonuçlarının irdelenmesi yer almaktadır. Bölüm 6.3'de tüm kırmızı okların gösterdiği noktalar, hammadde üreticisinin tavsiye ettiği (ideal) preform basınçları göstermektedir.

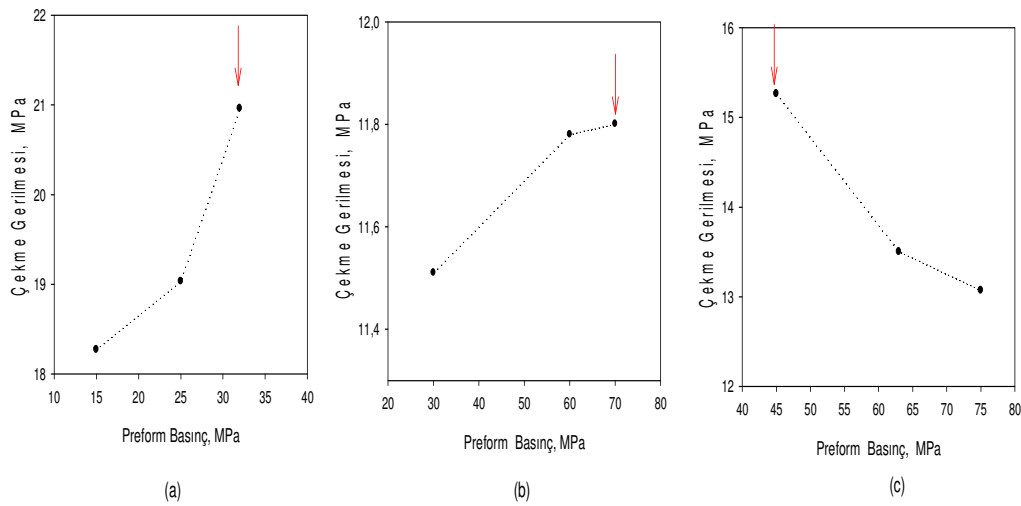


Şekil 6.26 Deney sonucu PTFE'nin preform basınç - yoğunluk değişimi:

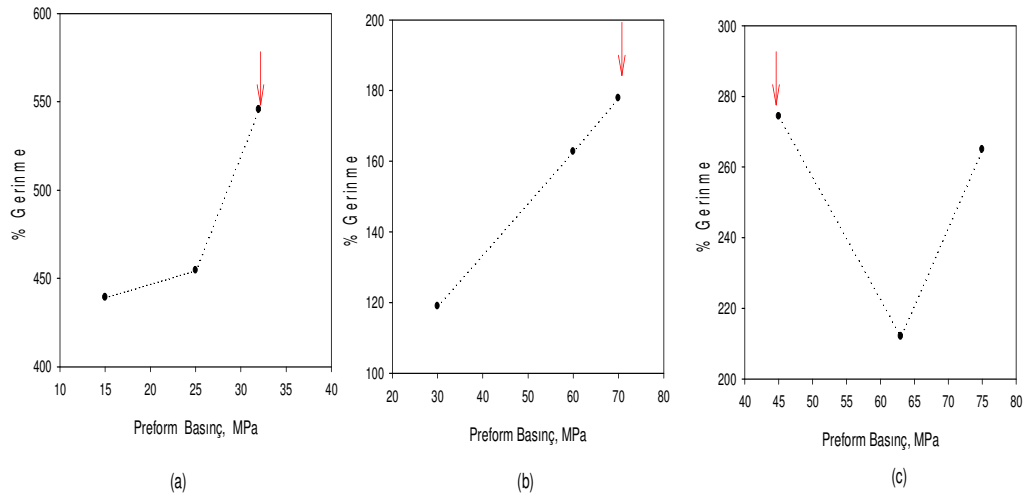
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.

5. bölümde belirtildiği gibi PTFE'nin yarı mamul olarak üretimi işlemindeki etkili olan parametreler molekül ağırlığına etki eden sinterleme (sıcaklık) ve PTFE toz cinsi, kristallenmeye etki eden soğutma evresi ile birlikte bir diğeri ise yoğunluk değişimidir. Bu tez çalışmasında sinterleme aynı şartlarda yapılmış olup, aralarında kıyaslanan hammadde parçacık büyüklükleri (toz cinsi) de aynı olarak kullanılmıştır. Bölüm 5.1.3'de belirtildiği gibi preform basınç yoğunluk üzerinde etki etmektedir.

