



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK KİL İÇERİKLİ ÜRETİLEN
ANORTİT BAZLI VİTRİFİYE
SERAMİKLERİNDE PYROPLASTİK
DEFORMASYON DAVRANIŞI

Meltem SEZEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

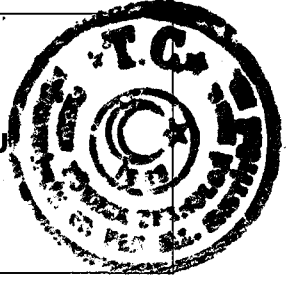
TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

GEBZE
2005



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU



Meltem SEZEN'in tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.05.2005 Tarih ve 2005/18 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Orhan ŞAHİN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. M. Hasan ASLAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...09.06.2005... Tarih ve ...2005/21... sayılı kararı.

İMZA/MÜÜR

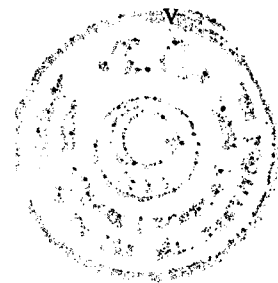
Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU
GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür Yardımcısı



ÖZET

Beyaz seramiklerde, sinterleme sırasında genellikle ürünün kendi ağırlığı altında şekil değiştirmesine neden olan pyroplastik deformasyon davranışı görülmektedir. Bu deformasyonun nedeni, mikroyapının bir kısmını oluşturan amorf camsı fazın sıcaklık artışı ile viskoz akış göstermesi ve malzemenin kendi şeklini korumakta zorlanmasıdır. Endüstriyel uygulamalarda, pyroplastik deformasyonun önlenmesi açısından beyaz seramik ürünler fırın içerisinde desteklenerek pişirilmektedir. Ancak, destekleme teknikleri fırın kapasitesinin verimli kullanılmasına engel olmakta ve seri üretimde ekonomik kayıplar yaratmaktadır.

Bu projede, düşük kil içerikli yarı saydam özellikli yeni geliştirilen bir beyaz seramiğin pişme sırasındaki pyroplastisite davranışı incelenmiş, mikroyapıda gelişen fazların yüksek sıcaklık distorsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Tez çalışmasında, mikroyapı ile pyroplastik deformasyon davranışını ilişkilendirmek açısından, yeni geliştirilen beyaz seramiğin üç farklı kompozisyonundan yararlanılmıştır. Pyroplastik davranışın ölçümü için, her üç bünyenin test çubukları, optimum sıcaklıklarda uçlarından desteklenerek pişirilmişlerdir. Pyroplastik deformasyon test çubuklarının eğilme miktarları ölçüldükten sonra, mikroyapılarında gelişen fazların belirlenmesi için numuneler X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmişlerdir. Yapılan inceleme sonucunda, kompozisyona bağlı olarak mikroyapıda müllit kristallerinin geliştiği gözlemlenmiştir. Müllit kristallerinin boyutunun ve mikroyapı içerisindeki dağılımının, pyroplastik deformasyonun azaltılması yönünde önemli ölçüde etkili olduğu anlaşılmıştır.



SUMMARY

Pyroplastic deformation typically occurs in whitewares during firing due to the viscous flow of glassy phase at high temperatures. In industrial applications supports are to be used in the kiln in order to prevent pyroplastic deformation. Nevertheless, supporting brings high economical loss in terms of mass production.

A new whiteware composition, which eliminates the pyroplastic deformation, has been developed. The present study was carried out on the new whiteware in order to establish a relationship between microstructure and pyroplastic deformation behaviour. To obtain a measure of the pyroplastic behaviour the bars of three different whiteware compositions were fired at optimum temperatures while supported horizontally at their ends and distortion tendencies were examined. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) studies to determine the crystalline phases in the microstructure. It was found that the mullite crystals were formed in the microstructure depending on both composition and firing temperature. It was observed that the size and distribution of mullite crystals throughout the structure has a significant effect on the reduction of pyroplastic deformation.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın yönetimini üstlenen, deneysel çalışmaları beraber yürüttüğüm; benden hiçbir zaman bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen, değerli hocam, Sayın Yrd.Doç.Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mühendislik Fakültesi Dekanı ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanı, Sayın Prof.Dr. Orhan ŞAHİN'e yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımıza verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği teknikeri Sayın Adem ŞEN'e deneysel çalışmalarına yaptığı katkılardan dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca, tüm hayatım boyunca olduğu gibi, tez çalışmalarım boyunca da bana maddi ve manevi destek veren değerli aileme şükranlarımı sunarım.

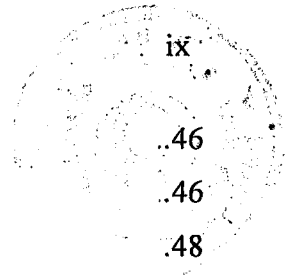


İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.	.x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.	1
1.1. Genel Bilgiler.	1
1.2. Anortit Bazlı Yarı-Saydam Beyaz Seramiğin Tasarımı ve Geliştirilmesi.	4
1.3. Projenin Amacı.	4
1.4. Literatür Taraması.	5
2. TEORİK BİLGİ.	9
2.1. Sıvı Faz Sinterlemesi	9
2.1.1. Sıvı Faz Sinterlemesinin Aşamaları.	12
2.1.2. Sıvı tarafından Islatılma	13
2.1.3. Temel Yoğunluk Kazanım Mekanizmaları	14
2.1.3.1. Yeniden Düzenlenme	14
2.1.3.2. Çözünme-Çökelme	15
2.1.3.3. Gözenek Giderilmesi.	15
2.1.4. Sıvı Faz Sinterlemesi ile Malzeme Özellikleri Arasındaki İlişkiler	17
2.1.4.1. Tane Boyutunun Etkisi	18
2.1.4.2. Tane Şekli	19
2.1.4.3. Dahili Toz Porozitesi	19
2.1.4.4. Tozun Stokiyometrisi.	19
2.1.4.5. Katkı Homojenliği	20
2.1.4.6. Katkı Miktarı	20
2.1.4.7. Yaş Yoğunluk	20

