

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK KİL İÇERİKLİ ÜRETİLEN ANORTİT
BAZLI VİTRİFİYE SERAMİKLERİNDE
ORGANİK BAĞLAYICI İLAVESİNİN HAM
MUKAVEMET ÜZERİNE ETKİSİ

Nermin DEMİRKOL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2004

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK KİL İÇERİKLİ ÜRETİLEN ANORTİT
BAZLI VİTRİFİYE SERAMİKLERİNDE ORGANİK
BAĞLAYICI İLAVESİNİN HAM MUKAVEMET
ÜZERİNE ETKİSİ

Nermin DEMİRKOL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

GEBZE
2004

ÖZET

Aşırı derecede beyazlık, yarı saydamlık, yüksek eğme mukavemeti ve aşınmaya karşı dirençli sırta sahip olma gibi kemik çini ve sert porselenin sahip olduğu çekici özellikleri bünyesinde birleştiren yeni geliştirilmiş anortit bazlı beyaz porselen ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) bünyesinde, kilin neden olacağı kurutma ve sinterleme esnasında meydana gelebilecek anizotropik çekilmenin ürün üzerinde oluşturacağı olumsuz etkileri azaltmak amacı ile ağırlıkça %12 gibi düşük seviyelerde kil kullanılmıştır. Geleneksel seramiklerin üretiminde kil kullanım oranı ağırlıkça %30-60 arasında değişir ve bu yüksek oranlı kil kullanımı bünyeye arzu edilen ham mukavemet değerini kazandırır. Düşük miktarda kil kullanımından dolayı şekillendirilen seramik ürünlerin ham mukavemeti arzu edilen düzeylerin altında kalmıştır. Bu olumsuz etkinin bünyeye az oranlarda organik bağlayıcıların ilave edilmesi ile ortadan kaldırılması hedeflenmiştir.

Bu çalışmanın amacı da, şekillendirilen ürünün verilen şekli ısıtma işlemi kademesine kadar olan işlem aşamalarında koruyacak şekilde ham mukavemet sağlayacak organik bağlayıcı çeşidi veya çeşitlerini ve optimum miktarlarını belirlemektir. Bu amaçla, hazırlanan bünyeye değişik çeşitlerde ve farklı oranlarda bağlayıcılar ilave edilmiştir. Bağlayıcı içeren bünyelerden asıltı döküm yöntemi ve granül presleme yöntemi ile test numuneleri üretilmiş ve bu numuneler üzerinden ham mukavemet değerleri elde edilerek her bir üretim yöntemi için uygun olan bağlayıcı çeşidi ve optimum miktarı tespit edilmiştir. Ayrıca bünyeye bağlayıcı ilave edildiğinde bünyenin granül presleme ve asıltı döküm için ayrı ayrı proses şartlarına uygunluğu da sağlanmıştır. Örneğin bağlayıcı ilave edildiğinde bünyenin akışkanlığı düşmüştür, fakat uygun deflokulan ilave şartları belirlenerek tekrar bünyenin söz konusu üretim yönteminin gerektirdiği şartları sağlaması gerçekleştirilmiştir.

Hem granül presleme hem de asıltı döküm yöntemi için Duramax B-1007 bağlayıcı kullanılarak en iyi ham mukavemet sonuçları elde edilmiştir. Endüstriyel kullanımda yeterli olan 2-2.5 MPa ham mukavemet granül presleme yöntemi ile ağırlıkça %3, asıltı döküm yöntemi ile ağırlıkça %4 gibi düşük seviyelerde bağlayıcı kullanılarak 80°C’de en az 3 saat kurutma ile elde edilmiştir.

Yüksek ham mukavemetin polimer-seramik toz etkileşimleri ile kontrol edildiği sonucu FT-IR analizi çalışması ile ortaya konmuştur. Kullanılan bağlayıcıların mukavemet üzerindeki olumlu yada olumsuz etkileri SEM fotoğrafları ile desteklenmiştir.

SUMMARY

A novel anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) based whiteware was developed. It combines the best features of bone china and hard porcelain such as high degree of whiteness, translucency and high flexural strength. This whiteware can be coated with a high scratch and abrasion resistant glaze. In this body, the clay content has been kept at a lower level of 12 wt.% in order to minimise the anisotropic shrinkage which arises from clay particle alignment and causes high scrap rates, occurs during both drying and firing. The ratio of clay usage in the production of traditional ceramics usually ranges between 30-60 wt.% and this high level of clay usage provides the desired green strength to the body for the industrial applications. Because of low clay content, the green strength of anorthite based whiteware remained below the desired levels. In this study it was aimed to improve the green strength behaviour of low clay containing whiteware body by adding appropriate amounts of suitable organic binders.

The subject of this study is to determine the types of the organic binders and their optimum amounts which enhances the green strength behaviour of the body for obtaining the desired shapes and keeping their shapes during other processing stages until sintering. For this aim, different types of commercial organic binders were selected and they were added to the batches. Each batch was containing different types and amounts of binders. To see the effect of organic binder addition on the green strength behaviour test samples were produced by either slip casting and dry pressing methods. Those samples were tested by three point bending test. The green strength results that obtained from these samples were compared and suitable types binders and their optimum levels were determined. It was observed that when the binder was added to the body, the processing conditions were changed. However by carrying out further studies the new conditions were set out for each processing methods. For example, when the binder was added the viscosity of slip was increased beyond the level of obtaining successful castings. However, by adding appropriate types and amounts of deflocculant the viscosity was reduced to the required levels.

The best green strength results in this study were achieved with Duramax B-1007 type of binder for both dry pressing and slip casting methods. For industrial applications generally 2-2.5 MPa green strength value is sufficient. For the low clay

containing whiteware body this green strength value was achieved by using only 3 wt.% for dry pressing and 4 wt.% for slip casting. These samples were dried at 80°C for at least three hours before testing.

The high green strength was controlled by polymer-ceramic powder interactions, as was revealed by FT-IR study. The effect of binder addition on the microstructure was also studied by scanning electron microscopy.

TEŞEKKÜR

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölüm başkanı Sayın Prof.Dr. Orhan ŞAHİN'e yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımıza verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Bilgilerini, tecrübelerini, desteklerini ve ilgilerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr Ahmet ÇAPOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bölümümüzün teknisyeni Sayın Adem ŞEN'e de yaptığı yardımlardan dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca hep yanımda olan, tez çalışmam boyunca yardım ve desteklerini hep yanımda hissettiğim aileme tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	IV
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
TABLolar DİZİNİ	XIX
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Anortit Bazlı Yarı Saydam Beyaz Seramiğin Tasarımı ve Geliştirilmesi	2
1.3 Projenin Amacı	2
1.4 Literatür Taraması	4
2. TEORİK BİLGİ	10
2.1 Bağlayıcılar	10
2.1.1 Bağlayıcı Türleri	12
2.1.1.1 Kıl Bağlayıcılar	13
2.1.1.2 Moleküler Bağlayıcılar	15
2.1.1.2.1 Vinil Bağlayıcılar	16
2.1.1.2.2 Selüloz Bağlayıcılar	18
2.1.1.2.3 Polietilen Glikol Bağlayıcılar	20
2.1.1.3 Film Oluşturan Bağlayıcılar	21
2.1.1.4 Çözünen ve İlave Edilen Bağlayıcılar	21
2.1.2 Bağlayıcı Moleküler Ağırlığı ve Viskozite Derecesi	22
2.2 Seramik Ham Bünyelerin Şekillendirilmesi	22
2.2.1 Granül Presleme Yöntemi ile Ham Bünyelerin Şekillendirilmesi	23
2.2.1.1 Granülasyon	25
2.2.1.1.1 Direkt Granülasyon	26
2.2.1.1.2 Püskürtmeli Kurutucu ile Granül Hazırlanması	26
2.2.2 Granül Presleme İçin Gerekli Toz Özellikleri	26
2.2.3 Granül Presleme Mekanizması	27
2.2.3.1 Temel Sıkıştırma Aşamaları	30
2.2.3.1.1 Kalıbın Doldurulması	30

2.2.3.1.2 Geçiş Aşamasında Yeniden Dizilim	30
2.2.3.1.3 Bölgesel Akış ve Parçalanma	31
2.2.3.1.4 Kütle Sıkıştırma	31
2.2.3.1.5 Geri Çıkarma	31
2.2.4 Tek Eksenli Presleme Problemleri	31
2.2.5 Asıltı Döküm	33
2.2.5.1 Genel	33
2.2.5.2 Asıltı Döküm Çeşitleri	35
2.2.5.2.1 Boşaltmalı Döküm	35
2.2.5.2.2 Kütle Döküm	35
2.2.5.2.3 Basıncılı Döküm	35
2.2.5.2.4 Vakumlu Döküm	36
2.2.5.2.5 Santrifüj Döküm	37
2.2.6 Yüzey Kimyası ve Reoloji	37
2.2.7 Asıltı Döküm Mekanizması	40
2.3 Ham Bünye Karakterizasyonu	41
3. MATERYAL VE METOD	43
3.1. Giriş	43
3.2. Kullanılan Hammaddeler, Bağlayıcılar ve Özellikleri	43
3.2.1 Volastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	43
3.2.2 Alümina (Al_2O_3)	45
3.2.3 Kuvars (SiO_2)	45
3.2.4 Magnezya	46
3.2.5 Killer	47
3.2.6 Bağlayıcılar	49
3.2.6.1 Duramax TM B-1007	49
3.2.6.2 Duramax TM B-1000	50
3.2.6.3 Duramax TM B-1020	51
3.3 Hammaddelere Uygulanan Ön İşlemler ve Karakterizasyonu	52
3.3.1 Hammaddelerin Karıştırma/Öğütme İşlemleri	52
3.3.2 Tane Boyut Dağılım Ölçümü	53
3.3.3 Toz Yoğunluk Ölçümü	54
3.4 Seramik Bünyenin Hazırlanması	55
3.4.1 Granül Hazırlanması	55

3.4.2 Asıltı Hazırlanması	55
3.5 Mukavemet Ölçüm Çubuğu Numunelerinin Hazırlanması	56
3.6 Üç Nokta Eğme Deneyi ile Mukavemet Ölçümü	58
3.7 Yoğunluk Ölçümü	59
3.8 Fourier-Transformu Kızıl Ötesi Spektroskopisi	60
3.9 Viskozite Ölçümü	61
3.10 Mikroyapı İncelemesi	63
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	64
4.1 Giriş	64
4.2 Toz Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	64
4.3 Tane Boyut Dağılımı Ölçüm Sonuçları	65
4.4 Ham Mukavemet Ölçüm Sonuçları	68
4.4.1 Granül Presleme ile Elde Edilen Ham Mukavemet Ölçüm Sonuçları	69
4.4.1.1 Duramax™ B-1007 Bağlayıcısının Ham Mukavemet Üzerine Etkisi	70
4.4.1.2 Duramax™ B-1007 ile Duramax™ B-1000 Bağlayıcılarının Karıştırılarak Kullanılmasının Ham Mukavemet Üzerine Etkisi	74
4.4.1.3 Duramax™ B-1002 Bağlayıcısının Ham Mukavemet Üzerine Etkisi	77
4.4.1.4 Duramax™ B-1020 Bağlayıcısının Ham Mukavemet Üzerine Etkisi	79
4.4.2 Asıltı Döküm Metodu ile Mukavemet Ölçüm Numunesi Hazırlanması	81
4.4.2.1 Viskozite Ölçüm Sonuçları	82
4.4.3 Asıltı Döküm ile Elde Edilen Ham Mukavemet Sonuçları	83
4.5 Fourier-Transformu Spektroskopisi	88
4.6 SEM Mikroyapı Analizi	98
5. İRDELEME	105
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Santigrat derece
%	Yüzde
MPa	Mega Pascal
m	Metre
mm	Milimetre
dk	Dakika
gr	Gram
cm ³	Santimetre küp
µm	Mikron metre
kg	Kilogram
max	Maksimum
min	Minimum
ρ	Kütle Yoğunluk
τ _{max}	Maksimum kırılma mukavemeti
F	Kırılma noktasındaki maksimum yük
L	Alt çeneler arası mesafe
b	Çubuk genişliği
h	Çubuk kalınlığı
R	Numune çapı
r	Numune yarıçapı
T _g	Cam geçiş sıcaklığı
ml	mililitre
PVA	Polivinil alkol
PEG	Polietilen glikol
PMMA	Polimetilen meta akrilat
MC	Metil selüloz
HEC	Hidroksi etil selüloz
M _w	Ortalama moleküler ağırlığı
mPa.s	Milipascal saniye
cP	Centi poise
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

FT-IR	Fourier Transformu Kızıl Ötesi
MBI	Spesifik yüzey alanı görece değeri (Metilen mavisi boyasının yüzeye absorblanması ile belirlenir)
DS	Yer değıştirme derecesi
MS	Molar yer değıştirme
n	Moleküllerdeki mer sayısı
dv/dy	kayma oranı
η	Viskozite katsayısı
P	Kılcal emme basıncı
S	Kalıbın yüzey alanı
σ	Suyun yüzey gerilimi
γ	Temas açısı
$\approx$	Yaklaşık
ASTM	American Society for Testing and Materials
kV	Kilo volt
SE	İkincil elektron dedektörü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Kenar-yüzey heteropolar etkileşimi, tuz destekli koagülasyon ve defloküle olmuş çamurun sedimentasyonunda çift tabakanın üst üste gelmesi ile şekillenen kil aglomerelerinin tane yapısı	14
2.2. Adsorblanan iyonlar ve küçük moleküller ile oluşan koagülasyon (üst) ve bağlayıcı ile oluşan flokülasyonu gösteren (alt) iki partikül modeli	15
2.3. Molekülden dengeleyici iyon yükünün ayrılmasından sonra, polar yan gruplu iyonik olmayan bağlayıcı ve anyonik ve katyonik iyonik bağların işlevselliği	16
2.4. Tamamen hidrolize olmuş polivinil alkol ve asetat grupları içeren kısmen hidrolize olmuş polivinil alkolün moleküler yapısı	17
2.5. Selüloz merin (üst), her bir anhidroglikoz birimde R_1, R_2, R_3 'ün yerine konduğu durumlar (orta) ve $DS=2$ ' ye sahip metil selülozun moleküler yapısı	19
2.6. $DS=1.5$ ve $MS=2$ değerine sahip hidroksi etil selüloz merinin moleküler yapısı	20
2.7. Granül Presleme Aşamaları	24
2.8. Alüminanın tek eksenli kalıp içerisindeki sıkıştırma davranışı	28
2.9. Granül haline getirilen alüminanın tek eksenli kalıp içerisindeki sıkıştırma davranışı	29
2.10. Asıltı döküm yöntemleri (a) Boşaltmalı döküm (b) Kütle döküm	36
2.11. Sıvılarda görülen akış tipleri	38
3.1. Volastonitten elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni	44
3.2. HTM-30 kalite alüminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni	45
3.3. Kuvarstan elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni	46
3.4. Magnezyum karbonattan elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni	47
3.5. Standart porselen çin kilinden elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni	48
3.6. Ukrayna toprak kilinden elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni	49

3.7.	Akrilik polimer yapı	49
3.8	Mukavemet ölçümünde kullanılacak dikdörtgen kesitli çubuk numunelerin hazırlanması için kullanılan kalıp	57
3.9.	Mukavemet ölçümünde kullanılacak silindirik çubuk numuneler için kullanılan alçı döküm kalıbı	57
3.10.	Üç nokta eğme düzeneği	58
3.11	Viskozite Ölçüm Düzeneği	62
4.1.	(a) Öğütülmemiş Alüminanın Tane Boyut Dağılımı (b) Öğütülmemiş Volastonitin Tane Boyut Dağılımı	65
4.2.	Öğütme zamanının kuvars tane boyut dağılımı üzerine etkisi	66
4.3.	Kuvars öğütme zamanının bünyenin tane boyut dağılımı üzerine etkisi	67
4.4	Asıltı hazırlanmasında kullanılan (a) Alümina (b) Volastonit mineralinin tane boyut dağılımı	68
4.5.	Farklı basınçlarda preslenen bünyelerin ham mukavemetinin bünyeye katılan kuvarsın öğütülme zamanına bağlı olarak değişimi	69
4.6.	Farklı sürelerde öğütülmüş kuvars içeren bünyelerin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi	70
4.7.	Farklı miktarlarda Duramax B-1007 bağlayıcısı içeren bünyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi	71
4.8.	Farklı miktarlarda Duramax B-1007 bağlayıcısı içeren bünyenin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi	71
4.9.	%3 Duramax B-1007 bağlayıcısı içeren bünyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ve presleme basıncının ham mukavemet üzerine etkisi	73
4.10.	%3 Duramax B-1007 bağlayıcısı içeren bünyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ve presleme basıncının ham yoğunluk üzerine etkisi	73
4.11.	Farklı miktarlarda Duramax B-1007/1000 karışım bağlayıcısı içeren bünyenin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi	75
4.12	Farklı miktarlarda Duramax B-1007/1000 karışım bağlayıcısı	75

	içeren bünyenin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi	
4.13.	Farklı miktarlarda Duramax B-1007 ve B-1007/1000 karışım bağlayıcısı içeren bünyenin 80°C’ de gece boyu kurutulduktan sonra ham mukavemetinin bağlayıcı miktarına bağlı olarak değişimi	76
4.14.	Farklı miktarlarda Duramax B-1002 bağlayıcısı içeren bünyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi	77
4.15.	Farklı miktarlarda Duramax B-1002 bağlayıcısı içeren bünyenin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi	78
4.16.	Farklı miktarlarda Duramax B-1020 bağlayıcısı içeren bünyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi	79
4.17.	Farklı miktarlarda Duramax B-1020 bağlayıcısı içeren bünyenin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi	80
4.18.	Farklı miktarlarda Duramax B-1007 ve B-1007/1000 karışım, B-1002 ve B-1020 bağlayıcısı içeren bünyenin 80°C’ de gece boyu kurutulduktan sonra ham mukavemetinin bağlayıcı miktarına bağlı olarak değişimi	81
4.19.	(a) Bünyeden hazırlanan asıltının viskozitesinin asıltının katı içeriğine bağlı olarak değişimi (b) %40 katı içeriği içeren asıltının viskozitesinin elektrolit ilavesine bağlı olarak değişimi	84
4.20.	(a) %40 katı ve elektrolit içeren asıltıya bağlayıcı ilavesi ile asıltının viskozitesindeki değişim (b) %8 bağlayıcı içeren asıltının viskozitesinin elektrolit ilavesine bağlı olarak değişimi	85
4.21.	Bağlayıcı içermeyen asıltı ile hazırlanan numunelerin ham mukavemetinin asıltının katı içeriğine bağlı olarak değişimi	86
4.22.	Farklı miktarlarda Duramax B-1007 ve B-1020 bağlayıcısı içeren asıltıdan üretilen numunelerin ham mukavemetinin bağlayıcı miktarına bağlı olarak değişimi	87

4.23.	Alümina HTM-30 ile NER 1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması	89
4.24.	Kuvars ile NER 1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması	89
4.25.	Magnezyum Karbonat ile NER 1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması	90
4.26.	Volastonit ile NER 1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması	90
4.27.	Süper Standart Kil ile NER 1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması	91
4.28.	Ukrayna Topak Kili ile NER 1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması	91
4.29.	Duramax B-1007 bağlayıcı, NER 1-SQ ve NER 1-SQ-Duramax B-1007 karışımlarının FT-IR karşılaştırması	96
4.30.	Duramax B-1007/1000 bağlayıcı, NER 1-SQ ve NER 1-SQ-Duramax B-1007/1000 karışımlarının FT-IR karşılaştırması	96
4.31.	Duramax B-1002 bağlayıcı, NER 1-SQ ve NER 1-SQ-Duramax B-1002 karışımlarının FT-IR karşılaştırması	97
4.32.	Duramax B-1020 bağlayıcı, NER 1-SQ ve NER 1-SQ-Duramax B-1020 karışımlarının FT-IR karşılaştırması	97
4.33.	Duramax B-1000 bağlayıcı, NER 1-SQ ve NER 1-SQ-Duramax B-1000 karışımlarının FT-IR karşılaştırması	98
4.34.	Bağlayıcı içermeyen bünyeden üretilen numunenin kırık yüzeyinden elde edilmiş SEM fotoğrafı	100
4.35.	%3 Duramax B-1007 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve direkt test edilen numunenin kırık yüzeyinden elde edilmiş SEM fotoğrafı	100
4.36.	%3 Duramax B-1007 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 30°C' de 3 saat kurutulan numunenin kırık yüzeyinin SEM fotoğrafı	101
4.37.	%3 Duramax B-1007 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 80°C' de 3 saat kurutulan numunenin kırık yüzeyinin SEM fotoğrafı	101
4.38.	%3 Duramax B-1007 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 80°C' de gece boyu kurutulan numunenin kırık yüzeyinin SEM fotoğrafı	102
4.39.	%3 Duramax B-1020 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 80°C' de gece boyu kurutulan numunenin kırık	102

yüzeyinin SEM fotoğrafı

- | | | |
|-------|--|-----|
| 4.40. | %3 Duramax B-1002 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 80°C’ de gece boyu kurutulan numunenin kırık yüzeyinin SEM fotoğrafı | 103 |
| 4.41. | %3 Duramax B-1002 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen üretilen numune içinde bölgesel olarak bağlayıcı yığılmasını gösteren SEM fotoğrafı | 103 |
| 4.42. | %3 Duramax B-1020 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen üretilen numune içinde bölgesel olarak bağlayıcı yığılmasını gösteren SEM fotoğrafı | 104 |

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo		Sayfa
2.1.	Bağlayıcı seçme kriterleri	11
2.2.	Bağlayıcı seçimine yardımcı olabilecek genel bağlayıcı tercihleri	12
2.3.	Bağlayıcı malzemeleri	14
2.4.	Vinil bağlayıcılarda yan gruplar	17
2.5.	Selüloz bağlayıcıların yer değiştirebilir grupları (-R)	20
3.1.	FW 325 kalite volastonitin spesifikasyonları	44
3.2.	HTM-30 kalite alüminanın spesifikasyonları	45
3.3.	4MgCO ₃ .MgOH ₂ .5H ₂ O' a ait kompozisyon bilgileri	46
3.4.	Killerin kimyasal kompozisyonları	47
3.5.	Killerin mineral içerikleri	48
3.6.	Duramax™ B-1007 bağlayıcının tipik fiziksel özellikleri	50
3.7.	Duramax™ B-1000 bağlayıcının tipik fiziksel özellikleri	51
3.8.	Duramax™ B-1020 bağlayıcının tipik fiziksel özellikleri	51
3.9.	Duramax™ B-1020 bağlayıcı özellikleri ve sağladığı yararlar	52
3.10.	Kuvarsın öğütülme zamanına bağlı olarak hazırlanan bünyeler ve kodları	53
3.11.	Acumer 9420 elektrolitin karakteristik özellikleri	56
4.1.	Kuvars tane boyutuna bağlı olarak hazırlanan karışımların toz yoğunluk ölçüm sonuçları	64
4.2.	Öğütme zamanının kuvarsın ortalama tane boyutu üzerine etkisi.	66
4.3.	Farklı kuvars öğütme zamanına bağlı olarak hazırlanan karışımların tane boyut dağılımları.	67
4.4.	NER 1-SQ karışımı ve karışımı oluşturan hammaddelerden FT-IR analizi sonucu elde edilen frekanslar	88

4.5.	NER 1-SQ karışımına ilave edilen bağlayıcılardan FT-IR analizi sonucu elde edilen frekanslar	94
4.6	NER 1-SQ karışımı ve bu karışıma değişik bağlayıcılar ilave edilmesinden sonra yapılan FT-IR analizi sonucu elde edilen frekanslar	95

1.GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Vitrifiye seramikler; ısıtıl işlem sonrası ince dokulu yapıya sahip olacak şekilde gelişen, yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip, opak veya yarısaydam ve genellikle beyaz renkli seramik türlerine verilen genel addır. Ekonomik açıdan ticari vitrifiye seramikler dünya genelindeki tüm seramik pazarının yaklaşık %7'sini oluşturur [Carty ve Senapati,1998].

Vitrifiye seramik ürünler, yarı saydam veya opak olma özelliğine göre sınıflandırılabilirler. Bu ayrım, özellikle masa üstü ürünler olarak kullanılacak beyaz seramik ürünler için geçerlidir. Masaüstü seramikler tabak, kupa gibi mutfak ihtiyaçları için kullanılan seramik eşyalardır. En çok kullanılan masaüstü seramik türleri; pişmiş toprak ürünleri, vitrifiye çinileri, sert porselen ve kemik çinidir. Özellikle sert porselen ve kemik çinileri sahip oldukları aşırı derecede beyazlık, yüksek kırılma tokluğu, yarısaydamlık gibi üstün estetik nitelikleri ile yüksek kalitedeki seramik ürün pazarına hitap etmektedir [Dinsdale,1986].

Bununla birlikte son yıllarda artan çevre duyarlılığı ve günlük hayatın bir parçası haline gelen teknolojik gelişmeler, bu ürünlerin kullanımında bazı sorunlar yaratmaktadır. Ürün sırrında bulunan kurşunun çevre kirletici özelliği yanında, insan sağlığına zararlı bir ağır metal olması nedeniyle kullanımı sınırlıdır [Pok ve arkadaşları, 1995]. Ayrıca bu sırrın bulaşık makinesi gibi aşırı korozyif ortamlara karşı dirençsiz olması, kemik çininin gündelik kullanımında sorunlar yaratmaktadır.

Sert porselen ise korozyif ortamlara karşı dirençli sır bileşimine sahiptir, ancak düşük kırılma mukavemet değeri ile kolayca çentikleştigiinden ağır servis şartlarında kullanıma uygun değildir. Bu yüzden yüksek kaliteli seramik pazarı için sert porselen ve kemik çininin dezavantajlarını taşımayan alternatif bir vitrifiye seramik geliştirilmiştir.

1.2 Anortit Bazlı Yarı Saydam Beyaz Seramiğin Tasarımı ve Geliştirilmesi

Masaüstü ürün olarak beyaz seramik pazarında yüksek gelir seviyesine hitap eden belli başlı iki ürün vardır. Bunlar kemik çini ve sert porselendir. Kemik çini, bilinen porselen çeşitleri içerisinde, aşırı derecedeki beyazlığı, yarı-saydam olma özelliği ve yüksek kırılma mukavemet değeri ile ayrı bir öneme sahiptir [Rado, 1981]. Fakat sırrı aşınmaya karşı dirençli değildir. Özellikle bulaşık makinesi ortamlarında kolaylıkla korozyona uğramakta ve ilk andaki parlaklığını yitirmektedir. Buna karşın kemik çini yerine kullanılabilecek sert porselen; aşınmaya karşı direnci yüksek silikaca zengin bir sırra sahiptir. Ancak sert porselen oldukça yüksek bir camsı yapıya sahip olduğundan mukavemeti düşüktür ve serviste kullanım sırasında kolaylıkla çentikleşmektedir.

Yeni geliştirilen anortit-bazlı beyaz seramik, kemik çini ve sert porselen gibi yüksek gelir seviyesine hitap eden ve yüksek kaliteli oteller, lokantalarda kullanılmak üzere kemik çini ve sert porselenin sahip olduğu yarı saydamlık, aşırı derecede beyazlık, yüksek mukavemet ve aşınmaya karşı direnci yüksek bir sır ile kaplanabilecek türde üstün özellikleri bünyesinde içerecek şekilde tasarlanmıştır [Messer, et al, 1999]. Anortit-bazlı seramiğin üretiminde düşük miktarda kil kullanılmıştır. Kil miktarı, kil partiküllerinin sinterleme ve püskürtmeli kurutma esnasında yönlenmesi sonucunda geleneksel seramiklerde meydana gelen anizotropik pişme küçülmesinin olumsuz etkisini minimize etmek ve kilin içerdiği Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi seramik ürünün beyazlığını olumsuz etkileyen empürite oksitlerin miktarının düşük olması için % 10-15 seviyelerinde tutulmuştur [Capoglu and Messer, 2004].

1.3 Projenin Amacı

Geleneksel seramiklerde normalde %30-60 aralığında kil kullanılmasına karşın, Çapoğlu ve ekibinin geliştirdiği anortit bazlı beyaz vitrifiye seramiği %12 gibi düşük kil içeriğine sahiptir. Yarı saydamlık, yüksek sinterlenmiş mukavemet, aşırı derecede beyazlık ve bulaşık makinelerinde aşınmaya karşı dirençli bir sırra sahip olma gibi

mükemmel özelliklerinin yanında, kilin bünyede düşük miktarda kullanımı ham mukavemeti olumsuz etkilemektedir.

Birçok durumda seramik ham bünye şekillendirildikten sonra sinterleme aşamasına kadar bekletilmesi ve bir yerden başka bir yere taşınması sırasında zarar görebilir. Zarar gören ham ürünler hurda olarak atılmaktadır. Bu yüzden ham mukavemet ekonomik açıdan önemlidir.

Bu projenin amacı; düşük kil içeriğinde hazırlanan anortit-bazlı beyaz seramiğin ham mukavemetini arttırmak üzere bünyeye ilave edilebilecek organik bağlayıcıları ve bunların optimum miktarlarını belirlemektir.

Bu çalışmada; pişim sonrası arzu edilen anortit kristal fazını sağlayacak şekilde volastonit, alumina, kuvars, magnezya, süper standart kil ve Ukrayna topak kil hammaddelerini içeren bünyenin, ticari olarak pazarlanan organik bağlayıcı ilavesi ile ham mukavemet davranışı belirlenmesi hedeflenmiştir.

Bağlayıcı içeren bünyeler seramik ürünlerin şekillendirilmesinde yaygın olarak kullanılan üretim metotlarından granül presleme ve asıltı döküm yöntemi ile şekillendirilmiştir. Böylelikle bağlayıcı ilavesinin prosesler üzerindeki etkisini gözlemlemek ve olası değişiklikleri prosese olumlu katkı sağlamak üzere optimizasyonun sağlanması da hedeflenmiştir.

Yukarıda belirtilen hedefleri sağlamak üzere; granüllerin kullanılması ile preslenerek hazırlanacak numuneler için, ilk önce bağlayıcı ilavesi yapılmadan kuvarsın öğütülme zamanına bağlı olarak hazırlanan farklı bünyelerin presleme basıncına bağlı ham mukavemette meydana gelen değişiklikler araştırılmıştır. İkinci aşamada ise, birinci aşamada belirlenen ve maksimum ham mukavemeti sağlayan uygun kuvars tane boyutlu kompozisyona değişik oran ve çeşitlerde organik bağlayıcılar ilave edilerek, şekillendirilmiş numunelerin ham mukavemetinin presleme basıncına, kalıptan çıktığı zamanki haline, etüvde kurutma sıcaklığına ve zamanına bağlı olarak nasıl değiştiği araştırılmış ve düşük miktarda bağlayıcı kullanarak yeterli ham mukavemetin sağlandığı optimum şartlar belirlenmesine çalışılmıştır. Üçüncü aşamada ise yine uygun kuvars tane boyutlu kompozisyon kullanılarak, asıltı döküm yöntemi ile şekillendirilen numunelerin optimum katı

içeriği belirlendikten ve bağlayıcı ilaveleri gerçekleştirildikten sonra ham mukavemet ve ham yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Mukavemet ölçümleri gerçekleştirilen numunelerde polimer-seramik etkileşiminin görülebilmesi için FT-IR analizi yapılmıştır.

1.4 Literatür Taraması

Seramik malzemeler tek bileşenli olarak üretilebildiği gibi birden fazla bileşen içerecek şekilde de üretilebilirler. Özellikle geleneksel seramiklerde bünye birden fazla hammadde bileşeni içerir. Bu hammaddelerin her biri farklı karakteristiklere sahiptir. Seramik ürün, arzu edilen şeklin verilmesi sırasında ve ısıtma işlemi (sinterleme) sürecine kadar giden proses aşamalarında verilen şeklini herhangi bir zarar görmeden korumalıdır. Bazı hammaddeler, killi gibi, doğası gereği bağlayıcılık özelliğine sahiptir ve ilave edildikleri seramik bünyesine ve bu bünyeden şekillendirilen ürüne yeter derecede pişim öncesi (ham mukavemet) kazandırır. Ancak yüksek safiyette kullanılmaları gereken ve değişik kimyasal metotlarla üretilen sentetik hammaddeler kilin sahip olduğu doğal bağlayıcılık özelliğine sahip değildirler. Ayrıca farklı derecelerdeki sertlik değerine sahip olmaları bu tür oksit hammaddelerin şekillendirilmesinde güçlükler neden olmaktadır. Bu güçlükleri ortadan kaldırmak ve şekillendirilen seramik ürüne pişim aşamasına kadar koruyacağı ham mukavemet özelliği kazandırmak üzere değişik organik ve inorganik bazlı bağlayıcılar ilave edilir. Bir tür bağlayıcı her seramik sistemi için çalışmaz. Dolayısıyla şekillendirme işlemine başlamadan önce söz konusu olan seramik sistemi ile uyumlu olabilecek bir bağlayıcı seçimi önemlidir. Bu bölümde farklı malzemeler için uygun bağlayıcı seçimi üzerine yapılan çalışmalar hakkında bir literatür taraması yapılacaktır.

Whitman ve arkadaşları [1995] PVA, PEG, Duramax B-1007 ve Duramax B-1020 bağlayıcıların nem hassasiyetini ham yoğunluk, mukavemet ölçümleri ve sıkıştırma diyagramları yardımı ile inceleyerek, bağlayıcılar arasındaki farkları saptamışlardır. Gözlemlenen farklar nem absorpsiyonu ve Tg deneylerini içerecek şekilde açıklanmıştır. PVA bağlayıcı içeren numunelerin ham yoğunluk ve mukavemetlerinin nem ile arttığı, PEG ve akrilik bağlayıcıları içeren numunelerin ham yoğunluk ve mukavemetlerinin ise nem ile az bir değişim gösterdiği

belirtilmiştir. Kararlı olmasına rağmen, PEG bağlayıcı içeren numunelerin mukavemeti diğer bağlayıcıları içeren numunelerin mukavemetinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. PVA bağlayıcı içeren numunelerde presleme basıncı arttığı zaman, artan nem ile birlikte yoğunluğun arttığı gözlemlenmiştir. Duramax B-1007 içeren numunelerde ise artan nem ile birlikte presleme basıncı-yoğunluk eğrilerinde belirgin bir değişiklik meydana gelmemiştir. Sonuç olarak, PEG bağlayıcıların nem absorpsiyonunun yüksek olduğu, akrilik bağlayıcıların ise daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Whitman ve arkadaşları [1996] pek çok bağlayıcının ticari olarak sağlanmasına rağmen belirli uygulamalar için gerekli olan özellikteki bağlayıcıları bulmanın mümkün olamayabileceğini belirterek çalışmalarında, benzer kompozisyonlu fakat farklı cam geçiş sıcaklığına sahip akrilik polimerleri karıştırmışlar, kuru presleme ve şerit döküm üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında Alcoa A-16SG alumina tozu kullanmışlardır. Kuru presleme için 1:1 oranında karıştırılan bağlayıcılar Duramax™ B-1001 ($T_g = -6^\circ\text{C}$) ve Duramax™ B-1007 ($T_g = 43^\circ\text{C}$), şerit döküm için karıştırılan bağlayıcılar ise Duramax™ B-1000 ($T_g = -26^\circ\text{C}$) ve Duramax™ B-1035 ($T_g = -40^\circ\text{C}$) seramik bağlayıcılardır. Karıştırılan polimerlerin karışımda mikroskobik kimyasal yapılarını korudukları tespit edilmiştir. $T_g = -6^\circ\text{C}$ ve 43°C bağlayıcı karışımından hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde karışımda yüksek T_g 'ye sahip polimerin yüzdesi arttığı zaman çekme modülünün ve kırılma mukavemetinin arttığı tespit edilmiştir. Kuru preslenmiş alümina numunelerde karışımdaki yüksek T_g 'li bağlayıcı yüzdesi arttığında ham yoğunluğun azaldığı, buna karşın ham mukavemetin ise arttığı, şerit dökümde ise karışımdaki yüksek T_g 'li bağlayıcı yüzdesi arttığında ham mukavemetin ve akma noktası için % uzamanın arttığı, fakat şerit sıklığının azalabileceği tespit edilmiştir.

Wu ve arkadaşları [1996] kuru preslenmiş seramiklerde polivinil alkol, polietilen glikol ve poliakrilik bağlayıcıların özelliklerinin karşılaştırılması ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Poliakrilik bağlayıcı olarak Duramax B-1007 ve Duramax B-1020 kullanılmıştır. Alcoa A-16 SG tozuna %1-5 oranlarında PEG, PVA ve poliakrilik bağlayıcıları katmaları sonucunda, çalışılan bütün bağlayıcılar için, bağlayıcı miktarının artması ile ham mukavemetin lineer olarak arttığını gözlemlemişlerdir. PEG bağlayıcı ile düşük çamur viskozitesi, yüksek ham

yoğunluk, düşük mukavemet elde edilirken, PVA bağlayıcı ile yüksek mukavemet, düşük ham yoğunluk ve PEG bağlayıcıdan çok daha yüksek çamur viskozitesi elde edilmiştir. Poliakrilik bağlayıcılar ile yüksek ham mukavemet, yüksek ham yoğunluk, düşük çamur viskozitesi ve hem hava hem de nitrojen ortamında düşük sıcaklıkta bağlayıcının uzaklaşması sağlandığından, poliakrilik bağlayıcıların granül presleme için ideal birer bağlayıcı olduğu tespit edilmiştir. Daha az miktarda bağlayıcı kullanılarak daha yüksek ham yoğunluk sağladığından, düşük bağlayıcı seviyesinde (%3), proses için gerekli olan ham mukavemeti sağlayan ideal bağlayıcının Duramax B-1020 olduğu tespit edilmiştir.

Whitman ve arkadaşları [1997] bağlayıcı optimizasyonunun sağlanarak granül presleme performansının kontrol edilmesi amacıyla yaptıkları çalışmada, sert ve yumuşak polimerlerin kullanıldığı oranları değiştirerek benzer kompozisyonlu akrilik polimerlerin Tg'lerinin değişmesini sağlamışlardır. Cam geçiş sıcaklığının granül akışı, ham mukavemet, ham yoğunluk, sıkıştırma davranışı ve mikroyapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmada Alcoa A-16 SG alümina tozu kullanılmıştır. Bütün bağlayıcı özelliklerini optimize etmek için tek bir Tg bulunamamıştır. Yüksek bağlayıcı Tg'sinin ham mukavemeti ve granül akışını arttırdığı, düşük bağlayıcı Tg'sinin daha yüksek ham yoğunluk ve daha kolay granül deformasyonu verdiği saptanarak bağlayıcı seçiminde Tg'nin önemi vurgulanmıştır.

Wu ve McAnany [1997] seramiklerin sinterleme prosesi esnasında lignosülfat bağlayıcıların çevreye zararlı gazlar yaydığını ortaya çıkararak, daha üstün özelliklere sahip olan Duramax B-1031 akrilik bağlayıcının bu zararlı gazların çıkışını azalttığını ve fazladan bir seramik prosesi gerektirmeden lignosülfat yerine kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmada SiC tozu; %4 su ve %4 bağlayıcı ile hazırlanmıştır. Duramax B-1031 akrilik bağlayıcı lignosülfat yerine kullanıldığında sinterleme esnasındaki sülfür çıkışında 20 kat azalma olduğu görülmüştür. Gaz çıkışının yanında bağlayıcıların en önemli performans parametrelerinden ikisi olan ham mukavemet ve yoğunluk, hem oda sıcaklığında, hem de 120°C, 420°C ve 1000°C üzerine ısıtılmadan sonra ölçülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda oda sıcaklığında absorblanan suyun plastikleştirici rol oynamasından dolayı polimer-polimer ve polimer-seramik etkileşimlerinin azalması ile mukavemetin düşük olduğu tespit edilmiştir. 120°C'nin üzerine ısıtılan

numunelerde ise absorblanan suyun uzaklaştırılması ile plastikleşmenin etkisini ortadan kaldırdığı ve mukavemette belirgin bir artışın meydana geldiği gözlemlenmiştir. Akrilik bağlayıcı lignosülfat ile karşılaştırıldığında akrilik bağlayıcının daha yüksek ham mukavemet sağladığı tespit edilmiştir. Bu da belirli seramik sistemleri için istenilen ham mukavemetin elde edilmesinde düşük seviyede akrilik bağlayıcı kullanımının yeterli olduğunu ortaya koymuştur. Hem lignosülfat hem de akrilik bağlayıcı içeren numunelerin 420°C'nin üzerine ısıtılmaları ile, bağlayıcının önemli bir miktarının buharlaşması sonucunda mukavemette önemli derecede azalma gözlemlenmiştir. Her iki formülasyon için numunelerin 1000°C'nin üzerine ısıtılmaları ile sinterlemenin başlamasından dolayı mukavemetin arttığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak seramik parçaların mukavemetinin ısıtma esnasında üç aşamada meydana geldiğini ortaya koymuşlar ve daha düşük bağlayıcı seviyesinde daha yüksek ham yoğunluk sağlandığı ve daha hızlı bağlayıcı yakılması meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Baklouti ve arkadaşları [1997] PVA ve PEG bağlayıcı kullanarak tek eksenli olarak presledikleri alümina ham ürünlerin mukavemetini granüllerdeki bağlayıcı dağılımı ile preslenen numunelerin mekaniksel özellikleri arasında ilişki kurarak açıklamaya çalışmışlardır. Alümina olarak P152SB ve P172SB alümina kullanılmıştır. Preslenen numunenin ham özelliklerinin, granülleri kaplayan polimerik tabakanın yapışma özellikleri ile granülün kendi mukavemeti arasındaki uyumdan kaynaklandığı belirtilmiştir. Tg' nin şekillendirme sıcaklığından düşük olduğu zaman polimerik tabakaların granüller arasında güçlü bağlar oluşturduğu, ancak bağlayıcı genişlemesinden dolayı granüller arasında çatlak meydana geldiği saptanmıştır. Diğer taraftan, kuru PVA gibi sert bağlayıcı kullanıldığında, adhezyonun zayıf olduğu, granüllerin kohezyonunun ise daha güçlü olduğu ve yüksek mukavemet değeri için yüksek presleme basıncı gerektirdiği tespit edilmiştir.