Yukarıda bahsedilen bilgiler ışığında, bu tez çalışmasında PTFE üretimindeki basıncın ürün mukavemetine olan etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada preform basıncının değişimi ile yoğunluğun (özgül ağırlık) değiştiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi 5. bölümde şekil 5.4'de belirtildiği gibi preform basınç artışı ile malzeme içerisindeki gözeneklerin azalmasıdır. Daha düşük gözenekli malzemelerde yoğunluğun yüksek olması doğaldır. Şekil 6.26'da farklı tip PTFE üretimindeki preform basınç değişimi ile yoğunluğun değişimi incelenmiştir. Şekil 6.26'da görüldüğü üzere saf PTFE'de, karbonlu PTFE'de ve bronzlu PTFE'de preform basıncın artması yoğunluğu artırdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.27 Çekme deneyi sonucu PTFE'nin preform basınç - çekme gerilmesi değişimi: (a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.



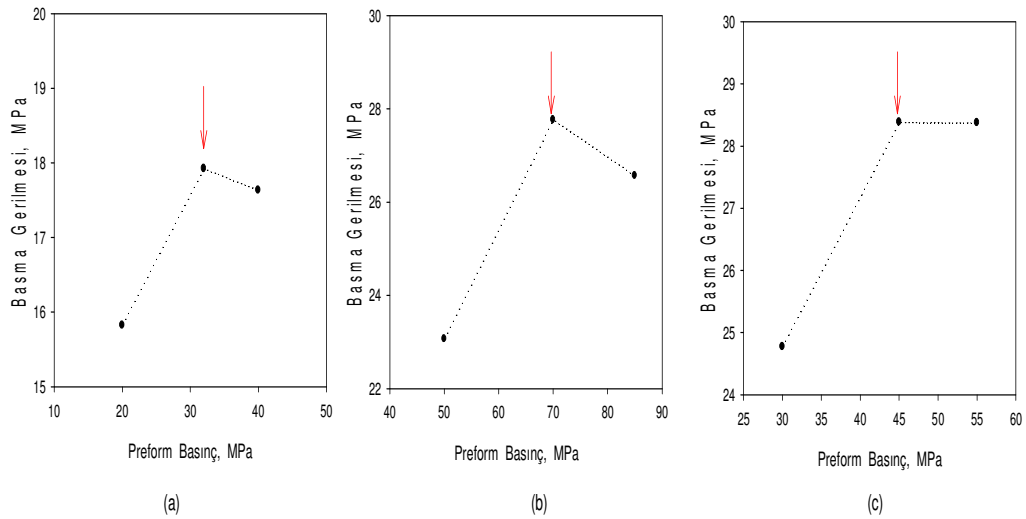
Şekil 6.28 Çekme deneyi sonucu PTFE'nin preform basınç - % gerinme değişimi:
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.

Şekiller 6.27 ve 6.28'de sırası ile çekme gerilmesi ile preform basınç ilişkisi, % gerinme ile preform basınç ilişkisi gösterilmiştir. Çekme deneyinde numuneler farklı preform basınçlarda üretilmiştir ve deney sonuçları bölüm 6.1'de grafiklerle incelenmiştir. Bu sonuçlara göre hammadde üreticisinin kataloğunda belirttiği gibi, çekme deneyinde saf PTFE için uygulanan preform basınç aralığında preform basınç artışı malzemenin ortalama çekme dayanımını artırmış olup, karbon alaşımlı PTFE'de ise, saf PTFE'de olduğu gibi uygulanan preform basınç aralığında preform basınç artışı malzemenin ortalama çekme dayanımını artırmıştır. Bronzlu PTFE'de ayrı bir metod uygulanarak hammadde üreticisinin önerdiği preform basıncın üzerinde basınç uygulanarak, uygulanan preform basınç aralığında preform basınç artışı malzemenin ortalama çekme dayanımını azaltmıştır.