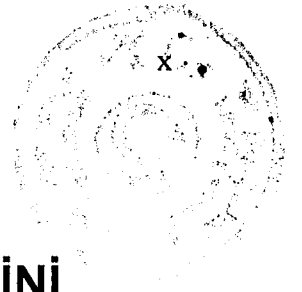


2.1.4.8. Isıtma ve Soğutma Hızı	22
2.1.4.9. Sıcaklık	22
2.1.4.10. Zaman	22
2.1.4.11. Atmosfer	22
2.2. Vitrifikasyon..	22
2.2.1. Vitrifikasyona Uğrayan Seramik Malzemeler	23
2.2.2. Vitrifikasyon Prosesinde Gelişen Temel Olaylar	24
2.2.2.1. Oksidasyon	26
2.2.2.2. Parçalanma Reaksiyonları	26
2.2.2.3. Faz Dönüşümleri	27
2.2.2.4. Hapsolmuş Gazlar	27
2.2.2.5. Homojen Olmayan Karıştırma	27
2.2.2.6. Aşırı Pişme.	28
2.2.2.7. Pişme Çekilmesi	28
2.2.3. Vitrifikasyon Prosesinde Yoğunluk Kazanımı	29
2.3. Beyaz Seramiklerde Sinterleme-Mikroyapı İlişkileri..	29
2.3.1. Birincil Müllit ..	31
2.3.2. İkincil Müllit.	32
2.3.3. Pyroplastik Deformasyon	35
3. MATERYAL VE METOD.	37
3.1. Giriş	37
3.2. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri.	37
3.2.1. Volastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ..	37
3.2.2. Alümina (Al_2O_3)	39
3.2.3. Kuvars (SiO_2)	39
3.2.4. Magnezya (MgO)	40
3.2.5. Killer.	41
3.3. Bünyelerin Kimyasal Kompozisyonları.	43
3.4. Proses Aşamaları.	43
3.4.1. Hammaddelerin Öğütülmesi ve Karıştırılması	43
3.4.2. Granülasyon	44
3.4.3. Kuru Presleme .	44
3.4.4. Pişirme	45
3.5. Numunelerin Karakterizasyonu.	46



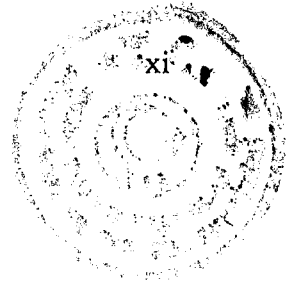
3.5.1. X-ışını Difraksiyon (XRD) Analizi	.46
3.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	.46
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	.48
5. İRDELEME	63
KAYNAKLAR	.65
ÖZGEÇMİŞ	68





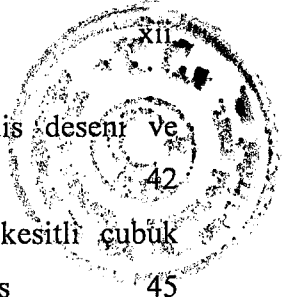
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrat
η	Viskozite
ρ	Yoğunluk
V	Hacim
γ_{sb}	Sıvı-buhar arayüzey enerjisi
γ_{kb}	Katı-buhar arayüzey enerjisi
γ_{ks}	Katı-sıvı arayüzey enerjisi
θ	Temas (ıslatma) açısı
S_D	Yoğunlaşma için itici güç
σ_p	Gözenek buhar basıncı
r_p	Gözenek yarıçapı
μm	Mikron metre
nm	Nano metre
kPa	Kilo paskal
MPa	Mega paskal
2θ	X-ışını difraksiyon açısı
kV	Kilo volt



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Çeşitli seramik ürünler için destekleme teknikleri	3
1.2. Özel şekilli seramik ürünler için destekleme teknikleri	3
2.1. Cam viskozitesi karakteristiklerine kıyasla, farklı yoğunluk kazanım teknikleri için sıvı viskozite rejimleri	11
2.2. (a) Sıvı faz sinterlemesi aşamalarının şematik gösterimi, (b) Alümina-cam sisteminde sıvı faz sinterlemesi aşamalarının, farklı sıcaklıklarda, sinterleme zamanının fonksiyonu olarak yoğunluk kazanımı şeklinde gösterimi	12
2.3. Sıvı-katı-buhar dengesinin şematik gösterimi	13
2.4. Klasik bir seramik bünyede vitrifikasyon sırasında gelişen olayların şematik gösterimi	25
2.5. Birleşmiş iki amorf tanenin, vitrifikasyon zamanının fonksiyonu olarak viskoz akışı	25
2.6. Wedgewood porseleninin birincil müllit (P), ikincil müllit (S) ve kuvars dolgu tanelerini (Q) gösteren ikincil elektron SEM görüntüsü	31
2.7. Mikroyapısında üç tip müllit bulunan Wedgewood porseleni	33
2.8. Pişme sıcaklığında sıvı halde geçen, sürekli ikincil faza sahip seramiğin tipik mikroyapısı	36
2.9. İğnesel şekilli kristallerin tane sınırlarında köprü oluşturarak, malzemeye direnç kazandırmasının şematik gösterimi	36
3.1. FW 325 kalite volastonitten elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü	38
3.2. HTM-30 kalite alüminadan elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü	39
3.3. Kuvarstan elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü	40
3.4. MgO kaynağından elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü	41
3.5. Standart porselen çini kilinden elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü	42