Baklouti ve arkadaşları [1998] yaptıkları bir başka çalışmada, kuru presleme ile şekillendirilmiş seramiklerde PVA ve PEG bağlayıcının elastiklik modülü üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada P152SB marka α alümina kullanılmıştır. Alümina kompaktların presleme basıncının ve ilave edilen organik bağlayıcı miktarının artması ile elastiklik modülündeki değişimin mekaniksel mukavemet değişimi ile benzer olduğu saptanmıştır. Bağlayıcı cam geçiş sıcaklığı

şekillendirme sıcaklığından düşük olduğunda elastiklik modülünün presleme basıncı ile lineer olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu elastiklik modülündeki artışın, alümina tanelerinin bağlayıcı filmi ile kaplandığı düşünüldüğünde, birincil alümina taneleri arasındaki polimer köprülerinin yüzeyindeki bağlantıdan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bağlayıcı cam geçiş sıcaklığı şekillendirme sıcaklığından yüksek olduğunda ise, granülleri çevreleyen gevrek polimerce zengin kabukların mikro çatlak oluşturması ile düşük elastiklik modül değerleri gözlemlenmiştir. Bu mikro çatlak oluşumunun presleme basıncının artırılmasıyla ortadan kalktığı ve elastiklik modülünün arttığı saptanmıştır.

Satapathy [2000] alümina seramiklerin ham özellikleri üzerinde suda çözülebilir bağlayıcıların etkisini polietilen glikol (PEG), polivinil alkol (PVA), metil selüloz (MC), dekstrin ve mısır unu gibi beş farklı suda çözülebilir bağlayıcı kullanarak incelemiştir. Bu bağlayıcılar kullanılarak izostatik ve tek eksenli olarak preslenmiş kompakt şekillerin ham özellikleri arasında bir karşılaştırma yapıldığında, daha iyi ve homojen bir paketlenme sağlanmasından dolayı izostatik presleme ile elde edilen numunelerin ham mukavemet değerlerinin tek eksenli olarak preslenmiş numunelerin ham mukavemetinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bağlayıcı miktarı arttığı zaman alüminanın ham mukavemetinin arttığı fakat ham yoğunluğunun azaldığı saptanmıştır. %2 bağlayıcı seviyesinde mısır unu kullanmak mukavemet artışı için yeterli olurken, %5 oranı üstünde dekstrin bağlayıcının mukavemeti belirgin bir şekilde arttırdığı belirtilmiştir. Bağlayıcı miktarının değişmesi ile numunenin kırılma karakteristiklerinin ham mukavemet değerleri ile orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiş, bunun bağlayıcı oranı arttığında bağlanma kapasitesinin artmasından ve numunede oluşan çatlakların azalmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Potoczek ve arkadaşları [2003] yaptıkları çalışmada, yeni poliüretan bağlayıcının kuru preslenmiş alümina bünyelerde çok yüksek ham mukavemet gösterdiğini saptamışlardır. Alümina tozuna %1-5 arasında bağlayıcı ilave edilerek 150 MPa'da preslenen numunelerin mekaniksel mukavemeti birincisi preslemeden hemen sonra %2.7-2.9 nem içeren numuneler, ikincisi ise mekanik testten önce 80°C'de 4 saat kurutulduktan sonra %0.2-0.4 nem içeren numuneler olmak üzere iki çeşit numune grubu üzerinde test edilmiştir. Kuru preslenen malzemelere hem ham

yoğunluk hem de ham mukavemet kazandırılması amacı ile ~%2.8 nem içeren numunelerin 80°C’de 4 saat kurutulduktan sonra mekaniksel testleri yapıldığında, önce su ile bağlayıcının plastikleştirilip yüksek ham yoğunluk sağlandığı sonra kurutma işlemi uygulanıp yüksek ham mukavemet sağlandığı gözlemlenmiştir. Bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı olarak numunelerin kurutulduktan sonraki çekme ve eğme mukavemetlerinin sırasıyla 1.6-7.0 MPa ve 2.0-12.7 MPa olduğu tespit edilmiştir. Yapılan IR analizi ile yüksek ham mukavemetin alümina oksitin oksijen atomları ve bağlayıcı fazın üretan grupları arasında oluşan hidrojen bağı ile kontrol edildiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca poliüretan bağlayıcının hem hava hem de nitrojen ortamında kademeli bir bağlayıcı uzaklaştırılmasına sahip olduğu tespit edilmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Bağlayıcılar

Bağlayıcı, tanelerin istenen şekilde paketlenmesi ve sinterlemenin başlangıcına kadar bu şeklini koruyabilmesi için bir araçtır, suda çözüneme, cam geçiş sıcaklığı, nemin etkisi, ve organik bağlayıcıların polimerizasyon derecesi gibi özellikler bağlayıcı seçiminde göz önüne alınmalıdır [Satapathy, 1997]. Bağlayıcı seçiminde bağlayıcının kullanım oranı şekillendirme prosesine bağlı olarak değişmektedir. Granül presleme için genellikle düşük oranlarda bağlayıcı kullanmak yeterli olurken, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, asıltı ve şerit döküm gibi diğer şekillendirme yöntemlerinde daha yüksek oranlarda bağlayıcı kullanılması gereklidir [Tang, et al, 1996].

Bağlayıcıların temel amacı, ham mukavemet sağlamaktır, böylece bünye sinterlenene kadar şeklini koruyacaktır. Birçok durumda ham seramik bünye şekillendirilir, kontrol edilir, stoklanır ve pişirme için genellikle dikkatsizce taşınır, bu yüzden mukavemet bağlayıcılar ile sağlanır [Shanefield, 1996].

Seramik bağlayıcıların en önemli iki performans parametresi, ham mukavemet ve ham yoğunluktur. Genellikle, ham yoğunluk bağlayıcı ilavesi ile azalmaktadır. Bu yüzden, seramik uygulamaları için iyi bir bağlayıcının düşük kullanım seviyelerinde yüksek ham mukavemet sağlaması gerekmektedir [Wu, et al., 1996].

Seramik prosesinde bağlayıcıların pek çok işlevi vardır, belirli uygulamalar için özel isimler ile kullanılırlar:

- **Islatma elemanı:** Yüzeye tutunan bağlayıcı tanelerin ıslanmasını sağlar.
- **Kıvamlaştırıcı:** Bağlayıcı proses sisteminin görünür viskozitesini artırır.
- **Süspansiyon Yardımcı:** Tanelerin süspansiyon veya çamurdaki çökmesi bağlayıcı ilavesi ile azaltılabilir.
- **Reolojik Yardımcı:** Bağlayıcı türü ve konsantrasyonu çamurun akma özelliklerini kontrol edecek şekilde seçilebilir.

- **Bünye Plastikleştirici:** Toz preslenmesinde yada kaplamada bağlayıcı matrisi, gevrek taneler içeren sistemler için plastik deformasyon davranışı sağlayabilir.
- **Sıvı Tutma Ajanı:** Genellikle bağlayıcı matrisi sistemdeki sıvı uzaklaşma oranını azaltır.
- **Yoğunluk Yardımcısı:** Bağlayıcı belirli türde akma üretilmesi için gerekli sıvı miktarını değiştirebilir.
- **Bağlayıcı:** Bağlayıcının en önemli işlevi, sinterleme ile yoğunluk kazanmadan önce şekillendirilen ürüne ham mukavemet kazandırmaktır [Reed, 1995].

Birçok plastik ve tutkal, ham mukavemetinin artırılması için asıltıya ilave edilmektedir. Bağlayıcı seçiminde en önemli kriterlerden biri kolay yakılmasıdır. Epoksi eğer havasız ısıtılırsa katran hatta karbon oluşur, çapraz bağ eğilimi gösterir. Kullanımı nadirdir, çünkü daha kolay yanarak uzaklaştırılan birçok polimer mevcuttur. Tablo 2.1’ de en önemli bağlayıcı seçme kriterleri verilmiştir.

Tablo 2.1 Bağlayıcı Seçme Kriterleri.

Bağlayıcılarda istenilen karakteristikler
• Kolay yakma
• Güçlü ham bünye (a) Toz ile adhezyon (b) Kohezif mukavemet
• Akışkan sıvı içerisinde çözünürlük
• Düşük maliyet

Bağlayıcı çok güçlü olursa daha az kullanılır, böylece daha az yakılma meydana gelir. Bağlayıcıların mutlaka çözücü içinde çözülebilir olması gerekmez, çünkü birçoğu emülsiyonlaştırılmıştır. Mukavemet suda çözülebilir bağlayıcılar için daha yüksektir, fakat emülsiyon türler için de kesinlikle tatmin edicidir. Çözülebilir türlerin dezavantajı, viskozitenin artma eğilimi göstermesi, emülsiyon türlerin dezavantajı ise hurdaya çıkmış ham bünyenin geri kazanılmak üzere genellikle tekrar bilyalı öğütme yapılamamasıdır, çünkü bağlayıcı bir kez kurduğunda tekrar iyi bir şekilde dağılmaz. Bağlayıcı seçme kriterlerinden maliyet ise, diğer bağlayıcı karakteristiklerinin önemli olmadığı durumlarda karar verici faktördür. Nişasta ve mum gibi doğal ürünler çok ucuzdur ve mukavemetin önemli olmadığı durumlarda

kullanılırlar. Tablo2.2’de bağlayıcı seçimine yardımcı olabilecek genel bağlayıcı tercihleri verilmiştir [Shanefield, 1996].

Tablo 2.2 Bağlayıcı Seçimine Yardımcı Olabilecek Genel Bağlayıcı Tercihleri.

Uygulama	Bağlayıcılar	Avantajlar
Asıltı Döküm	Nişasta Sodyum Lignosülfat Na Karboksimetil Selüloz Sodyum Silikat Amonyum Poliakrilat	Ucuz Ucuz Ucuz Güçlü Yüksek Katılar
Şerit Döküm	Polivinil Bütiral(Susuz) Metakrilat Sltı Metakrilat Emülsiyon Amonyum Poliakrilat	Güçlü Kolay yakılma Kolay yakılma Yüksek Katılar
Ekstrüzyon	Metil Selüloz Nişasta Sodyum Silikat	Isıl jelleşme Ucuz Güçlü
Enjeksiyon Kalıplama	Mum ve Polietilen(Susuz) Epoksi ve fenolik (Susuz)	Kolay yakılma Çok güçlü
Kuru Presleme	Polivinil Alkol Metakrilat Emülsiyon	Plastikleşebilir Kolay yakılma
Elek basma	Alginat Yapışkanlar Etil Selüloz (Susuz) Polivinil Bütiral (Susuz)	Ucuz Ucuz Pseudoplastik Kolay yakılma
Sır Kaplama	Yapışkanlar Na Karboksimetil Selüloz Sodyum Silikat	Ucuz Ucuz Güçlü

2.1.1. Bağlayıcı Türleri

Eskiden seramik süreçlerinde kolloidal kil mineralleri ve bazen de hayvan gübresi bağlayıcı olarak kullanılırdı. Günümüzde ise kil bağlayıcılar çeşitli geleneksel seramik sürecinde ve kompozisyonda alümina, silika içeren ileri seramik sistemlerinde kullanılmaktadır. Kil bağlayıcılara örnek ince kaolin, topak kili ve bentonit verilebilir. Tablo2.3’de bağlayıcı olarak kullanılan malzemeler verilmektedir. Mikro kristalin selüloz, organik kolloidal taneli bağlayıcıdır. Yüksek saflıktaki selüloz hamurundan üretilmektedir ve mikron altı porlar bünyede istendiğinde kullanılmaktadır [Reed, 1995].

Ham bünye mukavemetinin gerekli olmadığı bazı durumlarda, tek başına çözücü, bünyede yeterli nemin sağlanmasıyla toz taneciklerinin bir araya getirilip bağlanması için yeterli yüzey gerilimine sahiptir. Kiremitler, pişirilmiş tuğladan yapılan kanalizasyon boruları, dikdörtgen şekilli tuğlalar vb. gibi basit şekillerin yapımındaki nemli killer örnek verilebilir. Yüksek mukavemet ve yüksek yüzey alanı için çok ince killer bu ürünlerin şekillendirilmesi için eklenebilir. Buna rağmen, ‘nem mukavemeti’ pek çok uygulama için tek başına oldukça sınırlıdır. Sinterleme öncesi aşamalarda bünye kururken, fırın araba hareketinin titreşimi veya fanlarda bir titreşim varsa bünye dayanıksızlaşacak ve kendi ağırlığı deforme olması için yeterli olacaktır [Shanefield, 1996].

Moleküler bağlayıcılar kompozisyonda yaygın olarak kullanılmaktadır ve doğal ya da sentetik olabilirler. Tekrar öğütülen doğal malzemeler kilden pahalıdır ama sentetik malzemeler organik malzemelerden daha ucuzdur. Moleküler bağlayıcılar reolojik davranışları düzenlemede geniş bir esneklik sağlamaktadır. İnorganik bağlayıcılar, inorganik bileşimin tane bileşimine uygun olduğu zaman kullanılmaktadır. Moleküler organik bağlayıcılar seramik kompozisyonda alümina ve silika mevcut olduğu zaman kil bağlayıcılar ile uyumlu olarak kullanılabilirler. Topak kili hem kil minerali hem de doğal organik malzemeler içerir [Reed, 1995]. Hem dağıtıcı hem de bağlayıcı rolü yapan, yaklaşık %1’e kadar doğal olarak meydana gelmiş humik asit içerir. Birçok geleneksel seramik kompozisyonuna bu doğal organik bağlayıcı özelliğinden yararlanarak kuru mukavemet sağlaması için yaklaşık %10 oranında topak kili eklenir [Shanefield, 1996].

2.1.1.1 Kil Bağlayıcılar

Koagüle olmuş kil mineralleri adsorbe olabilir yada daha büyük seramik parçacıklar arasında köprü vazifesi görür. Kolloidal kil tanelerinin pozitif yüklü kenar ve negatif yüklü yüzey şeklindeki kenar-yüzey kil aglomerasyonu heterokoagülasyonun özel durumudur. Bu tür aglomerasyon tanelerin kenarındaki P.Z.C noktasının altındaki pH’ta meydana gelir. Kaolin, yüzeyin devamlı negatif olmasından dolayı, basit oksitler kullanarak düşük pH’larda defloküle olmaz. Eğer koagülasyondan önce süspansiyonda yüksek şarjlı Ca^{+2} gibi katyonlar varsa kil tanelerinin ufak gruplarının paketlenmesinde ölçülebilir derecede bir paralellik

gözlenir. Bu da tuz tipinde koagülasyon olarak ifade edilir (Şekil 2.1). Defloküle olmuş süspansiyonlarda çift tabaka çakışması nedeniyle oluşan aglomerlerde yüksek derecede tane yönlenmesi oluşmaktadır.



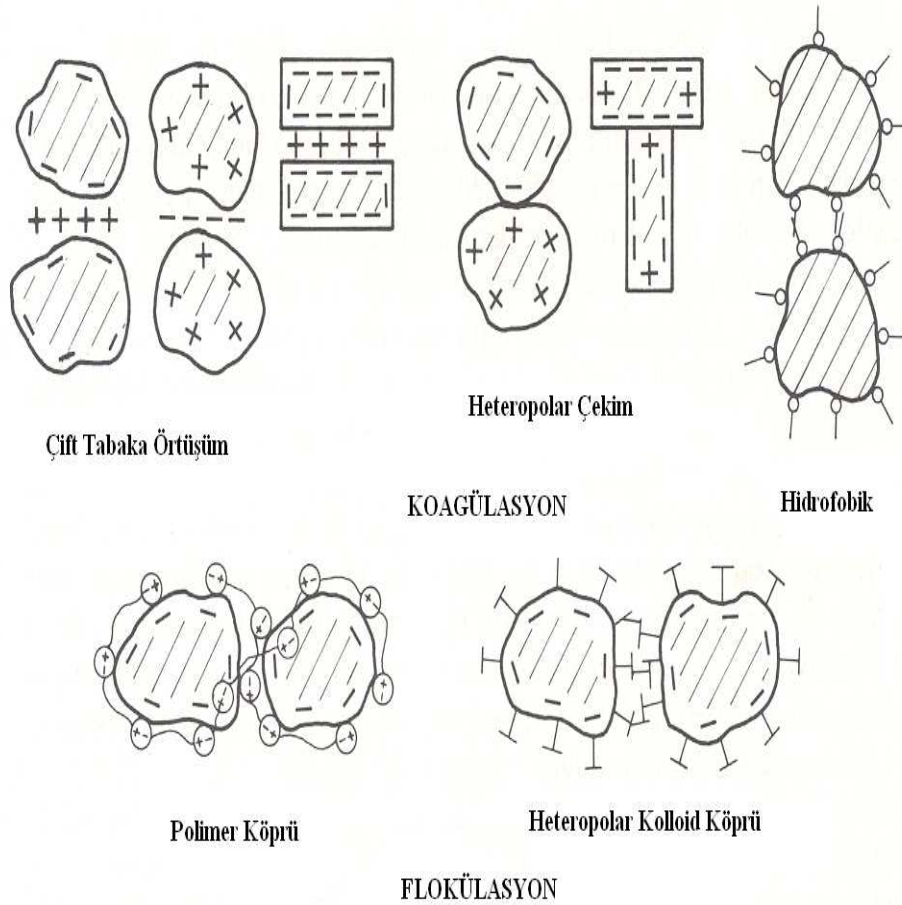
Şekil 2.1 Kenar-yüzey heteropolar etkileşimi, tuz destekli koagülasyon, ve defloküle olmuş çamurun sedimentasyonunda çift tabakanın üst üste gelmesi ile şekillenen kil aglomerlerinin tane yapısı.

Tablo2.3 Bağlayıcı Malzemeleri.

Kolloidal Tane Türü			
Organik		İnorganik	
Mikro kristalin selüloz		Kaolin Topak kili Bentonit	
Moleküler Tür			
Organik	Örnekler	İnorganik	Örnekler
Doğal yapıştırıcı	Xanthan yapıştırıcı, Gum Arabic	Çözülebilir silikatlar	Sodyum silikat
Polisakkaritler	Rafine nişasta, Dekstrin	Organik silikatlar	Etil silikat
Lignin çıkarıcılar	Atık kağıt sıvı Maddesi	Çözülebilir fosfatlar	Alkali fosfatlar
Rafine alginat Selüloz eterler	Na, NH ₄ alginat Metil selüloz, hidroksietil selüloz sodyum karboksimetil selüloz	Çözünebilir alüminatlar	Sodyum alüminat
Polimerize alkoller	Polivinil alkol		
Polimerize bütiral	Polivinil bütiral		
Akrilik reçineler	Polimetil metakrilat		
Glikoller	Polietilen glikol		
Mumlar	Parafin, mum emülsiyonlar Mikro kristalin mum		

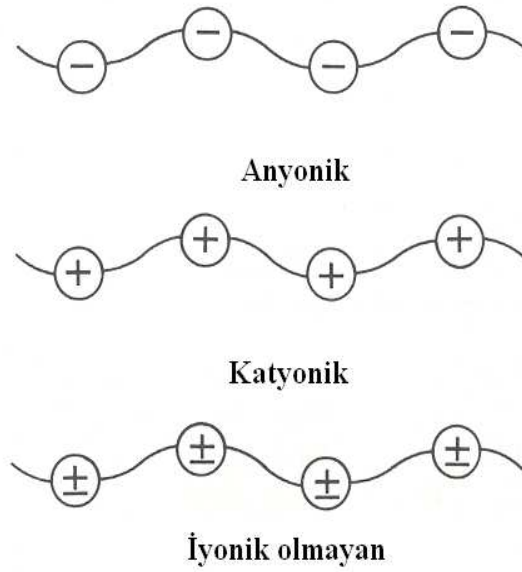
Çok daha yüksek oranda anizometrik olan taneler ve düşük miktarda alkali içeren ince killer ve montmorillonit mineralinin çoğunu içeren killer, yüksek MBI indeksi ve plastik mukavemeti ile belirtildiğinde daha güçlü bir flokulan ve bağlayıcıdır. Montmorillonit çok yüksek spesifik yüzey alanına sahip kolloidal mineraldir. Montmorillonit içeren killer doğal olarak koagule olma eğilimi gösterir ve davranışları elektrolit konsantrasyonlarındaki değişmeler için daha az hassastır. Bentonit, göreceli olarak yüksek oranda montmorillonit minerali içeren kilimsi malzeme ve güçlü bir flokulan ve bağlayıcıdır [Reed, 1995].

2.1.1.2 Moleküler Bağlayıcılar



Şekil 2.2 Adsorblanan iyonlar ve küçük moleküller ile oluşan koagülasyon (üst) ve bağlayıcı ile oluşan flokülasyonu gösteren (alt) iki partikül modeli.

Moleküler bağlayıcı şekil 2.2’de gösterildiği gibi tane yüzeyine adsorbe olabilen ve onları birleştiren düşükten yükseğe doğru değişen moleküler ağırlıktaki polimer moleküllerdir, taneler arasında polimer-polimer bağlı film oluştururlar. Polimer molekülün fonksiyonu, anyonik veya katyoniktir veya iyonik olmayabilir (Şekil 2.3). Seramik prosesinde kullanılan polimer bağlayıcıların çoğu iyonik değildir yada anyoniktir. Öncelikle tane yüzeyinde adsorblanan adhezyon bağlayıcılar incelenecektir [Reed, 1995].

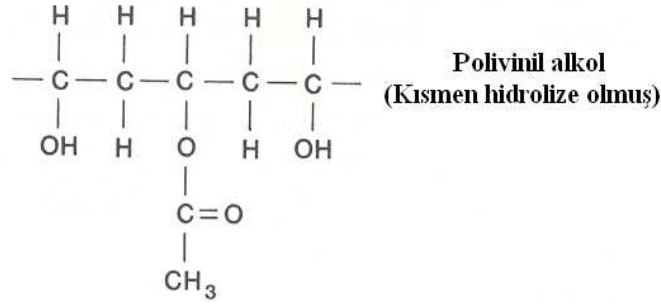
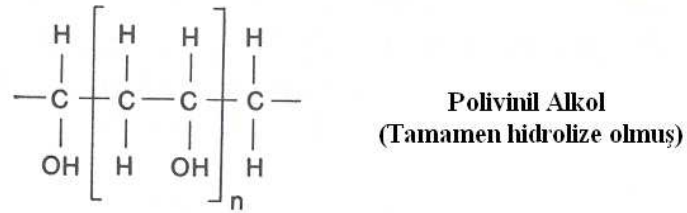


Şekil 2.3 Molekülden dengeleyici iyon yükünün ayrılmasından sonra, polar yan gruplu iyonik olmayan bağlayıcı ve anyonik ve katyonik iyonik bağlayıcıların işlevselliği.

2.1.1.2.1 Vinil Bağlayıcılar

Şekil 2.4’de gösterilen çok yaygın bir bağlayıcı olan PVA’nın moleküler yapısı düşünüldüğünde, parantez içinde tekrar eden temel yapı mer olarak adlandırılır. Alta yazılan n ile gösterilen moleküllerdeki mer sayısını, yani polimerizasyonun derecesini göstermektedir. Polimerin moleküler ağırlığı, polimerizasyon derecesi arttığında artar. PVA yapıda, $-C-C-$ zincir bağları vinilin temel yapısı olarak ifade edilir ve $-H$ ve $-OH$ yan gruplar olarak belirtilir. $-C-C-$ bağlı vinil bağlayıcılar çok esnek bağlayıcılardır. Polar $-OH$ yan grubu, su gibi polar sıvıda PVA’nın ilk önce ıslanmasını ve çözünmesini sağlayan hidrofiliktir. $-OH$ yan grubunun hidrojen bağı

tane yüzeyi için adhezyonu sağlar ve -OH yan grubunun dipolar etkileşimi moleküller arası bağlanmayı sağlar. Polivinil alkol suda dağıtılan oksit tanelerinin adsorpsiyonu için güçlü bir birleşme eğilimi gösteren bir bağlayıcıdır. Kısmen hidrolize olmuş PVA %20'den daha az asetat grubu içermektedir. Genellikle toz olarak satılır ve soğuk su içinde çözünür.



Şekil 2.4 Tamamen hidrolize olmuş polivinil alkol ve asetat grupları içeren kısmen hidrolize olmuş polivinil alkolün moleküler yapısı.

Tablo2.4 Vinil Bağlayıcılarda Yan Gruplar.

Tür	Yan Grup	İşlevsellik
Polar sıvılarda çözülebilir • Polivinil alkol • Poliakrilamit • Polivinil pirolidon • Karboksilik polimer	-OH -CONH ₂ -NC ₂ H ₄ C ₂ OH ₂ -COOH	Naniyonik Naniyonik Naniyonik Anyonik
Nanpolar sıvılarda çözülebilir • Polimetil metakrilat • Polivinil bütiral	-CH ₃ -COOCH ₃ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	Naniyonik Naniyonik

Farklı yan gruplar içeren diğer vinil türdeki bağlayıcılar Tablo2.4’de görülmektedir. Polivinil bütiral ve polimetakrilat bağlayıcılar susuz çözücülerde çözünürler. Polivinil bütiral; PVA ve bazı arta kalan –OH gruplarından türemektedir. Polimetakrilat ise çok saf bir bağlayıcıdır.

2.1.1.2.2 Selüloz Bağlayıcılar

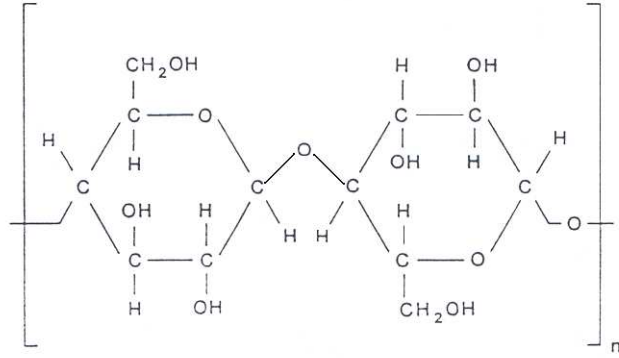
Selüloz, anhidroglikoz birimlerin tekrar eden yapısını içeren doğal bir karbohidrattır (Şekil2.5-üst). Selüloz eterler, selülozun polimerik yapısına sahip ikinci önemli bağlayıcıdır (orta). Selüloz kemik yapı, vinil kemik yapıdan daha az esnektir. Metil selüloz, önce selülozun kostik solüsyon ile sonra metil eter üretmek için metil klorit ile işlemde geçirilmesi ile üretilir. Bu işlemle –OH grubundaki hidrojenler –CH₃ ile yer değiştirmektedir. Hidroksi etil selüloz (HEC), selülozun daha büyük —CH₂—CH₂OH’lı bazı yan gruplarında —H’in yerini alan etilen oksit ile reaksiyona girmesi ile üretilir (Şekil 2.6). Selüloz eterlerin diğer şekilleri diğer moleküler grupların yer değiştirmeleri ile üretilmektedir. Tablo 2.5 diğer yer değiştirebilen atom grupları ile selüloz malzemelerin isimlerini göstermektedir.

Yer değiştirmenin meydana gelmesi iki parametre ile belirlenir: Bu parametreler yer değiştirmenin derecesi (DS) ve molar yer değiştirmedir (MS). Yer değiştirme derecesi reaksiyona giren anhidroglikoz birim üzerindeki OH pozisyonlarının ortalama sayısına eşittir. DS aralığı 0-3’tür. Metil selüloz için 1.6-2.0 civarındaki DS, suda çözünürlüğünü ve seramik prosesinde kullanılan tipik ticari rafine selüloz bağlayıcı olmasını sağlamaktadır.

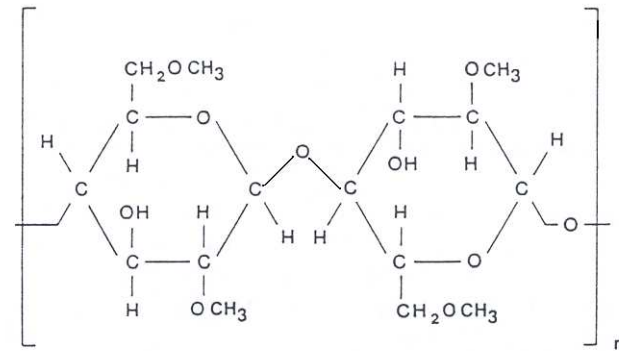
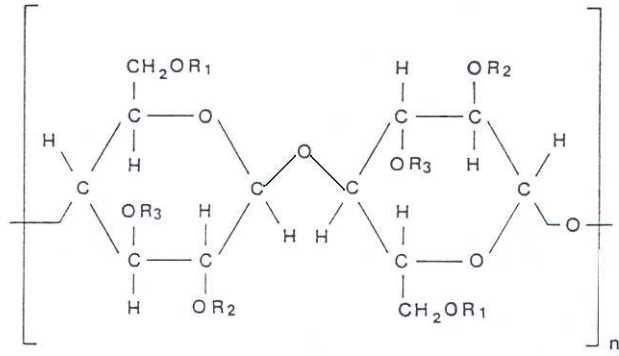
HEC bağlayıcılarda, molar yer değiştirme her bir anhidroglikoz birim ile reaksiyona giren — CH₂CH₂O — etilen oksit moleküllerinin ortalama sayısını belirtmektedir. Grupların iki farklı türü yer değiştirdiğinde, MS ikincil grubun ortalama molar kısmıdır. Yan grupların türü ve DS ve MS’si, solüsyonda çözündüğünde yada seramik taneciklerin yüzeyinde adsorblandığında farklı davranış göstermektedir.

Sodyum alginat ve karboksi metil selüloz gibi bazı bağlayıcılar (Tablo2.5) iyonize olabilen yan grupları içerebilir. İyonize grup adsorpsiyon davranışı ve

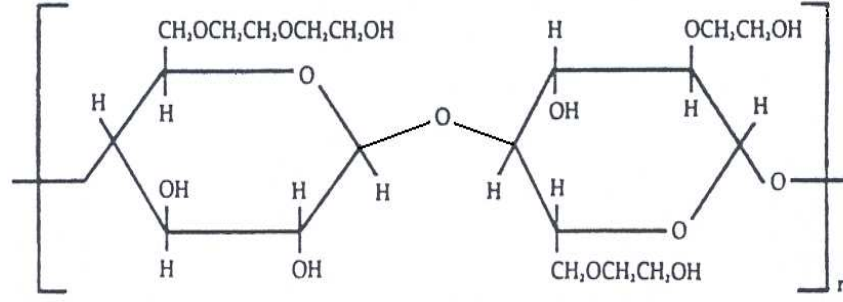
flokulasyonu değiştirebilir. Yüklü molekül daha az bükülebilir ve daha uzundur. Sodyum karboksi metil selüloz, asıltı döküm ve sır çamurlarında kullanılabilen anyonik bir bağlayıcıdır. Bazen viskoziteyi attırmak için ve pek çok geleneksel seramiğin filtrasyon özelliğini kontrol etmek için de kullanılabilir. Genel olarak iyonize bağlayıcılar elektrolitlere karşı daha hassastır.



Selüloz



Şekil 2.5 Selüloz merin (üst), her bir anhidroglikoz birimde R_1, R_2, R_3 ' ün yerine konduğu durumlar (orta) ve DS=2' ye sahip metil selülozun moleküler yapısı.



Şekil 2.6 DS= 1.5 ve MS= 2 değerine sahip hidroksi etil selüloz merin moleküler yapısı.

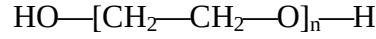
Nişasta, soğuk suda çözünemeyen doğal bir bağlayıcıdır, ısıtıldığında ve karıştırıldığında parçalanmaya maruz kalır. Genellikle polisakkarit olarak adlandırılan rafine nişasta sprey kurutucuda üretilmiş kil bünyelerde bağlayıcı olarak kullanılan daha kolay çözünen bir bağlayıcıdır. Doğal reçineler ise bitkilerden elde edilmiş arıtılmamış maddelerdir. Pek çok türü mevcuttur ve ticari olarak satın alınabilir ve yiyecek ürünlerinde kıvamlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Birçok reçine iyoniktir. Lignosülfatlar sülfite prosesi kullanılarak kağıt prosesinden üretilen kompleks polimerlerdir. Bunlar 1 ve 20 g/mol ağırlığındaki moleküler ağırlıkta sodyum ve kalsiyum tuzları olarak hazırlanmaktadır.

Tablo2.5 Selüloz Bağlayıcıların Yer Değiştirebilir Grupları (—R).

Tür	Grup	İşlevsellik
Suda çözülebilir • Hidroksietil • Metil • Sodyum karboksimetil • Hidroksipropil metil • Sodyum alginat • Nişasta, dextrin	—CH ₂ CH ₂ OH —CH ₃ —CH ₂ OCH ₂ COONa —CH ₂ CHOHCH ₃ —CH ₃ —COONa —CH ₂ OH	Nanionik Nanionik Anyonik Nanionik Anyonik Nanionik
Nanpolar sıvılarda çözülebilir • Etil selüloz	—CH ₂ OCH ₂ CH ₃	Nanionik

2.1.1.2.3 Polietilen Glikol Bağlayıcılar

Polietilen glikol (PEG) polimerize olmuş etilen oksittir.



OH'taki —H diğer grup ile yer değiştirebilir ve R'nin CH₃ gibi bir grup olduğu genel formülü, RO— [CH₂— CH₂ — O]_n — H'tir.

200-8000g/mol arasında değişen moleküler ağırlıklarda ticari olarak elde edilebilir. Düşük moleküler ağırlıklı olanlar ısıya karşı daha kararlı sıvılardır. Polimerizasyon derecesi (n) arttığında, viskozite artmakta ve yaklaşık 1000g/mol moleküler ağırlığındaki bağlayıcı mum gibi yumuşak bir katı olmaktadır. Daha yüksek moleküler ağırlıklı türler yüksek derecede kristallenebilirliğe sahip mumsu katılardır. PEG bağlayıcı daha amorf bir bağlayıcıdır ve bağlayıcı olarak presleme ve ekstrüzyon ile şekillendirme için daha uygundur. PEG bağlayıcılar saf suda çözünebilir geniş ağırlıktaki çözücülerde sınırlı çözünürlüğe sahiptirler.

2.1.1.3 Film Oluşturan Bağlayıcılar

Film şeklinde bağlayıcı olarak kullanılan mumlar petrolden elde edilen parafin, bitkilerden elde edilen kandelilla, brezilya balmumu, ve böceklerin balmumudur.

Mikro kristalli mumlar petrolden elde edilen doymuş hidrokarbonlar olarak sınıflandırılan, daha az kristalin, güçlü ve her nasılsa parafinden daha dayanıklıdır. Bitki mumları sert ve 85-90°C ergime noktasına sahip, düz zincirli hidrokarbonlar, eterler, asitler ve alkollerin kompleks bir karışımıdır. Balmumu eterler, doymuş ve doymamış hidrokarbonların karışımıdır ve 60-80°C gibi daha düşük ergime noktasına sahiptirler. Mumların mekaniksel özellikleri direkt olarak moleküller arasındaki ikincil bağlarla ilgilidir. Düz ve dallanmış hidrokarbonlar arasında moleküller arası bağ daha zayıf, daha yumuşak ve plastiktir.

2.1.1.4 Çözünen ve İlave Edilen Bağlayıcılar

Polar yan gruplara sahip bağlayıcılar, su gibi polar sıvılarda çözünmeye eğilimlidirler. Geniş porlar içermeyen yan gruplara sahip bağlayıcılar organik çözücülerde çözünürler. Polivinil alkol ve selüloz tipleri gibi yaygın suda çözünür bağlayıcılar toz olarak satın alınmaktadır ve süreç boyunca aynı noktada eritilmelidirler. Metil selüloz sıcak suya nazaran soğuk suda daha çok çözünürdür.

Bağlayıcı, seramik çamuruna ilave edilmeden önce çözündürülebilir ve solüsyon olarak çamura eklenebilir yada hammaddeler ile birlikte yaşı karıştırma yapıp çözündürülebilirler. Bağlayıcı tanelerin çözünmesi moleküller arasındaki bağlanmanın üstesinden gelmeye bağlıdır. Polar yan gruplu bağlayıcılar su moleküllerini kendisine çekmekte ve su molekülleri bağlayıcı tanesinin içine girerek molekülleri hidrate etmektedir. Çözünme prosesi daha az yoğunluklu paketlenmelerde daha hızlıdır. En düşük çözünürlük sıcaklığında sıvı içinde bağlayıcı tanelerini ıslatmak ve dağıtmak daha sonra sıcaklığı hızlı erime için değiştirmek yaygın bir prosedürdür. Erimeyi geliştirmek için bazı bağlayıcılar yüzey işlemine tabi tutulur. İnorganik moleküler bağlayıcılar genellikle bir prosesin içine sulu solüsyon veya kolloidal jel olarak atılmaktadır. Polar olmayan yan gruplara sahip moleküler bağlayıcılar polar olmayan çözücülerde erir. Seramik prosesinde kullanılan polar olmayan bağlayıcılar polimetil metakrilat, polivinil bütiral ve etil selülozdur. Polietilen glikol hem vinil $-C-C$ hem de $-C-O-C$ yapıdaki grupları içermektedir ve alkol ve trikloroetilen içeren çeşitli organik çözücülerde ve suda çözünmektedir.

2.1.2 Bağlayıcı Moleküler Ağırlığı ve Viskozite Derecesi

Bağlayıcılar genellikle viskozite derecesi ve ortalama spesifik moleküler ağırlığıyla pazarlanmaktadır. Bir bağlayıcının ortalama moleküler ağırlığı M_w deneysel olarak osmotik basınçtan, oldukça yüksek derecede seyreltilmiş solüsyonların kaynama noktasındaki yükselmeden ve erime noktasındaki değişimden tespit edilir. Ortalama kütle moleküler ağırlığı M_w , %1 konsantrasyondan daha az seyreltilmiş solüsyonun konsantrasyonuna karşı viskozite eğiminden, çok hassas bir viskozimetre kullanılarak tespit edilmektedir. Bağlayıcı solüsyonunun görünen viskozitesi kolayca ölçülmekte ve çözünen bağlayıcının moleküler ağırlığıyla artmaktadır.

2.2 Seramik Ham Bünyelerin Şekillendirilmesi

Belirli seramik şekillerin yapılması **seramik ham bünye** olarak adlandırılmaktadır. Seramik ham bünyenin yapılması için çeşitli şekillendirme yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler seramik süspansiyonlar için; asıltı döküm, filtre presleme, daldırmalı kaplama ve şerit döküm, seramik pastalar için; ekstrüzyon ve

enjeksiyon kalıplama ve kuru seramik tozlar için, kuru presleme, izostatik presleme, haddeleme ve dekorasyon preslemesidir [Ring, 1996].

Gerçekleştirilen bu çalışmada kuru presleme ve asıltı döküm yöntemi ile ham bünyeler şekillendirildiği için bu iki yöntem ile ilgili detaylı bilgiler verilecektir.