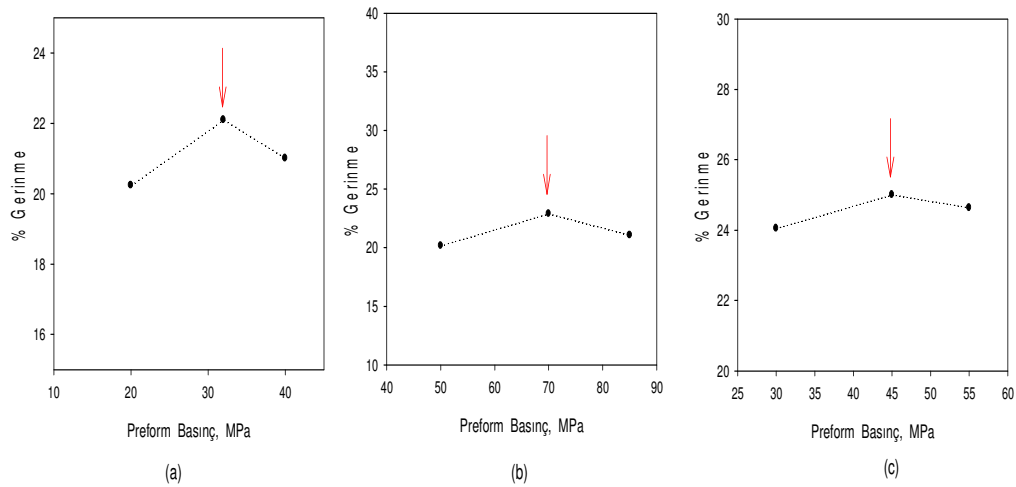
Preform basınç artışı ile PTFE'nin özgül ağırlığı (yoğunluk) şekil 6.26'da belirtildiği gibi arttığı belirlenmiştir. Bölüm 5.3.3'de belirtilen temel özellikler göz önüne alındığında, yoğunluğu artan saf PTFE ve karbonlu PTFE malzemeler tavsiye edilen preform basınç aralığında, preform basınçları artırılarak üretildiğinde çekme dayanımları artmıştır. Fakat bronzlu PTFE ise, yoğunluğun artmasına rağmen tavsiye edilen preform basınç aralığının üstünde üretildiği için ortalama çekme dayanımı azalmıştır. Bronzlu PTFE'nin ortalama çekme dayanımının azalması bölüm 5.3.3'de

belirtildiği gibi tavsiye edilen preform basıncın üzerinde üretilmesi malzemenin mekanik özelliklerini azaltır kavramı ile örtüşmektedir. Bronzlu PTFE için ortaya çıkan bu sonuç, Dupont'un araştırmasında belirtildiği gibi [6] tavsiye edilen preform basıncın üzerindeki basınçlarda üretilmesi malzemenin yapısının iç gerilimlerini artırarak malzemenin çatlak çıkabilme bölgesinde olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Bu ulaşılan sonuçlar ile birlikte önemli bir konu da çekme deney hızının malzemenin mukavemeti üzerindeki etkisidir. Saf PTFE için yapılan çekme deneyinde bir adet numune farklı çekme deney hızına tabi tutulmuştur. Bu numunenin çekme davranışı ile ortaya çıkan sonuçla, çekme deney hızının azalması ile çekme mukavemetinin artacağı söylenebilir.

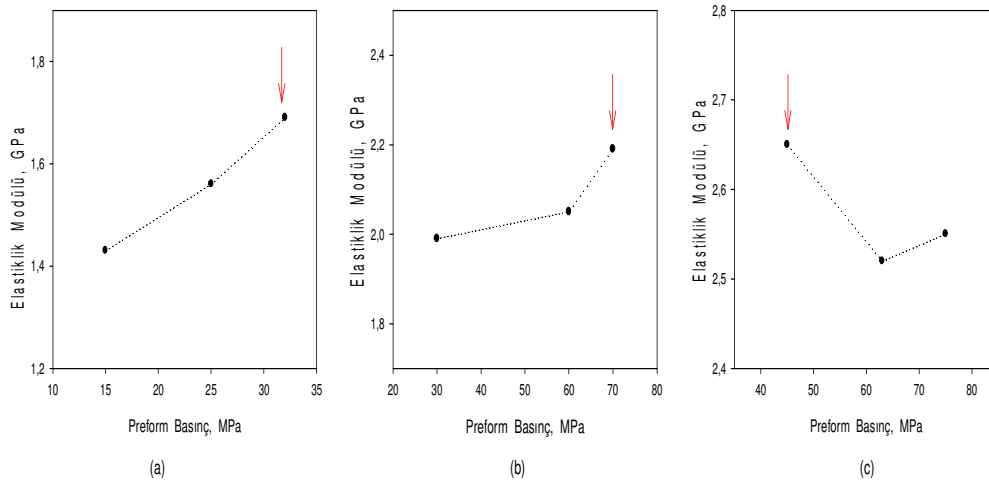


Şekil 6.29 Basma deneyi sonucu PTFE'nin preform basınç - basma gerilmesi değişimi: (a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.