3.6. Ukrayna toprak kilinden elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü	42
3.7. Pyroplastik deformasyon ölçümünde kullanılacak dikdörtgen kesitli çubuk numunelerin şekillendirilmesi için kullanılan Carver marka hidrolik pres	45
3.8. Pyroplastik eğilmenin ölçülmesi için kullanılan refrakter tuğla	46
3.9. Pyroplastik deformasyon çalışması numunelerinin SEM ile incelenmesi	47
4.1. Pişmiş çubukların eğilme miktarının (d) ölçümü	48
4.2. 1350°C'de tek ve çift pişim yapılan C2004 numunelerinin eğilme davranışları	51
4.3. 1350°C'de tek ve çift pişim yapılan SEZ numunelerinin eğilme davranışları	51
4.4. 1370°C'de tek ve çift pişim yapılan PPDA numunelerinin eğilme davranışları	52
4.5. Direkt pişim yapılan PPDA numunelerinde pişirme sıcaklığının eğilme davranışına etkisi	52
4.6. Çift pişim yapılan PPDA numunelerinde pişirme sıcaklıklarının eğilme davranışına etkisi	53
4.7. C2004 kompozisyonu için 1350°C'de tek ve çift pişim yapılan numunelerden alınan XRD difraksiyon pikleri ve mikroyapıda gelişen fazlar	54
4.8. SEZ kompozisyonu için 1350°C'de tek ve çift pişim yapılan numunelerden alınan XRD difraksiyon pikleri ve mikroyapıda gelişen fazlar	54
4.9. PPDA kompozisyonu için 1370°C'de tek ve çift pişim yapılan numunelerden alınan XRD difraksiyon pikleri ve mikroyapıda gelişen fazlar	55
4.10. PPDA serisinde, farklı kuvars öğütme, volastonit öğütme ve kompozisyon karıştırma zamanları için alınan XRD difraksiyon pikleri ve mikroyapıda gelişen fazlar	55
4.11. 1350°C'de çift pişim yapılan C2004 kompozisyonunun kristal mikroyapısının gösterildiği SEM mikrografi.	56
4.12. C2004 kompozisyonunu oluşturan anortit kristallerinin 15000x büyütme için SEM mikrografi	57
4.13. SEZ kompozisyonuna sahip numunelerinin 1350°C'de çift pişirilmesi ile mikroyapıda gelişen müllit ve anortit kristalleri	57
4.14. SEZ kompozisyonunda gelişen iğnemsî yapıdaki müllit kristallerinden 20000x büyütmede alınan SEM mikrografi	58



4.15. Müllit ve anortit kristallerinin 15000x büyütmede mikroyapı içerisindeki görünümü	59
4.16. Müllit kristalinin 1350°C'de iki kez pişirilen SEZ kompozisyonu içerisinde gelişimi	59
4.17. 1370°C'de çift pişim yapılmış PPDA kompozisyonunun mikrografı	60
4.18. 1370°C'de çift pişim yapılmış PPDA kompozisyonunda birbirleriyle kenetlenmiş müllit kristalleri	61
4.19. İkincil müllit kristallerinin mikroyapıda oluşturduğu sepet örgüsü modeli	61
4.20. Anortit kristallerinin mikroyapıdaki dizilimi	62





TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	Sayfa
2.1. Sıvı faz sinterlemesi sırasında meydana gelen kinetik prosesler	11
2.2. Üretim değişkenlerinin, sıvı faz sinterlemesi üzerine etkileri	18
3.2. HTM-30 kalite alüminanın spesifikasyonları	38
3.3. $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgOH}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ya ait kompozisyon bilgileri	39
3.4. Killerin kimyasal kompozisyonları	40
3.5. Killerin mineral içerikleri	41
3.6. Düşük kil içerikli beyaz seramik kompozisyonların bileşimleri	42
4.1. C2004 serisinin farklı hammadde öğütme ve karıştırma zamanları için hazırlanan çubuklarının eğilme miktarları	43
4.2. SEZ serisinin farklı hammadde öğütme ve karıştırma zamanları için hazırlanan çubuklarının eğilme miktarları	49
4.3. PPDA serisinin farklı hammadde öğütme ve karıştırma zamanları için hazırlanan çubuklarının eğilme miktarları	50



1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Seramikler kullanım veya üretimde yüksek sıcaklıklara maruz bırakılan inorganik, ametal katılar olarak tanımlanır. Yaygın kullanılan seramikler oksit, karbür ve nitrürlerden meydana gelmektedir. Seramik prosesi genellikle yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir ve nihai ürünler ısı dirençli, refrakter karakterlidir. Geleneksel seramikler, kil ve plastik olmayan minerallerin kombinasyonlarından meydana gelirler. Çoğunlukla geleneksel seramik tabiri, %20'den fazla kil içekli seramikler için kullanılmaktadır [Myers, 1996]. Geleneksel seramiklerin genel sınıflandırılması aşağıda belirtildiği gibidir.

Çömlek; kil içeren ve yapısal, teknik veya refrakter amaçla kullanılmayan seramiklerin genel terimidir.

Beyaz seramikler; pişimden sonra beyaz, fildişi veya açık gri renk alan seramiklerdir. Beyaz seramikler toprak ürünleri, taş ürünleri, sağlık ürünleri, çini, porselen ve teknik seramikler olarak sınıflandırılmaktadır. Genellikle ince dokulu pişmiş ürün olarak tanımlanırlar [Carty and Senapati, 1998].

Toprak ürünleri; sırlanmış veya sırlanmamış, vitrifiye olmayan, gözenekli ve kil-bazlı seramik ürünlerdir. Genellikle opaktır ve nispeten üretimi kolaydır. Toprak ürünlerine örnek olarak sanat ürünleri, fırın astarları ve tuğlalar verilebilir.

Taş ürünleri, refrakter olmayan ateş kili veya pişmiş haldeki ateş kilinden yapılmış kil, flaks ve silika kombinasyonlarından oluşan, ince dokulu vitrifiye veya yarı-vitrifiye seramik ürünleridir. Genellikle standart bünye formülasyonlarına sahip değildirler, ancak doğal oluşmuş killeri ihtiva ederler.

Porselen; sırlanmış veya sırlanmamış, temel olarak teknik amaçlar için kullanılan vitrifiye seramik olarak tanımlanır. Porselen uygulamaları olarak sanat ürünleri, bilyalı değirmenler, bilyalı değirmen astarları, kimyasal ürünler, yalıtkanlar ve masaüstü ürünler sayılabilir. Özellikle 20. yüzyılda porselen ürünler dünya

apında yaygın kullanım alanı bulmuştur. Daha genel ve ticari olarak porselen “ince kristalli, güçlü, geçirimsiz seramik ürün” olarak ifade edilmektedir.

Sağlık ürünleri, klozet, lavabo, küvet şeklinde dizayn edilen vitrifiye çini veya ateş kili ürünleridir. Genellikle bünyesinde topak kili, çini kili veya ateş kili, kuvars kumu ve feldspat veya nefelin siyanit içeren vitrifiye çininin yüzeyi opak sır ile kaplanır. Sağlık ürünlerinde hijyen açısından su absorpsiyonun minimum olması gerektiğinden, porozite oranının mümkün olduğunca düşük olması istenir.

Teknik seramikler, elektriksel yalıtım veya kimyasal, mekanik, yapısal ve termal uygulamalar için kullanılan vitrifiye beyaz seramik ürünleri içermektedirler.