2.2.1 Granül Presleme Yöntemi ile Ham Bünyelerin Şekillendirilmesi

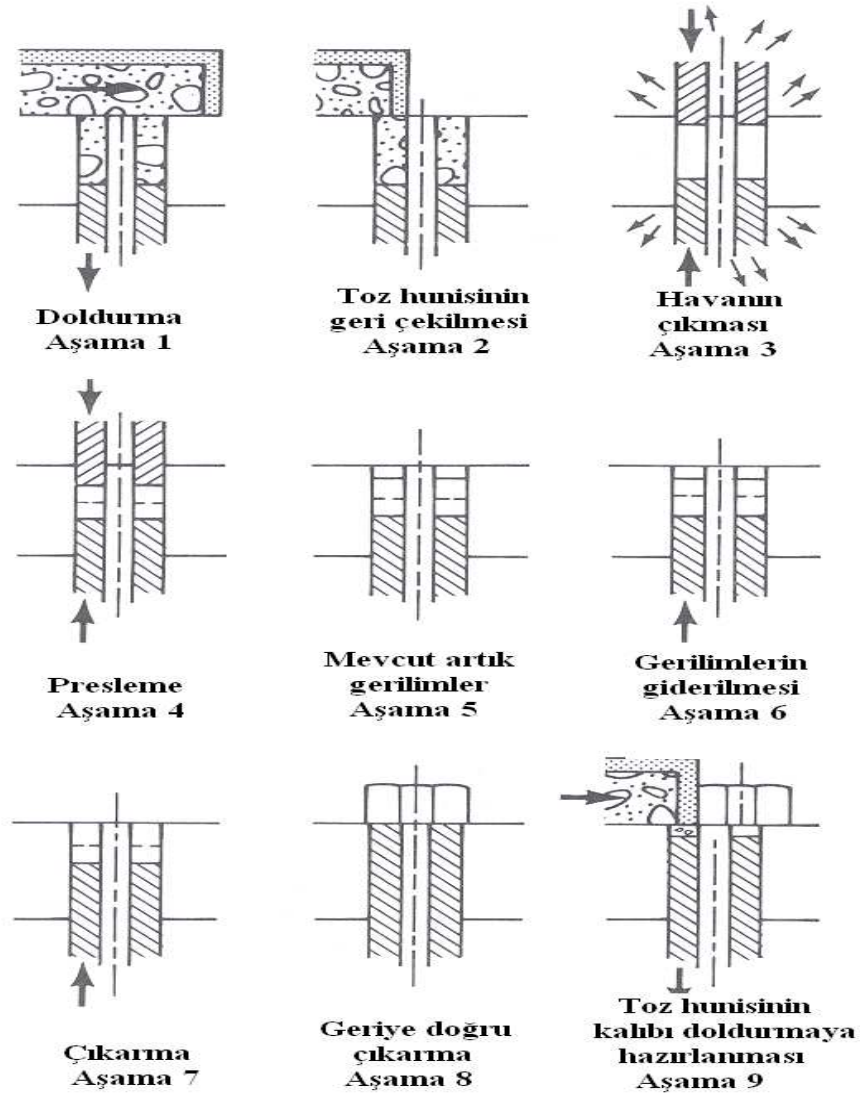
Granül presleme yöntemi, yüksek kalitede seramik bileşenlerin üretilmesi için kullanılan temel metottur. Granül presleme yönteminin amacı homojen boyut ve ham yoğunluğa sahip, hatasız kompaktlar oluşturulmasıdır. Bağlayıcı; püskürtmeli kurutulmuş seramikler için kullanılan en önemli katkı maddesidir [Kumar et al, 2000].

Granül presleme, tek eksenli yönde basınç uygulanmasıyla, seramik tozların önceden şekli belirlenen boşluk içerisine yerleştirildiği procestir. Sıkıştırma kuvveti genellikle sadece dikey yönde mekanik veya hidrolik olarak uygulanmaktadır. Sıkıştırma, granüllerin ezilmesi ve sıkı paket dizilimindeki tanelerin mekaniksel olarak yeniden dağıtılması ile meydana gelmektedir. Bağlayıcı ve yağlayıcılar bu yeniden dağıtılmaya yardım etmektedir. Kalıp içerisine beslenen granüller, genellikle püskürtmeli kurutucu ile veya sprey granülasyon ile hazırlanmakta ve bu granüller proses ilaveleri içerebilmektedirler. Preslemelerin çoğu, % 0-4 arasında nem içeren granüller ile yapılmaktadır.

Çeşitli boşluklara, düzlemlere ve çaplara sahip kompleks şekiller uygun mühendislik presleme araçları ile kolayca şekillendirilebilirler. Granül presleme ile üretilen bileşenler, porselen karo, kesme takımları, öğütme taşı, çip taşıyıcılar, refrakter sensörler, refrakterler, izolatörler, sızdırmazlık contaları, bujiler ve yapısal kil ürünleridir [McEntire, 1991 and Reed, 1995].

Üretim hızı parça geometrisi ve gerekli malzeme türüne bağlı olarak değişmektedir. Refrakterler ve öğütme taşı gibi kompleks veya büyük bileşenler dakikada 1-15 parça oranında üretilebilmektedir. Sızdırmazlık contaları gibi daha

basit ve küçük parçalar ise dakikada birkaç yüz parça üretilebilmektedir. İzolatörler, çip taşıyıcılar veya kesme takımları gibi küçük düz parçalar da dakikada birkaç bin oranında üretilebilmektedir. Presleme basınçları olarak 20-300 MPa aralığındaki değerler kullanılmaktadır. Yüksek basınçlar ince teknik seramikler için gerekli olurken kil bazlı malzemeler için genellikle düşük basınçlar gereklidir. Esneklik ve düşük maliyetinden dolayı granül presleme seramikler için en yaygın olarak kullanılan şekillendirme yöntemidir.



Şekil 2.7 Granül Presleme Aşamaları.

Granül presleme yöntemi ile şekillendirmede üç genel aşama vardır:

- Kalıbın doldurulması
- Sıkıştırma
- Parçanın kalıptan çıkarılması

Çift yönlü, presleme olarak bilinen, granül preslemenin en yaygın türü için presleme aşamaları Şekil-2.7’de şematik çizim olarak gösterilmektedir. Kalıbın doldurulması; tozun, toz hunisinden aşağı doğru düşük enerjili mandrel hareketiyle kalıp boşluğunun içine yerleşmesi ile başlamaktadır (Aşama 1). Oyuk içerisine belli hacimde toz bırakıldıktan sonra toz hunisi geriye çekilmektedir (Aşama 2). Üstteki mandrel kalıp boşluğuna girer ve sıkıştırma başlamaktadır (Aşama 3). Presleme devam ederken alt ve üst mandrel birbirine doğru hareket etmektedir (Aşama 4). Sıkıştırma tamamlandıktan sonra, kalıp oyuğunun içini dolduran parçada artık sıkıştırma gerilimleri mevcuttur (Aşama 5). Bu gerilimler, üst kalıp yüzeyine doğru parçayı iten alttaki mandrel hareketi ile giderilmektedir (Aşama 6). Çıkarma sırasında, parça kalıntı gerilimlerin giderilmesine yardım etmek için geriye doğru çıkarılmaktadır (Aşama 7 ve 8). Toz hunisi kalıp yüzeyinden bileşeni itmek ve dönüşümü tekrar başlatmak için prosese tekrar dahil olur (Aşama 9) [McEntire, 1991].

2.2.1.1 Granülasyon

Granülasyon, belli toz özelliklerinin geliştirilmesi için ince tanelerin topaklanması ile daha büyük toz gruplarının oluşmasıdır. Örneğin; tozlar düşük kütle yoğunluğuna sahiptirler, kolay akmazlar ve düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Doğru bir şekilde granül haline getirildiklerinde ise, aynı tozlar kolayca akar, yüksek ve homojen bir kütle yoğunluk meydana gelir. Seramik endüstrisinde kullanılan granüle olmuş tozlar ya toz presleme, enjeksiyon kalıplama veya ekstrüzyon gibi şekillendirme yöntemleri için, yada kalsinasyon veya erime gibi ısı işlemleri için besleme stoku olarak kullanılmaktadır [Stanley, 1991]. En yaygın olarak kullanılan granül hazırlama tekniği direkt granülasyon ve püskürtmeli kurutucu yöntemi ile granül hazırlama yöntemidir.

2.2.1.1.1 Direkt Granülasyon

Toz granüller, pelet hazırlama prosesi olarak da tercih edilen presleme, ekstrüzyon ve sprey granülasyon kullanılarak üretilmektedir. Teknik alüminalar, ferritler, killeri, karo bünyeler, porselen bünyeler, geleneksel refrakter kompozisyonları, katalizör destekler ve cam ergitme için malzeme beslenmesini içeren granüller bu yöntemle hazırlanmaktadır.

2.2.1.1.2 Püskürtmeli Kurutucu ile Granül Hazırlanması

Seramik presleme tozlarının üretilmesi için en yaygın granül hazırlama tekniği püskürtmeli kurutucudur. Bu yöntemle serbest akabilen granül haline gelmiş tozlar üretilmektedir. Püskürtmeli kurutucuya su bazlı süspansiyon beslenmektedir, kurutma ortamı ısıtılmış havadır. Seramik çamuru çok sayıda damlacık olan kurutma odasındaki pulvarizatöre pompalanır. Bu damlacıklar yüzey geriliminin etkisinden dolayı küresel şekle dönüşür. İnce tozlar ayrılırken, kurutulmuş ve granüle olmuş tozlar toplanır.

2.2.2 Granül Presleme İçin Gerekli Toz Özellikleri

Homojen bir şekilde kalıbın doldurulması belki de granül preslemeyi kontrol altında tutan en önemli parametredir. Bu yüzden pek çok granül presleme işlemi uygun topaklanmış tozları gerektirir. 20-200 μm arasındaki boyut dağılımı tercih edilmektedir. 20 μm 'den daha küçük boyutta taneler mevcut olduğu zaman granüllerin serbest akmaları engellenmektedir. Preslenecek tozlar yüksek kütle yoğunluğuna sahip olmalıdır. Deforme olabilen granüller oluşmalı ve normal koşullarda kararlı olmalıdır. Ayrıca preslenecek tozların minimum kalıp aşınması oluşturmamasına ve matrise yapışmamasına dikkat edilmelidir.

Topaklaşma tekniklerinden genellikle püskürtmeli kurutucu tercih edilmektedir. Püskürtmeli kurutucu ile yeterli kalitedeki malzemeyi hazırlamak için yığın çeşitli ilaveler içermektedir.

Genelde, yığın hazırlanmasında aşağıdaki ilaveler kullanılmaktadır:

- **Dağıtıcı:** Püskürtmeli kurutmadan önce, yığının katı yükleme oranını arttırmak, yığın viskozitesini azaltmak, tozun dağıtılmasına yardımcı olmak ve

granüllerin şekillenmesi için gerekli olan su ihtiyacını azaltmak için kullanılmaktadır.

- **Bağlayıcılar:** Ham mukavemeti arttırmak için kullanılmaktadır. Presleme için gerekli olan bağlayıcı miktarı, hem yüksek bağlayıcı maliyetini hem de bağlayıcının yakılması esnasında oluşan gaz miktarını azaltmak için mümkün olduğunca azdır.

- **Plastikleştiriciler:** Bağlayıcıyı yumuşatmak için ve toz-bağlayıcı karışımının nem hassasiyetini azaltmak için kullanılmaktadır. Nem genellikle ikincil plastikleştirici olarak rol oynamaktadır.

- **Yağlayıcılar:** Kalıp aşınmasını ve tozun iç sürtünme katsayısını azaltmak için kullanılmaktadır. Presleme esnasında numunenin kalıptan çıkarılma basıncını azaltır. Yumuşak mum ve polietilen glikol bağlayıcılar ve plastikleşmiş polivinil alkol yağlayıcı etki yaratmaktadır.

- **Islatma Elemanı:** Yığın hazırlanmasında, çamur reolojisinin kontrol edilmesi için kullanılmaktadır.

- **Köpük Giderici:** Yığın hazırlanmasında çamur reolojisinin kontrol edilmesine yardım etmek için kullanılır [McEntire,1991 and Reed, 1995].

2.2.3 Granül Presleme Mekanizması

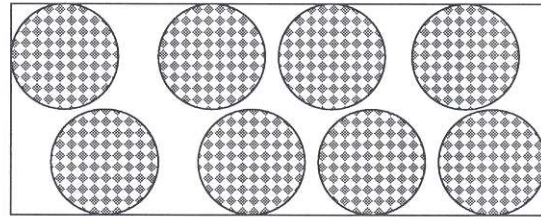
Granül preslemede, toz kalıbın içine aktıktan sonra yüksek basınca maruz kalmaktadır. Püskürtmeli kurutucu ile granül haline getirilen alüminanın tek eksenli kalıp içerisindeki sıkıştırma davranışı şekil 2.8’de görülmektedir.

Sıkıştırılan toz ilk önce, sıkı paket yapı düzenine geçer ve yüksek basınçlarda, toprakların paketlenme yoğunluğunu arttırmak için plastik deformasyona uğrar. Yüksek basınçta, arta kalan porlar parçalanmış granüller ile doldurulmaktadır. Al_2O_3 tozun por hacim dağılımındaki değişiklikler ile oluşan yapısal düzenlemeler şematik çizim olarak şekil 2.8’de gösterilmektedir. Düzenleme periyodu esnasında, topaklanmış tanelerin akması topaklar için tanımlanmış olan Coulomb akma kriteri

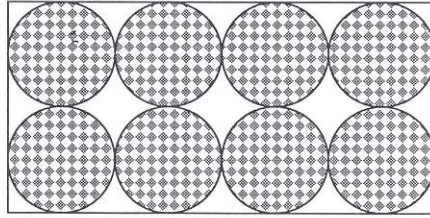
ile kontrol edilmektedir. Coulomb akma kriteri için genellikle kullanılan eşitlikler şöyledir:

$$\tau_{ij} = \tau_{ij} \tan \delta + c, c=0$$

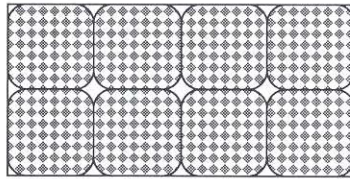
Topakların deformasyonu esnasında, granül halindeki tanelerin akması topakları oluşturan bireysel taneler için Coulomb akma kriteri ile kontrol edilmektedir. Bu akma kriteri için kullanılan eşitlikler genellikle birleşmiş tozlar içindir, çünkü topaklar püskürtmeli kurutucuda, kullanılan polimerik bağlayıcılar ile birbirine bağlanmaktadır. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi birinci aşamada granüllerin kayma ve yeniden düzenlenmesi sonucu dolgu yoğunluğunun az üzerinde bir yoğunlaşma görülmektedir. Granüller arasındaki porlar granül içindeki partiküller arası porlardan çok daha büyüktür.



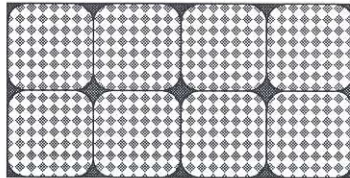
a) Kalıp doldurulduğu zaman tanelerin ayrılması



b) Boşlukların ortadan kaldırılması için yapısal düzenleme



c) Topaklanmış tanelerin deformasyonu

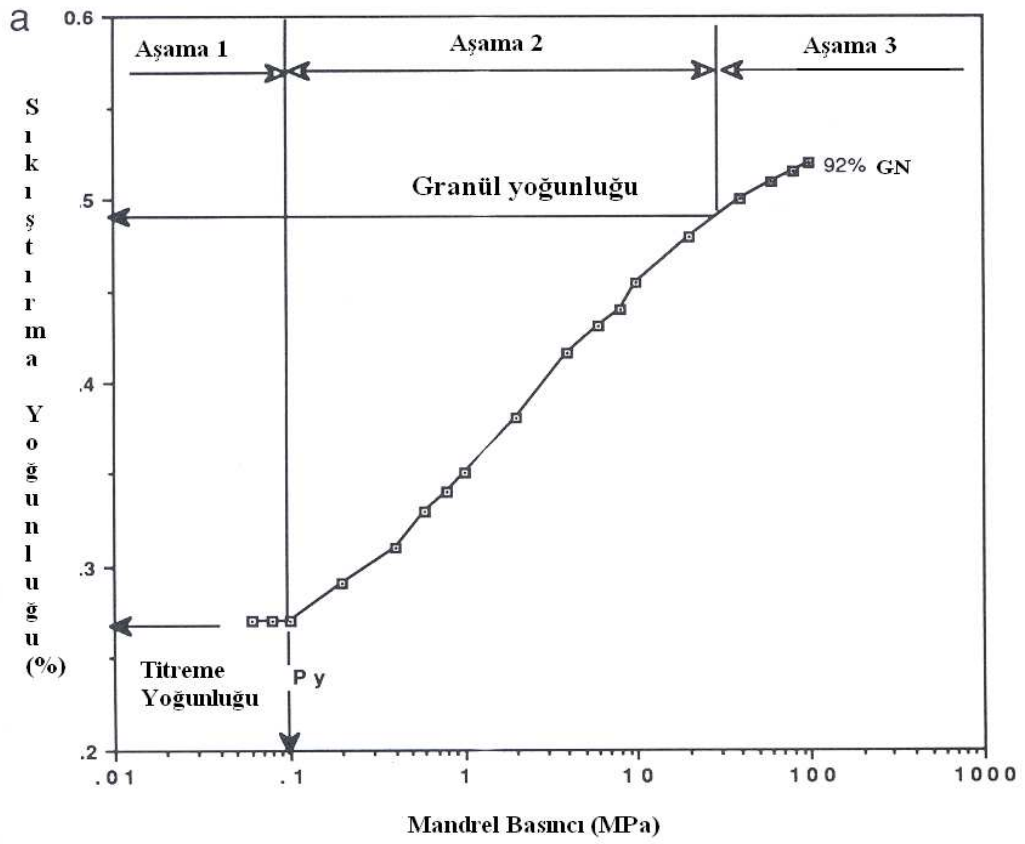


d) Topakların ince taneler ile birleşerek boşlukları doldurması

Şekil 2.8 Alüminanın Tek Eksenli Kalıp İçerisindeki Sıkıştırma Davranışı.

İkinci aşamada, granüller deforme olmakta yada kırılmaktadır. Bunun sonucunda da büyük granüller arası porların hacmi azalmaktadır. İkinci aşamadaki

sıkıştırma için gerekli olan basınç kullanılan polimerik bağlayıcı sisteminin seçimine bağlıdır. Bağlayıcı sisteminin sertliği mekaniksel özellikleri ile ilgilidir. Polimerin bu mekaniksel özellikleri, polimerin moleküler ağırlığına, moleküler ağırlık dağılımına ve kimyasına bağlıdır. Bağlayıcı sisteminin önemli bir diğer özelliği de cam geçiş sıcaklığıdır. Cam geçiş sıcaklığının üstünde bağlayıcı kolayca akmaktadır, cam geçiş sıcaklığının altında ise polimer gevrektiler. Bağlayıcı sisteminin cam geçiş sıcaklığı, plastikleştirici olarak adlandırılan daha düşük moleküler ağırlıklı ilaveler ile düşürülmektedir.



Şekil 2.9 Granül haline getirilen alüminanın tek eksenli kalıp içerisindeki sıkıştırma davranışı.

Üçüncü kademe ise, deforme olmuş granüllerin arasındaki büyük porlar yok olduğu zaman başlamaktadır ve daha büyük presleme basıncı granül içindeki partikülleri daha yoğun paketleme konfigürasyonuna kaymasına ve yeniden düzenlenmesine sebep olmaktadır.

Küçük ve yumuşak granüller arasındaki ara yüzeyler ikinci aşamada artmaya başlamakta ve granül boyutları homojen bir kitleye doğru ilerlemektedir. Büyük ve sert granüller arasındaki ara yüzeyler ise üçüncü kademeye kadar yol almamaktadır. 100 mikrondan büyük sert granüllerin bulunması durumunda büyük porlar ve ara yüzeyler sistemde kalmaktadır. Preslenmiş yüzey bu durumda daha pürüzlü, olmaktadır [Ring, T.A., 1996].

2.2.3.1. Temel Sıkıştırma Aşamaları

Sıkıştırmanın birbiriyle bağlantılı 5 aşaması vardır.

- Kalıbın Doldurulması
- Geçiş Aşamasında Yeniden Dizilim
- Düşük akış ve parçalanma
- Kütlenin sıkıştırılması
- Geri çıkarma

2.2.3.1.1 Kalıbın Doldurulması

Güvenilir bir presleme yapmak için, tozların her bir presleme döngüsünde düzgün bir şekilde kalıbı doldurmasının sağlanması bu yüzden akıcılıklarının yüksek olması gerekmektedir. Küresel taneler tercih edilmektedir ve genellikle püskürtmeli kurutucu veya granülasyon yöntemi ile ince tozlardan üretilmektedir. Yüksek ham yoğunluk elde etmek için, serbest boyut dağılımları tercih edilmektedir. Genellikle, ince teknik seramikler için, 40-200 μm aralığındaki topaklar tercih edilirken, sağlık gereçleri ve refrakterler için 100 μm -0.1 mm boyut aralığındaki topaklar tercih edilmektedir. Kalıbı dolduracak tozda aşırı miktarda ince tanelerin olması akmaya engel olur ve kalıbın doldurulmasında homojensizliğe neden olur. Buna ilave olarak, ince taneler mandrel ile kalıp duvarları arasında kalır. Sürtünme kuvvetini, yapışmayı ve parçaların kırılmasını arttırır. Toz içinde önemli miktarda sıkıştırmanın diğer aşamasında ortadan kaldırılacak olan birikmiş hava vardır.

2.2.3.1.2. Geçiş Aşamasında Yeniden Dizilim

Mandrel kalıp boşluğuna girdiği zaman, meydana gelen hacim değişikliği yüksektir. Pres hareketinin hemen hemen yarısı preslemenin bu aşamasında meydana gelmektedir. Uygulanan basınç genellikle 10 MPa'dan daha azdır. Taneler boşlukları

doldurmak ve paketlenmeyi maksimize etmek için hareket ederler. Preslemenin bu ilk aşamalarında gözlemlenen, tanelerin uygulanan kuvvetlerle zorlanmaları sonucu kaymaları ve yeniden dizilmeleri ile malzemenin yoğunluğunun artmasıdır. Yeniden dizilme esnasında bazı parçalanmaların meydana gelmesine rağmen, bu aşamadaki tane deformasyonu önemli değildir.

2.2.3.1.3. Bölgesel Akış ve Parçalanma

Mandrel hareketine devam ederken, kompakt tarafından dikkate değer bir direnç meydana gelmektedir. Deformasyon, sıkıştırma, aşırı bir ezilme ve granül haline gelmiş tozların parçalanması meydana gelmektedir. Granüller arasındaki çatlaklar hala mevcuttur, fakat önemli bir parçalanma bu boşlukları doldurmaya yöneliktir. Daha büyük taneleri kapsayan birincil taneler bu aşamada rol oynamaya başlamaktadır. Tane-tane etkileşim ağı kompaktlar boyunca kurulur. Genellikle, taneler ya tekrar yönlenmeye devam edecek, parçalanacak ve akacak, yada mandrellerin devam eden hareketini kısıtlayacaktır. Bu aşamadaki presleme basınçları 50-100 MPa'a ulaşmaktadır.

2.2.3.1.4. Kütle Sıkıştırma

Malzeme ve kullanılan pres türüne bağlı olarak sıkıştırma basınçları bu aşamada 50-200 MPa'a ulaşmaktadır. Basıncın artması ile görünür yoğunluk kademeli olarak teorik paketleme seviyelerine kadar ulaşmaktadır. Kompakt gerilimleri bu aşamada yüksektir ve ham yoğunluk ya çok iyidir yada çok kötüdür. Tozların hazırlanmasına göre değişmektedir.

2.2.3.1.5. Geri Çıkarma

Kalıp boşluğundan numunenin çıkarılmasında, boyutsal büyüme meydana gelmektedir. Bu büyümenin derecesi malzemenin cinsine, kullanılan ilavelere ve sıkıştırma basıncına bağlıdır.

2.2.4 Tek Eksenli Presleme Problemleri

Tek eksenli presleme işleminde karşı karşıya kalınan bazı problemler aşağıda verilmiştir:

- Uygun olmayan yoğunluk ve boyut
- Kalıp aşınması
- Çatlama
- Yoğunluk değişmesi

Uygun olmayan yoğunluk ve boyut, preslemeden hemen sonra ham kompakt üzerinde yapılan basit ölçümler ile kolayca ortaya çıkarılmaktadır. Kalıp aşınması boyutlarda sürekli değişiklik göstermektedir. Kalıplar, düzenli bir şekilde kontrol edilmelidir.

Çatlağın kaynağını bulmak ise zordur. Çatlak oluşma nedenleri, uygun olmayan kalıp dizaynı, kalıptan çıkarma esnasında sıçrama, kalıp-duvar sürtünmesi, kalıp aşınması olabilir. Genellikle çatlak, uygulanan basınç serbest bırakıldığı sırada veya parçanın kalıptan çıkarılması esnasında parçanın üst kenarında başlamaktadır.

Çatlak oluşumu;

- Kalıp-duvar arasındaki sürtünmeyi minimize etmek için yağlayıcı kullanarak,
- Uygun bağlayıcı seçimi ile ham mukavemeti arttırarak,
- Kalıptan çıkarılma esnasındaki sıçramayı minimize ederek,
- Üst mandrel çıkarılırken numune üstündeki basıncın korunması

ile önlenabilir.

Tek eksenli preslemede üstesinden gelinmesi gereken bir diğer önemli problem ise; homojen olmayan yoğunluktur. Ham numunedeki yoğunluk değişimi sinterleme esnasında çarpıklık veya çatlamalara neden olmaktadır. Yoğunluk değişiminin bir nedeni, toz ve kalıp duvarı arasında ve toz taneleri arasında oluşan sürtünmedir.

Homojen olmayan ham yoğunluğun bir diğer kaynağı ise toz içindeki tanelerin topaklanması veya granüle haldeki tozun içindeki granüllerin sertliğidir. Sert granüller daha yumuşak tozları çevreleyen bir koruyucu olacak veya granüller maksimum presleme basıncına maruz kaldığından mukavemeti azaltan por çatlakları oluşacaktır. Bazen, çevreleyen toz homojen olarak sıkışacaktır, fakat sert topak poroziteyi tutacaktır. Sert topak yoğunlaşma esnasında çevreleyen malzemedan daha çok küçülebilir ve geniş bir por oluşturabilir.

Homojen olmayan toz yoğunluğunun nedeninin kalıp içine tozun yüklenme şekli ile ilgili olduğuna dikkat edilmelidir. Bütün proses aşamaları birbiri ile bağlantılıdır ve istenilen özelliklerde ürün üretebilmek için proses aşamaları sürekli kontrol edilmelidir (Richerson, D.W., 1992).

2.2.5 Asıltı Döküm

2.2.5.1 Genel

Asıltı döküm, değişik boyutlarda karmaşık şekilli seramik bazlı malzeme üretiminde kullanılan ekonomik bir şekillendirme yöntemidir. Asıltı döküm yöntemi; seramik el sanatları, çini, pota, filtre, boru ve ısı motoru bileşenleri gibi malzemelerin üretiminde kullanılan çok geniş uygulama alanına sahip bir yöntemdir. Su ile hazırlanmış toz süspansiyona asıltı adı verilir. Hazırlanan asıltı önceden hazırlanan alçı kalıp içerisine dökülür veya pompalanır. Alçı kalıbın doğasından gelen kılcal emiş gücü, asıltı ortamındaki sıvının emilerek filtre edilmesine ve böylece toz partiküllerinin kalıp duvarına yoğun bir şekilde paketlenerek depolanmasına sebep olur [Schilling and Aksay, 1991].

Asıltı hazırlanmasında ve asıltı dökümünün yapılmasında bazı noktalara dikkat edilmesi gerekmektedir. Çok önemli bazı temel bilgilere sahip olmakla başarılı bir döküm çamuru hazırlanabilir. Bu temel bilgileri sıralayacak olursak;

- Çamuru oluşturacak hammaddelerin kimyasal, fiziksel minerolojik ve reolojik özelliklerin bilinmesi gerekmektedir.
- Döküm çamurunda olması istenen minerolojik yapının, çamuru oluşturacak olan tüm hammaddelerin kimyasal bileşiminden hesaplanması gerekmektedir.
- Çamura katılacak olan suyun oranının, fiziksel ve kimyasal yapısının bilinmesi gerekmektedir.
- Döküm çamurunun litre ağırlığı ve viskozitesi bilinmelidir.
- Döküm çamurunu oluşturan sert ve suda dağılmayan maddelerin öğütme süresi ve tüm çamurun tane büyüklüğü bilinmelidir.
- Hazırlanan asıltının kalıbın iç tarafını dolduracak kadar dökülebilir olması gerekmektedir.

- Kaba partiküllerin dibe çökmemesine dikkat edilmelidir. Asıltı içindeki tanelerin homojen bir şekilde dağılımı sağlanmalıdır.

- Asıltı, yüksek döküm hızına sahip olmalıdır, fakat proses kontrolünü kaybedecek kadar hızlı olmamalıdır.

- Hazırlanan asıltı ile, yüksek bir ham mukavemet ve yoğunluğa sahip sağlam bir döküm elde edilmelidir.

- Maksimum yoğunluğun elde edilebilmesi için asıltıdaki katı oranının mümkün olduğunca yüksek tutulması gerekmektedir.

- Asıltının içerisindeki kabarcıklar giderildikten sonra döküm yapılmalıdır. Çünkü, bu kabarcıklar yüzeyde iğne deliği şeklindeki deliklere ve iç boşluklara neden olmaktadır.

- Ayrıca asıltı, kurutma homojen yapılmadığı zaman oluşan çarpılma eğilimini azaltan küçük bir kuruma küçülmesiyle döküm üretmelidir.

- Döküm kalıptan kolay ayrılabilmelidir.

Asıltıda kullanılacak tane boyut dağılımı ve şekli kullanılacağı seramik sektörüne göre değişmektedir. Partikül boyut dağılımı, dökümde paketleme özelliklerinin belirlenmesinde güçlü bir etkiye sahiptir [Fries and Rand, 1996].

Asıltı döküm yönteminin avantajları; kompleks geometrilere sahip ürünlerin şekillendirilebilmesi ve dökümde genellikle iyi bir homojenlik sağlanabilmesidir. Fakat, seri üretimde çok sayıda kalıba ihtiyaç duyulması ve kalıp ömrünün sınırlı olması bu yöntemin en önemli dezavantajlarıdır. Döküm zamanı; kullanılan asıltıya, kalıbın su emme potansiyeline ve istenen döküm kalınlığına bağlı olarak birkaç dakika ile bir saat arasında değişmektedir. Vakum, basınç ve santrifüj döküm yöntemleri kullanılarak döküm zamanını önemli oranda azaltmak mümkündür.

Seramik bileşenlerin koloidal prosesi, başlangıç malzemelerinin homojensizliğini azaltmak için etkili bir teknik olarak gösterilmiştir [Fisher and Lange, 2000]. Asıltının viskozitesi seramik döküm asıltılarının kontrol edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Viskozite, asıltının yoğunluğunu, kalınlığını ve

dökümde elde edilen döküm tabakasının kalitesini etkilemektedir. Viskozitenin ayarlanması ile döküm hızı ve döküm kalınlığı kontrol edilebilmektedir. Asılıtının viskozitesi ve döküm parçalarının fiziksel özellikleri elektrolit türü ve miktarındaki değişiklikler ile değişebilmektedir [Özel ve ark., 1999].

2.2.5.2 Asılı Döküm Çeşitleri

2.2.5.2.1 Boşaltmalı Döküm

Bu döküm tipi, belirli bir et kalınlığına sahip olacak şekilde içi boş ürünlerin şekillendirilmesinde uygulanır. Bu metotta döküm kalıp yüzeyinde oluşur ve istenilen et kalınlığı sağlandığında asılıtının fazlası kalıptan dışarı boşaltılır (Şekil 2.10-a). Boşaltmalı asılı döküm yöntemi en yaygın kullanılan asılı döküm yöntemidir.

2.2.5.2.2 Kütle Döküm

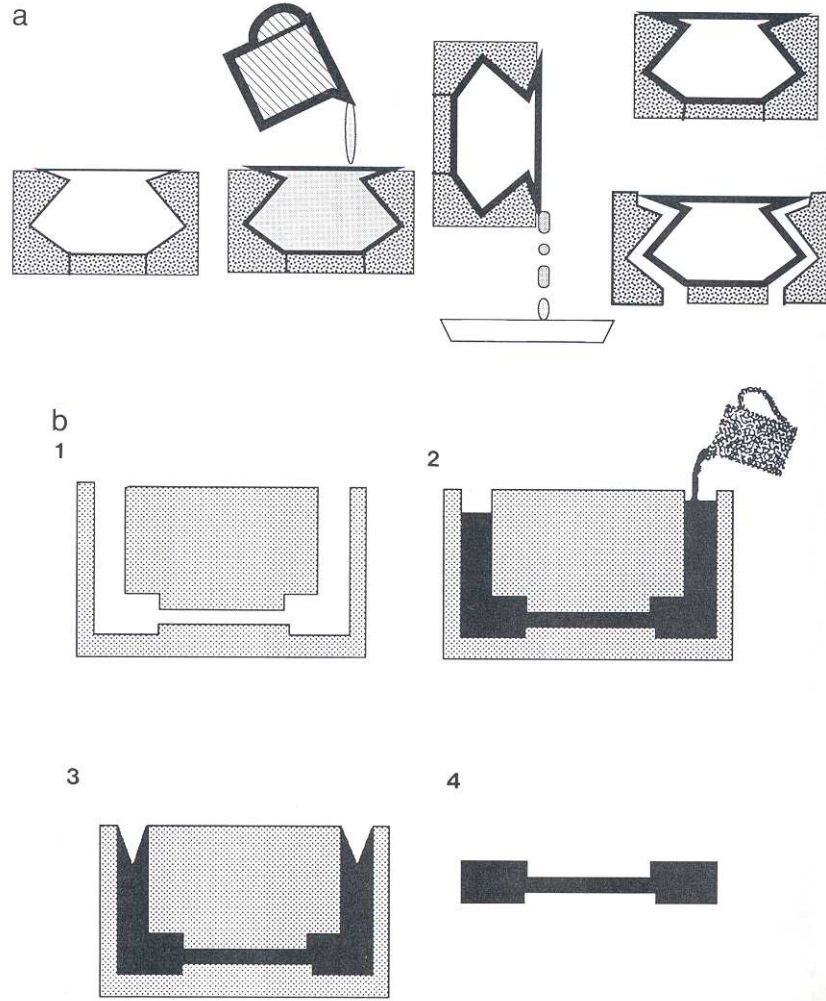
Diğer yaygın kullanılan asılı döküm yöntemi kütle döküm yöntemidir (Şekil 2.10-b). Geleneksel döküm yöntemlerindendir. Bu yöntemde boşaltmalı asılı döküm yöntemine çok benzerdir. Bu yöntemin boşaltmalı döküm yönteminden farkı, kütle halinde bir döküm elde edilene kadar döküm kalıbına sürekli olarak hazırlanan asılıtının ilave edilmesidir [Schilling and Aksay,1991].

Boşaltmalı ve kütle asılı döküm türleri çin kili, masaüstü ürünleri ve endüstriyel porselenler gibi birçok geleneksel seramik ürününün üretiminde kullanılmaktadır.

2.2.5.2.3 Basıncılı Döküm

Bu yöntem ilk kez porselen ve karmaşık şekilli refrakter ürünlerin şekillendirilmesinde kullanılmıştır. Kalıp içindeki sıvı emiş oranının artırılması için asılı üzerine basınç uygulanır. Böylelikle döküm hızı arttırılmış olur. Boşaltmalı ve kütle döküm yöntemlerinde kullanılabilir. Bu metot basıncın uygulanmasına olanak sağlayan makine aksamını gerekli kılmaktadır. Otomatik hale getirilen ve çok hızlı üretim yapan modelleri geliştirilmiştir. Bu yöntemde alçı, gözenekli polimer bazlı (PMMA) yada her iki malzemenin birleşimi ile imal edilmiş kalıplar kullanılmaktadır [Schilling, 1991]. Diğer asılı döküm yöntemlerine göre ilk yatırım

maliyeti çok daha fazladır. Ancak kalıpların ömrü 100 bin adet ürün üretebilecek kadar uzundur.



Şekil 2.10 Asıltı döküm yöntemleri **(a)** Boşaltmalı Döküm **(b)** Kütlevi Döküm.

2.2.5.2.4 Vakumlu Döküm

Geleneksel olmayan bir döküm yöntemidir. Basıncı dökümden farkı; kalıbın dış duvarlarına vakum uygulanmasıdır. Uygulanan vakum sayesinde döküm hızı artırılmış olur. Vakum döküm özellikle, kompleks şekillere sahip çok gözenekli refrakter izolasyon malzemelerinin şekillendirilmesinde kullanılır.

2.2.5.2.5 Santrifüj Döküm

Bu yöntemde kalıp merkez eksenini etrafında hızla döndürülmektedir. Bu dönüş paketlenmeyi ve döküm parçasının et kalınlığını arttırmaktadır. Bu yöntemde kullanılan kalıpların gözenekli olmasına gerek yoktur. Çeşitli metal ve plastik malzemelerden üretilebilmektedir [Schilling and Aksay, 1991].

2.2.6 Yüzey Kimyası ve Reoloji

Partikül yüzey kimyası asıltı döküm prosesinde önemli bir faktördür, çünkü asıltı reolojisi, döküm hızı, ve mikroyapının gelişmesi üzerinde önemli etkilere sahip olan itici kuvvetleri ve partiküller arası etkileşimi düzenlemektedir. Yüksek katı içeriğine sahip düşük viskoziteli süspansiyonlar hazırlanırken yüzey kimyasının kontrolü asıltı dökümün en önemli gerekliliğidir [Schilling and Aksay, 1991].

Reoloji, malzemenin akış ve deformasyon özellikleri ile ilgilenen bir bilimdir. Reoloji, yığın hazırlanması ve döküm esnasında, asıltının akma davranışının belirlenmesinde ve döküm tabakasının yapısal karakteristiklerinin tanımlanmasında oldukça önemlidir [Keller, et al, 1997]. Reolojik özellikler ve döküm hızının beyaz ürünlere etkili bir döküm prosesinin uygulanabilmesi için özel bir önemi vardır [Staneva, 1996]. Plastik, gıda, kauçuk, tekstil ve seramik gibi birçok endüstride ürünün uygunluğu, reolojik özelliklerin kontrolüyle değerlendirilmektedir. Reolojik ölçümler bir maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili bilgi verirler. Viskozite, elastiklik, akma noktası vb. özellikler reolojik özelliklerdir. Toz esaslı seramik döküm işlemlerinde çoğunlukla çok ince tozlar ($<1 \mu\text{m}$) kullanılmaktadır ve bu nedenle yüzey kuvvetlerinin proses performansına önemli etkisi bulunmaktadır. Şekillendirme öncesi yüksek katı içeriğine ve yeterli davranış kararlılığına sahip tozlar istenmektedir.

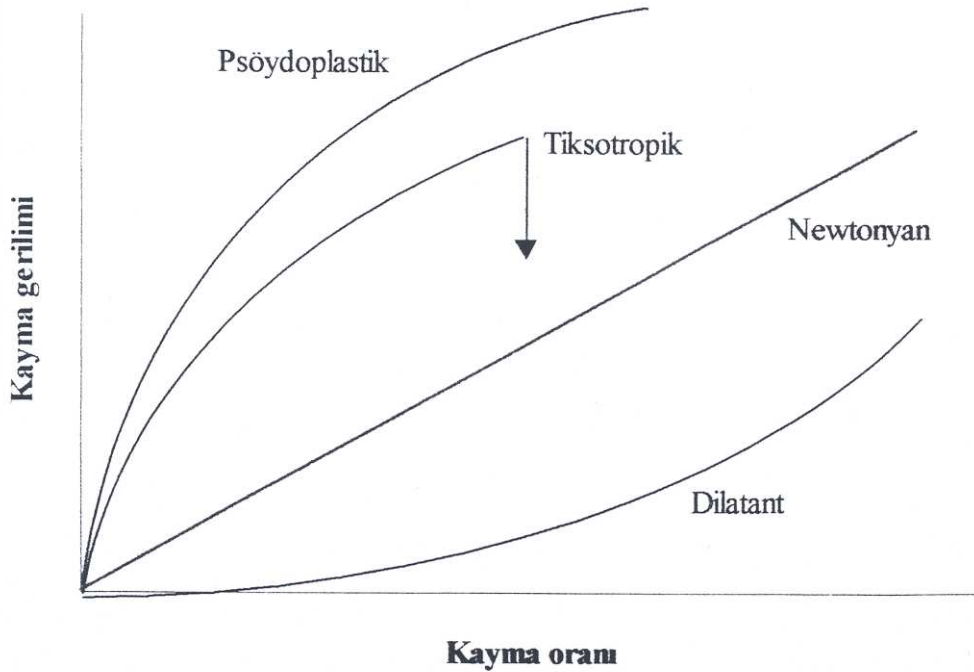
Seramik asıltıları genellikle çok bileşenli ve kompleks yapıdadırlar. Seramik tanecikleri genellikle kolay polarize olabildikleri için tanecikler arası çekim kuvvetleri çok etkindir ve bu da topaklaşmanın (floklaşma) oluşmasına yol açar. Elektrolit ve polimer ilaveleri tanecikler arasındaki kuvvetleri ve taneciklerin asıltı içindeki dağılımını önemli ölçüde etkiler. Porselen süspansiyonlarının reolojik davranışı farklı elektrolitlerin etkisi altında oldukça değişmektedir.

Önemli bir reolojik özellik olan viskozite, bir gerilim uygulandığında maddenin akmaya karşı iç direnci olarak tanımlanmaktadır. Herhangi bir sıvı akmaya zorlandığında, birbirine bağlı iki katman arasında sürtünme meydana gelir. Sürtünme kuvvetine bağlı olarak, katmanların birbiri üzerinden kayması, dolayısıyla sıvının akması için uygulanması gereken kuvvet miktarı da değişir. F kuvveti altındaki bir sıvının kayma gerilimi (τ) aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$\tau = F.(Kuvvet) / A.(Alan) = \eta.(-dv/dy) \quad (1)$$

Yukarıdaki denklemde dv/dy ; kayma oranı ve η ; Viskozite Katsayısı olarak adlandırılır.