Şekil 6.30 Basma deneyi sonucu PTFE'nin preform basınç -% gerinme değişimi:
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.

Şekiller 6.29 ve 6.30'da sırası ile basma dayanımı ile preform basınç ilişkisi, % gerinme ile preform basınç ilişkisi gösterilmiştir. Basma deneyinde, deney sonuçları bölüm 6.2'de grafiklerle incelenmiştir. Bu sonuçlara göre basma deneyi, saf PTFE için tavsiye edilen preform basınç aralığında uygulanan preform basınç artışı malzemenin ortalama basma dayanımını artırmış olup, en yüksek preform basınç değerinde üretilen saf PTFE için hammadde üreticisi firmanın önerdiği değer üzerinde uygulanınca ortalama basma dayanımının azaldığı görülmüştür. Karbon alaşımlı PTFE'de, saf PTFE'de olduğu gibi tavsiye edilen preform basınç aralığında preform basınç artışı malzemenin ortalama basma dayanımını artırmıştır ve karbonlu PTFE, hammadde üreticisi firmanın önerdiği preform basınç değerinin üzerinde uygulanınca ortalama basma dayanımının azaldığı görülmüştür. Bu azalışın nedeni, malzemenin tavsiye edilen preform basıncın üzerindeki basınçlarda üretilmesi malzemenin yapısının iç gerilimlerini artırarak malzemenin çatlak çıkabilme bölgesinde olmasından kaynaklandığı söylenebilir [6]. Bronzlu PTFE'de tavsiye edilen preform basınç aralığında preform basınç artışı malzemenin ortalama basma dayanımını artırmıştır.



Şekil 6.31 Deney sonucu elastiklik modülü - preform basınç değişimi:
(a) saf PTFE, (b) karbonlu PTFE, (c) bronzlu PTFE.

Malzemelerin yapısal davranışlarının belirlenebilmesi için ihtiyaç duyulan verilerden biride elastiklik modülüdür. Şekil 6.31'de ise, bölüm 6.1.3'de farklı preform basınçlarda üretilen PTFE malzemeler için yapılan deney sonuçları incelenmiştir.

Şekil 6.31'de görüldüğü gibi, saf ve karbonlu PTFE'nin elastiklik modülü PTFE'nin yoğunluğunun artması ile birlikte uygulanan preform basınç aralığında artmıştır. Bronzlu PTFE'de elastiklik modülü ise uygulanan preform basınç aralığında azalma eğilimindedir. Saf ve karbonlu PTFE'de hammadde üreticisinin tavsiye ettiği preform basınç aralığında çekme dayanımının arttığı şekil 6.27'de belirlenmiştir. Elastiklik modülü ve çekme dayanımı saf ve karbonlu PTFE'ler için uygulanan preform basınç aralığında artış göstermiştir. Bu durumun saf ve karbonlu PTFE malzemelerde yoğunluğun artmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bronzlu PTFE'de, hammadde üreticisinin tavsiye ettiği preform basınç aralığının üzerinde preform basınçlar uygulandığı için malzemede preform basınç artışı ile yapıda iç gerilimlerin artarak malzemenin çatlak çıkabilme bölgesinde olmasından kaynaklandığı söylenebilir (Bkz. bölüm 5.3.3, şekil 5.6).

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Tezde Elde Edilen Sonuçlar

PTFE yarı-mamul imalatında üretim metodları ve hammadde seçimi gibi faktörler PTFE'nin kullanım yerlerindeki performanslarını etkiler. Sahip olunan teknolojiyle PTFE'nin kristal yapıları, yoğunlukları, mukavemetleri ve molekül ağırlıkları değiştirilebilir. Üretim kademelerinde olan değişkenler PTFE'nin mekanik özelliklerini kontrol etmektedir.