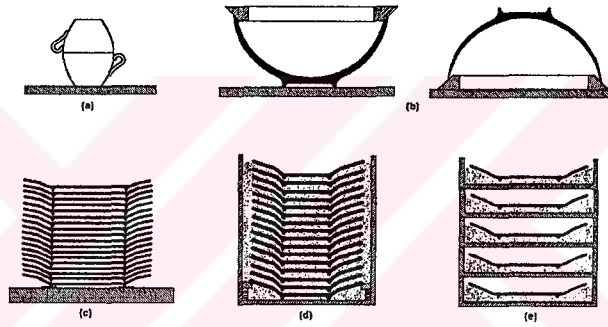
Yüksek rafine doğal veya sentetik kompozisyonlardan meydana gelen ve belirli özellikler kazandırılmak üzere dizayn edilen seramik ürünlere, gelişmiş seramikler adı verilir. Gelişmiş seramikler elektriksel, manyetik, optik, kimyasal, termal, mekanik, biyolojik ve nükleer özelliklerine göre sınıflandırılırlar [Ryan and Radford, 1987].

Beyaz seramik hammaddesi olarak, şekillendirme esnasında plastisite ve yaş mukavemet sağlayacak ve mevcut oksit emprütelere bağlı olarak pişmiş ürünün arzu edilen rengini verebilecek farklı killerin optimum kombinasyonu kullanılmaktadır. Genellikle çini kili ve topak kili olarak adlandırılan kil çeşitleri tercih edilmektedir. Her ikisi de doğada kaolinitik olarak bulunur, temel empürite minerali olarak kuvars içerirken, ikincil empürite olarak demir oksit ve titanya içerirler. Topak kili çini kilinden daha incedir ve seramik bünyede gelişmiş plastisite sağladığından plastik kil olarak da adlandırılır [Das et.al., 2005].

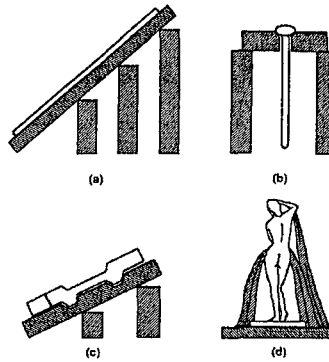
Seramikler, ısı uygulaması altında bir araya gelen ve istenilen özellikleri sağlayan inorganik, metalik olmayan malzemelerdir. Uygulamada pişirme işlemi yüksek sıcaklık fırınlarında, genellikle uzun zaman periyotlarında gerçekleşir. Bu nedenle seramik endüstrisi, çelik, çimento ve cam sanayileri gibi yüksek enerji gereksinimine sahiptir. Üretim prosesi esnasında çok yüksek miktarlarda enerji harcandığı gibi, toplam üretim maliyetlerinin büyük bir kısmını da enerji masrafları

oluşturmaktadır. Bu nedenle seramik endüstrisinde, enerji tasarruf teknolojilerinin yürütülmesi zorunlu hale gelmiştir [Agrafiotis and Tsoutsos, 2001].

Çoğunlukla, geleneksel seramik ürünleri pişirme sırasında “pyroplastik deformasyon” adı verilen yüksek sıcaklık distorsiyonuna maruz kalırlar. Camsı fazın viskoz akışının neden olduğu bu deformasyon önemli ölçüde hurda kaybına ve ürünün tasarımında kısıtlamalara sebebiyet vermektedir. Endüstriyel uygulamalarda yüksek sıcaklıklara çıkıldığında malzeme kendi ağırlığı altında çöküp, distorsiyona uğrayacağından kendisine verilen şekli koruması için fırın içerisinde destekler kullanılmaktadır (Şekil 1.1 ve 1.2). Ancak, fırın hacmini fazladan işgal eden destekleme teknikleri seri üretimde büyük ekonomik kayıplar yaratmaktadır.



Şekil 1.1. Çeşitli seramik ürünler için destekleme teknikleri; (a) kupalar, (b) kaseler, (c) toprak ürünleri, (d) çini porselen tabaklar, (e) kemik çini tabaklar.



Şekil 1.2. Özel şekilli seramik ürünler için destekleme teknikleri; (a) geniş tuğlaların eğimli desteklenmesi, (b) ince çubukların boyundan desteklenmesi, (c) özel şekil, (d) heykel [F.H. Norton]

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 mukavemeti değeri ile ayrı bir öneme sahiptir. Fakat sırrı aşınmaya karşı dirençli değildir ve bulaşık makinesi ortamında kolaylıkla parlaklığını yitirmektedir. Buna karşın kemik çini yerine kullanılabilecek sert porselen, aşınmaya karşı dirençli, silikaca zengin bir sırta sahiptir. Ancak sert porselen yüksek camsı faz içeriğine sahip olduğundan mukavemeti kemik çinine oranla oldukça düşüktür [Demirkol, 2004].

Beyaz seramik bünyesinin pyroplastik davranışının incelenmesini ele alan bu çalışmada kullanılan yarı-saydam beyaz seramik bünyesi, kemik çini ve sert porselenin en iyi özelliklerini bir araya getirecek şekilde tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Geleneksel seramiklerde killerin yönlendirilmesinden dolayı oluşan anizotropik çekilmenin olumsuz etkilerini minimuma indirmek amacıyla, yeni geliştirilen üründe kil oranı %10-15 seviyesinde tutulmuştur. Ayrıca kil içeriğinin düşük tutulması ile kil bünyesinde bulunan Fe_2O_3 ve TiO_3 empüritelerinin seramik ürünün beyazlığı üzerindeki olumsuz etkileri de azaltılmıştır. Bünyesinde yüksek oranda anortit ve müllit kristalleri geliştiğinden yüksek mukavemet davranışı gösteren yeni seramiğin mikroyapısındaki ikincil müllit kristalleri sürünme inhibitörü olarak görev yapmaktadır [Messer and Çapoğlu, 2004].

1.3. Projenin Amacı

Özellikle otel, restoran gibi lüks mekanlarda masaüstü ürün olarak tercih edilen beyaz seramiklerin üretimi sırasında, ürün maliyetlerini arttıracak yönde birçok problem ile karşılaşilmektedir. Bunların başında yüksek sıcaklık distorsiyonu olarak tanımlanan pyroplastik deformasyon gelir. Bünyenin bir kısmını oluşturan camsı fazın yüksek sıcaklık ortamında viskoz akış göstermesi ile ürünün kendi ağırlığı ve yerçekimi kuvvetleri altında şekil değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Endüstriyel

uygulamalarda, beyaz seramik bünyesinin kendisine verilen şekli koruması açısından fırın ortamında destekler kullanılmaktadır. Destekleme, fırın kapasitesini gereksiz yere işgal ederken, seri üretimde aynı anda daha az sayıda ürünün pişirilmesine neden olmaktadır. Böylece üretimde büyük enerji kayıpları oluşmaktadır.