Sıvılar üç değişik akış karakterine sahiptir (Şekil 2.11). Çoğu sıvı Newtonyan yani ideal sıvıdır. Bu tür sıvıya bir kayma gerilimi uygulandığında hemen akmaya başlar ve akış uygulanan kuvvetle doğru orantılıdır. İdeal sıvılara en güzel örnek sudur. Newtonyan sıvıların viskozitesi sabittir. Psöydoplastik sıvılarda ise kayma gerilimi arttıkça viskozite düşer ve sıvı incelir (shear thinning). Psöydoplastik davranış döküm çamurunun iyi defloküle edilmemesine bağlı olarak zayıf bağlı topaklar oluştuğunda görülür. Dilatan sıvılarda psöydoplastik sıvıların tersine kayma gerilimi arttıkça viskozite artar.



Şekil 2.11 Sıvılarda görülen akış tipleri.

Birbirlerine bağı moleköl ve tanecik dizileri içeren sıvılarda ise akma hareketinin başlaması için belli bir akma gerilimi gerekir. Bu tip sıvılara ‘bingam sıvısı’ denir. Ketçap bingam sıvılara örnek verilebilir.

Bir asıltı içerisindeki taneciklerin konsantrasyonu artırıldığında tanecikler birbirlerine daha yakın hale gelirler ve aralarındaki etkileşimler sanki asıltı hareketsiz bırakılmış gibi, bir yapı oluşmasına neden olur. Yüksek katı içeriğine sahip seramik asıltıları genellikle kaymaya bağı incelmeye akış hareketine sahiptirler. Yani tanecikler arası kuvvetler tarafından oluşturulmuş olan bu yapıların kırılması nedeniyle kayma oranı arttıkça viskozite düşer.

Tiksotropi zamana bağı bir etkidir, yani asıltı durağan bırakıldığında zamana bağı olarak viskozitesi artar. Tiksotropik akışta akma oranı daha yüksek gerilimler uygulandığında çok belirgin bir biçimde artar ve viskozite düşer. Uygulanan kuvvet kesildiğinde ise viskozite tekrar artar. Tiksotropi genelde döküm çamurlarında ve anizotropik şekil yapısına sahip partiköl içeren süspansiyonlarda daha fazla görülür. Tiksotropik çamurlarda döküm tabakasının geçirgenliği yüksektir. Buna bağı olarak tiksotropi, yüksek döküm hızlarına ve düşük yoğunlukta döküme neden olur. Döküm çamurlarının hazırlanmasında kullanılan elektrolit türü ve oranı, kullanılan hammadde özellikleri ile de birleşerek, döküm çamurunun az ya da çok tiksotropik olmasına sebep olmaktadır. Çok tiksotropik döküm çamurları, boşaltmalı dökümde kalıptan akmadıkları için geri boşaltma esnasında büyük sorun çıkarırlar. Küçük kalıplarda kuvvetli sallama ile zor da olsa tiksotropi bozulabilir ve kalıpta kalan fazla çamur boşaltılabilir. Fakat büyük boyutlu, ağır kalıplarda bu işlem olanaksızdır. Tiksotropiye sahip olmayan döküm çamurları da alçı kalıp içerisinde çok zor kalınlık alırlar. Bu nedenlerle döküm çamurlarında tiksotropinin varlığı az da olsa gereklidir.

Reopeksi de zamana bağı bir etkidir. Tiksotropik davranışın tam tersidir. Akışkanın viskozitesi sabit kayma hızında artan zamana bağı olarak artar. Bazı süspansiyonların tiksotropik jelleşmesi, 0.03 mikrondan daha büyük partiköllerin varlığında çok daha yavaş olarak gelişir. Eğer süspansiyon çok yavaş olarak sarsılırsa yada ritmik hareketler uygulanırsa jel oluşumu daha hızlı olur. Reopeksi davranış, tiksotropi görülen bütün süspansiyonlarda görülmeyebilir. Ancak partiköl şekli yönlenmiş ise titreşim sonucunda reopeksi gelişebilir. Bu durum yavaş kuvvet uygulandığında plaka şeklindeki kil partiköllerinin paralel şekilde yönlenmesi

sonucunda görülür. Seramik süspansiyonlarında reopeksinin önemi, çamur döküm problemlerinin çözümünde tahmin edilenin üzerindedir. Bazı kil süspansiyonları normal koşullar altında tiksotropik davranış gösterirler, fakat bu süspansiyonlarda suyun atılmasıyla birlikte reopeksi görülür. Sonuçta istenmeyen düşük yoğunlukta bünyeler oluşur.

Asıltı döküm işlemlerinde asıltının kalıbı muntazam olarak doldurması istendiğinden bingam akış tercih edilmeyen bir davranıştır. Newtonyan akışa sahip bir asıltı ise uygulanan tüm kuvvetlerde döküme imkan verdiği, kalıbın en küçük ayrıntılarını dahi bütünüyle doldurduğu, tiksotropi nedeniyle ani şekilde boşaltmalara yol açmadığı ve optimum döküm oranlarına ulaşmasına katkı sağladığı için tercih edilmektedir. Bu nedenle seramik proseslerinde kullanılan basit sıvılar newtonyan sıvılardır.

Newtonyan bir sıvının belirli bir sıcaklık aralığında viskozite değişimi Eşitlik (2) ile hesaplanabilir:

$$\eta_L = A \cdot \exp.(Q/R.T) \quad (2)$$

A ve Q sıvıya özgü sabitlerdir. (su için $A=1.25 \times 10^{-3}$, $Q/R=1970$ K)

Bir asıltının viskozitesi (η_s) asıltıyı oluşturan sıvının viskozitesinden (η_L) büyüktür.

$$\eta_r = \eta_s / \eta_L = 1 + 2.5 f_p^v \quad (3)$$

f_p^v = Asıltı içerisinde dağılmış taneciklerin hacimsel oranı.

2.2.7 Asıltı Döküm Mekanizması

Döküm; asıltı içerisindeki suyun asıltıdan uzaklaştırılması için su emme kabiliyetine sahip gözenekli kalıpların kullanıldığı bir işlemdir. Kalıp içindeki asıltı ile kalıp yüzeyi arasındaki basınç yaklaşık olarak kılcal emme basıncına (P) eşittir.

$$P = S \cdot \sigma \cdot \cos \gamma \quad (4)$$

Yukarıdaki Laplace eşitliğinde S kalıbın özgül yüzey alanı, σ suyun yüzey gerilimi ve γ temas açısıdır (Kalıp yüzeyi ile su tamamen ıslatıldığı için $\cos \gamma = 1$).

Alçı kalıp içindeki suyun kılcal emme basıncı; suyun yüzey gerilimine ve kalıbın özgül yüzey alanına bağlı olarak 0.03-0.1 MPa aralığında değişmektedir. Asıltı döküm genellikle ince duvar kalınlığına (≈ 15 mm) sahip üretimlerle sınırlıdır. Bunun sebebi döküm asıltısı ile kalıp arasındaki hidrolik dirençten kaynaklanan döküm hızı üzerindeki sınırlamalardır. Proses parametrelerinin döküm hızı üzerindeki etkileri filtrasyon tekniği kullanılarak açıklanabilir. Bu teknikte homojen kesit alanına sahip sıkıştırılamaz bir döküm kalınlığı temel alınmıştır.

$$E_c = \frac{E_s^0 - E_s}{n} = \frac{-\varepsilon_m E_m}{n} = \left[\frac{2pt}{n\eta\varepsilon_m(n\alpha_m + \alpha_c)} \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$n = \frac{1 - c - \varepsilon_c}{c} \quad (6)$$

Bu eşitlikte, E_c döküm tabakasının kalınlığı, t zaman, P filtrasyonu etkileyen toplam basınç, E_s^0 $t=0$ 'da süspansiyon - hava ara yüzeyinin konumu, E_s filtrasyon esnasındaki süspansiyon - hava ara yüzeyinin konumu, E_m kalıp içindeki filtre hava ara yüzeyinin konumu, η asıltının viskozitesi, c asıltı içindeki katının hacimce oranı, n kütle denge oranı, ε_m döküm kalıbının boşluk oranı, ε_c döküm katmanının boşluk oranı α_m döküm kalıbının özgül hidrolik direnci, α_c döküm katmanının özgül hidrolik direncini ifade etmektedir. Yukarıdaki denklemlerde ε_m , ε_c ve α_c 'nin değerlerindeki azalma, P ve c 'nin değerlerindeki artış döküm hızını artırır [Schilling and Aksay, 1991].

2.3 Ham Bünye Karakterizasyonu

Fabrikasyon yada sonraki proses aşamalarında çarpıklık ve ham bünyenin çatlaması gibi problemler meydana gelmişse, fabrikasyondan sonra seramik ham bünyenin karakterizasyonu önemlidir. Bu aşamada ham bünyenin karakterizasyonu paketleme yoğunluğu, tane boyut dağılımı, bağlayıcı dağılımı ve anizotropik tane yönlenmesinin homojenliği ile ilgilidir. Ham bünye özelliklerinin homojensizliği kurutma, bağlayıcının uzaklaştırılması ve sinterleme esnasında çarpıklık ve çatlamalara neden olmaktadır. Bu sonradan oluşan çatlama ve çarpıklıkların nedenini anlamak için ham bünye homojenliğinin karakterizasyonu kesinlikle gereklidir. Her ne kadar sinterleme veya kurutmaya kadar bu problemler ortaya çıkmasa bile

yoğunluk, kütle kimyası ve bağlayıcı miktarı numuneden kesitler alınarak kontrol edilmelidir. Ayrıca her bir kesit mikroskop altında incelenerek paketlenme çatlakları yada tane yönlenmeleri olup olmadığı kontrol edilmelidir. İncelemelerde ne tür mikroskop kullanılacağı seramik parçaların üretilmesinde kullanılan tanelerin boyutuna bağlıdır. Mikron altı seramik tozlardan oluşan ham bünye için taramalı elektron mikroskobu (SEM), daha büyük tane boyutlarını içeren geleneksel seramikler için ise optik mikroskop kullanılır. Tane yönlenmesi de X-ray pik şiddet oranları ile ölçülebilmektedir. Por boyut dağılımı ise tane boyutu, tane boyut dağılımı, paketlenme yoğunluğu, tane yönlenmesi ve bağlayıcı miktarı hakkındaki bilgileri birleştiren bir teknik olan civa porozimetresi ile ölçülmektedir. Sonuç olarak, bu metotla ham bünye homojensizliğinin birçok nedeni ortaya çıkmaktadır [Ring, 1996].

3. MATERİYAL VE METOD

3.1 Giriş

Düşük kil içerecek şekilde formülize edilen anortit-bazlı beyaz seramiğinin, düşük kil içeriğinden kaynaklanan ve endüstriyel uygulamalar için düşük kabul edilen ham mukavemet değerinin artırılması için bünyeye organik bağlayıcılar ilave edilmesi, bu bağlayıcıların ham mukavemet üzerine etkisi ve optimum bağlayıcı-ham mukavemet ilişkisinin kurulması bu çalışmanın temel amacı idi. Bu amaçla seçilen ve ticari olarak satılan birkaç değişik organik bağlayıcı bünyeye değişik oranlarda ilave edildi ve bu bünyelerden seramik üretim teknolojilerinden önemli olan iki metot, asıltı döküm ve granül presleme, ile test numuneleri üretildi. Bu numuneler üzerinden ham mukavemet değerleri tespit edildi.

Bu bölümde hammaddelerden ve onlara uygulanan ön hazırlık işlemlerinden başlayarak, granül presleme ve asıltı döküm yöntemi ile test numunesi hazırlanması için sürdürülen proses aşamaları ve proses karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılan test metotları ile numuneler üzerinde gerçekleştirilen testler hakkında ayrıntılı bilgiler verilecektir.

3.2 Kullanılan Hammaddeler, Bağlayıcılar ve Özellikleri

Bu çalışmada anortit-bazlı beyaz seramik bünyeyi oluşturmak üzere kullanılan hammaddeler ve özellikleri aşağıda belirtildiği gibidir.

3.2.1 Volastonit (CaO.SiO_2)

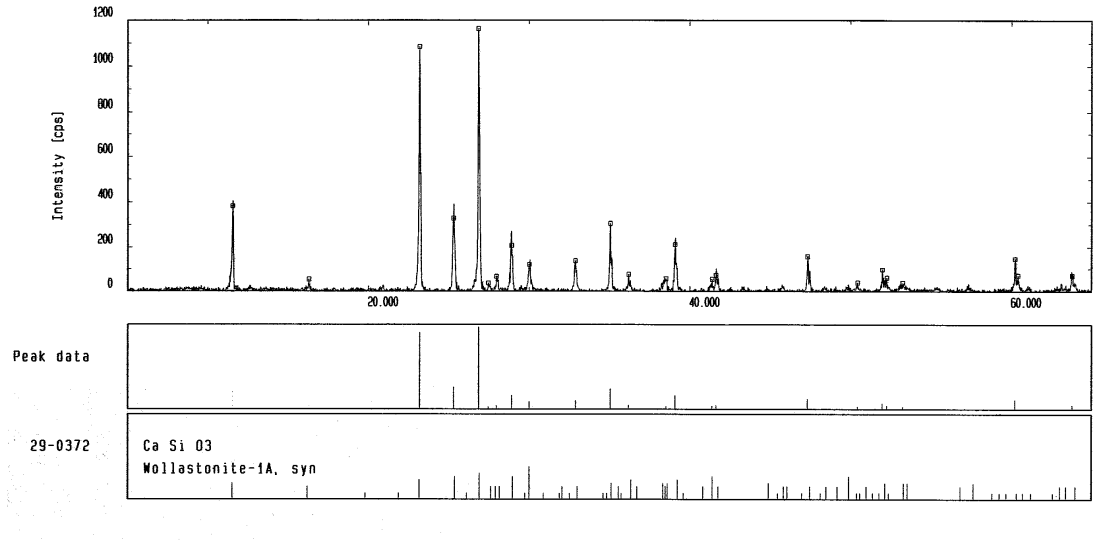
Endüstriyel bir mineral olan volastonit, doğal kalsiyum metasilikat olarak tanımlanır (CaSiO_3). Volastonitin teorik bileşimi % 48.3 CaO ve % 51.7 SiO_2 'den oluşur. Fakat doğada kalsiyumun yerine demir, manganez yada magnezyum ile bulunuşu da olabilir. Ürün mukavemetinin artması ve tek pişirim karolarda pişme süresinin önemli oranda azalmasına imkan vermesi volastonit kullanımı ile bünyede sağlanan gelişmelerden bazılarıdır. Bu çalışmada volastonit kullanımı, anortit kristali oluşturmak üzere gerekli olan CaO kaynağı olmasındandır. Saf halde beyaz lifsi görünümde olan mineral, çeşitli safsızlıklar nedeni ile gri ya da kahverengi renk kazanabilir. Bu çalışmada, Eczacıbaşı Doğa Mineral Şirketinden temin edilen ve

ortalama tane boyutu 21 μm olan FW 325 kalite ithal volastonit kullanılmıştır. Kullanılan volastonite ait spesifikasyon bilgileri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 FW 325 Kalite Volastonitin Spesifikasyonları

Mineral Dağılımı	Kimyasal Analiz	Fiziksel Özellikler
Volastonit: %85-90 Kalsit : max. %3 Kuvars : max. %3 Diğer silikatlar: %4-8	Ateş kaybı: max. %1.2 Fe₂O₃ : max. %0.25 CaO : %43.2+0.7 SiO₂ : %52.0+1.0 Al₂O₃ : %1.0 MgO : %1.0 Na₂O : max. %0.2 K₂O : max.%0.2	Şekil : İğnemsî Özgöl Ağırlığı: 2.9 kg/dm ³ Mohs Sertliği : 4.5-5.0 %10 çözeltide pH: 10-11 Gen. Kat.mm/°C : 7×10^{-8} Ergime Sıcaklığı: 1390-1410°C

Şekil 3.1’de kullanılan volastonit hammaddesinden elde edilen ve kullanılan hammaddenin volastonit minerali olduğunu gösteren x-ışını kırınım indis deseni ve çözümü görülmektedir.



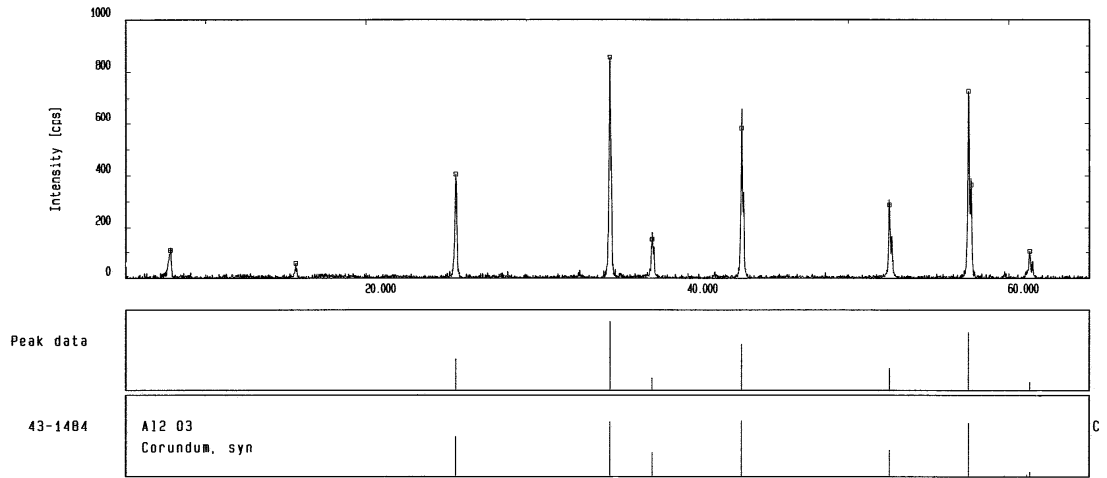
Şekil 3.1 Volastonitten elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni.

3.2.2 Alümina (Al_2O_3)

Bu çalışmada Eczacıbaşı Doğa Mineral Şirketinden temin edilen ve ortalama tane boyutu $7.5 \mu\text{m}$ olan HTM-30 kalite ithal alumina kullanılmıştır. Kullanılan alüminaya ait spesifikasyon bilgileri Tablo 3.2’de ve tozdan elde edilen gösteren x-ışını kırınım indis deseni ve çözümü Şekil 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 HTM-30 kalite alüminanın spesifikasyonları.

Madde	HTM-30(%)
SiO_2	0.020
Al_2O_3	99.5
TiO_2	0.007
Fe_2O_3	0.020
Na_2O	0.3
Ateş kaybı	0.12
BET Yüz.Aln (m^2/g)	1.0
Rutubet (%)	0.005

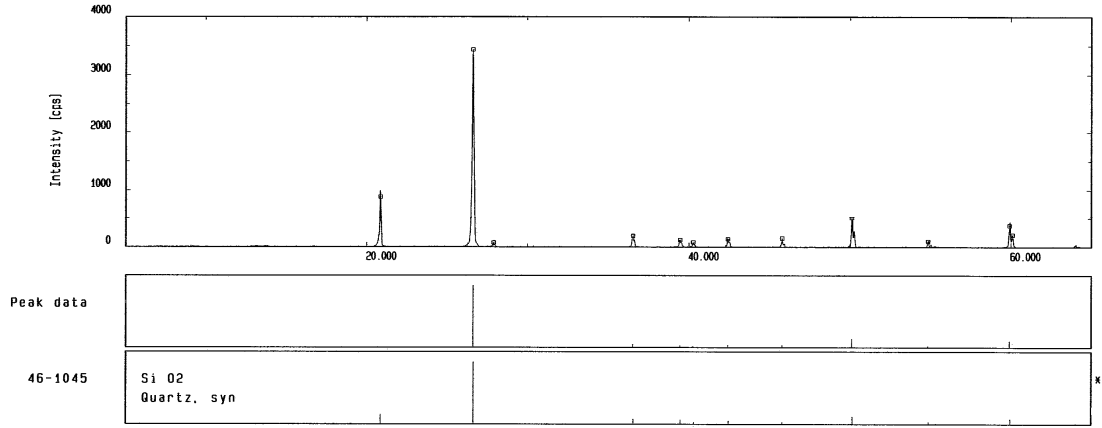


Şekil 3.2 HTM-30 kalite alüminasından elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni.

3.2.3 Kuvars (SiO_2)

Bu çalışmada bünyede öğütülmemiş halde kullanımının yanında yine bünyeye katılmadan önce 90 saate kadar varan değişik öğütme zamanlarında öğütüldükten sonra kullanılan kuvars SS 600 kalitesindedir ve Eczacıbaşı Doğa Mineral Şirketinden temin edilmiştir. Öğütme işlemi alümina bilya içeren öğütücü değirmende yaş öğütme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Kuvarsın silika içeriği %99

olup Fe_2O_3 empürite içeriği ise % 0.05 düzeyindedir. Kullanılan kuvars hammaddesinden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni ve çözümü Şekil 3.3’de verilmiştir.



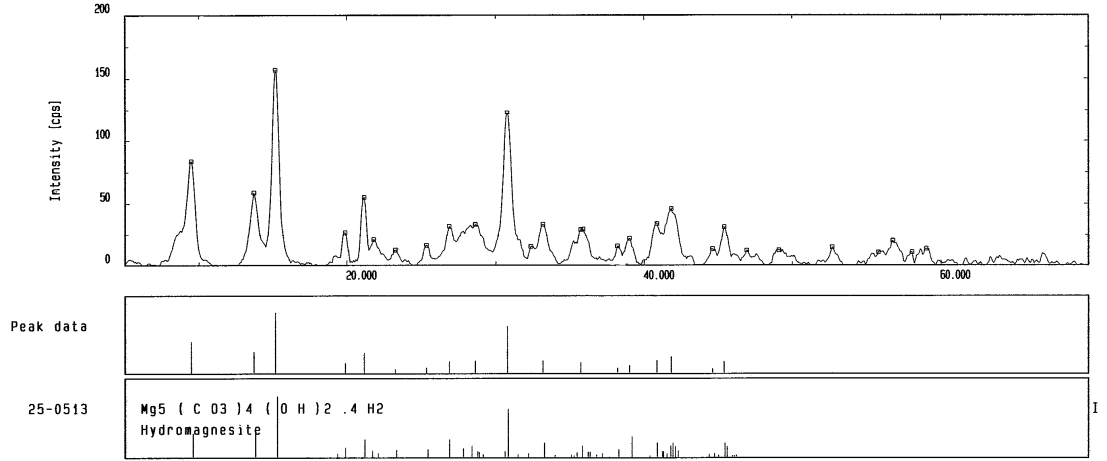
Şekil 3.3 Kuvarstan elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni.

3.2.4 Magnezya

Magnezya kaynağı olarak $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgOH}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülasyona sahip Merck (Almanya) tarafından üretilen magnezyum hidroksi karbonat kimyasalı kullanılmıştır. MgO oranı % 40-45 civarlarındadır ve içerdiği empürite miktarı çok düşük ve saf bir malzemedir. Kullanılan magnezyaya ait kompozisyon bilgileri ve x-ışını kırınım indis deseni ve çözümü sırasıyla Tablo 3.3 ve Şekil 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.3 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgOH}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’a ait kompozisyon bilgileri

Madde	Oranı (%)
MgO	40-45
Klorit	≤ 0.05
Demir	≤ 0.04
Kurşun	≤ 0.002
Sülfat	≤ 0.3
Kalsiyum	≤ 0.75



Şekil 3.4 Magnezyum Karbonattan elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni.

3.2.5 Killer

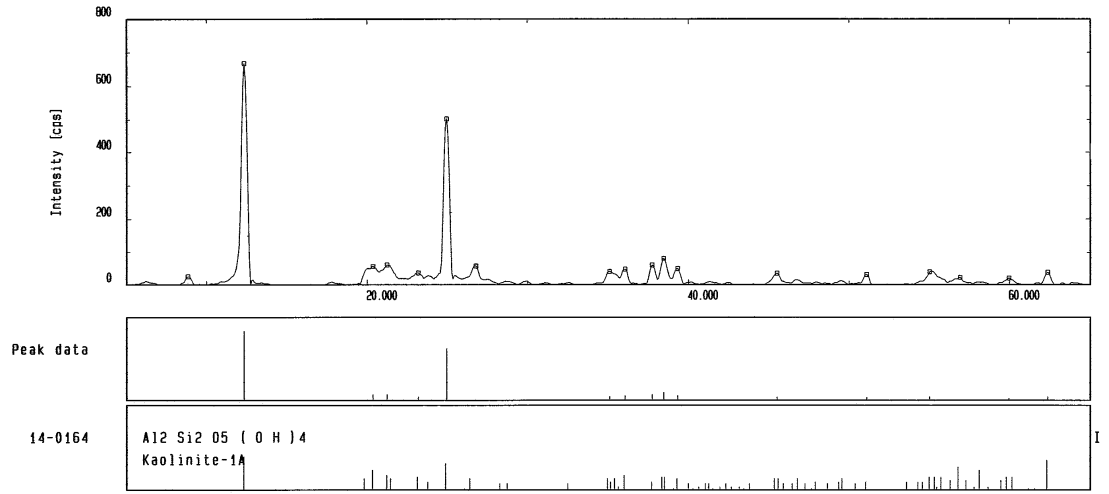
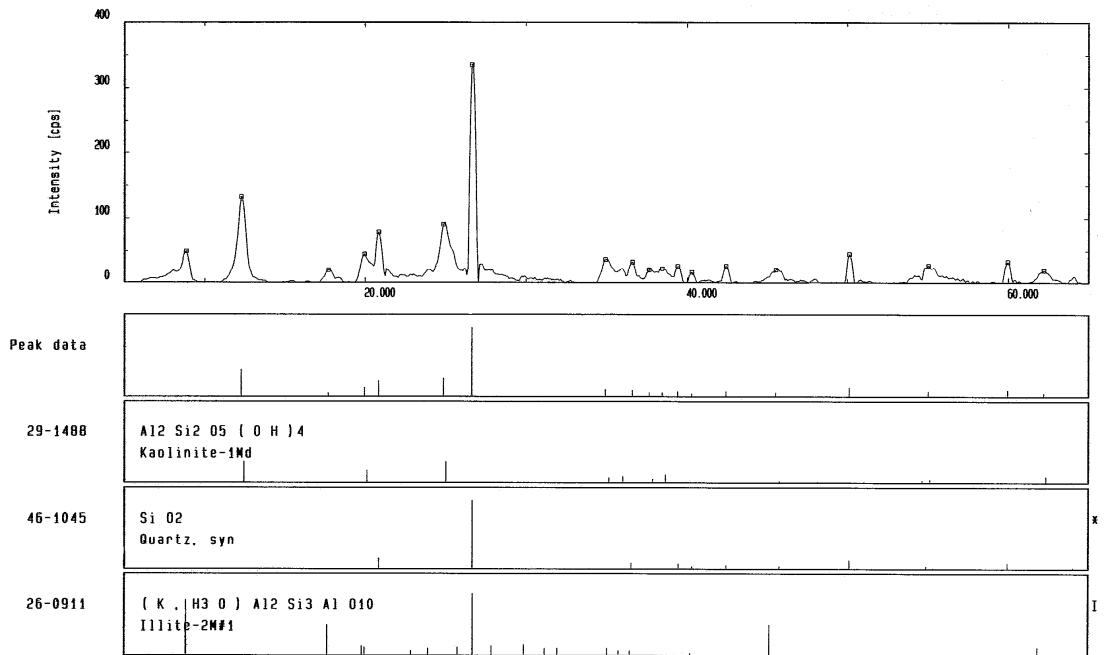
Bu çalışmada hazırlanan bünyelerde her bir türün sağladığı avantajlardan yararlanmak veya dezavantajları minimize etmek için iki farklı türde kil kullanılmıştır. Kullanılan bu killer standart porselen çin kili (E.C.C) ve Ukrayna kaynaklı topak kili (ball clay) dir. Topak kili yüksek oranda titanyum dioksit (TiO₂) ve demiroksit (Fe₂O₃) içermektedir. Çin kili ise daha az metal safsızlıkları içerir. Kullanılan killerin kimyasal kompozisyonları ve mineral içerikleri sırasıyla Tablo 3.4 ve 3.5’de ve killerden elde edilen x-ışını kırınım indis desenleri Şekil 3.5 ve 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.4 Killerin Kimyasal Kompozisyonları.

Madde	Oran (%)	
	Standart Porselen Çin Kili (English China Clay)	Ukrayna Topak Kili (Watts Blake Bearne)
SiO ₂	48,0	49,0
Al ₂ O ₃	37,0	34,0
TiO ₂	0,02	1,3
Fe ₂ O ₃	0,65	1,6
CaO	0,07	0,3
MgO	0,3	0,3
Na ₂ O	0,1	0,2
K ₂ O	1,6	1,2
Ateş Kaybı	12,5	12,0

Tablo 3.5 Killerin Mineral İçerikleri.

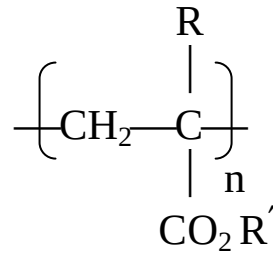
Oran (%)		
Mineral	Standart Porselen Çin Kili (English China Clay)	Ukrayna Topak Kili (Watts Blake Bearne)
Kaolinit	70,4	61,92
Serbest Kuvars	25,57	21,77
K-Feldispat	1,8	13,16
Diğerleri	2,23	3,12

**Şekil 3.5** Standart porselen çin kilinden elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni.**Şekil 3.6** Ukrayna toprak kilinden elde edilmiş x-ışını kırınım indis deseni.

3.2.6 Bağlayıcılar

Bağlayıcı ilavesini içeren deneysel çalışmalarda Duramax™ Akrilik Emülsiyon bağlayıcılardan Duramax B-1007, Duramax B-1000, Duramax B-1002 ve Duramax B-1020 kullanılmıştır.

Poliakrilik emülsiyon bağlayıcılar sulu polimerin kullanıma hazır dispersiyonudur. Eşsiz kimyalarından dolayı bu polimerler, farklı seramik şekillendirme metotlarının gerekliliklerinin müşteriye uyarlanmasına izin verecek şekilde çok geniş aralıktaki özellikleri sağlamak için uyarlanmıştır. Şekil 3.7 akrilik polimerlerin genel yapısını göstermektedir.



R= H, CH₃

R'= H, CH₃, CH₂CH₃

Şekil 3.7 Akrilik Polimer Yapı.

Akrilik polimerlerdeki R ve R' grupları değişebilmektedir. Akrilik kimyanın zenginliğinin çoğu R' gruplarının değişmesiyle meydana gelmektedir. Bu grupların değiştirilmesi cam geçiş sıcaklığı, pH, hidrofobiklik ve yüzey ile etkileşim gibi polimer özelliklerinin kontrol edilmesine izin vermektedir. Monomer karışımlarının kullanılması ile bütün bu özellikler özel uygulamalar için ayarlanabilir. Akrilik polimerler toz, sulu solüsyon olarak yada çalışılan akrilik bağlayıcılar ile sulu emülsiyon olarak kullanılabilir.

3.2.6.1 Duramax™ B-1007

Duramax™ B-1007 seramik bağlayıcı, seramik bünyelerin ham mukavemetini arttırmak için kullanılan yüksek moleküler ağırlığa sahip akrilik bazlı polimer emülsiyondur. Diğer su bazlı malzemelerden farklı olarak , Duramax B-1007

seramik bağlayıcının nem ile değişme hassasiyeti çok fazla değildir. Diğer bağlayıcılara göre düşük viskoziteye sahip olmasından dolayı, yüksek katı içerikli çamurların hazırlanmasında kullanılabilir. Duramax B-1007 bağlayıcı içeren hurdaya ayrılmış seramik bünyeler yeniden açılarak asıltı halinde yeniden kullanılabilir. Tablo 3.6’da Duramax B-1007 seramik bağlayıcının tipik fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.6 Duramax™ B-1007 bağlayıcının tipik fiziksel özellikleri.

Tipik Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Görünüm	Sütlü beyaz sıvı
Kimyasal Doğası	Akrilik Polimer Emülsiyon
Toplam Katı Oranı	% 37
Cam Geçiş Sıcaklığı (hesaplanan)	36°C
Yoğunluk (25°C’ de)	1.04 g/ml
Viskozite Brookfield (mPa.s 25°C’ de)	70
Ph (25°C’ de)	6.5
Sinterleme sonrası kalıntı	<%0.14 (hava)

3.2.6.2 Duramax™ B-1000

Duramax™ B-1000 seramik bağlayıcı ham mukavemeti arttırmak ve seramik bünyelerin elastikiyetini geliştirmek için sulu bir emülsiyondur. Duramax B-1000 seramik bağlayıcı şerit dökümde sıklığı veya plastisiteyi ayarlamak için diğer daha düşük veya daha yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip Duramax seramik bağlayıcılar ile karıştırılabilir. Bu seramik bağlayıcı seramik tozlar ile karıştırıldığı zaman çok az köpük oluşturur ve, diğer su bazlı malzemelerden farklı olarak, nem ile değişme hassasiyeti oldukça düşüktür. Duramax B-1000 seramik bağlayıcı kullanıma hazır su bazlı emülsiyon olarak satılır ve düşük viskozitesinden dolayı yüksek katı içerikli çamur hazırlanmasında kullanılabilir.

Tablo 3.7 Duramax™ B-1000 bağlayıcının tipik fiziksel özellikleri.

Tipik Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Görünüm	Sütlü beyaz sıvı
Kimyasal Doğası	Akrilik Polimer Emülsiyon
Toplam Katı Oranı	% 55
Cam Geçiş Sıcaklığı	-25°C
Yoğunluk (25°C' de)	1.05 g/ml
Viskozite Brookfield (mPa.s 25°C' de)	110
pH (25°C' de)	9.5
Sinterleme sonrası kalıntı	<%0.40 (hava)

3.2.6.3 Duramax™ B-1020

Duramax™ B-1020 bağlayıcı seramik parçaların ham mukavemetinin artırılması için kullanılan sulu bir emülsiyondur. Diğer su bazlı malzemelerden farklı olarak, Duramax™ B-1020 seramik bağlayıcının nem ile değişme hassasiyeti çok düşüktür. Diğer bağlayıcılara göre daha düşük viskoziteye sahip olmasından dolayı yüksek katı içerikli seramik çamurlarının hazırlanması için kullanılmaktadır.

Tablo 3.8 Duramax™ B-1020 bağlayıcının tipik fiziksel özellikleri.

Tipik Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Görünüm	Sütlü beyaz sıvı
Kimyasal Doğası	Akrilik Polimer Emülsiyon
Toplam Katı Oranı	% 43
Cam Geçiş Sıcaklığı	29°C
Yoğunluk (23°C' de)	1.08 g/ml
Viskozite Brookfield (cP, 60 rpm)	50-1000 cP
pH	8.3-8.9
Sinterleme sonrası kalıntı	%0.41 (hava)

Duramax™ B-1020 bağlayıcı yüksek ve düşük plastisitelerde seramik bünyelerin preslenmesi için oldukça uygundur. Mükemmel derecedeki plastiklik özelliklerinden dolayı Duramax™ B-1020 bağlayıcı ham mukavemetten ödün vermeden yumuşak ve sıkıştırılabilir püskürtmeli kurutulmuş granüller üretebilir. Bu bağlayıcı ile elde edilen yüksek kalitedeki granüller etkili bir proses için gerekli özellikleri sağlamaktadır. Ayrıca bu bağlayıcı sofr ürünleri için pürüzsüz ve hatasız

yüzeyler de üretmektedir. Duramax™ B-1020 bağlayıcı içeren hurdaya ayrılmış seramik bünyeler yeniden açılarak asıltı halinde yeniden kullanılabilir.

Tablo 3.9’da Duramax™ B-1020 bağlayıcının özellikleri ve sağladığı yararlar verilmektedir.

Tablo 3.9 Duramax™ B-1020 bağlayıcı özellikleri ve sağladığı yararlar.

Özellikler	Faydalar
Pürüzsüz yüzey	Yüksek kaliteli sofa ürünleri
Temiz bağlayıcı uzaklaştırılması	Daha beyaz seramik ürünler
Sıvı form	Ön çözünme gerektirmez
Yeterli ham mukavemet	Düşük hurda oranı
Yüksek ham yoğunluk	Düşük su emme; yüksek sinterleme mukavemeti
Küresel granüller	Hızlı granül akışı ve yüksek kalite
Düşük viskozite	Yüksek katı içerikli çamurlar; yüksek oranda püskürtmeli kurutucudan çıkış

3.3 Hammaddelere Uygulanan Ön İşlemler ve Karakterizasyonu

Arzu edilen seramik bünyeler hazırlanmadan önce bünyeyi oluşturan hammaddelerin tane boyutları şekillendirme sırasında iyi bir tanecik paketlenmesi sağlaması için gerekli öğütme, öğütme/ karıştırma işlemleri yapılmış, istenilen boyutlara ulaşıp ulaşılmadığını kontrol etmek için tane boyut dağılımları ölçülmüştür. Hazırlanan karışımların toz yoğunlukları ölçüldükten sonra bünyelerin hazırlanmasına geçilmiştir.

3.3.1 Hammaddelerin Karıştırma/ Öğütme İşlemleri

Homojen yapıda bir seramik toz karışımının elde edilmesi için anortit bazlı beyaz vitrifiye seramik bünyesini oluşturan hammaddeler uygun miktarlarda tartılarak öğütücü bilyalı değirmende sulu ortamda karıştırılmıştır. Karıştırma /öğütme işlemleri için kullanılan bilyalar 10-20 mm çapında yüksek yoğunluklu sinterlenmiş alümina bilyalar olup, 1 kg.lık toz karışımı için yaklaşık 900 gr distile su ve 800 gr. bilya kullanılmıştır. Kullanılan değirmen ise 1600 VS-A tipinde Pascal Eng. Ltd/England yapımı olup 1 kg. ve 5 kg.lık porselen öğütücü kaplara sahiptir.

Karıştırma/öğütme işleminin ardından karışım plastik kaplara dökülerek 105°C sıcaklıktaki etüvde 1-2 gün süreyle kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında ezilen seramik tozu, asıltıda kullanılmak üzere 355 μm (ASTM-45 mesh) elek aralığına sahip paslanmaz çelik elekten geçirilerek olası topaklanmalar giderilmiştir. Granül hazırlanması için ise 355 μm (ASTM-45 mesh) ve 250 μm (ASTM-60 mesh) elek aralığına sahip elekler ile granül haline getirilmiştir.

Bu çalışmada kuvars tane boyut değişiminin ham mukavemet ve ham yoğunluk üzerine etkisini çalışmak için bünye kompozisyonu aynı kalmak şartı ile kuvarsın öğütülme zamanını değiştirerek farklı bünyeler hazırlanmıştır. Tablo 3.8’de hazırlanan bu bünyeler ve bu bünyelere verilen kodlar görülmektedir.

Tablo 3.10 Kuvarsın öğütülme zamanına bağlı olarak hazırlanan bünyeler ve kodları.

Öğütülmemiş kuvars kullanılarak hazırlanan bünye	NER 1-CQ
24 saat öğütülmüş kuvars kullanılarak hazırlanan bünye	NER 1-MQ
45 saat öğütülmüş kuvars kullanılarak hazırlanan bünye	NER 1-SQ
72 saat öğütülmüş kuvars kullanılarak hazırlanan bünye	NER 1-72Q
90 saat öğütülmüş kuvars kullanılarak hazırlanan bünye	NER 1-VFQ

3.3.2 Tane Boyut Dağılım Ölçümü

Kullanılan hammaddelere uygulanan öğütme, karıştırma/öğütme işlemlerinin ardından tane boyut küçültme işleminin ne düzeye ulaştığının kontrol edilmesi ve kontrollü öğütme yapılabilmesi için öğütülmüş tozdan bir miktar numune alınarak tane boyut dağılımı ölçülmüştür. Ölçüm için **Malvern Instruments Mastersizer 2000** cihazı kullanılmıştır.

Öğütülmüş tozun ölçüme hazırlanması için distile su içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Ölçüm sonuçlarındaki olası hataları minimum düzeye indirmek için öğütülmüş toz, su karışımının içerebileceği olası topaklanmaları gidermek için ultrasonik titreşimli banyoda 15 dakika süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra ölçüm için hazırlanan karışımdan pipet yardımı ile cihazın gerektirdiği miktar kadar alınarak, ölçüm cihazının sulu ölçüm besleme ünitesine ilave edilmiştir.

Cihaz tamamen bilgisayar kontrollü çalışmaktadır. Ölçüm için gerekli olan toz miktarı ekranda görülmekte ve ilave edilen toz miktarı cihaz tarafından sürekli kontrol edilmektedir. Yeterli miktarda toz ilavesi yapıldığında ölçüm başlatılmaktadır. Cihaz sahip olduğu matematiksel modüller yardımı ile tane boyut dağılım hesabını yapabilmekte ve sonuçları grafik veya istatistiksel döküm olarak vermektedir. Her bir tane boyut dağılımı ölçümü için cihaza üçer ölçüm yaptırılmış ve bunların ortalaması alınmıştır.