Yapılan bu çalışmada PTFE tozları yarı-mamul haline getirilirken preform basınç parametresi değiştirilerek mekanik özelliklerinin değiştirilebilirliği araştırılmıştır. PTFE'nin mekanik özellikleri preform basınç değişimi ile değiştiği bölüm 6'daki deneylerle belirlenmiş olup, ortaya çıkan sonuçlar irdelenmiştir. Bu özellikler hammadde üreticisi firmanın tavsiye ettiği preform basınç değer aralığında ve bu değer aralığının dışında preform basınç uygulandığı takdirde değişir.

Bu tezde çekme ve basma deneyleri olmak üzere iki ayrı deney yapılmıştır. Çekme deneyinde saf ve karbonlu PTFE'nin üretiminde uygulanan preform basınç artışı ile yoğunluğun arttığı, dolayısıyla ortalama çekme dayanımının arttığı gözlemlenmiştir. Bronzlu PTFE üretiminde ise, tavsiye edilen preform basıncın üzerinde uygulanan preform basıncın artması malzemenin ortalama çekme dayanımını azalttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise, ideal (tavsiye edilen) basınç değerinin üzerinde üretilmesi ile malzemenin yapısındaki iç gerilimlerin artmasından dolayı çatlakların oluşabilmesidir [6].

Basma deneyinde ise, saf ve karbonlu PTFE için tavsiye edilen preform basınç aralığında preform basınç artışı malzemenin ortalama basma dayanımını artırmış olup, en yüksek preform basınç değerinde üretilen saf ve karbonlu PTFE, hammadde üreticisi firmanın önerdiği değer üzerinde uygulandığı için ortalama basma dayanımının azaldığı görülmüştür. Bronzlu PTFE'de tavsiye edilen preform basınç aralığında preform basınç artışı malzemenin ortalama basma dayanımını artırmıştır.

Benzer şekilde PTFE'nin elastiklik modülü, yoğunluğun artması ile saf ve karbonlu PTFE'de uygulanan preform basınç aralığında artarken, bronzlu PTFE'de azalma eğilimindedir. Bunun nedeni, bronzlu PTFE için uygulanan preform basınçların tavsiye edilen preform basınç değerinin üzerinde olması nedeniyle malzemenin yapısındaki iç gerilimlerin artarak malzemenin çatlak çıkabilme bölgesinde olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

7.2. Gelecekte Yapılabilecek Çalışmalar

Bu tezin deneylerinde preform basınç değişiminin PTFE'nin saf ve alaşımlı türlerine olan mukavemet etkisi incelenmiştir. Bu tezde deneyler ve PTFE üretimi oda sıcaklığında yapılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda yüksek çalışma sıcaklıklarında PTFE'nin mekanik özellikleri incelenip, mekanik özelliklerinin yüksek sıcaklık çalışma ortamındaki değişiminin araştırılması yararlı olacaktır. PTFE'nin preform haline getirilme sıcaklığının bölüm 5.1.3'de malzemenin özelliklerini etkilediği sunulmuştur.

Bu tezde PTFE numuneler aynı koşullarda sinterlenmiştir. Bir başka araştırılabilecek önemli bir konu da, PTFE'nin sinterlenmesindeki soğutma evresinin incelenmesidir. Bu evrenin, malzemenin kristal yapısı ve molekül ağırlığı üzerindeki etkilerinin incelenmesi yararlı olacaktır. Farklı soğutma hızlarında malzemeler üretilerek, bu özelliklerin değişiminin araştırılması yararlı olacaktır. PTFE preform basınç değişiminin, termal genleşme özellikleri ve elektriksel özelliklere olan etkileri önemli araştırma konularındandır ve bu konuların da deneylerle incelenmesi yararlı olacaktır.

Bölüm 6.1.2.1'de saf PTFE için yapılan çekme deneyinde numunelerden bir adedi daha düşük çekme hızında çekilmesi suretiyle, deney hızının malzeme mukavemeti üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Bu nedenle, farklı deney hızlarında malzemenin çekme mukavemetinin ölçülmesi önemli bir konudur. Ayrıca basma dayanımı davranışı da, farklı basma hızlarında yapılması suretiyle özellikler değişimi araştırılabilir.

PTFE mamuller sanayide kompresör segmanı olarak da kullanıldığından dolayı, PTFE malzemelerin tribolojik davranışları da araştırılabilir.