Beyaz seramik bünyesinin fırın içerisinde desteklenmeden pişirilmesi için, pyroplastik deformasyona karşı direnç göstermesi gerekmektedir. Bu direnç bünyenin mikroyapısına bağlıdır. Mikroyapı içerisindeki kristal fazın şebeke yapısı, camsı fazın bileşimi ve viskozitesi, yüksek sıcaklıkta malzemenin viskoz sürünmeye karşı direncini belirleyen parametrelerdir.

Bu çalışmada, düşük kil içerikli yarı saydam beyaz seramiğin pişme sırasındaki pyroplastisite davranışı incelenmiş, mikroyapıda gelişen fazların yüksek sıcaklık distorsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada mikroyapısı ve pyroplastik davranışı incelenmek üzere üç farklı beyaz seramik kompozisyonu kullanılmıştır. Bu kompozisyonun her üçü de bünyesinde anortit kristal fazı geliştirirken, müllit geliştirme davranışları birbirinden farklıdır. Ayrıca çalışmada başlangıç hammaddelerinin öğütme zamanının ve kompozisyonun karıştırma süresinin mikroyapı ve pyroplastisite üzerine etkileri de ele alınmıştır.

1.4. Literatür Taraması

Butchel ve Carty [2004] tarafından yapılan çalışmada; bir beyaz seramik bünye üzerinde pişme sırasında oluşan gerilmeye dayanarak, pyroplastik deformasyon ölçülmesi için basit ve sağlam bir yöntem geliştirilmiştir. Bir bünye üzerindeki gerilme; pişme yoğunluğu, numune boyutları, geometrisi, uzunluk oranı ve yerçekimine karşı direnç dikkate alınarak hesaplanmıştır. Gerilmeye karşılık çizilen deformasyon eğrisi, bir pyroplastik indeks oluşturulmasında kullanılmıştır. Burada, pyroplastik indeks 50 kPa gerilme değerindeki deformasyon olarak tanımlanmıştır ve bünyenin deforme olmaya ne kadar eğilimli olduğunu ifade etmektedir. Numunenin sinterlenmesi sırasında toplanan verilere göre, iki çeşit deformasyon olayının meydana geldiği öne sürülmüştür. Her iki mekanizma da viskoz akmaya bağlıdır ancak çok farklı hızlarda meydana gelir. Düşük pişirme sıcaklıklarında, yüksek hızda

deformasyon görülmüş ve bu durumun sistemin mikroyapısal gelişiminden kaynaklandığı öne sürülmüştür. Hızlı deformasyonun sinterlemenin karasız-hal evresinde meydana geldiği ifade edilmiş; diğer deformasyon ise pişirmenin bekleme periyodunda oluşan sürünme olarak tanımlanmıştır. Alınan data'lara göre kuvars çözünmesi, pik sıcaklığında 1-2 saat bekleme yapıldıktan sonra tamamlanmıştır. Müllit seviyesi sabit kalmış, bu nedenle kompozisyonun kararlı-hale ulaştığı belirtilmiştir. Kararlı-hal eşitliği, sistemin viskozitesinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Porte ve arkadaşları [2004] tarafından yapılan çalışmanın amacı, bünye kompozisyonu, mikroyapı ve sürünme hızı arasındaki ilişkilerin detaylı analizi ile vitrifiye çininin sürünme hızını kontrol eden faktörlerin anlaşılmasını sağlamaktır. Ölçümler dört vitrifiye çini bünyesi üzerinden alınmış; 1035-1100°C sıcaklık aralığında disk şeklindeki numunelere yerel gerilmeler oluşturan yükler uygulanmıştır. Vitrifiye çininin geniş cam içeriğinden dolayı, malzeme cam matrisli kompozit olarak düşünülmüştür ve cam-geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda malzemenin viskoz akış gösteren partiküler süspansiyona dönüştüğü kabul edilmiştir. Vitrifiye çini bünyesi, dört-nokta eğme kuvvetleri ile yapılan sürünme çalışması sonucu, ~1.5 MPa akma gerilmesine sahip viskoz akışlı süspansiyon olarak modellenmiştir. Kaolinit kalıntıları, katı taneler olarak davranması beklenen, çok yüksek konsantrasyonda (hacimce ~%45) nano-boyutlu müllit içermektedirler. Bu yapı, kalıntı kuvars ve ikincil müllit kristalleri ile birlikte, tüm sistemin viskozitesini kontrol edecek tane fazı oluşturmaktadır. Ayrıca, alınan sonuçlardan sürünmenin sıcaklık hassasiyetinin sıvı viskozitesinden kaynaklandığı görülmüştür.

Villegas-Palacio ve Dinger [1996] tarafından yapılan çalışmada, kuvars ve feldspat gibi başlangıç hammaddelerinin tane boyut dağılımlarının, porselenlerin pişme özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. İki grup bünyede, 1150-1300°C arasında 1'er saat bekletilmeden sonra oluşan pyroplastik deformasyonlar çizilmiştir. Pyroplastik indeks, pişme sıcaklığın arttığı her durumda yükselmiştir. Deneysel çalışmadan alınan sonuçlara göre en yüksek pyroplastik deformasyonun, en kaba tane boyut dağılımına sahip bünyelerde gerçekleştiği görülmüştür. Bu çalışma göstermiştir ki, hammaddelerin tane boyutundaki azalmalar, pyroplastik deformasyonu düşürmekte, daha düşük sıcaklıklarda vitrifikasyona ulaşmayı

sağlamakta ve geniş pişirme sıcaklığı aralıklarında denge koşullarına yaklaşmayı başarmaktadır.