3.3.3 Toz Yoğunluk Ölçümü

Kuvarsın öğütülme zamanına bağlı olarak hazırlanan karışımların toz yoğunluk ölçümleri, 25 ml. lik hacme sahip pikonometre şişeleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir karışım için üç adet ölçümün ortalaması toz yoğunluk değeri olarak kabul edilmiştir. Ölçüm için kullanılacak pikonometre şişelerinin gerçek hacim değerleri distile su ile doldurularak belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümüne pikonometre şişelerinin darası alınarak başlanmıştır. Daha sonra şişelerin her birine yaklaşık 2.5 gr kurutulmuş seramik tozundan konulmuştur. Vakumlu desikatör içinde seramik tozlarının aralarındaki boşluklar giderildikten sonra şişeye seramik tozunun üzerini kapatacak kadar distile su eklenmiştir ve vakum işlemine tekrar 15-25 dakika kadar devam edilmiştir. Vakum işleminden sonra şişeler tamamen distile su ile doldurulmuş ve ağızları, merkezinde küçük bir delik bulunan tapa ile kapatılarak fazla suyun dışarı çıkması sağlanmıştır. Deneyin son aşaması olarak şişe ve içeriği tartılmıştır. Deney sırasında elde edilen değerler eşitlik 3.1’de verilen formülde uygun olan yerlere konarak toz yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

$$\rho_t = \frac{w_2 - w_1}{V^* - \frac{w_3 - w_2}{\rho_{su}}} \quad (3.1)$$

ρ_t = Toz yoğunluğu (gr/cm³)

ρ_{su} = Su yoğunluğu (yaklaşık 1 gr/cm³)

V^* = Şişenin hacmi (cm³)

w_1 = Boş şişe+tapa ağırlığı (gr)

w_2 = Toz numune içeren şişe+tapa ağırlığı (gr)

w_3 = Toz numune içeren şişe+tapa+su ağırlığı (gr)

3.4 Seramik Bünyenin Hazırlanması

Aynı kompozisyona sahip seramik bünye hem kuru presleme ile hem de asıltı döküm yöntemi ile şekillendirmede kullanılmıştır. Bu yüzden kuru presleme ve asıltı döküm için gerekli öğütme/karıştırma işlemlerinden sonra uygulanan kurutma işlemi ile elde edilmiş seramik tozlarından granül ve asıltı hazırlanmıştır.

3.4.1 Granül Hazırlanması

Elde edilen seramik bünye laboratuvar şartlarında granül haline getirilmiştir. Kurutma işlemi ile elde edilmiş bünyeyi oluşturan seramik toz olası topaklanmaların giderilmesi için plastik kaşık yardımı ile ezilmiştir. Endüstriyel uygulamada püskürtmeli kurutucu ile oluşturulan ve kuru presleme ile şekillendirme için gerekli olan % 5 nem değerinin ve uygun granül şeklinin sağlanabilmesi için seramik tozlara pulvarize su uygulanmış ve spatula ile ezilerek uygun granül şekli kazandırılmıştır. Hazırlanan granüllerin benzer boyutlara sahip olması için granüller 355 μm (ASTM-45 mesh) ve 250 μm (ASTM-60 mesh) elek aralığına sahip eleklerden geçirilmiş ve bu iki elek arasında kalan granüller preslenmek üzere nem homojenliği sağlanması için sızdırmaz plastik torbalarda toplanmıştır. Bu iki eleğin üstünde ve altında kalan granüller tekrar ezilmişlerdir. Bu işlem tüm granüller aynı elek aralığında kalana kadar devam edilmiştir. Bağlayıcı içeren granüllerin hazırlanmasında ise, ilk önce asıltı hazırlanmış içerisindeki katı miktarına göre bağlayıcı ilave edildikten sonra laboratuvar ortamında kurutmaya bırakılmıştır. Karışım kuruduktan sonra aynı şekilde granül haline getirilmiştir.

3.4.2 Asıltı Hazırlanması

Asıltıların hazırlanması için öncelikle asıltıdaki katı miktarına bağlı olarak belirlenen miktarda distile su tartılmıştır. 355 μm (ASTM-60 mesh) elek aralığına sahip bir paslanmaz çelik elekten geçirilen seramik tozdan belirlenen miktar kadar tartılmış ve mekanik karıştırıcı altına yerleştirilen su içeren behere yavaşça karıştırılarak ilave edilmiştir. Asıltının içinde hava kabarcıklarının kalmaması için karıştırma yapılırken aynı anda asıltıyı içeren beher titreşimli banyoda tutularak içindeki kabarcıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Seramik çamuruna başarılı döküm elde edilmesini sağlamak için yeterli akışkanlığı verebilmek amacı ile

Acumer 9420 elektrolit ilave edilmiştir. Kullanılan elektrolitin karakteristikleri Tablo 3.8’de verilmiştir.

Elektrolit asıltıya suda dağıtılmış çözeltiler halinde ilave edilmiştir. Elektrolit hesaplanan miktarda distile su içeren behere ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde yaklaşık yarım saat çözündürülmüştür.

Tablo 3.11 Acumer 9420 elektrolitin karakteristik özellikleri.

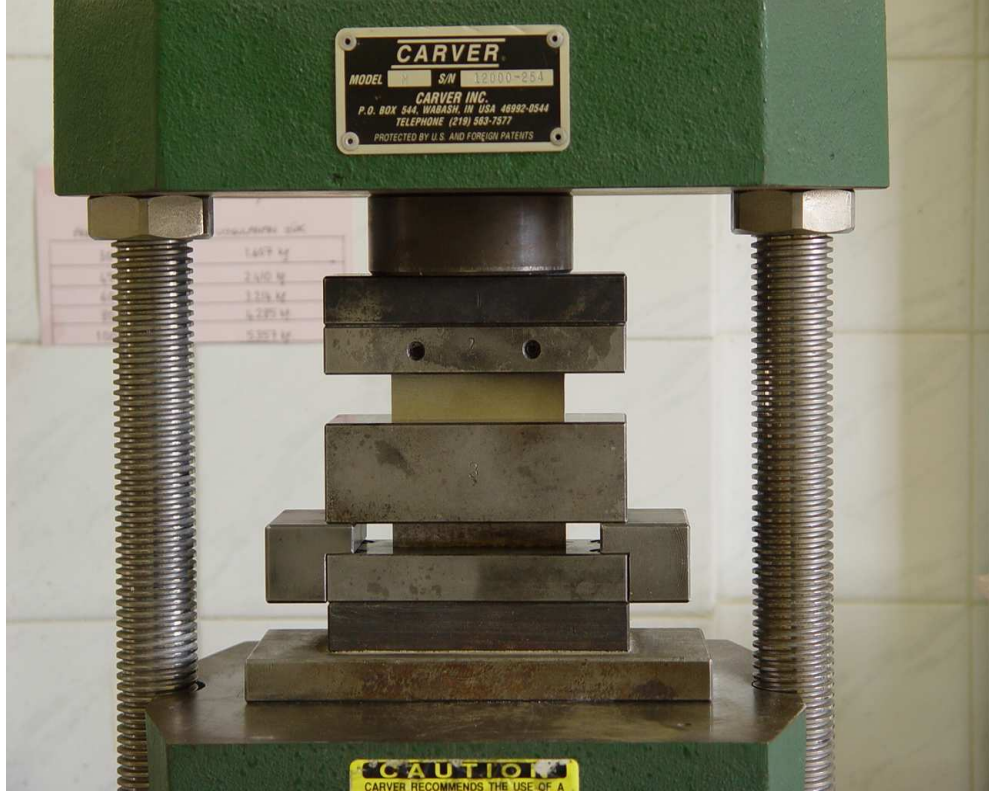
Karakteristik Özellikleri	
Görünüm	Açık
Kimyasal doğası	Polikarboksil
Cins	Sodyum tuzu
Ortalama moleküler ağırlık (Mw)	3500
Toplam katı oranı (%)	~42.5
pH (25°C)	~8
Kütle yoğunluk (25°C)	~1.3
Viskozite Brookfield (mPa.s 25°C)	~400

3.5 Mukavemet Ölçüm Çubuğu Numunelerinin Hazırlanması

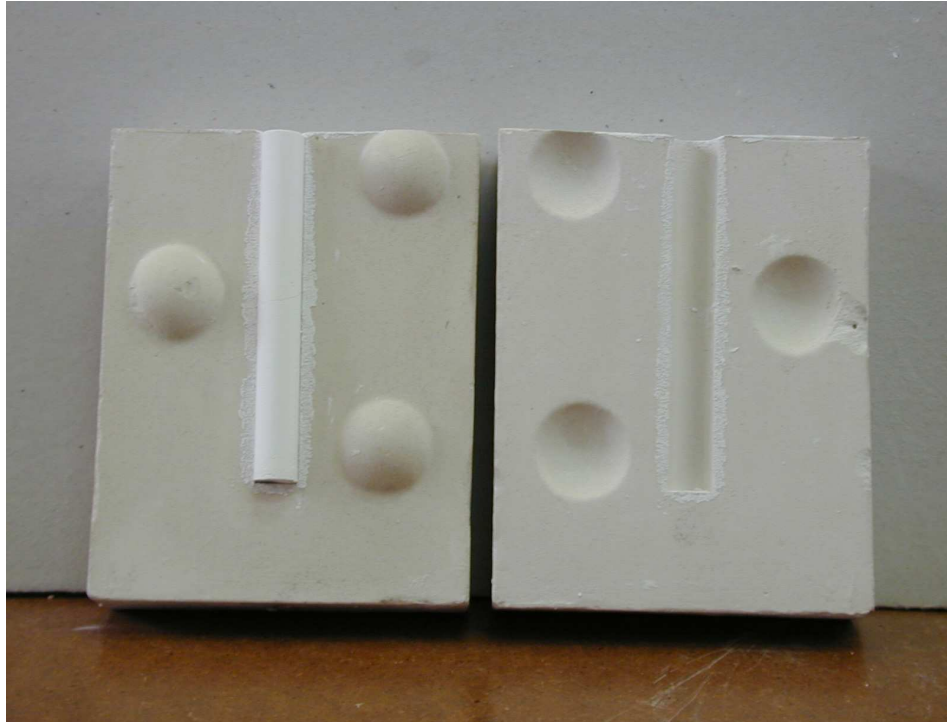
Değişik şartlarda hazırlanan bünyelerin eğilme mukavemet davranışı, granül presleme yöntemi ile şekillendirilen dikdörtgen kesitli numuneler ve asıltı döküm yöntemi ile şekillendirilen silindirik numuneler olmak üzere iki ayrı çubuk numune üzerinden çalışılmıştır. 7 mm x 75 mm x 4 mm dikdörtgen kesitli mukavemet ölçüm çubukları hazırlanan granüllerin Şekil 3.8’de gösterilen çelik kalıba yerleştirilmesiyle ve Carver marka hidrolik preste preslenmesiyle şekillendirilmiştir.

Presleme basıncı olarak 30, 45, 60, 80 ve 100 MPa basınçlar uygulanmıştır, fakat yapılan deneylerde özellikle presleme basıncı olarak endüstriyel uygulamalarda ulaşılabilecek pratik değer olan 30 MPa üzerinde daha ayrıntılı çalışılmıştır.

Silindirik kesitli numuneler ise yapılacak olan çalışmaya göre belirlenen özellikteki asıltıların Şekil 3.9’daki alçı kalıplara kalıbın içini tamamen dolduracak şekilde dökülmesiyle elde edilmiştir. Asıltıdaki su, kalıp duvarlarındaki gözenekler tarafından emildikçe azalan asıltıya üstten ilave edilmiş, bu işleme kalıp ağızına kadar



Şekil 3.8 Mukavemet ölçümünde kullanılacak dikdörtgen kesitli çubuk numenelerin hazırlanması için kullanılan kalıp.



Şekil 3.9 Mukavemet ölçümünde kullanılacak silindirik çubuk numuneler için kullanılan alçı döküm kalıbı.

tamamen dolacak şekilde devam edilmiştir. Kalıplar, döküm parçalarının kuruması ve kalıp cidarlarından rahatça ayrılabilcek şekilde çekilmesi için yaklaşık 1 gece boyu bekletilmiştir.

3.6 Üç-Nokta Eğme Deneyi ile Mukavemet Ölçümü

Değişik şartlarda hazırlanan ve yoğunlukları hesaplanan numunelerin ham mukavemet değerleri ASTM-C/1161-90 standardına uygun olarak üç nokta eğme deneyi ile tespit edilmiştir. Bu işlem için Instron 5569 Model Universal Test Cihazına bağlı üç nokta eğme düzeneği (Şekil 3.10) kullanılmıştır. Ölçüm sırasında üç-nokta eğme deney düzeneğindeki alt çeneler arasındaki mesafe dikdörtgen kesitli numuneler için 50 mm, silindirik şekilli numuneler için ise 60 mm'dir. Yükün uygulanma hızı 1 mm/ dakika olarak seçilmiştir.

Numunenin kırıldığı andaki maksimum yük, kırılma yükü olarak alınmış ve dikdörtgen kesitli numuneler için numune boyutlarını da içeren şekildeki bilgiler Eşitlik 3.2'de, silindirik şekilli numuneler için ise Eşitlik 3.3'de verilen formülde yerine konularak ham mukavemet değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar bilgisayar kontrollü olarak çalışan cihazdaki yazılım tarafından ölçüm sırasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10 Üç nokta eğme düzeneği.

Her yapılan deney için 10 adet numune kırılmış ve bu değerlerin ortalaması o şartlar için eğme mukavemet değeri olarak kaydedilmiştir.

$$\tau_{\max} = \frac{3.F.L}{2.b.h^2} \quad (3.2)$$

$\tau_{\max}$ = Maksimum kırılma mukavemeti (MPa)

F= Kırılma noktasındaki maksimum yük (kg)

L= Alt çeneler arası mesafe (mm)

b= Çubuk genişliği (mm)

h= Çubuk kalınlığı (mm)

$$\tau_{\max} = \frac{3.F.L}{(\pi.R^3)} \quad (3.3)$$

$\tau_{\max}$ = Maksimum kırılma mukavemeti (MPa)

F= Kırılma noktasındaki maksimum yük (kg)

L= Alt çeneler arası mesafe (mm)

R= Numune çapı (mm)

3.7 Yoğunluk Ölçümü

Kalıplardan çıkarılan silindirik şekilli döküm çubukları etüvde 80°C sıcaklıkta 105 dakika kurutulmuş, boyutları ve ağırlıkları ölçüldükten sonra Eşitlik 3.4’de verilen formül yardımıyla ham yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{(\pi.r^2).h} \quad (3.4)$$

ρ = Yaş yoğunluk (gr/cm³)

m= Döküm parçasının ağırlığı (gr)

r= Döküm parçasının çapı (cm)

h= Döküm parçasının boyu (cm)

Presleme ile şekillendirilen dikdörtgen kesitli numunelerin yoğunluk ölçümleri ise yapılacak deneye göre ya kalıptan çıkar çıkmaz ya da etüvde gerekli sıcaklıklarda kurutulduktan sonra yapılmıştır. Ardından aşağıdaki formül ile ham yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{a.b.c} \quad (3.5)$$

ρ = Ham yoğunluk (gr/cm³)

m= Döküm parçasının ağırlığı (gr)

a= Numune kalınlığı (cm)

b= Numune genişliği (cm)

c= Numune boyu (cm)

3.8 Fourier-Transformu Kızıl Ötesi Spektroskopisi

45 saat öğütülmüş kuvars içeren kompozisyona (NER1-SQ) değişik oran ve çeşitlerde bağlayıcı ilave edildikten sonra şekillendirilen numunelerde seramik-polimer etkileşiminin daha detaylı incelenebilmesi için FT-IR analizi yapılmıştır.

Numuneler üzerinden infrared analizi Dynamic Alignment FT-IR Spektrometer Bio-Rad 175 C marka cihaz kullanılarak yapılmıştır.

Numuneler üzerinden FT-IR analizi yapılabilmesi için, öncelikle numunelerin içindeki ölçüm sonuçlarını etkileyebilecek fazla suyun giderilmesi sağlanmıştır. Bu amaçla, numuneler bir gece 105°C'deki etüvde tutulmuştur. Numune üzerinden analiz yapılabilmesi için her numunedan 1 mg. alınarak 200 mg. KBr ile birlikte havanda güzelce ezilmiştir. Daha sonra bu karışımdan bir miktar alınarak Graseby Specac marka preste 10 ton presleme basıncı uygulanıp disk oluşturulmuştur.

Hazırlanan disk, numune tutucuya yerleştirildikten sonra cihazın numune tutma bölmesine yerleştirilmiştir. Numunenin yerleştirildiği bölmedeki atmosfer kontrol edildikten sonra analiz başlatılmıştır.

Kızıl ötesi ışıması, iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğerinden daha uzun bir yol izlemesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ışıma yolları farkına bağlı olarak değişen ve detektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla Michelson interferometresi kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram olarak adlandırılır; bu nedenle yöntem interferometrik kızıl ötesi spektrometresi olarak da bilinir. İnterferogramın Fourier transformasyonu dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve kızıl ötesi spektruma benzer şekilde dalga boyuna soğurma kaydedilir.

FT kızıl ötesinin pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Yarık ve prizma veya kullanılmadığı için yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir; yani özetle hız ve duyarlık açısından FT kızıl ötesinin belirgin bir üstünlüğü olduğunu belirtmek gerekir.

3.9 Viskozite Ölçümü

Viskozite ölçümleri için NER-1SQ karışımı kullanılarak hacimce %30, %32.5, %35, %37.5 ve %40 katı içerikli asıtlılar hazırlanmıştır. Asıltı hazırlanması için öncelikle 50 gr. toz ve hesaplanan miktarda distile su hassas terazide tartılmıştır. Hesaplanan miktardaki distile su içerisine 50 gr. seramik tozu mekanik karıştırıcı yardımıyla topaklaşmaya engel olmak için kademeli olarak ilave edilmiştir. Tozun ilavesi tamamlandıktan sonra karışım yaklaşık 5-10 dakika süre ile ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmış ve viskozite ölçümleri BROOKFIELD viskozimetresi ve buna uygun küçük numune ölçüm adaptörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Viskozite değerindeki değişim Brookfield RVT model viskozimetre cihazı ile tespit edilmiştir. Viskozite ölçüm düzeneği şekil 3.11’de görölmektedir. Viskozite değerleri yaklaşık 15 ml. asıltı kullanılarak 21 nolu spindel ile 1, 2, 4, 5, 10, 12, 20, 30, 50, 60 ve 100 RPM spindel dönme hızlarında her biri 1 dakika sürecek şekilde ölçölmüştür.

Farklı katı içeriklerinde hazırlanan fakat elektrolit ilavesi içermeyen asıltıların viskozite ölçömleri tamamlandıktan sonra, % 40 katı içerikli asıltıya kademeli olarak elektrolit ilave edildikten sonra viskozite ölçömlü yapılarak optimum elektrolit miktarı tespit edilmiştir. Daha sonra bu optimum seviyede elektrolit içeren asıltılara seçilen bağlayıcı çeşidi ilave edilip viskozite ölçömleri gerçekleştirilmiştir. Bu alışma ile bağlayıcı ilavesinin asıltının viskozite davranışı üzerine etkisinin tespit edilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmadan sonra bağlayıcı ilavesi ile asıltının viskozitesinin yükseldiği durumlarda asıltıya tekrar elektrolit ilave edilmiştir. Yine bu şartlar altında da viskozite ölçömleri gerçekleştirilmiştir.



şekil 3.11 Viskozite ölçüm düzeneği.

3.10 Mikroyapı İncelemesi

NER 1-SQ karışımından elde edilen bağlayıcı içermeyen numuneler ile farklı bağlayıcı içeren numunelerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Mikroyapılarının incelenebilmesi için mukavemet testine tabi tutulmuş numunelerden kırık yüzeyini içerecek şekilde SEM numunesi alınarak karbon içeren tutkallı yapıştırıcı ile alüminyum numune tutucu üzerine yerleştirilmiştir. Numuneler üzerine iletkenlik sağlaması açısından gümüş pasta sürülerek 8'er dakika **Polaron-SC7610 Sputter Coater** marka kaplama cihazında altın kaplanmıştır. Hazırlanan numuneler **Phillips XL 30 SFEG** marka taramalı elektron mikroskobu ile (SE) ikincil elektron dedektörü kullanılarak 2-5 kV'de incelenmiştir.

4.DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 GİRİŞ

Bu bölümde, yeni geliştirilen anortit bazlı vitrifiye seramiklerine organik bağlayıcı ilavesinin ham mukavemeti üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen ve 3. bölümde tanımlanan deney metotlarıyla yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar hakkındaki yorumlara yer verilecektir.

Bu bölümde ilk önce farklı kuvars tane boyutuna sahip karışımların farklı presleme basınçları ile şekillendirilmeleri ile elde edilen ham mukavemet sonuçları, ikinci aşamada uygun kuvars tane boyutunun saptanması ile değişik oranlarda çeşitli bağlayıcı ilaveleri yapılarak ham mukavemetin direkt kırma ve etüvde farklı sıcaklık ve zamanlarda kurutulması ile elde edilen ham mukavemet sonuçları sunulacaktır. Üçüncü aşamada ise asıltı döküm yöntemi ile şekillendirilen numunelerin uygun katı içeriği belirlendikten sonra bağlayıcı ilaveli ve ilavesiz hazırlanan asıltıların viskozite ve ham mukavemet sonuçları ile uygulanan diğer test sonuçları sunulacaktır.

4.2 Toz Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

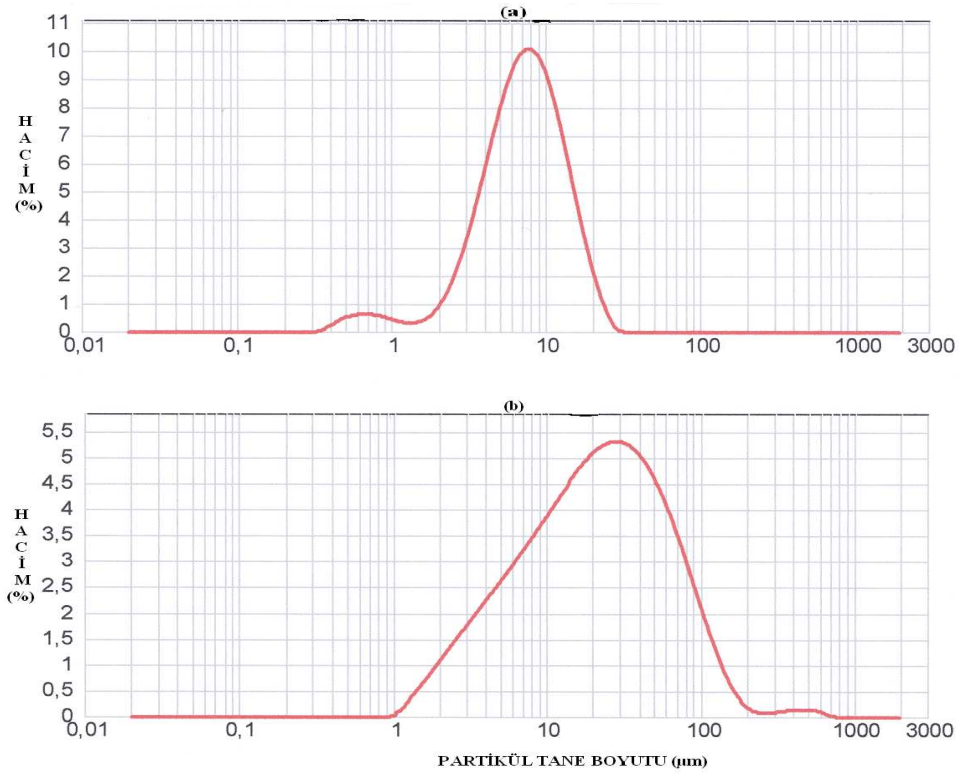
Çalışmada kullanılan öğütülmemiş kuvars (NER-1CQ), 24 saat öğütülmüş kuvars (NER-1MQ), 45 saat öğütülmüş kuvars (NER-1SQ), 72 saat öğütülmüş kuvars (NER-172Q) ve 90 saat öğütülmüş kuvars (NER-1VFQ) ile hazırlanan kompozisyonları oluşturan seramik toz karışımlarının yoğunluğu Tablo 4.1’de verilmiştir. Her bir karışım için bulunan değerler üç farklı ölçüm sonucunun ortalamasının alınması ile elde edilmiştir.

Tablo 4.1 Kuvars tane boyutuna bağlı olarak hazırlanan karışımların toz yoğunluk ölçüm sonuçları.

Karışım Adı	Toz Yoğunluğu(gr/cm^3)
NER-1CQ	3.00
NER-1MQ	3.17
NER-1SQ	3.32
NER-172Q	3.38
NER-1VFQ	3.43

4.3 Tane Boyut Dağılımı Ölçüm Sonuçları

Granül presleme ile şekillendirilen numunelerin ham mukavemet özelliklerinin araştırılması için hazırlananan bünyelere alümina ve volastonit üreticiden temin edildiği halde, kuvars ise farklı zamanlarda öğütüldükten sonra ilave edilmişlerdir. Alümina ve volastonitin sahip oldukları tane boyut dağılımlarına ait grafikler Şekil 4.1’de verilmektedir. Volastonite ait ortalama tane boyutu 21 μm olarak, alüminaya ait ortalama tane boyutu ise 7.14 μm olarak tespit edilmiştir. Hazırlanacak bünyede iyi bir partikül paketlenmesinin elde edilebilmesi için partiküllerin kaba, orta ve ince taneli olmak üzere farklı tane boyutlarında olması gerekmektedir. Volastonit minerali sahip olduğu tane boyut dağılımı ile kaba, alümina ise orta tane boyutlu sınıflandırmasına girmektedir.



Şekil 4.1 (a) Öğütülmemiş Alüminanın Tane Boyut Dağılımı.

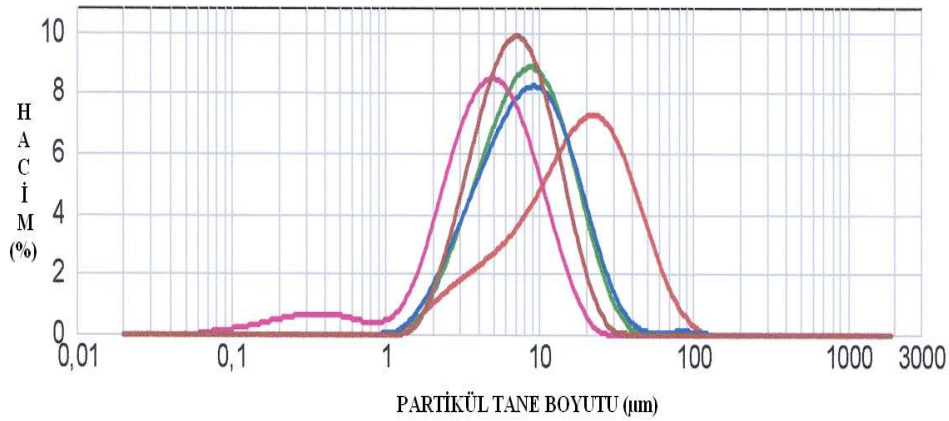
(b) Öğütülmemiş Volastonitin Tane Boyut Dağılımı.

Anortit bazlı vitrifiye seramik bünyesine ilave edilen kuvars hammaddesi üreticiden temin edildiği halde kaba taneli bir boyut dağılımına sahipti ve kuvars tane boyutu değişiminin ham mukavemet değişimi üzerine etkisinin çalışılabilmesi için farklı zamanlarda öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur. Öğütme zamanının kuvarsın

ortalama tane boyut değeri üzerine etkisi Tablo 4.2’de görülmektedir. Öğütme işleminin tane boyut dağılımı üzerine etkisi Şekil 4.2’de açıkça görülmektedir. Öğütülmemiş kuvars ortalama 17,35 μm tane boyutuna sahip iken bu değer 90 saatlik sulu öğütmeden sonra ortalama 4.6 μm ’ye kadar düşmüştür.

Tablo 4.2 Öğütme zamanının kuvarsın ortalama tane boyutu üzerine etkisi.

Öğütme zamanı (saat)	Ortalama tane boyutu (μm)
0	17.35
24	8.23
45	8.07
72	6.82
90	4.61



Şekil 4.2 Öğütme zamanının kuvars tane boyut dağılımı üzerine etkisi.

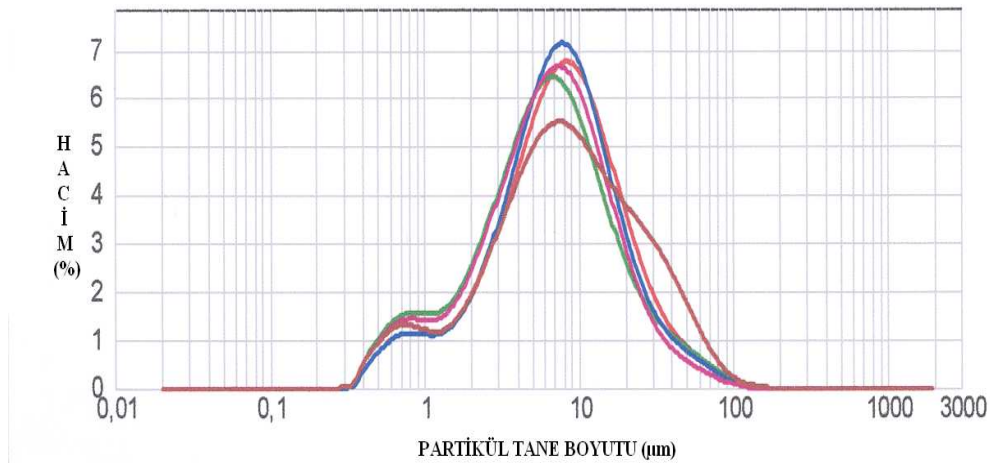
(— öğütülmemiş kuvars, — 24 saat öğütülmüş kuvars, — 45 saat öğütülmüş kuvars, — 72 saat öğütülmüş kuvars, — 90 saat öğütülmüş kuvars).

Bünyeye ilave edilen Ukrayna toprak kili ve Süper standart kilinin tane boyut dağılımı ise ölçülememiştir. Çünkü killer yapısı itibari ile yaprakımsı şekillidir yani; yüksek değerlerde bir genişlik/kalınlık oranına sahiptir. Killerin küresel şekilli olmaması, lazerli ölçüm teknikleri ile elde edilecek tane boyut dağılımı sonuçlarının hatalı olmasına neden olabilecektir. Genelde killerin mikron altı tane boyut dağılımına sahip oldukları bilinmektedir. Bu yüzden bünyeye ilave edilen killer küçük tane boyutlu sınıflandırmasına girmektedir.

Farklı zamanlarda öğütülen kuvarslar ile hazırlanan bünyelere homojen bir karışım elde etmek üzere 3'er saat karıştırma/öğütme işlemi uygulandıktan sonra elde edilen ortalama tane boyutları Tablo 4.3'de verilmektedir. Kuvars öğütme zamanının bünyenin tane boyut dağılımı üzerine etkisi ise Şekil 4.3'de açıkça görülmektedir. Bünyeyi oluşturan tozların bir kısmı mikron altı boyutta merkezlenirken, diğer bir kısmı ise ortalama 8-10 μm tane boyutunda merkezlenmiştir. Bu da Furnass [1928] tarafından ileri sürüldüğü üzere şekillendirilmiş üründe iyi bir partikül paketlenme eldesi için faydalı bir durumdur.

Tablo 4.3 Farklı kuvars öğütme zamanına bağlı olarak hazırlanan karışımların tane boyut dağılımları.

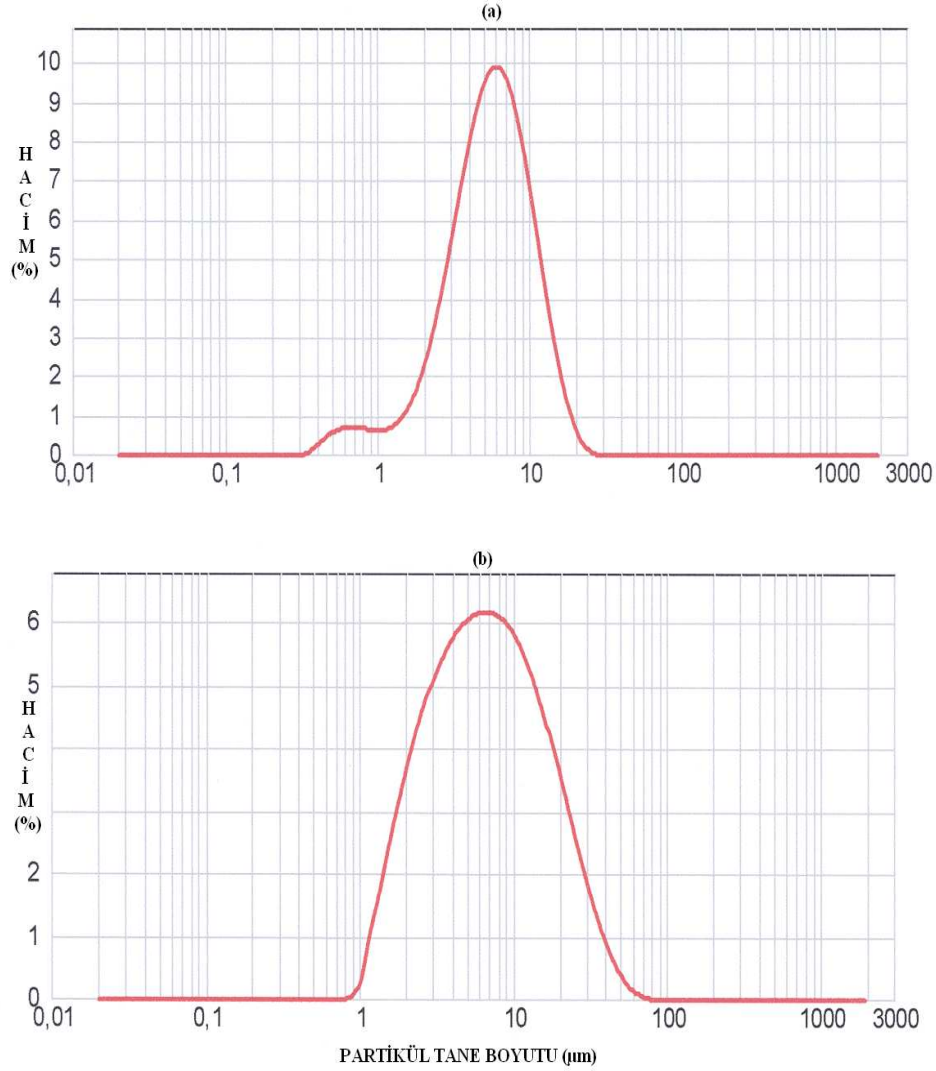
Karışım adı	Ortalama tane boyutu (μm)
NER-1CQ	7.97
NER-1MQ	6.80
NER-1SQ	6.30
NER-1-72Q	6.15
NER-1-VFQ	5.80



Şekil 4.3 Kuvars öğütme zamanının bünyenin tane boyut dağılımı üzerine etkisi.
(— NER 1-CQ, — NER 1-MQ, — NER 1-SQ, — NER 1-72Q, — NER 1-VFQ)

Asıltı hazırlanmasında ise; kaba taneli partiküllerin spesifik graviteden dolayı olası dibe çökme olayını minimum düzeye indirmek için kaba ve orta tane boyutlu olan alümina 24 saat öğütülerek tane boyutu 5.53 μm 'ye, ve volastonit ise kontrollü

öğütmeye tabi tutularak tane boyutunun $6.51 \mu\text{m}$ 'ye düşürülmesi sağlanmıştır. Kuvars kaynağı olarak ise kuru preslemede yüksek ham mukavemet sonuçlarını veren 45 saat öğütülmüş kuvars kullanılmıştır. Alümina ve volastonit mineralinin gerekli öğütmelerden sonra elde edilen tane boyut dağılımları Şekil 4.4'de verilmektedir.



Şekil 4.4 Asıltı hazırlanmasında kullanılan (a) Alümina (b) Volastonit mineralinin tane boyut dağılımı.

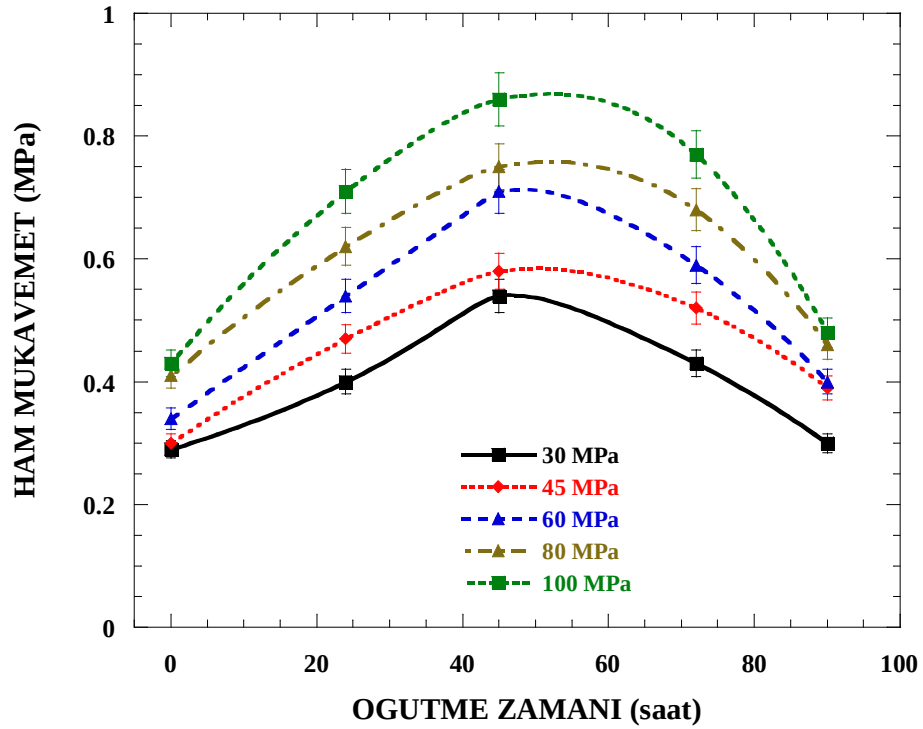
4.4 Ham Mukavemet Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmanın konusu olan ve yeni geliştirilen anortit bazlı vitrifiye seramiğin ham mukavemet değerinin ne olacağının ve proste yapılan değişikliklere bağlı olarak nasıl değiştiğinin tespit edilebilmesi için farklı şartlarda hazırlanan bünyeler üzerinden ham mukavemet değerleri ölçülmüştür. Ham mukavemet sonuçları hem

granül presleme ile şekillendirilmiş hem de asıltı döküm yöntemi ile şekillendirilmiş numuneler üzerinden elde edilmiştir.

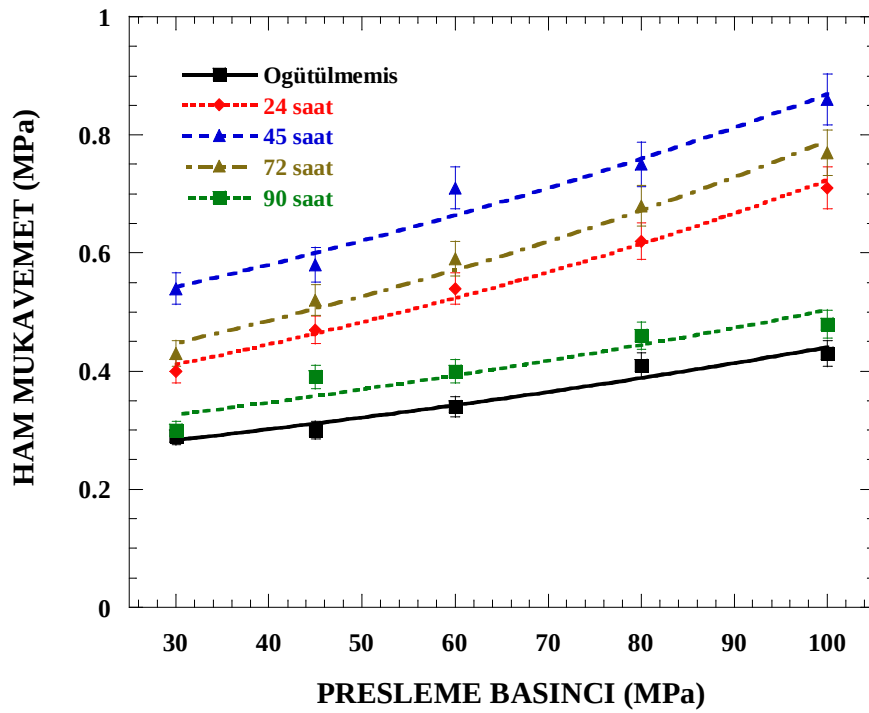
4.4.1 Granül Presleme İle Elde Edilen Ham Mukavemet Ölçüm Sonuçları

Granül presleme yöntemi ile şekillendirilen numunelerde ilk olarak bünyenin bağlayıcı ilavesi yapılmadığı durumdaki ham mukavemetinin hem presleme basıncına bağlı olarak hem de bünyeye ilave edilen farklı tane boyut dağılımlarındaki kuvarsın öğütülme zamanına bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiştir. Şekil 4.5’de farklı zamanlarda öğütülmesi sonucu değişik tane boyut dağılımlarındaki kuvars ile hazırlanan bünyelerin farklı presleme basınçlarındaki ham mukavemet davranışı görülmektedir. Kuvarsın öğütme zamanının ham mukavemet üzerindeki etkisini incelediğimizde 45 saat öğütülmüş kuvars ile elde edilen karışımdan en yüksek ham mukavemet sonuçlarının elde edildiği saptanmıştır. Bunun nedeni 45 saat öğütme ile elde edilen kuvarsın bünyeye ilave edilmesi ve sahip olduğu tane boyut dağılımı ile bünyenin diğer bileşenleriyle iyi bir tanecik paketlenmesi sağlaması dolayısıyla olabilir.