Başka bir araştırma konusu farklı alaşımlı yarı mamul PTFE'nin özelliklerinin incelenmesidir. PTFE alaşımlarının çeşitliliği istenilen kullanım şartları özelliklerinin farklılaşması ile gün geçtikçe artmaktadır. Farklı alaşımlı PTFE'ler ile (Molibdendisülfidli, alüminalı, kalsiyumfloridli ve cam elyaflı gibi) bu bölümde belirtilen birçok araştırma konusu incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. ICI Plastics Division, Physical Properties of unfilled and filled Fluon® Polytetrafluoroethylene: Technical Service Note F12/F13, Imperial Chemical Industries Limited, 1978.
2. P.J. Rae, E.N. Brown, The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in tension, Polymer, vol. 46, No: 19, pp. 8128-8140, Elsevier Science, September, 2005.
3. P.J. Rae, D.M. Dattelbaum, The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression, Polymer, vol. 45 (2004) pp. 7615-7625, Elsevier Science, September, 2004.
4. Ezdeşir A., Erbay E., Taşkıran İ., Yağcı M. A., Cöbek M., Bilgiç T., Polimerler I, Pagev Yayınları, İstanbul, 1999.
5. Hoechst Plastics, Hostaflon®, Hoechst Aktiengesellschaft, Federal Republic of Germany, 1984.
6. Compression Moulding: Technical Information, Dupont de Nemours & Co. Inc., Belgium, 1995.
7. ICI Advanced Materials, The Moulding of PTFE granular powders: Technical Service Note F1 Fifth Edition, 1989.
8. Teflon PTFE Granular Resins, Dupont de Nemours International S.A., Switzerland, 1990.
9. X. Chen, S. Hui, Ratcheting behaviour of PTFE under cyclic compression, Polymer Testing, Vol.24 (2005) pp. 829-833, Elsevier Science, 2005.
10. Perfluorinated polymers: Polytetrafluoroethylene, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.3, pp. 378-402, John Wiley & Sons Inc.
11. Yaşar H., Plastikler Dünyası, Tmmob Makina Mühendisleri Odası Yayın No:142, Ankara, 1992.
12. Plastikler: Çekme Özelliklerinin Tayini – Bölüm 1: Genel Prensipler, Türk Standardları Enstitüsü: TS 1398-1 EN ISO 527-1, Ankara, 1997.

13. Plastikler: Çekme Özelliklerinin Tayini – Bölüm 2: Kalıplama ve Ekstrüzyon Plastikleri için deney şartları, Türk Standardları Enstitüsü: TS 1398-2 EN ISO 527-2, Ankara, 1997.
14. Filled Compounds of Teflon® PTFE, Dupont de Nemours International S.A., Switzerland, 1992.
15. E. N. Brown, D. M. Dattelbaum, The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE), Polymer, Vol.46 (2005) pp. 3056-3068, Elsevier Science, 2005.
16. E. N. Brown, P.J. Rae, E. B. Orlor, G. T. Gray III, D. M. Dattelbaum, The effect of crystallinity on the fracture of polytetrafluoroethylene (PTFE), Materials Science & Engineering – Article in press, (2005), Elsevier Science, 2005.
17. Plastikler: Baskı Karşısında Özelliklerdeki Değişimin Tayini, Türk Standardları Enstitüsü: TS 1678 EN ISO 604, Ankara, 2001.
18. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics: Method No: ASTM D695-02a, United States, 2002.
19. Web sayfası: <http://www.grindosonic.com/en/technology/>.
20. N. V. Klaas, K. Marcus, C. Kellock, The tribological behaviour of glass filled polytetrafluoroethylene, Tribology International, Vol.38 (2005) pp. 824-833, Elsevier Science, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Arif GÜL 1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1999 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde başladığı lisans eğitimini 2003 yılında makina mühendisi ünvanı alarak tamamladı. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği programında yüksek lisans eğitimine başladı. 2004 yılından beri aynı bölümde öğrenimine devam etmektedir. Ayrıca 2003 yılının nisan ayından günümüze kadar GÜL-BİRFAZ Polimer ve Kimya San. Tic. Ltd. Şti.'nde PTFE imalatı bölümü teknik danışmanı ve satış teknik danışmanı olarak çalışmaya devam etmektedir.