Airey ve Birtles [1996] tarafından beyaz seramiklerin pyroplastik deformasyon davranışı üzerine yapılan çalışmada pişme sırasında meydana gelen deformasyonu ölçmek üzere bir teknik geliştirilmiş ve çeşitli camsı çini ve kemik çini bünyelerinden alınan ölçümler, düşük deformasyon karakterli bünye kompozisyonları tasarlanmasında kullanılmıştır. Deneysel olarak; uygulanan yük sabit iken, zaman ve sıcaklığa karşılık şekil değişiminin ölçümü ve sıcaklık sabit iken, yüke karşılık şekil değişiminin ölçümü yapılmıştır. Birçok bünye sistemi için elde edilen grafikler yardımıyla deformasyon davranışının genel bir görüntüsü oluşturulmuştur. Sinterleme sırasında bünyede gerçekleşen pyroplastik deformasyonun üç aşamaya ayrıldığı görülmüştür. Her bir aşamayı belirleyen sınır, bünyenin kompozisyonuna ve proses geçmişine bağlıdır. Birinci aşamada, sıkı paket iç içe geçmiş tanecikler deformasyonu önlemektedir. İkinci aşamada, çekilmeden kaynaklı deformasyon meydana gelmiştir. Üçüncü aşamada ise çekilme kesildikten sonra sıkı paket yapılı, iç içe geçmiş kristaller deformasyon hızını sabitlemiştir.

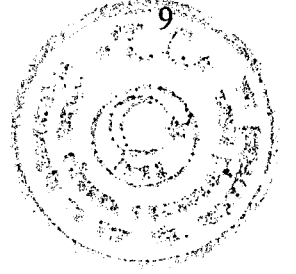
Miura ve arkadaşları [1999] tarafından yapılan çalışmada porselen bünyelerde pişme sırasında yumuşama deformasyonunun gelişimi incelenmiştir. Sinterleme sırasında bünyenin yumuşamasından ileri gelen anizotropik deformasyon oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda seramiklerin sürünmeleri hakkında çalışmalar yapılmış olup; daha önceki bu çalışmalarda porselen gibi müllit içerikli bünyelerin deformasyon prosesine yer verilmediğinden dolayı, Miura ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışma büyük önem taşımaktadır. Yaş yoğunluk, ham kuvarsın tane boyutu, korondum veya $Al(OH)_3$ ilavesi ve uygulanan eğme gerilmesinin yumuşama deformasyonu davranışı üzerine etkisi, feldspatik porselen bünyeler için belirlenmiştir. Deformasyon miktarı, 1100-1200°C aralığında kütle yoğunluğunun arttığı sıvı faz oluşumundan yüksek ölçüde etkilenmektedir. Bu deformasyon daha geniş tane boyutuna sahip ham kuvars veya alümina ilavesi ile azalmaktadır. Bu tanelerin matriste iskelet oluşturdıkları, sıvı akışını engelledikleri ve şekil değişimini azalttıkları görülmüştür. Maksimum pik sıcaklığında bekleme periyodu sırasında $Al(OH)_3$ ilavesi deformasyon hızını azaltıcı yönde davranırken, kuvars boyutunun hiçbir etkisi görülmemiştir. $Al(OH)_3$ cam fazına parçalanarak viskozitesini

yükseltmektedir. Daha yüksek eğme gerilmelerinin, bekleme periyodunda deformasyon hızını arttırdığı öne sürülmüştür.

Seymour ve arkadaşları [2001] tarafından yapılan çalışmada, porselen bünye içerisindeki müllit, korondum ve kuvarsın miktarını belirlemek üzere, iç standart yöntemi kullanılarak, kantitatif XRD analizi yapılmıştır. İç standart kalibrasyon eğrileri farklı konsantrasyonlar için çizilmişlerdir. Deneysel bulgulara göre bütün numunelerdeki müllit konsantrasyonu, faz diyagramından tahmin edilenden daha düşük çıkmıştır. Sadece kaolenden ne kadar miktarda birincil müllit oluştuğunu tespit etmek üzere verilerden yararlanarak hesaplamalar yapılmıştır. Bünyenin kaolen içeriğini düşüren toprak kili dahilindeki kuvars empüritelerini de hesaba katarak, tüm bünyede toprak kilinden gelen ağırlıkça %18 birincil müllit oluştuğu hesaplanmıştır.

Kara ve Stevens [2002], bisküvi pişimli kemik çini bünyesi üzerine yaptıkları geçirimli elektron mikroskobu (TEM) mikroanaliz çalışması sonucunda, pişirme sırasında kristal fazın kısmi olarak camsı faza çözündüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca, pik sıcaklığı, bekletme zamanı ve toplam bisküvi pişim zamanının hep birlikte kristal fazın çözünme davranışı üzerine büyük etkisi olduğunu öne sürmüşlerdir.

Torrecillas ve arkadaşları [1997], müllit kristallerinden oluşan bir bünyenin termo-mekanik davranışını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, sürünmeye maruz kalan numuneler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmişlerdir. Camsı fazın varlığından dolayı küçük eş-eksenli tanelerde viskoz akma mekanizmasının daha kolay oluştuğu; ancak uzun tanelerin kenetlenerek kaymayı engelledikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmada, sinterleme sırasında 1200°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda müllit kristalinin mekanik davranışının tane sınırlarında bulunan camsı fazın viskozitesi tarafından kontrol edildiği gözlenmiştir.



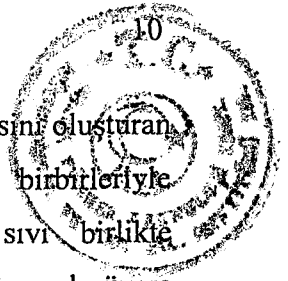
2. TEORİK BİLGİ

2.1. Sıvı Faz Sinterlemesi

Sinterleme, bir toz kütle içerisindeki tanelere uygulanan ısı ile oluşan moleküler ve atomik çekim sonucu bünynin bağlanması ve güçlendirilmesi; kütle taşınımı ile bünyede yoğunluk kazanımı ve yeniden kristalleşmenin gerçekleşmesidir [Kuang et.al., 1997]. Sinterleme temel olarak katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Beyaz seramik bünyelerinde genel olarak sıvı faz sinterlemesi ve daha karmaşık olayların geliştiği bir sinterleme prosesi olan vitrifikasyon gerçekleşmektedir.