Şekil 4.5 Farklı basınçlarda preslenen bünyelerin ham mukavemetinin bünyeye katılan kuvarsın öğütülme zamanına bağlı olarak değişimi.

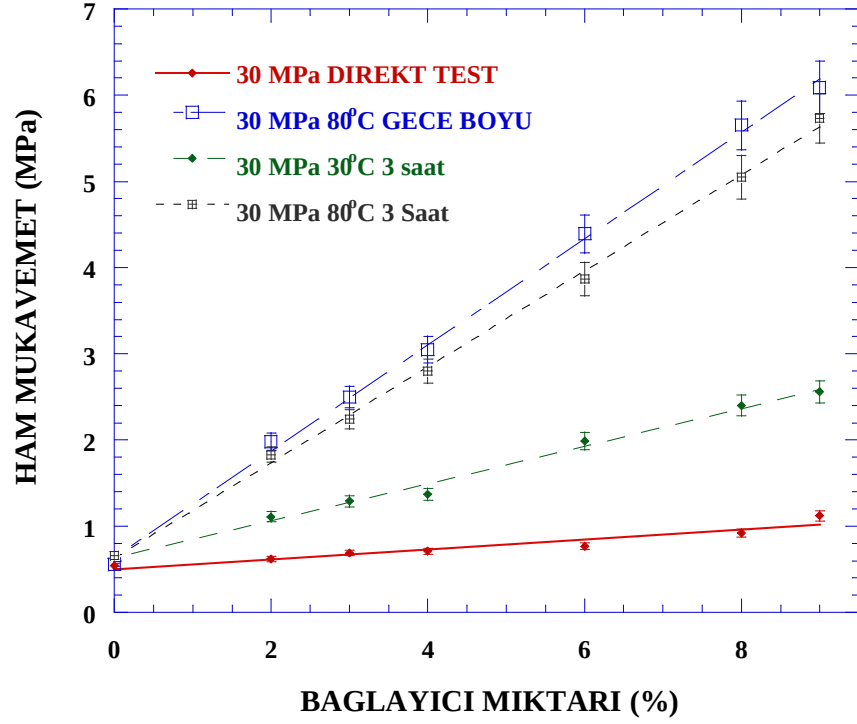
Öğütme zamanı ne olursa olsun presleme basıncına bağlı olarak paketlenmenin artması ile ham mukavemetin arttığı saptanmıştır. Bu etki Şekil 4.6'da açıkça görülmektedir. Şekil 4.6 incelendiğinde kuvarsin öğütülme süresinin 45 saate kadar artması ile ham mukavemet artmakta 45 saatin üstünde ise mukavemette belirgin bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Granül presleme bünyeleri için uygun kuvars öğütme şartlarının belirlenmesinden sonra ham mukavemetin daha fazla artırılabilmesi amacıyla organik bağlayıcı ilaveli ham mukavemet ölçümleri yapılmıştır.



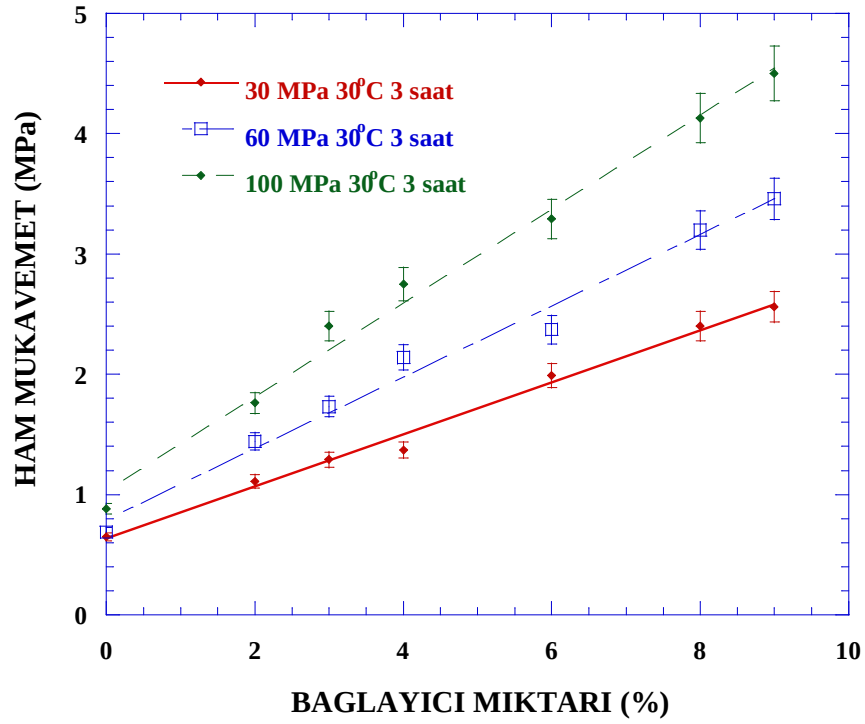
Şekil 4.6 Farklı sürelerde öğütülmüş kuvars içeren bünyelerin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi.

4.4.1.1 Duramax™ B-1007 Bağlayıcısının Ham Mukavemet Üzerine Etkisi

45 saat öğütülmüş kuvars içeren NER-1 SQ karışımlarına %2'den %9'a kadar Duramax™ B-1007 bağlayıcısı ilave edildiğinde elde edilen ham mukavemet sonuçları Şekil 4.7 ve 4.8'de görülmektedir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi 30 MPa presleme basıncında direkt kırma sonucunda ham mukavemet sonuçlarında önemli



Şekil 4.7 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1007 bağlayıcısı içeren bünnyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi.



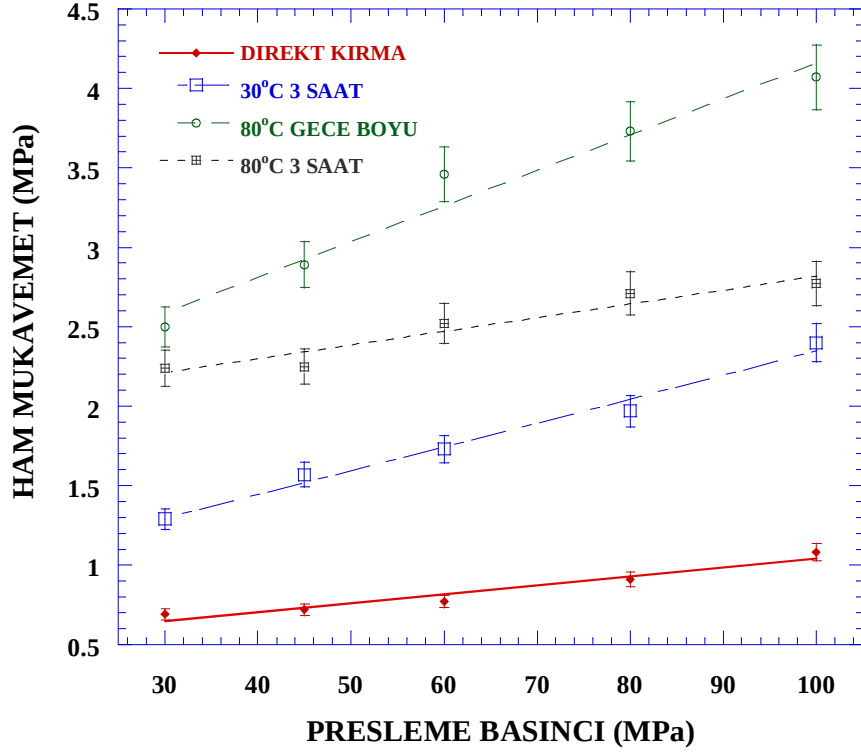
Şekil 4.8 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1007 bağlayıcısı içeren bünnyenin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi.

bir artış gözlemlenmemiştir, fakat numunelere 30°C’de 3 saat kurutma uygulandığında direkt kırmaya göre belirgin bir artış meydana gelmiştir. %2-9 bağlayıcı miktarlarında direkt kırma ile 0.62-1.12 MPa ham mukavemet elde edilirken 30°C’de 3 saat kurutma uygulandığında 1.11-2.56 MPa arasında değişen ham mukavemet değerleri elde edilmiştir. %9 bağlayıcı ilave edilip direkt kırılan numunenin ham mukavemet değeri, bünyeye sadece %2 bağlayıcı ilave edilip 30°C’de 3 saat kurutma uygulanması ile elde edilen ham mukavemet değerine denktir. Farklı miktarlarda Duramax™ B-1007 bağlayıcısı içerecek şekilde hazırlanan numuneler 80°C’de 3 saat kurutulduklarında 1.83-5.73 MPa, 80°C’de gece boyu kurutulduklarında ise 1.98-6.09 MPa arasında değişen ham mukavemet değerlerini sağlamışlardır. Direkt kırma ve 30°C’de 3 saat kuruttuktan sonra kırma ile elde edilen sonuçlara göre dikkate değer derecede artan ham mukavemetler elde edilmiştir.

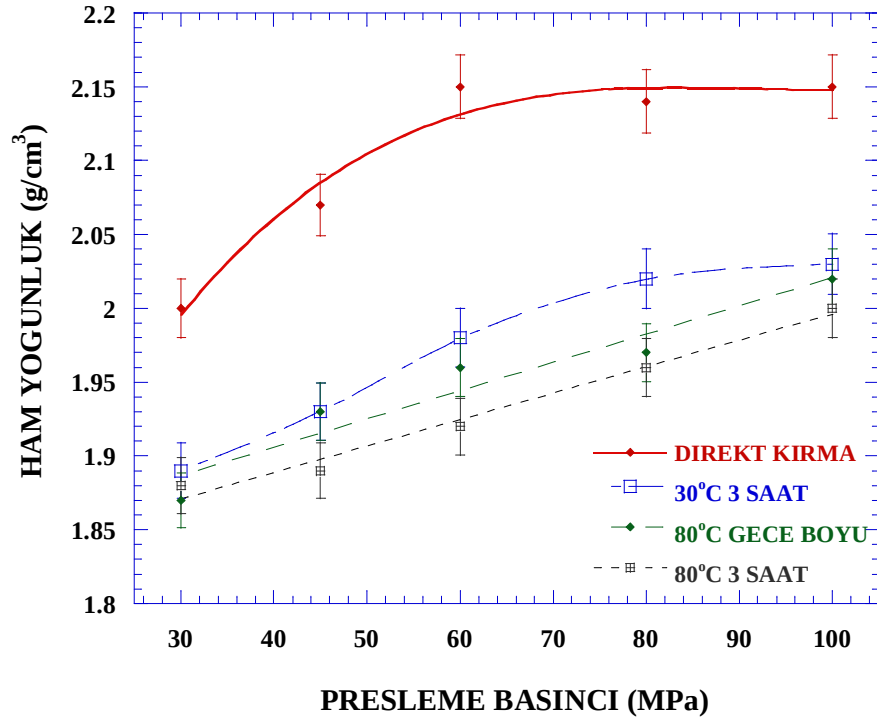
80°C’de 3 saat kurutmadan sonra yada gece boyu kurutmadan sonra elde edilen ham mukavemet sonuçları arasında önemli bir fark yoktur. Dolayısıyla en az 80°C’de 3 saat kurutma minimum bağlayıcı ile gerekli ham mukavemetin sağlanması için yeterlidir.

Duramax™ B-1007 bağlayıcısı için %3 bağlayıcı kullanılarak ham mukavemet ölçümleri 5 farklı presleme basıncında numune hazırlanarak daha detaylı çalışılmıştır. Maliyet açısından %3 bağlayıcı uygun olduğundan optimum şartlar bu bağlayıcı miktarında belirlenmiştir. Şekil 4.9 incelendiğinde %3 bağlayıcı ile endüstriyel uygulamalar için de uygun olan 30 MPa presleme basıncında şekillendirilen numuneler, 80°C’de gece boyu bekletildikten sonra test edildiklerinde 2.5 MPa ham mukavemete sahip oldukları belirlenmiştir. Bu da sinterleme öncesi numunenin zarar görmesini engellemek için yeterlidir. Aynı sonuç 60 MPa’da şekillendirilip 80°C’de 3 saat kurutulduktan sonra test edilen numuneler ile de elde edilmiştir.

Şekil 4.10’daki ham yoğunluk grafiğinde ise presleme basıncının artması ile ham yoğunluğun arttığı en yüksek yoğunluğun direkt kırma için hazırlanan numuneler ile elde edildiği tespit edilmiştir. Bunun nedeni numunelerin herhangi bir kurutma işlemine tabi tutulmadıkları için yaş olmasındandır.



Şekil 4.9 %3 DURAMAX B-1007 bağlayıcı içeren bünnyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ve presleme basıncının ham mukavemet üzerine etkisi.



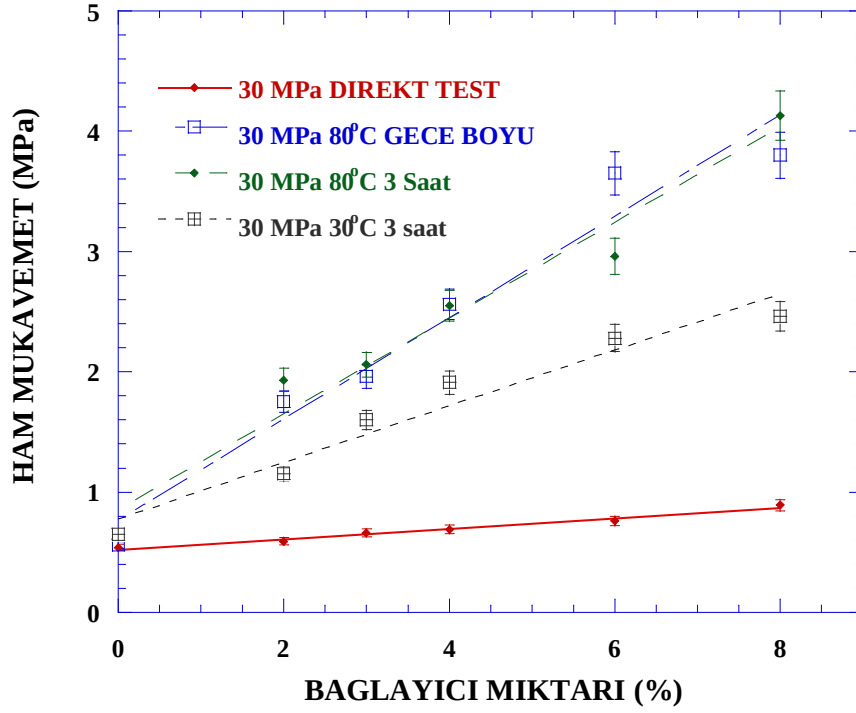
Şekil 4.10 %3 DURAMAX B-1007 bağlayıcı içeren bünnyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ve presleme basıncının ham yoğunluk üzerine etkisi.

Dolayısıyla ham yoğunlukları 80°C’de kurutulanlara göre oldukça yüksektir. 80°C’de gece boyu kurutulan numunenin ham yoğunluğu 3 saat kurutulana göre daha yüksektir. Bu ham yoğunluk grafikleri ile ham mukavemet grafiklerini incelediğimizde yüksek ham mukavemet ve yoğunluğu elde etmemiz için yüksek nem içeren numuneler hazırlayıp bunların test edilmesi ile yüksek yoğunluk ve mukavemet elde edebileceğimiz anlaşılmaktadır.

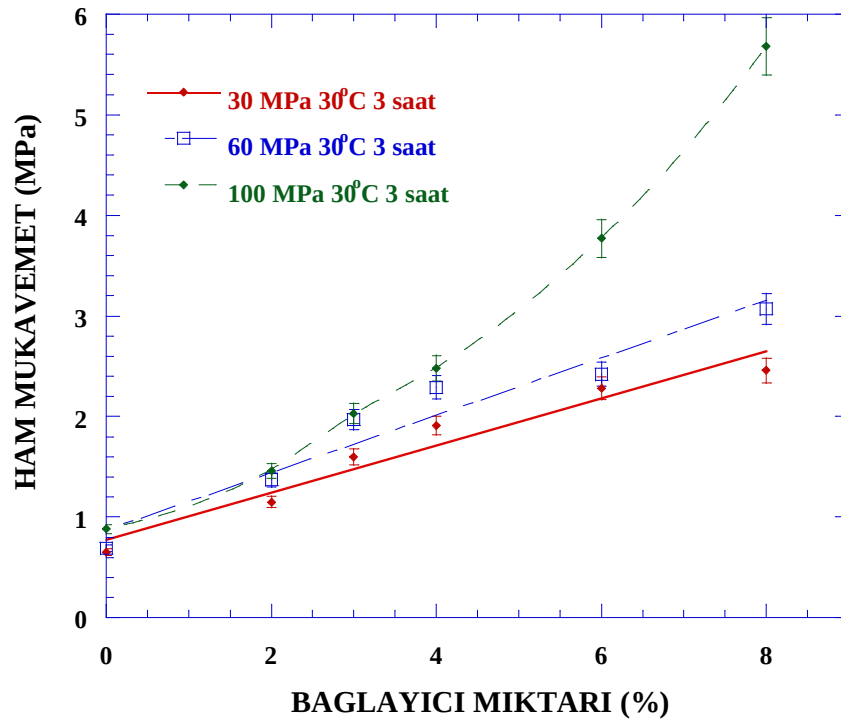
4.4.1.2 Duramax™ B-1007 ile Duramax™ B-1000 Bağlayıcılarının Karıştırılarak Kullanılmasının Ham Mukavemet Üzerine Etkisi

Organik bağlayıcı üretici firmanın katalog bilgilerinde Duramax™ B-1007 bağlayıcısının Duramax™ B-1000 ile karıştırılarak kullanılması ile daha olumlu sonuçların elde edilebileceği yönündeki bilgiler doğrultusunda bu çalışmada da bu iki bağlayıcının bir karışımı kullanılmıştır. Bağlayıcılar bünyeye ilave edilmeden önce ağırlıkça %75 Duramax™ B-1007 ve %25 Duramax™ B-1000 oranında karıştırılmışlardır. Bu bağlayıcı karışımı daha sonra %2-8 arasında değişen oranlarda bünyeye ilave edilmişlerdir. Farklı miktarlarda Duramax™ B-1007/1000 karışım bağlayıcısı içeren bünyelere test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi Şekil 4.11’de verilmiştir. Karışım bağlayıcısı içeren bünyelerden üretilen numuneler şekillendirilmelerini takiben hemen test edildiklerinde, bağlayıcı oranları arttırılmış olsa dahi, ham mukavemet değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmemiştir. Fakat numuneler test öncesi bir kurutma işlemine tabi tutulduklarında ve bu kurutma işleminin sıcaklık derecesi arttırıldığında ham mukavemet değerlerinde belirgin bir artış söz konusudur. Bu artış miktarı bağlayıcı oranı ile lineer bir ilişki göstermiştir. 80°C’de 3 saat tutulan numuneler ile 80°C’de gece boyu tutulan numunelerin ham mukavemet davranışında belirgin bir fark gözlemlenmemiştir.

Duramax™ B-1007/1000 karışım bağlayıcısı içeren bünyelerden farklı presleme basıncında üretilen ve test edilmeden önce 30°C’de 3 saat kurutulan numunelerin presleme basıncına bağlı olarak ham mukavemet davranışı Şekil 4.12’de görülmektedir. Presleme basıncı ve bağlayıcı miktarı arttıkça ham mukavemette artmaktadır. Ham mukavemetteki en belirgin artış %4’ten fazla bağlayıcı içeren numuneler 100 MPa basınç altında preslendiğinde elde edilmiştir.

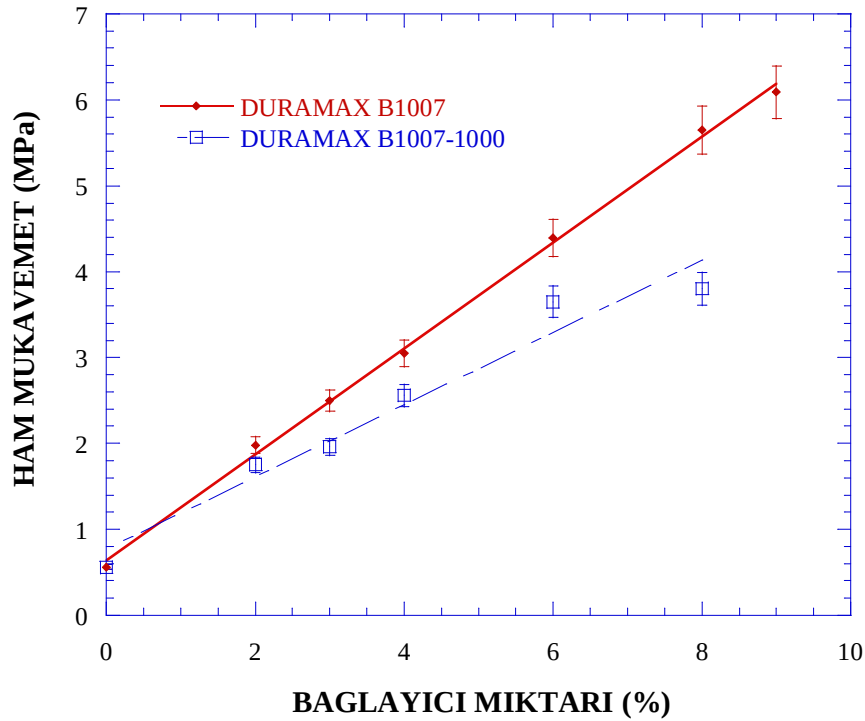


Şekil 4.11 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1007/1000 karışım bağlayıcısı içeren bünnyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi.



Şekil 4.12 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1007/1000 karışım bağlayıcısı içeren bünnyenin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi.

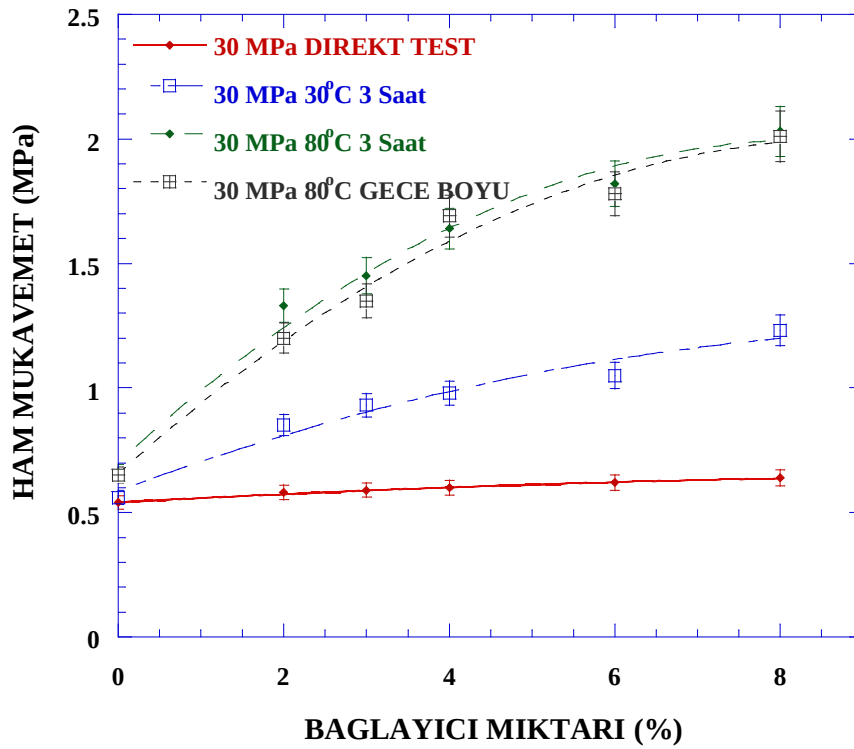
Şekil 4.11 ve 4.12 detaylı incelendiğinde, Duramax™ B-1007/1000 karışım bağlayıcısı içeren bünyelerin ham mukavemet davranışının; bağlayıcı miktarına, presleme basıncına ve kurutma işlemlerine bağlı olarak değişiminin sadece Duramax™ B-1007 bağlayıcısı içeren bünyelerin ham mukavemet davranışına bezer olduğu, fakat Duramax™ B-1000 bağlayıcı ilave edilmesi ile daha düşük ham mukavemet değerleri elde edildiği saptanmıştır. Bu etki, farklı miktarlarda Duramax™ B-1007 ve Duramax™ B-1007/1000 karışım bağlayıcısı içeren bünyelerin 80°C’de gece boyu kurutulduktan sonra ham mukavemetin bağlayıcı miktarına bağlı olarak değişiminin karşılaştırıldığı Şekil 4.13’deki grafikte açıkça görülmektedir. Duramax™ B-1007 bağlayıcı ile daha yüksek ve daha lineer bir artışa sahip ham mukavemet davranışı elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, bağlayıcı üreticisi firmanın tavsiye ettiği gibi bağlayıcı karışımı kullanmaktansa, tek tip bağlayıcı kullanmanın anortit bazlı vitrifiye seramik büneleri için daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Tek tip bağlayıcı kullanılması proses kolaylığı ve ekonomikliği yönünden daha faydalı olabilecektir.



Şekil 4.13 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1007 ve B-1007/1000 karışım bağlayıcısı içeren bünyelerin 80°C’de gece boyu kurutulduktan sonra ham mukavemetinin bağlayıcı miktarına bağlı olarak değişimi.

4.4.1.3 Duramax™ B-1002 Bağlayıcısının Ham Mukavemet Üzerine Etkisi

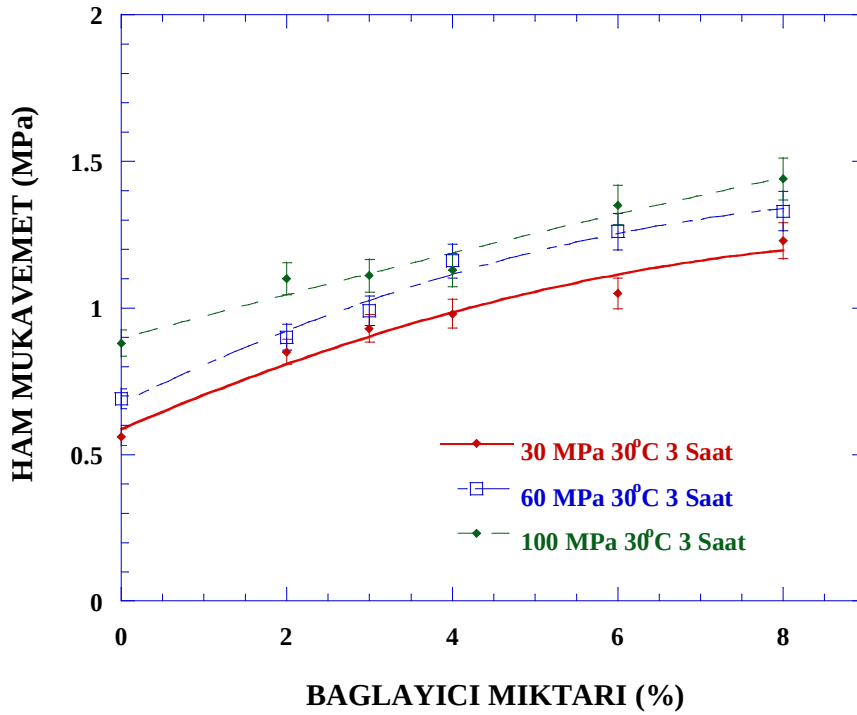
Bünyeye ilave edildiğinde ham mukavemet üzerine etkisinin çalışıldığı bir başka organik bağlayıcı çeşidi ise Duramax™ B-1002 kodlu ticari bağlayıcıdır. Bu bağlayıcının bünyeye ilave edilmesi ile elde edilen ham mukavemet sonuçları Şekil 4.14 ve 4.15'te verilmiştir. Farklı miktarlarda Duramax™ B-1002 bağlayıcısı içeren bünyelere test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1002 bağlayıcısı içeren bünyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi.

Bu bağlayıcı ile diğer bağlayıcı çeşitlerine göre daha düşük ham mukavemetler elde edilmiştir. Diğer bağlayıcı çeşitlerinde olduğu gibi ham mukavemetin artma şekli aynıdır. Duramax™ B-1002 bağlayıcısı içeren bünyelerden üretilen numuneler şekillendirilmelerini takiben hemen test edildiklerinde, bağlayıcı oranları arttırılmış olsa dahi, ham mukavemet değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmemiştir. Fakat numuneler test öncesi bir kurutma işlemine tabi

tutulduklarında ve bu kurutma işleminin sıcaklık derecesi artırıldığında ham mukavemet değerlerinde belirgin bir artış söz konusudur. 80°C’de 3 saat tutulan numuneler ile 80°C’de gece boyu tutulan numunelerin ham mukavemet davranışında belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Duramax™ B-1002 bağlayıcısı içeren bünyelerden farklı presleme basıncında üretilen ve test edilmeden önce 30°C’de 3 saat kurutulan numunelerin presleme basıncına bağlı olarak ham mukavemet davranışı Şekil 4.15’de görülmektedir. Presleme basıncı ve bağlayıcı miktarı arttıkça ham mukavemette az da olsa artmaktadır.

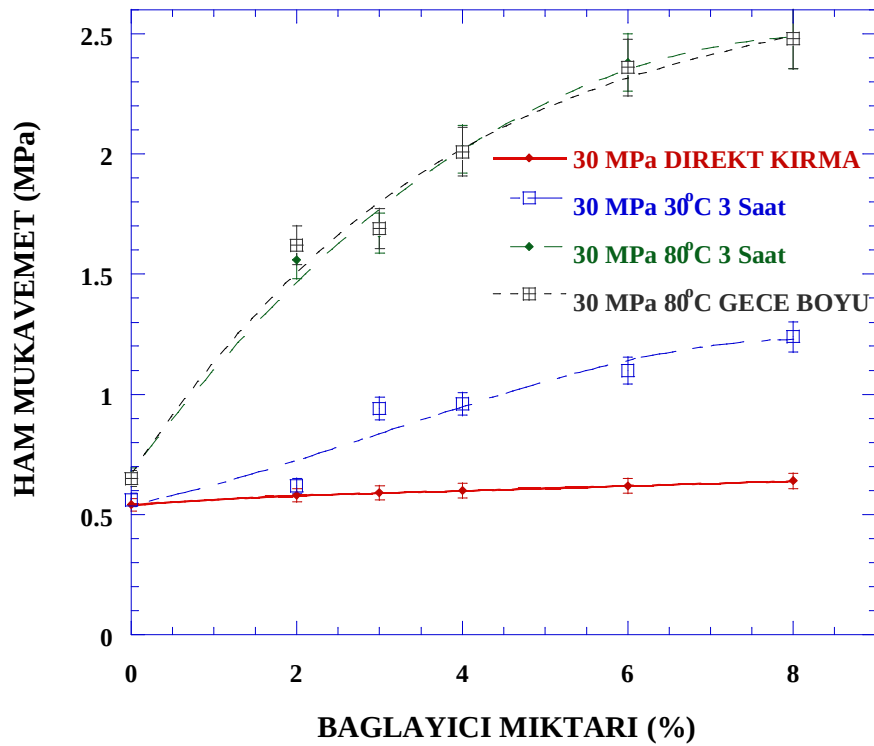


Şekil 4.15 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1002 bağlayıcısı içeren bünyenin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi.

Duramax™ B-1002 bağlayıcısı bünyeye ilave edildiğinde diğer bağlayıcılara göre farklı davranış sergilemiştir. Bu farklılık karışıma bağlayıcı ilave edilip karıştırılmaya başlandığında hemen yüksek oranda plastikleşme meydana gelmesi şeklindedir. Bu bağlayıcı çeşidini içeren sulu bünye karışımı granül yapılmadan önce kurutulmaya bırakıldığında bağlayıcının bünyeyi oluşturan taneciklerin yüzeyini sıvayıp oralarda kalmaktansa kuruyan kütlelerin dış yüzeyinde toplandığı da gözlemlenmiştir. Bu durum Duramax™ B-1002 bağlayıcısının bünyede homojen karışmayı sağlayamadığının ve dolayısıyla da Şekil 4.14 ve 4.15’te görüldüğü gibi ham mukavemetin düşük düzeylerde kalmasının nedeni şeklinde yorumlanmıştır.

4.4.1.4 Duramax™ B-1020 Bağlayıcısının Ham Mukavemet Üzerine Etkisi

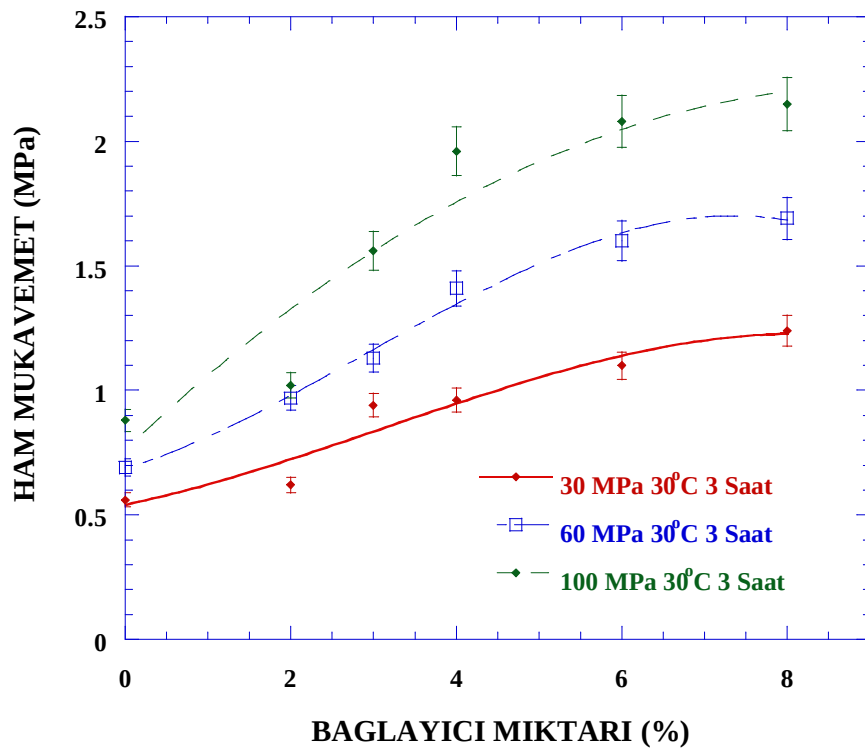
Granül presleme metodu ile şekillendirilen numunelerde ham mukavemet arttırılması yönünde çalışılan bir başka organik bağlayıcı çeşidi ise Duramax™ B-1020 kodlu ticari bağlayıcıdır. Bu bağlayıcının bünyeye ilave edilmesi ile elde edilen ham mukavemet sonuçları Şekil 4.16 ve 4.17’de verilmiştir. Farklı miktarlarda Duramax™ B-1020 bağlayıcısı içeren bünyelere test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi Şekil 4.16’de verilmiştir. Bu bağlayıcı çeşidinin bünyeye ilave edilmesi ile elde edilen ham mukavemet davranışı diğer bağlayıcı çeşitlerinde olduğu gibidir. Duramax™ B-1020 bağlayıcısı içeren bünyelerden üretilen numuneler şekillendirilmelerini takiben test



Şekil 4.16 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1020 bağlayıcısı içeren bünyeye test öncesi farklı şartlarda kurutma işlemi uygulanması veya uygulanmamasının ham mukavemet üzerine etkisi.

edildiklerinde, bağlayıcı oranları arttırılmış olsa dahi, ham mukavemet değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmemiştir. Fakat numuneler test öncesi bir kurutma

işlemine tabi tutulduklarında ve bu kurutma işleminin sıcaklık derecesi arttırıldığında ham mukavemet değerlerinde belirgin bir artış söz konusudur. Özellikle kurutma sıcaklığı 30°C'den 80°C'ye arttırıldığında bu etki daha da belirginleşmektedir. Fakat 80°C'de 3 saat tutulan numuneler ile 80°C'de gece boyu tutulan numunelerin ham mukavemet davranışında belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Duramax™ B-1020 bağlayıcısı içeren bünyelerden farklı presleme basıncında üretilen ve test edilmeden önce 30°C'de 3 saat kurutulan numunelerin presleme basıncına bağlı olarak ham mukavemet davranışı Şekil 4.17'de görülmektedir. Presleme basıncı ve bağlayıcı miktarı arttıkça ham mukavemette belirgin bir artış gözlemlenmiştir.

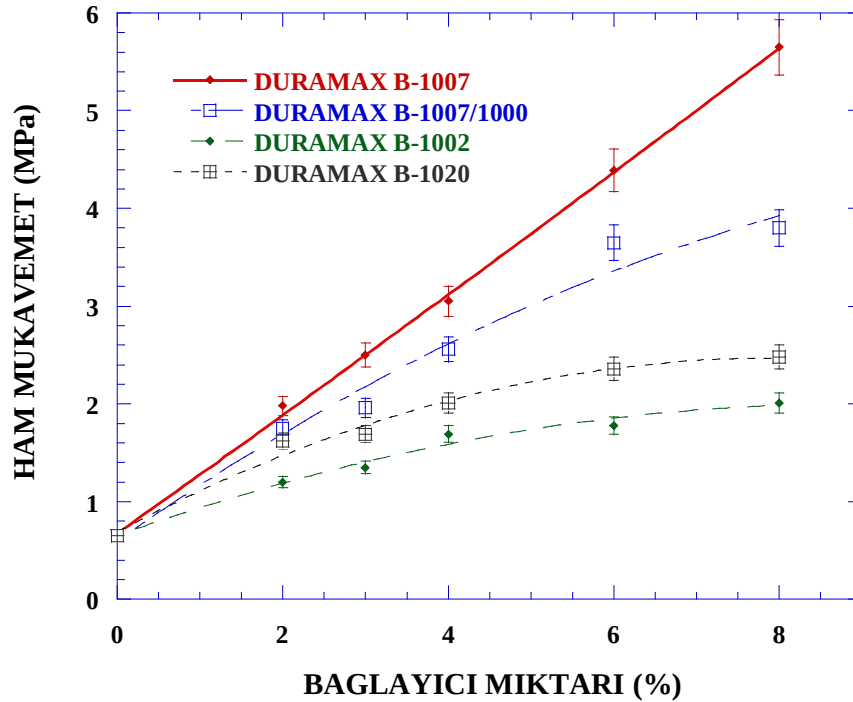


Şekil 4.17 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1020 bağlayıcısı içeren bünyenin ham mukavemetinin presleme basıncına bağlı olarak değişimi.

Duramax™ B-1020 kodlu bağlayıcının bünyeye ilave edilmesi ve karıştırılması sırasında da Duramax™ B-1002'de gözlemlendiği gibi karıştırılmaya başlandığında hemen yüksek oranda plastikleşme meydana gelmiştir ve bu bağlayıcı çeşidini içeren sulu bünye karışımı granül yapılmadan önce kurutulmaya bırakıldığında bağlayıcının bünyeyi oluşturan taneciklerin yüzeyini sıvayıp taneler arasında bağ oluşturmaktansa kuruyan kütleinin dış yüzeyinde toplandığı da gözlemlenmiştir. Bu durum Duramax™ B-1002'deki kadar aşırı derecede değildir, fakat Duramax™ B-1020

kodlu bağlayıcısının da bünyede homojen karışmayı sağlayamadığı düşünülmektedir. Bu da sonuçların ham mukavemet sonuçlarının Duramax™ B-1007 bağlayıcısına göre daha düşük çıkmasına neden olmuştur. İstenilen ham mukavemeti elde etmek için yüksek miktarlarda kullanılması gerekmektedir. Bu da ekonomik açıdan arzu edilmeyen bir durumdur.

Granül presleme metodu ile şekillendirilen numunelerde ham mukavemetin artışı sağlamak üzere bünyeye ilave edilen tüm bağlayıcı çeşitlerinin bünyenin ham mukavemeti üzerine etkisi Şekil 4.18’de görülmektedir. Bu grafikte tüm bu bağlayıcı çeşitleri ile 80°C’de gece boyu kurutmadan sonra elde edilen ham mukavemet değerleri karşılaştırılmıştır. En yüksek ham mukavemet değerleri Duramax™ B-1007 ile en düşük değerler ise Duramax™ B-1002 bağlayıcı ile elde edilmiştir.



Şekil 4.18 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1007 ve B-1007/1000 karışım, B-1002 ve B-1020 bağlayıcısı içeren bünyenin 80°C’de gece boyu kurutulduktan sonra ham mukavemetinin bağlayıcı miktarına bağlı olarak değişimi.

4.4.2 Asıltı Döküm Metodu ile Mukavemet Ölçüm Numunesi Hazırlanması

Asıltı döküm metodu, vitrifiye seramiklerin şekillendirilmesinde en yaygın bir şekilde kullanılan, bünyeyi oluşturan taneciklerin sulu ortamda dağıtılarak

gözenekli kalıplara dökümü ile şekillendirmenin sağlandığı bir methodtur. Bu sistem ile başarılı şekilde ürün üretebilmenin en önemli kritik noktalardan biri de sulu ortamda dağıtılan seramik toz tanelerinin oluşturduğu asıltının akışkanlık derecesidir. Organik bağlayıcı gibi sistemin akıcılığını olumsuz yönde etkileyebilecek ilavelerin yapılması durumunda sistemin akışkanlık derecesinin bağlayıcı ilavesi yapılmamış durumdaki akışkanlık derecesi şartlarına getirilmesi sistemin başarısı açısından gereklidir. Dolayısıyla bu çalışmada da dolu döküm metodu ile silindirik şekilli mukavemet test çubukları hazırlanarak üç nokta eğme mukavemet ölçümlerinin yapılabilmesi için önce asıltının katı içeriğine bağlı olarak ve daha sonra da bağlayıcı ilavesine bağlı olarak asıltıların viskozite ölçümleri yapılarak asıltıların başarılı döküm eldesi için gerekli olan optimum şartlar belirlenmiştir.

4.4.2.1 Viskozite Ölçüm Sonuçları

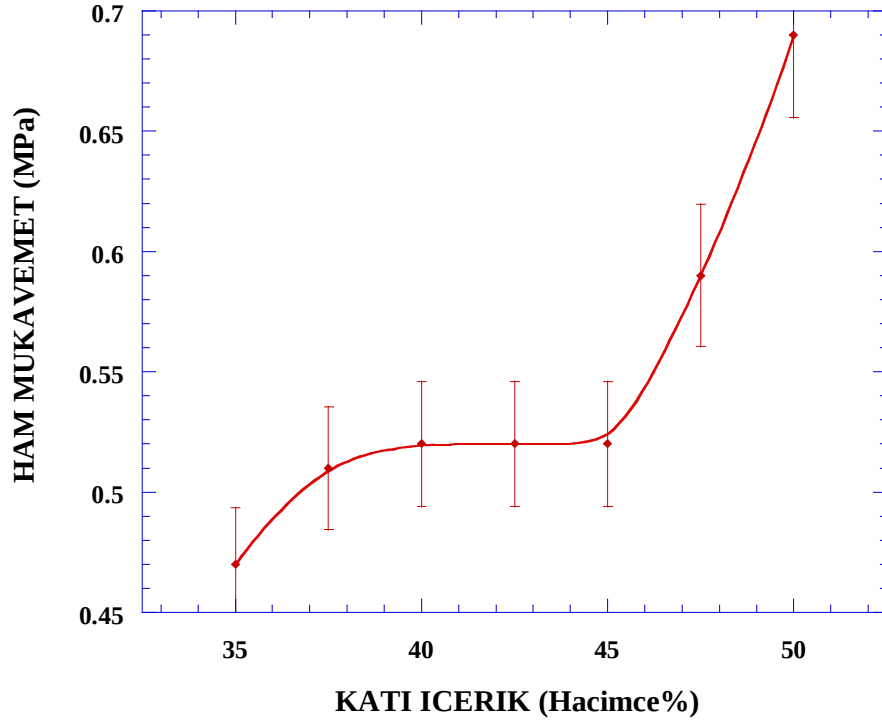
Hazırlanan bünyelerden elde edilen tüm viskozite ölçüm sonuçları Şekil 4.19 ve 20’de grafik halinde verilmiştir. Viskozite ölçümlerine ilk önce bağlayıcı ilavesi yapılmaksızın asıltının katı içeriğinin değiştirilmesi ile başlanmıştır. Hacimce %30-40 katı içerikli asıltılar hazırlanarak viskozite ölçümleri farklı spindel dönme hızlarında ölçülmüştür. Şekil 4.19.a’da 1 RPM dönme hızında katı içeriğine bağlı olarak elde edilen viskozite ölçüm sonuçları görülmektedir. Katı içeriği arttıkça viskozitenin de arttığı gözlemlenmiştir. Çok miktardaki su kalıp gözenekleri tarafından sürekli emilmeye çalışılırken oluşacak partikül dizilimlerini bozabilecektir ve taneler arasında iyi bir mekanik bağlanma gerçekleşmeyecektir. Dolayısıyla döküm sırasında iyi bir partikül dizilimi elde edilebilmesi için asıltının katı içeriği olabildiğince yüksek olmalıdır. Ancak katı içeriğinin artması ile asıltının viskozitesi artmaktadır. Buda hazırlanan asıltının kalıp boşluklarını homojen bir şekilde doldurmasını engeller. Asıltının su miktarını arttırmadan viskozitenin düşürülmesi için partiküllerin yüzey davranışlarını etkileyen ve sistemle uyumlu bir deflokülan ilavesi ile viskozitenin düşürülmesi mümkündür. Şekil 4.19.b hacimce % 40 katı içerikli hazırlanan asıltıya deflokülan ilavesi ile asıltının viskozite değerindeki değişimi göstermektedir. Şekil 4.19.b’de görüldüğü gibi ağırlıkça % 0.03 oranında elektrolit ilavesiyle viskozite başarılı döküm eldesine müsaade edecek düzeylere düşmüştür.

Deflokülan ilave edilerek viskozitesi döküm yapılabilecek düzeye indirilen asıltıya %8'e kadar varan bağlayıcı ilavesi yapıldıktan sonra viskozitedeki değişimi gösteren grafik Şekil 4.20.a'da verilmiştir. Bu şekilden görüleceği üzere asıltının viskozitesinde artan bağlayıcı miktarına bağlı olarak tekrar bir artış gözlemlenmiştir. Bu artış bağlayıcı içeren asıltı ile başarılı döküm eldesine müsaade etmemektedir. Bunun nedeni bağlayıcı ilavesi ile asıltıdaki tanecikler arasında akışkanlığı zorlayacak derecede bağların oluşmasındandır. Bağlayıcı içeren asıltıya tekrar deflokülan ilavesi yapılarak asıltının viskozitesinin döküm yapılabilecek optimum şartlara getirilmesi sağlanmıştır (Şekil 4.20.b).

Organik bağlayıcı ilavesinin asıltı döküm metodu ile şekillendirilen ürünlerin ham mukavemeti üzerine etkisinin çalışılabilmesi için hazırlanacak numuneler; asıltının yukarıda belirtilen optimum viskozite şartlarına getirilmesinden sonra üretilmişlerdir.

4.4.3 Asıltı Döküm ile Elde Edilen Ham Mukavemet Sonuçları

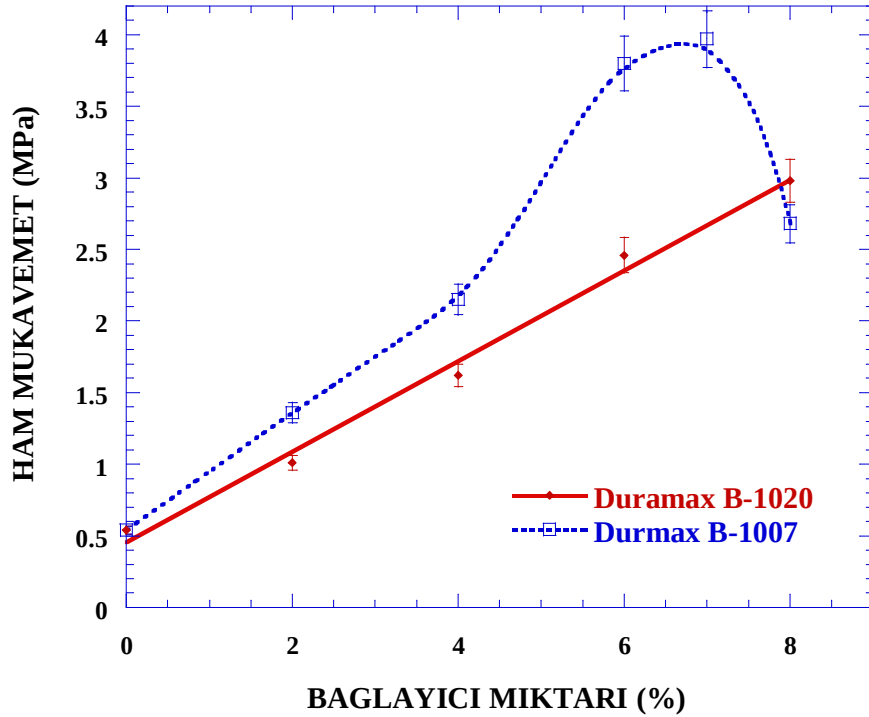
Asıltı döküm yöntemi ile üretilen numunelerin ham mukavemet davranışının incelenmesine bağlayıcı ilavesi olmaksızın asıltının katı içeriğinin etkisinin çalışılması ile başlanmıştır. Hacimce % 35 ile 50 arasında, %2.5 artış kademeleri ile değişen katı içeriklerinde hazırlanan asıltılardan üretilen numuneler üzerinden şekillendirmeyi takiben herhangi bir ön kurutma işlemi yapmaksızın gerçekleştirilen testlerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere hacimce %37.5 ile 45 arasında katı içerikli asıltılardan üretilen numuneler birbirine çok yakın ham mukavemet değerleri üretmişleridir ve bu değerler endüstriyel uygulamalar için kabul edilemeyecek kadar düşük düzeylerde dir. Katı içeriği %45'ten fazla olduğunda ise ham mukavemet değerlerinde fark edilebilir derecede bir artış söz konusudur. Ancak bu yüksek katı oranlarında üretilen asıltıların viskoziteleri de çok artmaktadır, artan miktarlarda deflokülan ilavesi yapılsa dahi endüstriyel uygulamalar için geçerli olabilecek akışkanlık düzeylerine ulaşmak çok zordur. Deneysel çalışmalar sırasında azami dikkat gösterilerek numune üretilenmiştir.



Şekil 4.21 Bağlayıcı içermeyen asıltı ile hazırlanan numunelerin ham mukavemetinin asıltının katı içeriğine bağlı olarak değişimi.

Bağlayıcı içermeyen asıltılardan %45'ten fazla katı içerikli olarak üretilen numunelerde ham mukavemetin görece daha yüksek çıkmasının nedeni döküm sırasında partiküllerin daha sıkı bir düzende dizilmesinden olabilir. Bu ham mukavemet değerleri görece yüksek olsa dahi endüstriyel uygulamalar için kabul edilebilir düzeyde değildir. Dolayısıyla asıltı döküm metodu ile üretilecek ürünlere de organik bağlayıcı ilave etme gereksinimi vardır. Bağlayıcı ilavesi yapılmadan önce asıltının katı içeriğine bağlı ve bağlayıcı ilave edildiği şartlardaki viskozite değişimi göz önünde bulundurularak hazırlanacak asıltının katı içerik değeri hacimce %40 olarak belirlenmiştir. Bağlayıcı olarak granül presleme çalışması için denenen tüm bağlayıcı çeşitleri asıltı döküm yöntemi içinde denenmeye çalışılmıştır. Ancak Duramax™ B-1002 bağlayıcısı ve Duramax™ B-1007/1000 karışım bağlayıcısı ile başarılı numune eldesine imkan tanıyacak şartlarda asıltı üretilmesi mümkün olmamıştır. Dolayısıyla asıltı döküm çalışması için sadece Duramax™ B-1007 ve B-1020 kodlu bağlayıcılar denenmiştir. Ayrıca granül preslemesi çalışmasından elde edilen gözlemler ışığında asıltı döküm çalışmasında sadece dökümden sonra 80°C'de ön kurutma yapılarak elde edilen numuneler üzerinden ham mukavemet davranışı tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.22 farklı miktarlarda Duramax™ B-1020 ve B-

1007 bağlayıcısı içerecek şekilde asıltı döküm metodu ile şekillendirilen numuneler üzerinden ölçülen ham mukavemetin bağlayıcı içeriğine göre değişimini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere Duramax™ B-1020 bağlayıcısı miktarının artışı ile ham mukavemet değerindeki artış arasında lineer bir ilişki gözlemlenirken benzer bir ilişki Duramax™ B-1007 bağlayıcısı ilavesi durumunda gözlemlenmemiştir. Bu bağlayıcı çeşidi ile maksimum ham mukavemet değerleri % 6-8 değerler arasında elde edilirken bu miktarı aşan oranlarda bağlayıcı ilavesi durumunda ham mukavemet değerinde dramatik bir azalma söz konusudur. Bu azalmanın nedeni bu bağlayıcı çeşidinin görece yüksek miktarlarda ilave şartlarında bağlayıcının homojen şekilde dağılarak taneciklerin yüzeyini sıvayıp taneler arasında köprü bağları oluşturmaktansa, taneler arasında kümelenmesi veya su ile kalıp cidarlarına doğru taşınması olabilir. Endüstriyel açıdan da uygun olacağı ve düşük oranlarda ilave edildiğinde herhangi bir olumsuzluk yönü olmayan bu her iki bağlayıcı çeşidi de ham mukavemeti arttırmak üzere asıltı döküm metodu ile şekillendirilecek anortit bazlı vitrifiye seramiklere ilave edilebilirler.



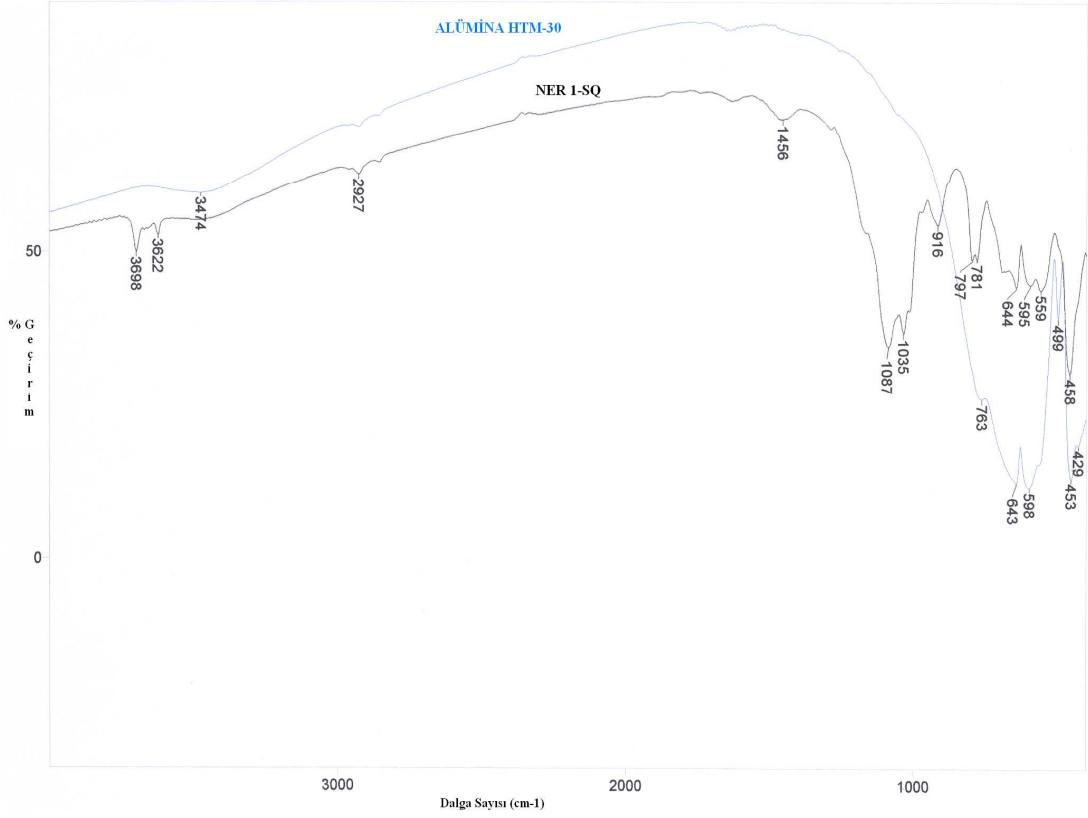
Şekil 4.22 Farklı miktarlarda DURAMAX B-1007 ve B-1020 bağlayıcısı içeren asıltıdan üretilen numunelerin ham mukavemetinin bağlayıcı miktarına bağlı olarak değişimi.

4.5 Fourier-Transformu Spektroskopisi

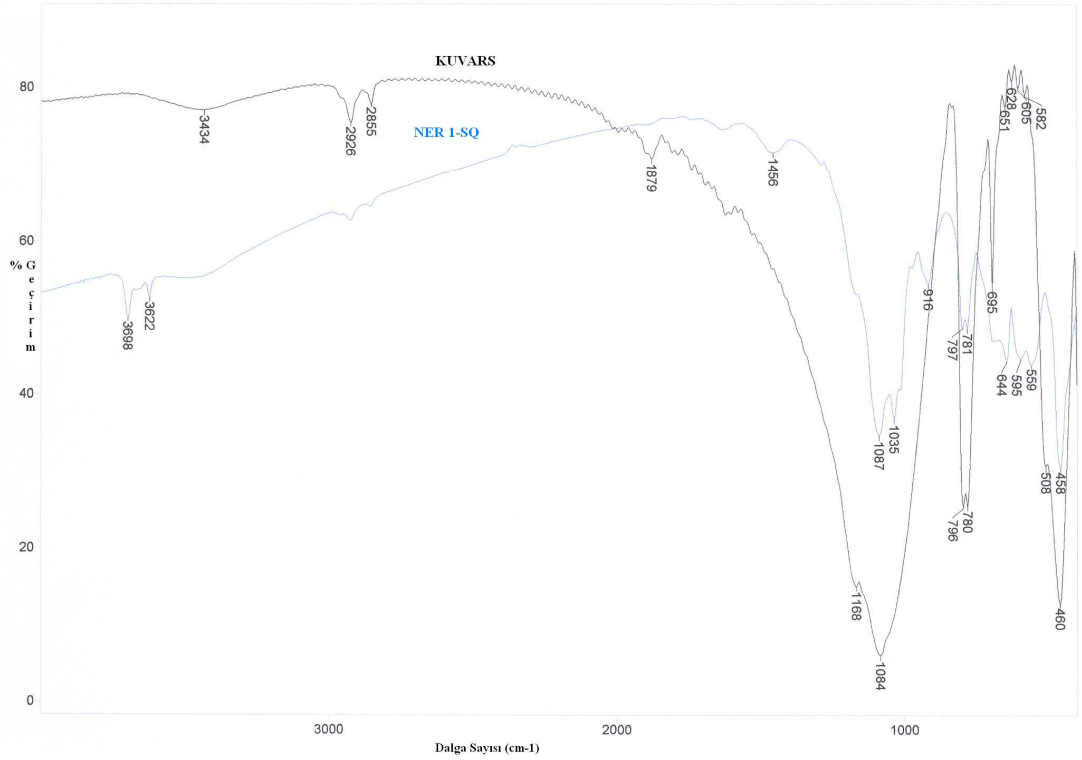
Seramik-polimer etkileşiminin görülebilmesi için Fourier-Transformu Spektroskopisi çalışması gerçekleştirilmiştir. NER-1SQ karışımından elde edilen analiz sonucundaki grafik üzerinde görülen dalga sayılarının hangi hammaddelerden kaynaklandığının tespit edilebilmesi için her bir hammaddenin ayrı ayrı FT-IR analizi yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen grafikler Şekil 4.23-28’de verilmiştir. Ayrıca bu grafikler üzerinde tespit edilen dalga sayılarının hangi bileşene ait olduğunun belirlenebilmesi ve karşılaştırma yapılabilmesi için her bir bileşenden elde edilen dalga sayılarının rakamsal değerleri Tablo 4.4’te listelenmiştir.

Tablo 4.4 NER 1-SQ Karışımı ve Karışımı Oluşturan Hammaddelerden FT-IR Analizi Sonucu Elde Edilen Frekanslar.

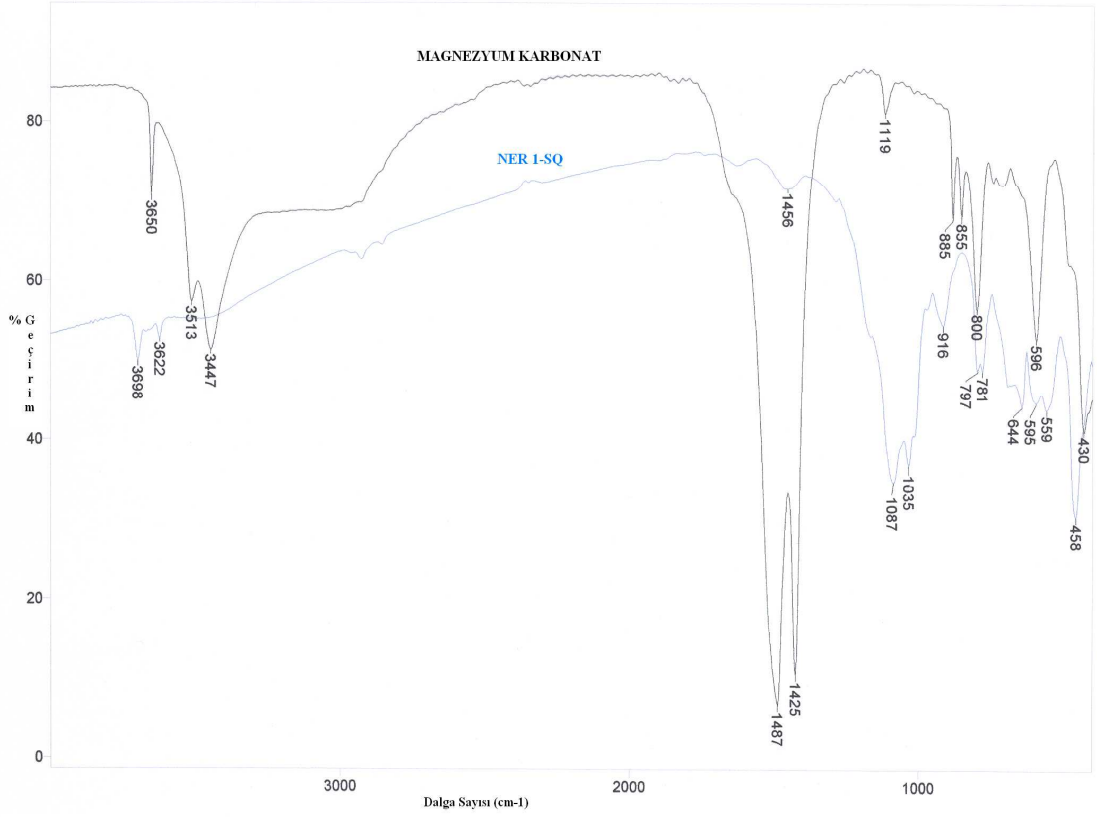
NER 1-SQ (cm ⁻¹)	Volastonit (cm ⁻¹)	Alümina (cm ⁻¹)	Kuvars (cm ⁻¹)	Süper standart kil (cm ⁻¹)	Ukrayna topak kili (cm ⁻¹)	Magnezyum Karbonat (cm ⁻¹)
3698				3697, 3656	3698, 3656	3650
3622				3622	3624	3513
	3441	3474	3434	3460	3447	3447
2927	2925		2926	2926	2926	
2855	2855		2855	2855	2855	
			1879			
1642	1642			1635	1637	
						1487
1456	1433					1425
	1259					
1168			1168			
1087	1086		1084	1105	1107	1119
	1061					
1035	1020			1033, 1012	1033, 1009	
	966			936		
916	927			915	914	
	903					885, 855
797			796	793	798	800
781		763	780	756	779, 755	
681	681		695	697	698	
644	645	643	651, 628			
595	607	598	605, 582			596
559	566		508	540	537	
	473	499	460	471	472	
454	454	458		431	430	430



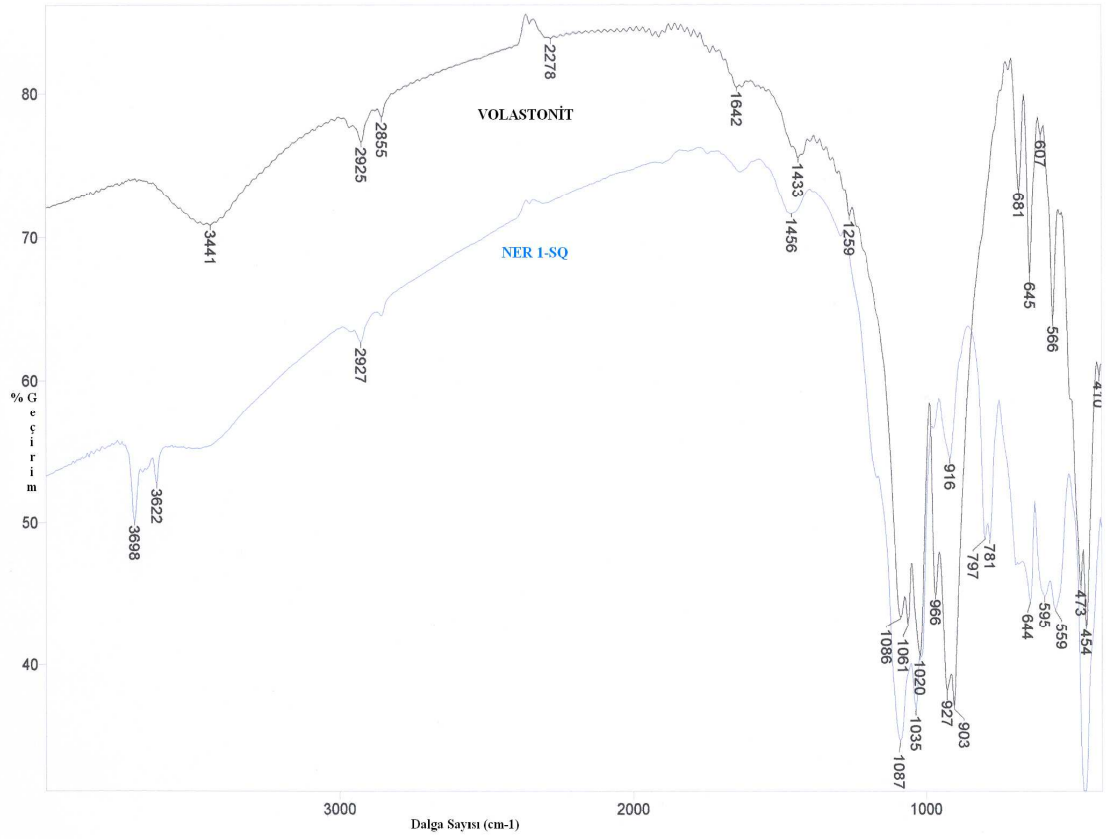
Şekil 4.23 Alümina HTM-30 ile NER-1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması.



Şekil 4.24 Kuvars ile NER-1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması.



Şekil 4.25 Magnezyum Karbonat ile Ner-1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması.



Şekil 4.26 Volastonit ile Ner-1-SQ karışımının FT-IR karşılaştırması.

Şekil 4.23-4.28 arasında sırasıyla alumina, kuvars, magnezyum karbonat, volastonit, süper standart kil ve Ukrayna topak kilinin NER 1-SQ karışımlarından elde edilen FT-IR analiz karşılaştırmaları görülmektedir.

Şekil 4.23-4.28 arasındaki hammaddelerden elde edilen dalga sayısı pikleri ile NER 1-SQ karışımından elde edilen dalga sayısı piklerinin karşılaştırılma grafikleri incelendiğinde; NER 1-SQ karışımındaki 3698 ve 3622 cm^{-1} piklerinin süper standart kil, Ukrayna topak kili ve magnezyum karbonattan geldiği görülmektedir. Hammaddelerde 3400 cm^{-1} civarında görülen pik ise H_2O pikidir. Numuneler FT-IR analizleri yapılmadan önce 105°C etüvde gece boyu kurutulmuş ve içlerindeki su uzaklaştırılmıştır. Bu yüzden bu pikin FT-IR analizi için numunelerin hazırlanması esnasında kullanılan KBr'ün içerdiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. NER 1-SQ karışımında bu pik çok düşük şiddette gözlemlenmektedir. NER 1-SQ karışımında elde edilen 2927 ve 2855 cm^{-1} pikleri ise, süper standart kil, Ukrayna topak kili, volastonit ve kuvars hammaddelerinden kaynaklanmaktadır.

Karışımın FT-IR analizi sonucu görülen 1642 , 1035 ve 916 cm^{-1} pikleri Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28'de açıkça görüldüğü gibi volastonit, süper standart kil ve Ukrayna topak kili hammaddelerinde oluşan piklerdir. Şekil 4.26'daki volastonit ile NER 1-SQ karışımında oluşan dalga sayılarının karşılaştırılmasına ait grafik incelendiğinde saf volastonit mineralinin FT-IR analizinden elde edilen 1259 , 1061 , 966 ve 903 cm^{-1} pikleri NER 1-SQ karışımında görülmemektedir. Çünkü saf volastonit mineralinde bile bu pikler çok şiddetli değildir. Karışımın ortaya çıkmamaları doğaldır. NER 1-SQ karışımında gözlemlenen 1168 cm^{-1} piki ise Şekil 4.24 ve Tablo 4.4'te görüldüğü gibi tamamen kuvars hammaddesinden ortaya çıkmaktadır. Karışımın yer alan 1087 cm^{-1} pikinin volastonit, kuvars, süper standart kil, Ukrayna topak kili ve magnezyum karbonattan geldiği Tablo 4.4'ten açıkça görülmektedir. Şekil 4.27 ve 4.25'te de görüldüğü gibi süper standart kilde görülen 936 cm^{-1} piki ve magnezyum karbonatta görülen 885 ve 855 cm^{-1} pikleri saf hammaddelerde bile çok şiddetli değildirler. Bu hammaddeler hazırlanan NER 1-SQ karışımında düşük oranda kullanıldığı için bu pikler karışımın gözlemlenememektedir.

Karışımın görülen 797 cm^{-1} piki kuvars, süper standart kil, Ukrayna topak kili ve magnezyum karbonattan kaynaklanmaktadır. 781 cm^{-1} piki ise alumina, kuvars,

süper standart kil ve Ukrayna toprak kilinden gelmektedir. NER 1-SQ karışımının FT-IR analizinde ortaya çıkan 681 cm^{-1} piki ise volastonit, kuvars, süper standart kil ve Ukrayna toprak kilinde ortaya çıkan piklerden oluşmaktadır. 644 cm^{-1} piki volastonit, alumina ve kuvarstan, 595 cm^{-1} piki volastonit, alumina, kuvars ve magnezyum karbonattan, 559 cm^{-1} piki ise volastonit, kuvars, süper standart kil ve Ukrayna toprak kilinden gelmektedir. Hammaddelerde $460\text{--}499\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler ise düşük şiddetli pikler olduğu için karışımın FT-IR analizinde ortaya çıkmamıştır. NER 1-SQ karışımındaki 454 cm^{-1} piki kuvars hariç diğer tüm hammaddelerden gelmektedir.

Bünyeye bağlayıcı ilave edildiğinde bünyenin seramik toz bileşenleri ile etkileşimlerinin incelenmesi için sadece bağlayıcıların ve bağlayıcı ilave edilmiş bünyelerden alınan örneklerin FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Sadece bağlayıcı ve bağlayıcı içeren bünyelerin analizlerinden elde edilen grafikler karşılaştırmalı olarak Şekil 4.29-33'de verilmiştir. Ayrıca bu grafikler üzerinde tespit edilen dalga sayılarının hangi bileşenden kaynaklandığının belirlenebilmesi ve karşılaştırma yapılabilmesi için sadece bağlayıcı içeren numunelerden elde edilen dalga sayılarının rakamsal değerleri Tablo 4.5'te listelenmiştir. Ayrıca Tablo 4-6'da NER 1-SQ karışımı ve bu karışıma Duramax B-1007, Duramax B-1007/1000 karışımı, Duramax B-1002, Duramax B-1020 ve Duramax B-1000 bağlayıcıların ilave edilmesinden sonra yapılan FT-IR analizi sonucu elde edilen dalga sayılarının rakamsal değerleri listelenmiştir. Bu tablolar ile birlikte incelendiğinde, NER1-SQ karışımına bağlayıcı ilave edildiği zaman hangi piklerin hammaddelerden hangi piklerin bağlayıcıdan geldiği açıkça görülmektedir. Şekil 4.29-4.33'den de bu farklar açıkça görülebilmektedir.

NER 1-SQ karışımına ilave edilen tüm Duramax akrilik bağlayıcıların FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde hammaddelerden gelen pikler çıkarıldığı zaman tüm bağlayıcılardan $1733\text{--}1738\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı piklerin geldiği görülmüştür. Bu dalga sayıları karbonil gruplarını göstermektedir. Fakat hidrojen bağının karbonil grubunun yanında hammaddeler ile suyun etkileşmesi sonucu da oluştuğu da düşünülmektedir. Duramax B-1007 içeren numunede Duramax B-1000, Duramax B-1002, Duramax B-1007-1000 ve Duramax B-1020'ye göre daha keskin 1733 cm^{-1} dalga sayısı piki

Tablo 4.5 NER 1-SQ karışımına ilave edilen bağlayıcılardan FT-IR analizi sonucu elde edilen frekanslar.

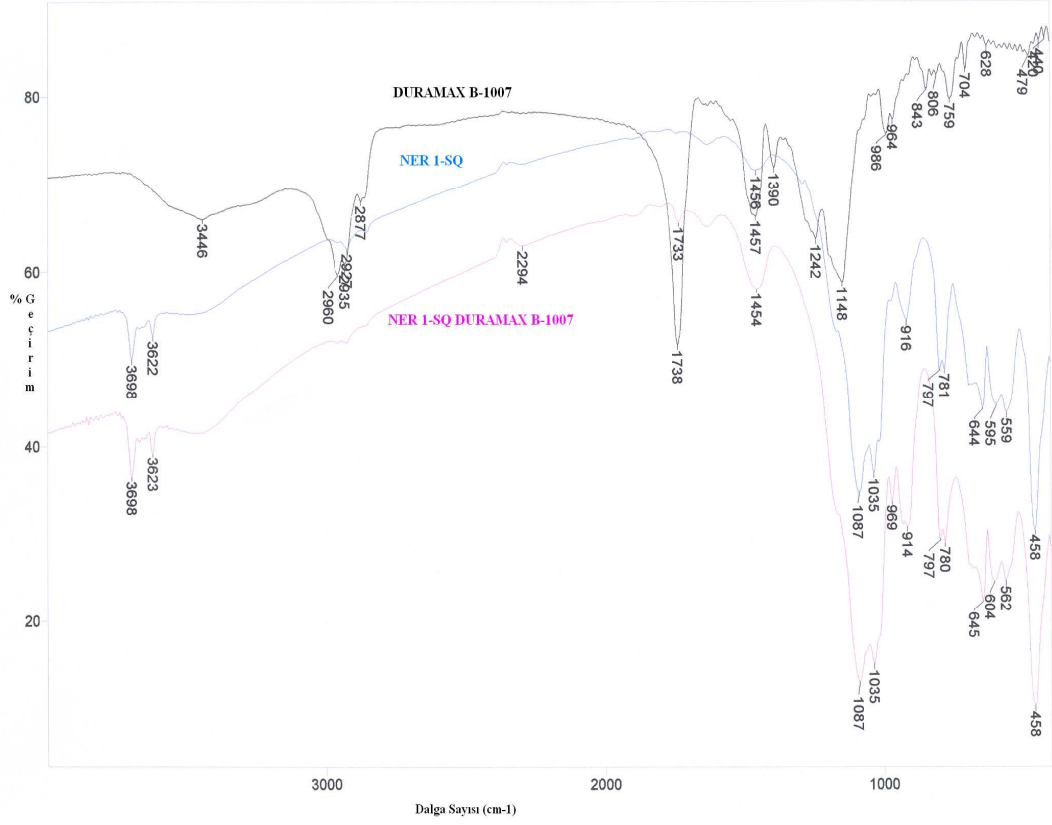
Duramax B-1007 (cm ⁻¹)	Duramax B-1007-1000(cm ⁻¹)	Duramax B-1002 (cm ⁻¹)	Duramax B-1020 (cm ⁻¹)	Duramax B-1000 (cm ⁻¹)
3446	3440	3445	3437	3434
				3159
			3085	
			3063	
			3029	
2960	2961	2984	2958	2963
2935	2931	2939	2927	2932
2877	2877		2858	
				2279
			1945	
1738	1738	1735	1731	1737
	1636			
			1603	
		1514	1495	
1457	1461	1450	1453	1457
1390	1389	1382	1380	1401
1242		1259	1260	
1148		1162	1161	1125
		1100		
	1070	1026	1029	1025
986	993			
964		956		
			908	
843	843	854		
806				
759	758	787	758	
704	704		698	
628				667
				646,621
				584,563
			540	542,522
				500
479				
440				434
420				416

oluşturmuştur. Karışımında Duramax B-1007-1000 bağlayıcıdan kaynaklanan 1737 cm⁻¹ dalga sayısı piki ise mukavemet sonuçlarını doğrular bir şekilde , Duramax B-1002, Duramax B-1000 ve Duramax B-1020’ den kaynaklanan piklerden daha keskin , Duramax B-1007’ den kaynaklanan pikten ise daha zayıftır. Duramax B-1000 bağlayıcı tek başına NER 1-SQ karışımına ilave edildiği zaman fazla keskin

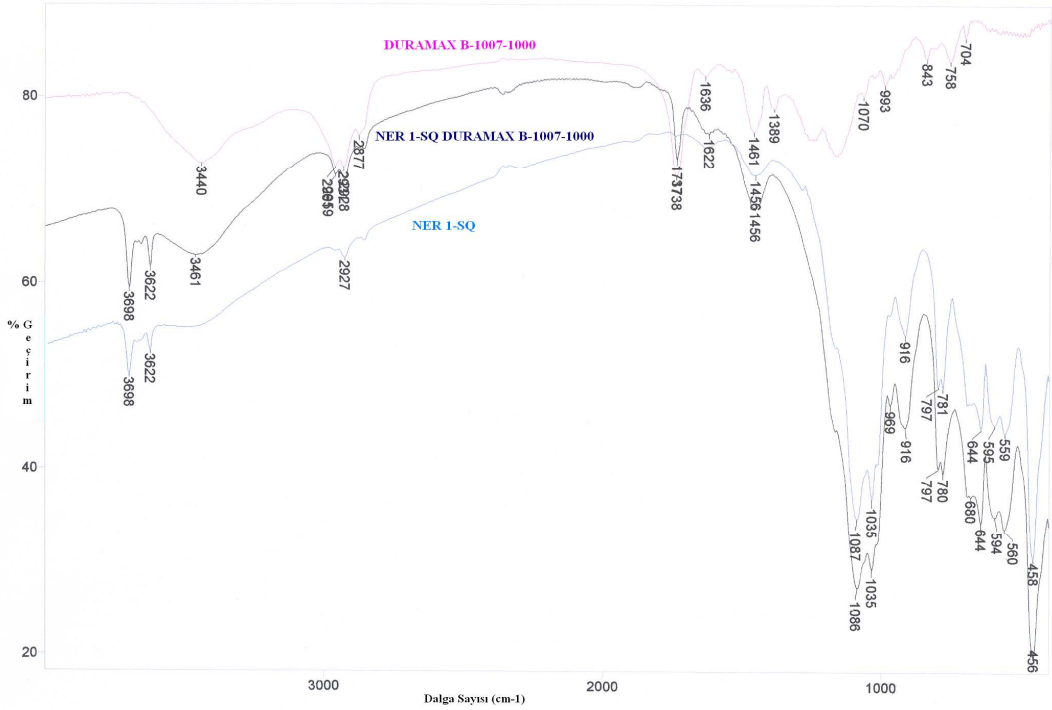
olmayan hidrojen bağı piki oluşturmaya rağmen, Duramax B-1007 ile birlikte karıştırıldıktan sonra NER 1-SQ karışımına ilave edildiğinde daha şiddetli pik oluşturmaktadır.

Tablo 4.6 NER 1-SQ karışımı ve bu karışıma değişik bağlayıcılar ilave edilmesinden sonra yapılan FT-IR analizi sonucu elde edilen frekanslar.