Sıvı faz sinterlemesi gözenekli ve toz haldeki malzemelerin üretiminde yoğunluk kazanımını sağlayan önemli bir bütünleştirme prosesidir. Sıvı faz sinterlemesinin ilk endüstriyel uygulaması toz metalurjisi ürünleri için yapılmıştır. Günümüzde, sıvı faz sinterlemesi ile üretilen teknik seramikler arasında yer alan ürünler; elektronikte kullanılan alümina ve AlN altlıklar, SiC mekanik sızdırmazlık elemanları, Si₃N₄ kızdırma bujileri, silikon nitrat/sialon yapısal parçalar, ZnO varistörleri, BaTiO₃ kondansatörleri, PLZT [(Pb,La) (Zr,Ti)-O₃] piezoelektrik bileşenler ve çeşitli kompozitlerdir. Yoğunluk kazanım prosesi olarak sıvı faz sinterlemesinin en önemli avantajı gelişmiş sinterleme kinetiğidir. Katı hal sinterlemesi ile zor sinterlenen katı tozlar, sıvı faz sinterlemesi ile daha düşük sıcaklıklarda kolaylıkla sinterlenebilmektedir. Sıvı faz sinterlemesinin diğer büyük avantajı, biçimlendirilmiş mikroyapı ve optimize edilmiş özelliklere sahip seramiklerin üretim kolaylığıdır. Örneğin, gelişmiş kırılma tokluğuna sahip olan silikon nitrat alaşımları, bu proses ile sinterlenmektedir.

Bütün olarak sıvı faz sinterlemesinin proses aşamaları katı hal sinterlemesininkilerle aynıdır. Öncelikle, iki veya daha fazla katı toz, kuru veya yaş karıştırma teknikleriyle homojen olarak karıştırılır. Toz karışıma, çok-eksenli kalıp presleme, soğuk izostatik presleme, asıltı döküm, enjeksiyon kalıplama gibi çeşitli şekillendirme yöntemleri ile %50-60 rölatif yoğunluk kazandırılacak şekilde yaş biçim verilir. Yaş seramik katının yapısı rasgele gevşek veya yoğun paketlenmiş



olabilir. Tozun ısıtılması sırasında bünyenin genellikle hacimce %1-20'sini oluşturan sıvı faz, bir veya birden çok bileşenin ergimesi veya bileşenlerin birbirleriyle reaksiyonu sonucu gelişmektedir. Katı tanelerin karışımı ve sıvı birlikte sınırlendiğinde, toz bünyenin porozitesi, yoğun seramik parça oluşturmak üzere kademeli olarak azalır ve kullanışlı bir mühendislik bileşeni meydana getirir. Sıvı faz sinterlemesi sırasında aynı anda veya ardı ardına Tablo 2.1'de açıklamalarıyla verildiği gibi fiziksel ve kimyasal prosesler oluşmaktadır. Bazı prosesler yoğunluk kazanımına yardım ederken, diğerleri engel teşkil eder. Bu nedenle, malzeme sistemi ve sıvı faz sinterlemesinin proses aşamaları pişme sırasında, temel fiziksel ve kimyasal anlayışa dayanarak, yardımcı prosesleri geliştirecek ve zararlı prosesleri minimize edecek şekilde tasarlanmalıdır.

Sıvı faz sinterlemesi için üç genel gereksinim bulunmaktadır:

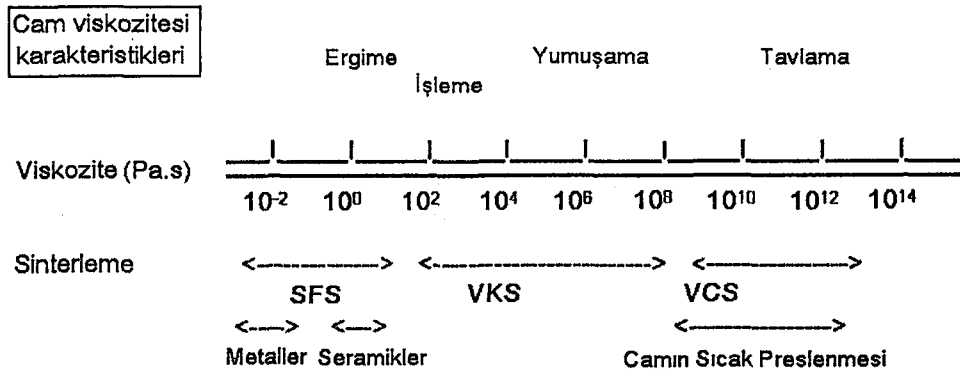
1. Sinterleme sıcaklığında bir sıvı mevcut olmalıdır.
2. Katının, sıvı tarafından iyi ıslatılması gerekmektedir (düşük temas açısı).
3. Katı, sıvı içerisinde kabul edilebilir derecede çözünür olmalıdır.

Metallerin sıvı faz sinterlemesi geniş olarak çalışılmış ve bu konuda mükemmel grafikler oluşturulmuştur. Metal sistemlerinin tersine, seramik sistemleri viskoz tane sınırı fazı, sınırlı karşılıklı çözünürlük ve bileşenler arasında yavaş gelişen reaksiyonlar ile karakterize edilir. Örneğin, Şekil 2.1, farklı yoğunluk kazanım teknikleri için sıvıların viskozite rejimlerini göstermektedir. Seramiklerde sıklıkla görülen silikat tane sınırı fazının viskozite seviyesinin, metallere kıyasla üç kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Ancak, cam oluşturmayan sıvıların viskozitesi metallerinki kadar düşük olabilir. Seramiklerin sıvı faz sinterlemesi davranışı kısaca aşağıdaki tablo ve şekil yardımıyla açıklanmaktadır.



Tablo 2.1. Sıvı faz sinterlemesi sırasında meydana gelen kinetik prosesler.