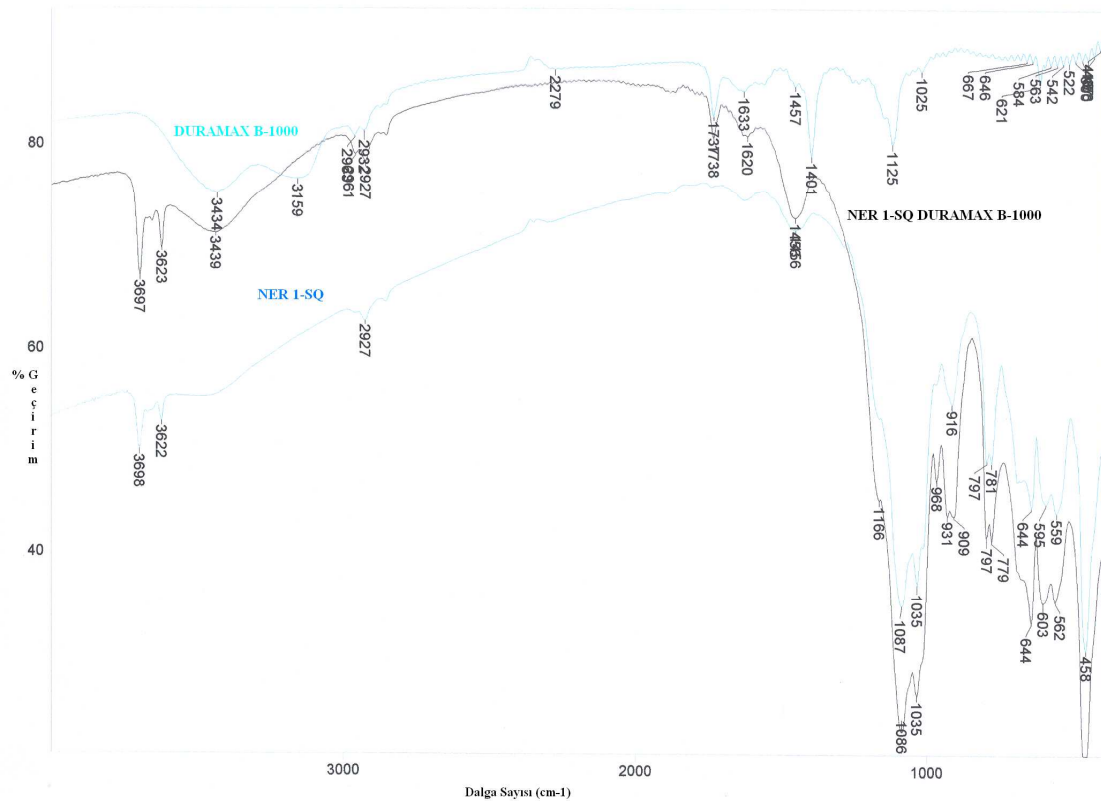
NER 1-SQ (cm ⁻¹)	NER 1-SQ-DB 1007 (cm ⁻¹)	NER 1-SQ-DB 1000-1007 (cm ⁻¹)	NER 1-SQ-DB 1002 (cm ⁻¹)	NER 1-SQ-DB 1020 (cm ⁻¹)	NER 1-SQ-DB 1000 (cm ⁻¹)
3698	3698	3698	3697	3698	3697
3622	3623	3622	3622	3623	3623
		3461	3450	3459	3439
		2959			
2927		2928	2927	2927	2927
2855				2857	
	2294				
	1733	1737	1733	1733	1738
1642		1622	1620	1622	1620
1456	1454	1456	1456	1454	1456
1168					
1087	1087	1086	1086	1087	1086
1035	1035	1035	1035	1035	1035
	969	969	1016	969	968
916	914	916	916	914	931
					909
797	797	797	797	797	797
781	780	780	780	780	779
681		680	693		
644	645	644	643	645	644
595	604	594	593	604	603
559	562	560	558	562	562
454	458	456	458	457	457



Şekil 4.29 Duramax B-1007 bağlayıcı, Ner 1-SQ ve Ner 1-SQ-Duramax B-1007 karışımlarının FT-IR karşılaştırması.



Şekil 4.30 Duramax B-1007-1000 bağlayıcı, Ner 1-SQ ve Ner 1-SQ-Duramax B-1007-1000 karışımlarının FT-IR karşılaştırması.



Şekil 4.33 Duramax B-1000 bağlayıcı, NER 1-SQ ve NER 1-SQ-Duramax B-1000 karışımlarının FT-IR karşılaştırması.

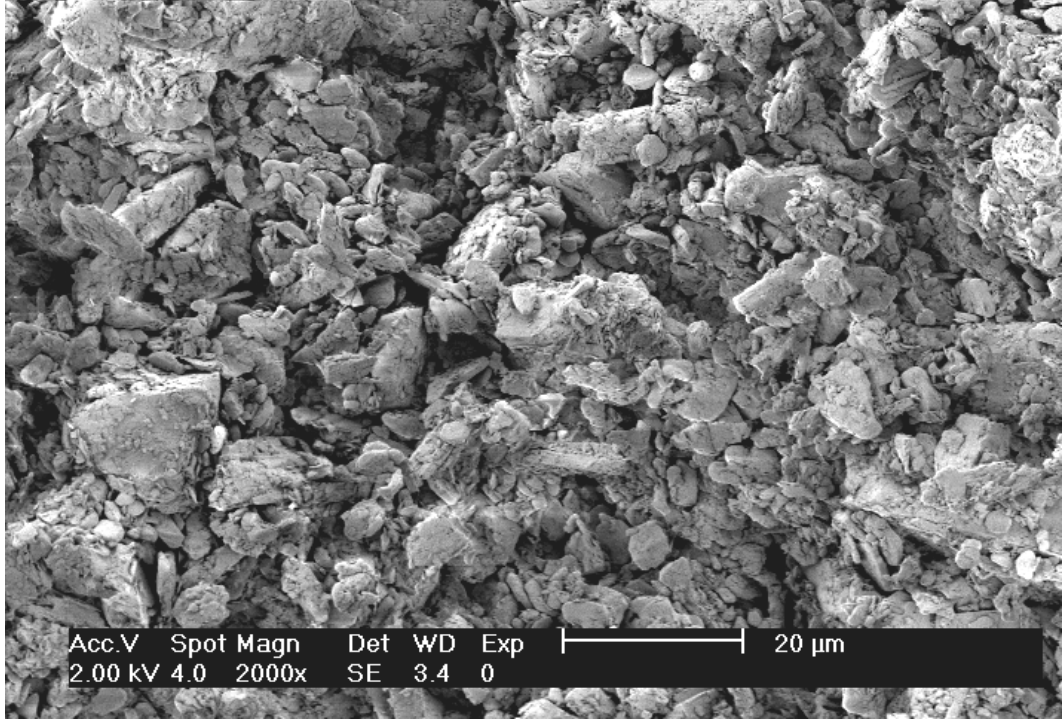
4.6 SEM Mikroyapı Analizi

Organik bağlayıcı ilavesinin şekillendirilmiş ürünlerdeki partikül dizilimleri üzerine etkisinin gözlemlenebilmesi için bağlayıcı içermeyen ve içeren numunelerden ve test edilmeden önce bir ön kurutma işlemine tabi tutulan numunelerin kırık yüzeylerinden taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınmıştır. Bu SEM görüntüleri Şekil 4.34 bağlayıcı içermeyen bünyeden üretilen numunenin kırık yüzeyinden elde edilmiştir. Görüldüğü gibi tanelerin birbirine kontak noktası azdır, taneler arasında iyi bir sıkı paketlenme yoktur. Bu gözlem neden bağlayıcı içermeyen bünyelerden üretilen numunelerin ham mukavemetinin düşük olduğuna bir cevap olabilir. En yüksek ham mukavemet değerlerinin elde edildiği Duramax B-1007 bağlayıcı ilavesinin ve bu bağlayıcı içeren numunelere test edilmeden önce uygulanan ön kurutma işlemlerinin mikroyapı üzerine etkisinin görüldüğü SEM fotoğrafları Şekil 4.35-4.38’de verilmiştir. Duramax B-1007 bağlayıcının NER 1-SQ kompozisyonu üzerindeki etkisini incelediğimizde, bağlayıcı ilavesi olmayan numunelerde kötü bir paketlenme görülmektedir. Duramax B-1007

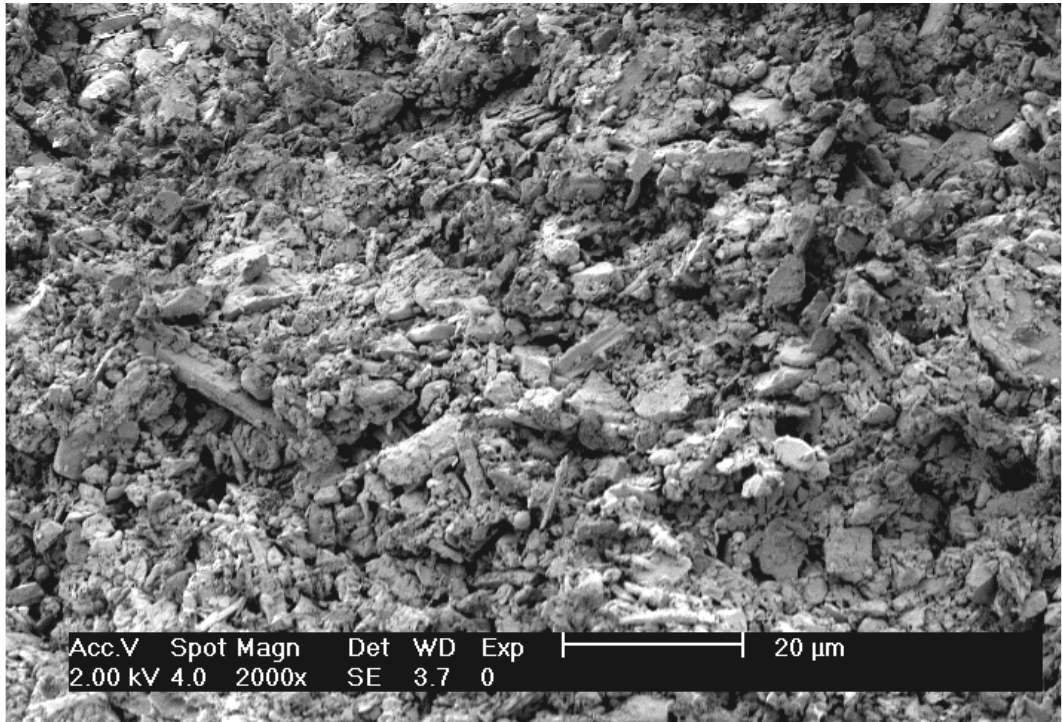
bağlayıcı ilave edilip direkt üç nokta eğme deneyi ile test edilen numunelerde ise paketlenme biraz daha iyidir, fakat belirgin bir fark gözlemlenmemektedir. Duramax B-1007 bağlayıcı ilave edilip 30°C’de üç saat kurutulan numunelerde paketlenme artmaya başlamıştır. 80°C’de kurutulan numunelerde ise sıkı paket bir yapısı gözlemlenmektedir. Yüksek yaş yoğunluğa sahip numuneler etüvde kurutulma sıcaklığı ve sürelerinin artması ile bağlayıcının etkisini tamamen göstermesi sonucunda sıkı bir paketlenme meydana getirmiştir. Bu da ham mukavemet sonuçlarına paketlenme ile doğru orantılı olarak yansımıştır.

NER 1-SQ karışımına katılarak ham mukavemet çalışması yapılan diğer bağlayıcı çeşitlerini içeren numunelerin de mikroyapı çalışması yapılmıştır. Mikroyapı çalışması için en iyi ham mukavemet değerlerinin elde edildiği 80°C’de gece boyu kurutulan numuneleri seçilmiştir ve bu numunelerin kırık yüzeyleri üzerinden SEM fotoğrafları alınarak değişik bağlayıcıların mikroyapı üzerine etkisi karşılaştırılmıştır. Bu bağlayıcı çeşitlerini içeren numunelerin SEM fotoğrafları Şekil 4.39-4.40’da verilmiştir. Mikroyapı fotoğraflarının karşılaştırılması sonucunda da ham mukavemet sonuçlarını destekleyen paketlenmeler (partikül dizilimleri) gözlemlenmiştir. En iyi paketlenme Duramax B-1007 bağlayıcı ile hazırlanan numunelerde gözlemlenmiştir. C-H bağlarının en iyi olduğu bu numune çeşidinde paketlenmeyle doğru orantılı olarak yüksek mukavemetler elde edilmiştir. Duramax B-1020 bağlayıcının etkisine bakıldığında ise paketlenme Duramax B-1007 bağlayıcıya göre daha kötü Duramax B-1002 bağlayıcıya göre ise daha iyidir. Whitman ve arkadaşlarının [1997] da belirttiği gibi yüksek bağlayıcı Tg’sinin ham mukavemeti ve granül akışını artırdığı, düşük bağlayıcı Tg’sinin ise kolay granül deformasyonu verdiği ortaya çıkmıştır. Duramax B-1020 ve B-1002 bağlayıcılarının paketlenmesinin kötü olması Şekil 4.41-4.42’de görüldüğü gibi bağlayıcının homojen olarak yapıya karışmayıp üstte birikmesinden kaynaklanmaktadır. Duramax B-1002 bağlayıcı ile hazırlanan numunelerde ise bağlayıcı ilavesi olmayan numunelerdekine benzer olarak kötü bir paketlenme gözlemlenmektedir. Bu bağlayıcı çeşidi numune üzerinde belli bölgelerde birikerek homojen bir karışma meydana getirmemektedir. Dolayısıyla düşük mukavemetler de elde edilmiştir. Bu bağlayıcı çeşidinin granül presleme yöntemi için uygun olmadığı saptanmıştır. Duramax B-1002 bağlayıcının numune üzerinde belli bir bölgede birikmesi cam

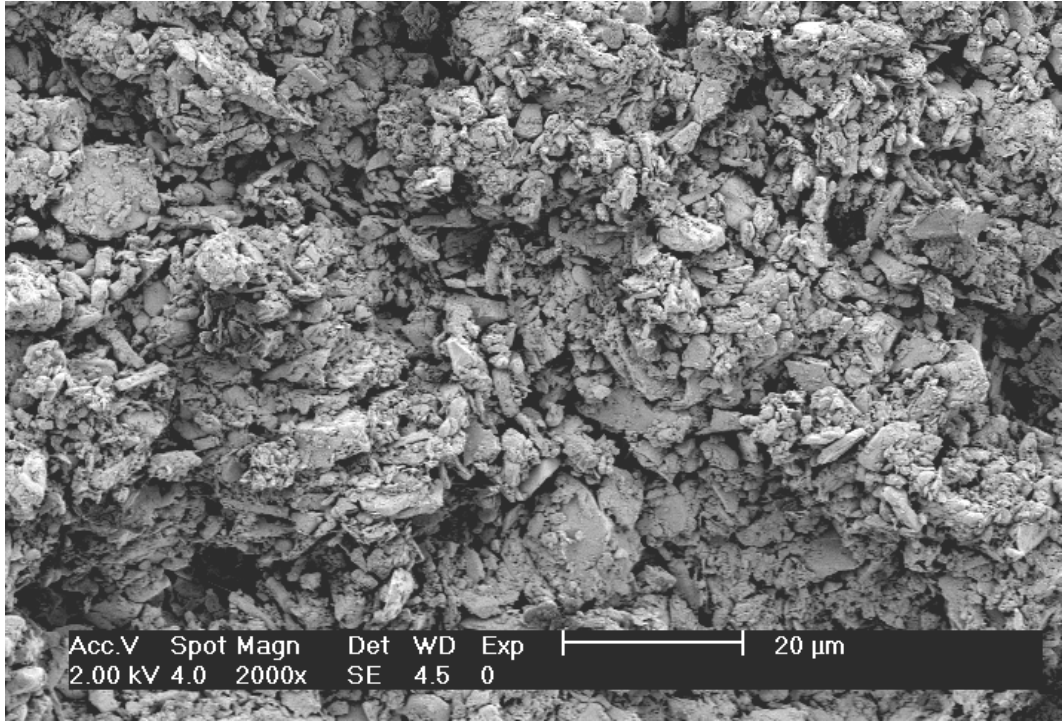
geçiş sıcaklığının oda sıcaklığının çok altında olmasından (-25°C) da kaynaklanmaktadır.



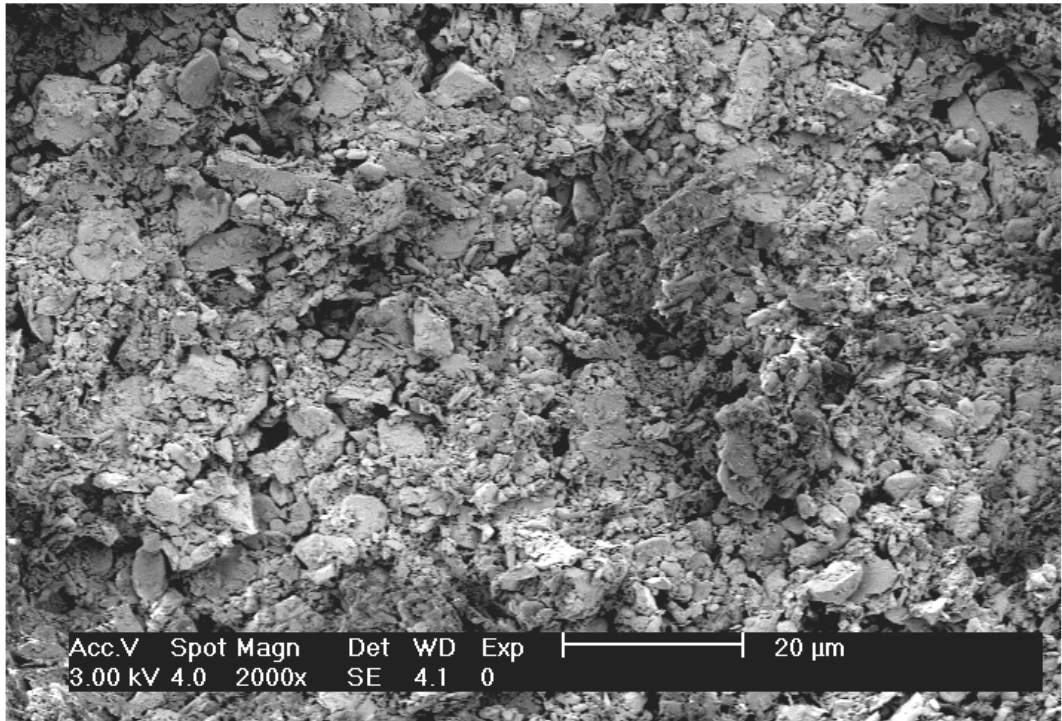
Şekil 4.34 Bağlayıcı içermeyen bünyeden üretilen numunenin kırık yüzeyinden elde edilmiş SEM fotoğrafı.



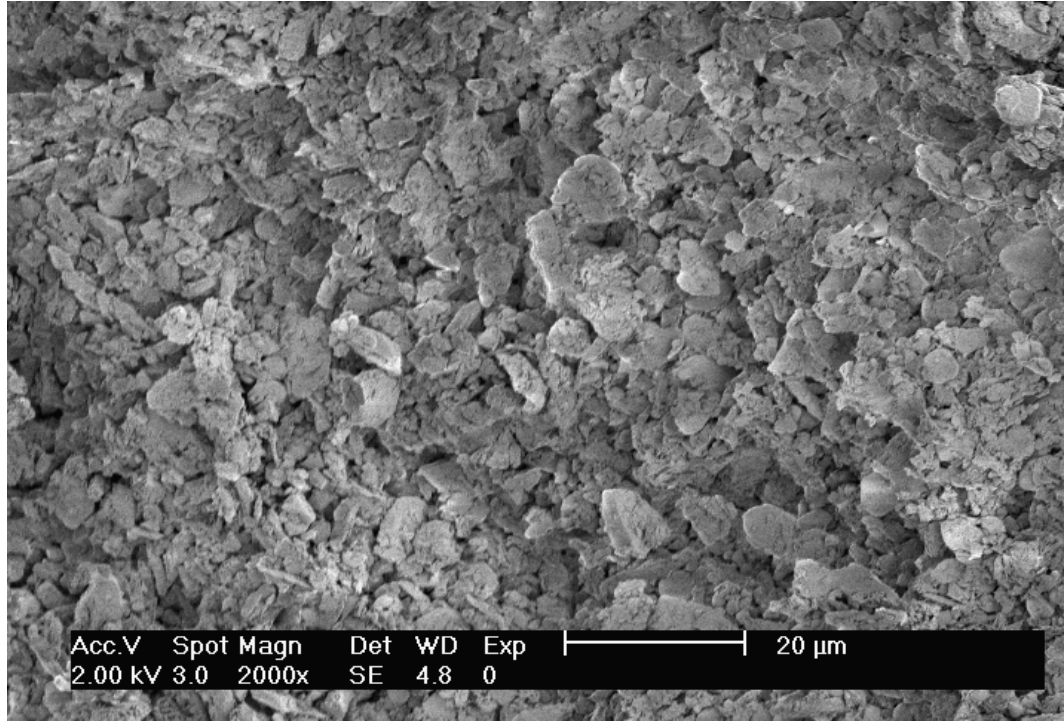
Şekil 4.35 %3 Duramax B-1007 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve direkt test edilen numunenin kırık yüzeyinden elde edilmiş SEM fotoğrafı.



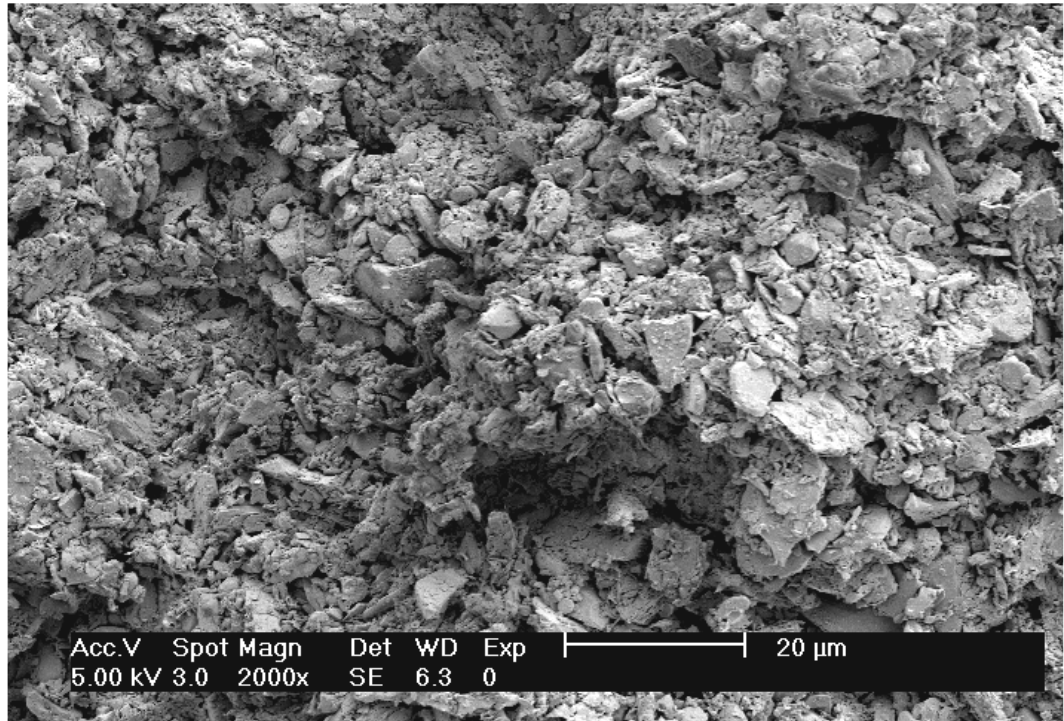
Şekil 4.36 %3 Duramax B-1007 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 30°C’de 3 saat kurutulan numunenin kırık yüzeyinin SEM fotoğrafı.



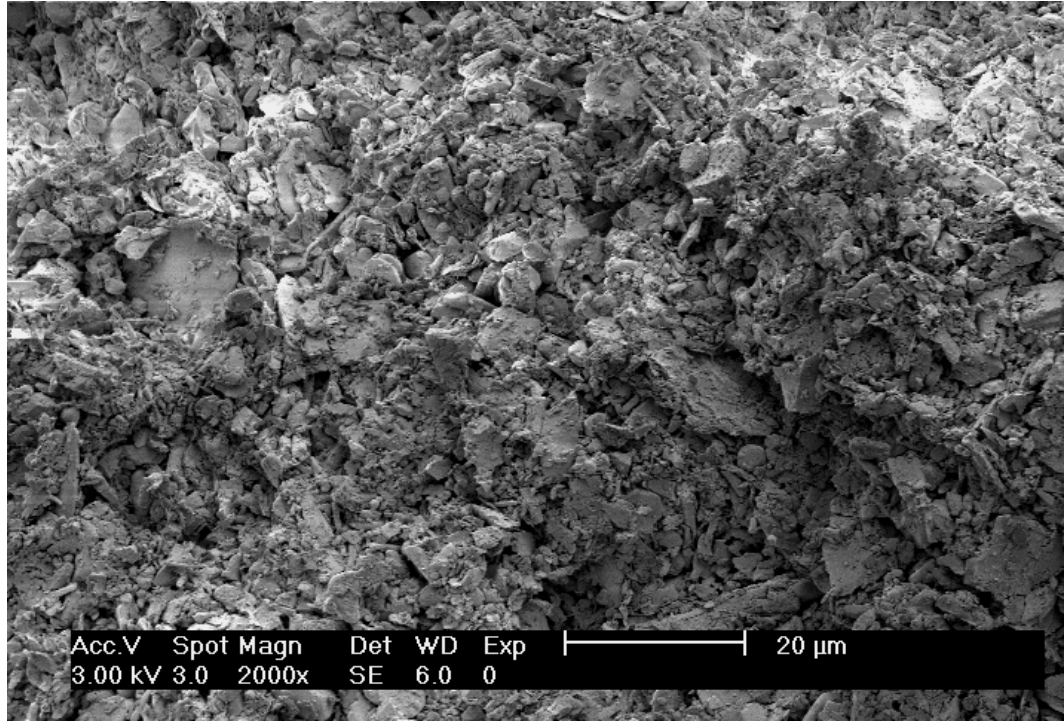
Şekil 4.37 %3 Duramax B-1007 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 80°C’de 3 saat kurutulan numunenin kırık yüzeyinin SEM fotoğrafı.



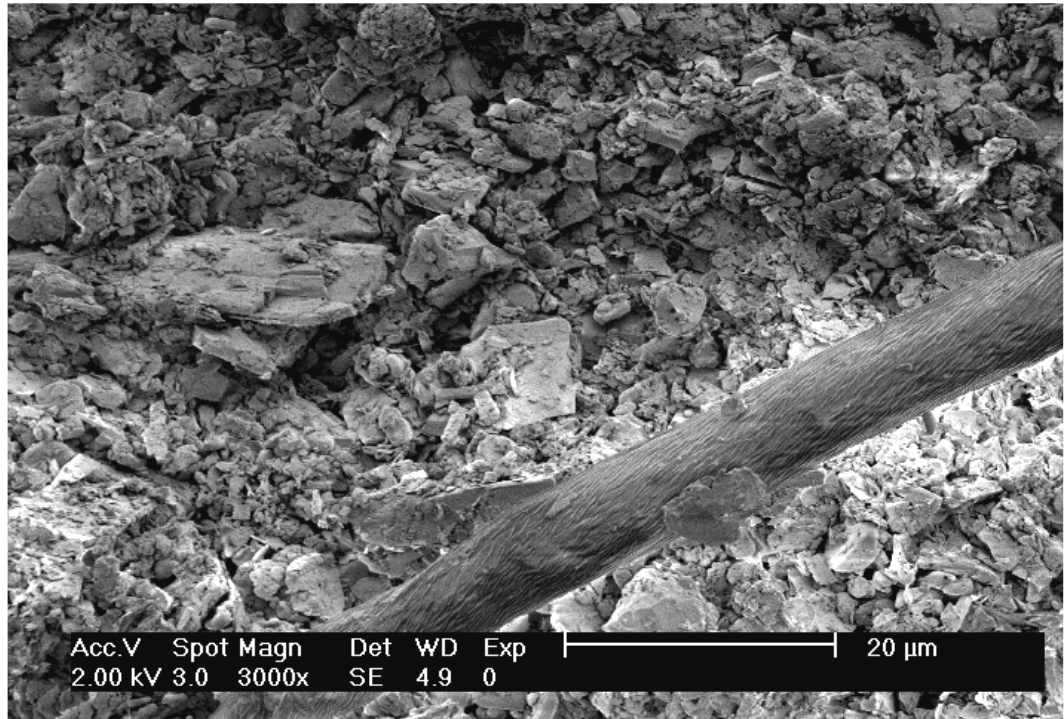
Şekil 4.38 %3 Duramax B-1007 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 80°C’de gece boyu kurutulan numunenin kırık yüzeyinin SEM fotoğrafı.



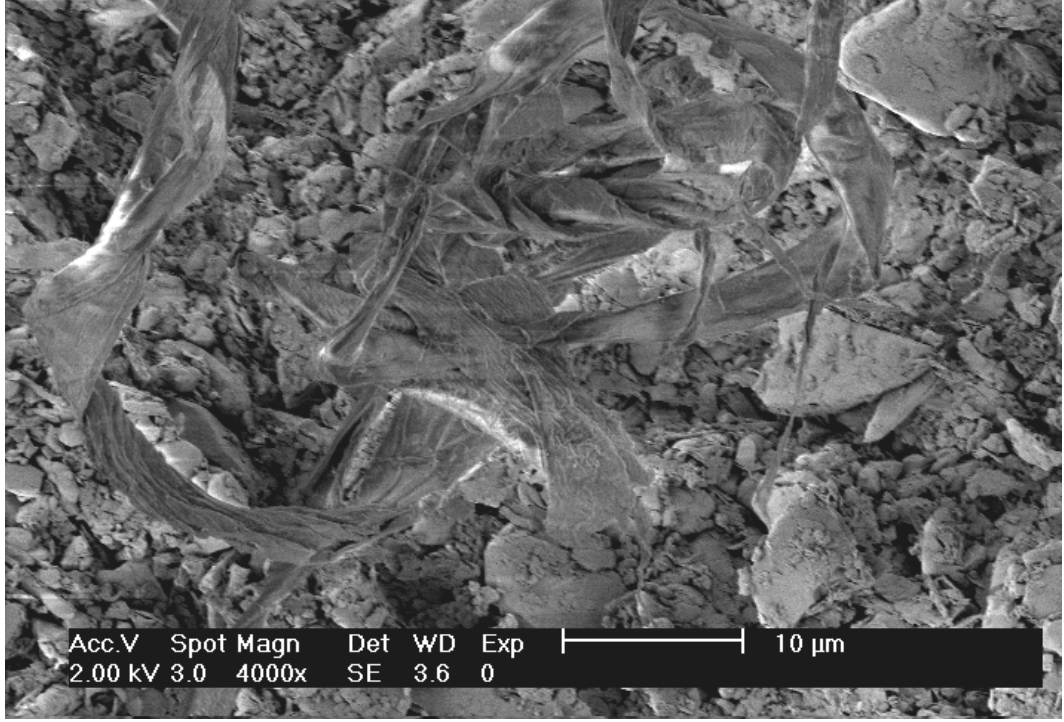
Şekil 4.39 %3 Duramax B-1020 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 80°C’de gece boyu kurutulan numunenin kırık yüzeyinin SEM fotoğrafı.



Şekil 4.40 %3 Duramax B-1002 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen ve test edilmeden önce 80°C’de gece boyu kurutulan numunenin kırık yüzeyinin SEM fotoğrafı.



Şekil 4.41 %3 Duramax B-1002 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen numune içinde bölgesel olarak bağlayıcı yığılmasını gösteren SEM fotoğrafı.



Şekil 4.42 %3 Duramax B-1020 bağlayıcı içeren bünyeden üretilen numune içinde bölgesel olarak bağlayıcı yığılmasını gösteren SEM fotoğrafı.

5. İRDELEME

Bu çalışmanın amacı; kemik çini ve sert porselenin çekici özelliklerini bünyesinde bulunduran anortit bazlı vitrifiye seramiğin ham mukavemet eksikliğinin minimum bağlayıcı kullanımı ile giderilmesini sağlamaktır. Bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir.

- Anortit bazlı bu bünyede ham mukavemetin artırılmasında kuvars tane boyut dağılımı önemli rol oynamaktadır. En yüksek ham mukavemet değerleri 45 saat öğütülmüş kuvars kullanılarak hazırlanan bünye ile elde edilmiştir. Bu sahip olduğu tane boyut dağılımı ile bünyenin diğer bileşenleriyle iyi bir tanecik paketlenmesi sağlamasından kaynaklanmaktadır. 45 saati aşan öğütme sürelerinin proses üzerine çok fazla bir olumlu etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Bağlayıcı ilavesi yapılarak ham mukavemetin artırılması 45 saat öğütülmüş kuvars kullanılan bünye ile çalışılmıştır.

- Bünyelere bağlayıcı ilave edildikten sonra 80°C’ de en az 3 saat kurutmadan sonra ham mukavemette belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Direkt kırma ile yüksek bağlayıcı miktarlarında elde edilen ham mukavemet, 80°C’ de kurutulan numunelerde çok daha az bağlayıcı miktarı ile elde edilmiştir.

- Bağlayıcı özelliklerinin ve çeşidinin ham mukavemeti önemli derecede etkilediği saptanmıştır. Örneğin; Duramax B-1000 bağlayıcı tek başına kullanılamazken, ağırlıkça %25 oranında Duramax B-1000 bağlayıcı, ağırlıkça %75 oranında Duramax B-1007 bağlayıcı ile karıştırıldığında hazırlanan karışımın ham mukavemeti oldukça iyidir. Duramax B-1007 bağlayıcının yüksek cam geçiş sıcaklığı (43°C) ve karışımda Duramax B-1000 bağlayıcıya göre daha yüksek oranda kullanılması Whitman ve arkadaşlarının [1996] da belirttiği gibi iki bağlayıcı karıştırıldığı zaman karışımda yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip bağlayıcı yüzdesi arttığında ham mukavemetin arttığını doğrulamıştır.

- Kullanılan bağlayıcılar içinde Duramax B-1007 bağlayıcısının yüksek ham mukavemet sağladığı, Duramax B-1020 bağlayıcısının kuruma esnasında yüzeye çıktığı saptanmıştır. Duramax B-1002 bağlayıcının ise ilave edilir edilmez yüksek plastikleşme gösterdiği dolayısıyla homojen karıştırmanın sağlanamadığı ve asıltı döküm ve granül presleme yöntemi için uygun olmadığı saptanmıştır. Duramax B-

1002 bağlayıcının cam geçiş sıcaklığının şekillendirilme sıcaklığından düşük olması Baklouti ve arkadaşlarının [1997] da belirttiği gibi polimerik tabakaların granüller arasında güçlü bağlar oluşturduğu, ancak bağlayıcı genişlemesinden dolayı granüller arasında çatlaklar meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu da ham mukavemeti olumsuz etkilemektedir. Whitman ve arkadaşlarının [1997] da vurguladığı gibi cam geçiş sıcaklığının granül akışı, ham mukavemet, ham yoğunluk, sıkıştırma davranışı ve mikroyapı üzerindeki önemi ortaya konmuştur.

- Asıltı döküm yöntemi elde edilen numunelerin ham mukavemetinin saptanmasında numunelerin iyi döküm şartlarında hazırlanmış olmaları gerekmektedir. Viskozite değerlerinin ham mukavemeti etkilediği gözlemlenmiştir.

- Direkt kırmada oda sıcaklığında absorblanan suyun plastikleştirici rol oynamasından dolayı polimer-polimer ve polimer-seramik etkileşimlerinin azalması ile ham mukavemetin düşük olduğu tespit edilmiştir. Ham mukavemetin artırılması için numuneler kurutulduktan sonra test edilmelidir.

KAYNAKLAR

1. Capoglu A. And Messer P.F. “Design and Development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 2067-2072 (2004)
2. Messer P.F., Hand R.J., West S., Batista S., Capoglu A., Kiang M.K. and Wong S.-H “Design and Development of a Low –Clay Translucent Tableware for Severe Service Conditions ”, *In British Ceramic Proceedings of the 6th Conference& Exhibition of the European Ceramic Society, Brighton*, Vol. 60, 1999, 347-348 (1999).
3. Satapathy L.N. “Effect of Water Soluble Binders on the Green Properties of Alumina Ceramics”, *Interceram*, 49 [6] 448, (2000)
4. Baklouti S., Chartier T. and Baumard J.F. “Mechanical Properties of Dry-Pressed Ceramic Green Products: The Effect of the Binder ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [8] 1992-96, (1997)
5. Whitman D.W., Tang X., Cumbers D.I. and Ibbitson S.A., “Using Polymer Blends To Fine-Tune Binder Performance”, *Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc.* October 1996.
6. Baklouti S., Chartier T., Gault C. And Baumard J.F. “Young’s Modulus of Dry-pressed Ceramics: The Effect of the Binder”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 19(1999) 1569-1574 (1999).
7. Reed J.S. “Principles of Ceramics Processing”, *Wiley-Interscience* , New York, (1995)
8. Shanefield D.J. ”Organic Additives and Ceramic Processing”, *Kluwer Academic Publication*, USA, (1996)
9. Çapoğlu A., Kutbay I. ve Taşkiran U. “Düşük Kil İçeriğinde Hazırlanan Anortit Bazlı Vitrifiye Seramiğinin Asıltı Döküm Yöntemi ile Şekillendirilmesi”, *V. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi*, İstanbul, 3-5 Ekim 2001.

10. Erdik E. “ Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi”, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Bölüm 3, sf 82-182 (1993)
11. Wu X.K., Arnold D.I. , Kaufell W.L., and Whitman D.W. “ Comparison Study of Polyvinil Alcohol, Polyethylene Glycol and Polyacrylic Binders for Dry Pressing Ceramics”, *Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc.*, (1996)
12. Richerson D.W. “Modern Ceramic Engineering”, *Marcel Dekker, Inc.*, (1992)
13. Ring T.A.“Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis”, *Academic Press, Inc.*, California (1996)
14. Whitman D.W., Cumbers D.I., and Wu X.K. “Humidity Sensitivity of Dry-Press Binders” *The Am. Ceram. Soc. Bull.*, Volume 74, No: 8, (1995)
15. Schilling C. H and Aksay İ.A. “Ceramics and glasses”, Engineering Materials handbook, *ASM International*, Volume 4, sf 153-159, (1991)
16. Fries R.and Rand B. “Slip Casting and Filter-Pressing”, Materials Science and Technology Processing of Ceramics, Part1, Vol: 17A ,pp. 155-187 (1996)
17. Lewis J.A. “Colloidal Processing of ceramics”, Journal American Ceramic Society, Vol. 83, No. 10, sf 2341-2359 (2000)
18. Tsetsekou Athena, Agrafiotis C. and Miliias A. “ Optimization of the Rheological Propeties of Alumina Slurries for Ceramic Processing Aplication ,Part 1 Slip Casting”, Journal of European Ceramic Society , Vol 21, sf 363-373, (2001)
19. Tang X., Donato A. T. Whitman D.W. and Fu Z. “Acrylic Binders With Gradual Burnout”, *Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc.*, (1996)
20. Lopez M. C. B., Rand B. And Riley F.L.” Polymeric Stabilisation of Aqueous Suspansion of Barium Titanate. Part 2: Effect of Polyelectrolyte concentrantion”, Journal of European Ceramic Society, Vol.20 sf 1587-1594,b (2000)
21. Messer P.F., “ Manufacture of Whitewares by Casting”, Lecture 4,notes for Short Course on Whiteware, The University of Sheffield, (1998)

22. Carty W. M. and Senapati U. “ Porcelain-Raw Material, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [1], 3-20 (1998)
23. Dinsdale A. “ Pottery Science Materials, Proses& Products”, *John Wiley and Sons*, Chichester, UK, (1986)
24. Wu, X.K. and McAnany W.J. “Replacement of Lignosulfate with an Environmentally Friendly and High Performance Acrylic Binder”, *Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc.*, (1997)
25. Keller J.M., Ulbrich R.R and Haber R.A. “Rheological Characterization of Slips”, *The Am. Ceram. Soc. Bull.*, Volume 76, No: 3, (1997)
26. Kumar D.B.R., Reddy M.R., Mulay V.N. and Krishnamurti N. “Acrylic copolymer emulsion binders for green machining of ceramics”, *European Polymer Journal*., 36 (2000) 1503-1510 (2000)
27. Sigmund W.M., Bell N.S. and Bergström L. “Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [7], 1557-74 (2000)
28. Pok F.W., Norita M., Chin M.Y., “Leaching of Lead From Local Ceramic Tableware”, *Food Chemistry*, 54 [3], 245-249 (1995)
29. Staneva N., Kasabov I., “The Influence of Electrolytes on the Casting Properties of Porcelain Slips”, *Interceram*, 45 (1996) [1] (1996)
30. Fisher M.L. and Lange F.F., “Rheological Behaviour of Slurries and Consolidated Bodies Containing Mixed Silicon Nitride Networks”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [8], 1861-67 (2000)
31. Özel E., Ay N. ve Pütün E., “Effect of Electrolytes on Sanitaryware Slips”, *The Am. Ceram. Soc. Bull.*, May 1999
32. Rado P., Bone China, *Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics*, Verlag Schmid GmbH Freiburg, (1981)
33. Furnass, C.C., U.S. Bur.Mines Rep. Invest. 2894, (1928)

34. Rohm and Haas Company “Duramax™ B-1020 Ceramic Binder for Pressing Tableware”, *Duramax Ceramics Additives Polymers ürün bilgi formu*, Form 18112A 2/96 (1998)
35. Rohm and Haas Company “Duramax™ B-1020 Binder ”, *Duramax Ceramics Additives Polymers ürün bilgi formu*, Form 18112 2/96 (1997)
36. Rohm and Haas Company “Duramax™ B-1007 Ceramic Binder ”, *Duramax Ceramics Additives Polymers ürün bilgi formu*, September 2002
37. Rohm and Haas Company “Duramax™ B-1000 Ceramic Binder ”, *Duramax Ceramics Additives Polymers ürün bilgi formu*, September 2002
38. Rohm and Haas Company “Acumer 9420”, *Acumer Mining Polymers ürün bilgi formu*, FC-MP-05, Rev: 2 (06/99) (1999)

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İzmit’te doğdu. 2001 yılında Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı, halen bu kurumda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.