Proses	Tanım
Ergime	ilk sıvı oluşumu
Islatma:	
yayılma	serbest katı yüzeyinin sıvı tarafından ıslatılması
nüfuz etme	sıvının katı yüzeyleri arasını ıslatması
Katının Çözünmesi	katının sıvı içerisinde çözünmesi
Sıvının katı içerisine difüzyonu	sıvı bileşen(ler)in katı içerisine difüzyonu
Kimyasal Reaksiyon	katı, sıvı ve gaz arasındaki reaksiyonlar
Yeniden Düzenlenme	tanenin kapiler etki ile daha yüksek yoğunluğa doğru kayması
Çözünme-çökelme	katının çözünmesi ve çözeltinin yeniden çökmesi ile sonuçlanan kütle taşınımı
Gözenek izolasyonu	bağlantılı gözenek kanallarının izolasyonu
Gözenek giderilmesi	gözenegin içerisinden malzemenin yüzeyine doğru gaz ve boşluk difüzyonu
Tane büyümesi ve birleşme	gözenek boyutunda büyüme ve tane sayısında azalma
Boyun oluşumu	katı-katı temas bölgesinde büyüme
Gözenek büyümesi ve birleşme	gözenek boyutunda büyüme ve gözenek sayısında azalma
Tane/sıvı akışı	tane ve sıvının makro-gözenekler içine eşzamanlı akışı
Şişme	malzeme içerisinde gaz basıncından kaynaklı bölgesel şişme
Katılaşma	sıvı fazın soğutma sırasında katılaşması
Kristalleşme	sıvının soğutma sırasında kristalleşmesi

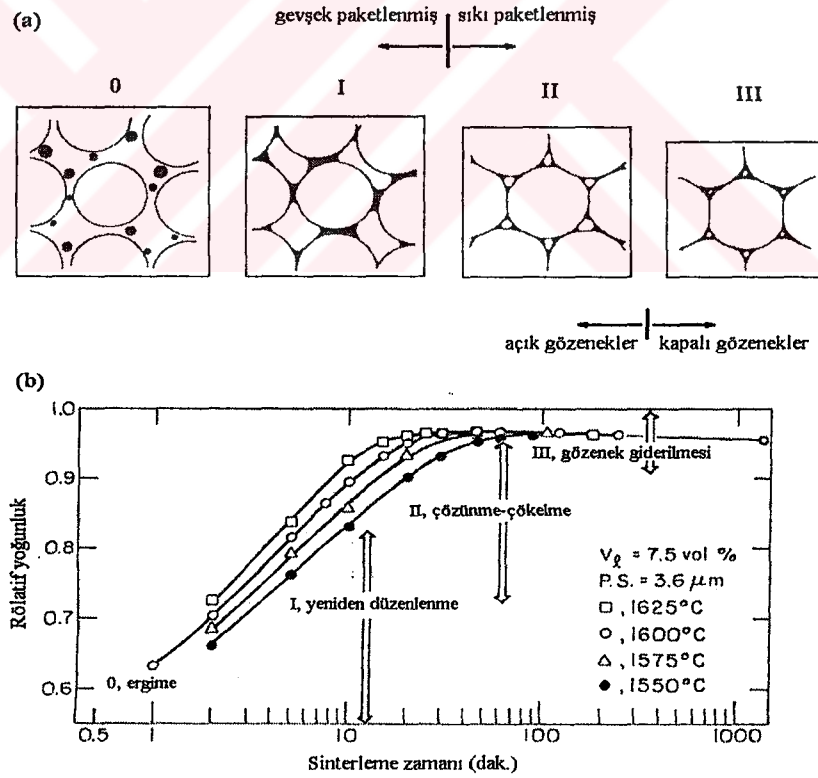


Şekil 2.1. Cam viskozitesi karakteristiklerine kıyasla, farklı yoğunluk kazanım teknikleri için sıvı viskozite rejimleri; SFS: Sıvı faz sinterlemesi, VKS: Viskoz kompozit sinterleme, VCS: Viskoz cam sinterlemesi.



2.1.1. Sıvı Faz Sinterlemesinin Aşamaları

Sıvı faz sinterlemesi ile yoğunluk kazanım prosesleri klasik olarak üç farklı kontrol mekanizması ile tanımlanan üç ayrı aşamaya ayrılır. Bu aşamalar Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Ancak, kayda değer yoğunluk kazanımından önceki başlangıç aşamasında, ergime, ıslatma (veya sıvı akışı) ve katı-sıvı arası reaksiyonlar gibi birkaç önemli fiziksel ve kimyasal proses meydana gelmektedir. Başlangıç aşaması geçicidir ve ihmal edilir yoğunlaşma ile sonuçlanır. Artan yoğunluk ile kontrol eden yoğunlaşma mekanizması yeniden düzenlenmeden (1.aşama), çözünme-çökelme (2.aşama) ve nihai gözenek (veya buhar fazı) giderilmesine (3.aşama) doğru ilerleyerek değişir. Ancak, gerçek toz numunelerinde Şekil 2.2'de görüldüğü gibi birbirleriyle bağlantılı aşamalar arasında belirli çakışmalar mevcuttur. Genellikle, sinterleme $10^3/s$ 'den $10^{-6}/s$ 'ye ilerlemektedir. Sıvı faz sinterlemenin sonunda görüldüğü gibi uzun sinterleme süresi ile bir miktar yoğunluk kaybetme oluşabilir.



Şekil 2.2. (a) Sıvı faz sinterlemesi aşamalarının şematik gösterimi, (b) Alümina-cam sisteminde sıvı faz sinterlemesi aşamalarının, farklı sıcaklıklarda, sinterleme zamanının fonksiyonu olarak yoğunluk kazanımı şeklinde gösterimi.

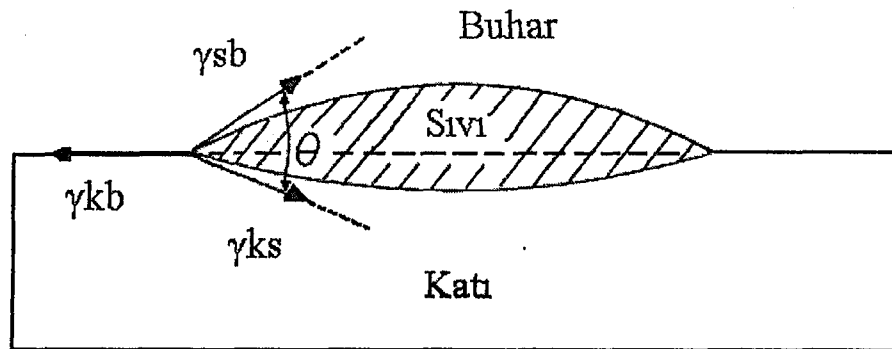
2.1.2. Sıvı tarafından ıslatılma

Katının bir sıvı tarafından iyi ıslatılması sıvı faz sinterlemesinin temel gereksinimidir. Mükemmel düzgün bir yüzeye bir damla sıvı yerleştirildiği ve bu fazların çevreleyen buhar fazı ile dengede olduğu varsayılırsa, Young eşitliği kuvvet dengesini ifade etmektedir.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{kb} - \gamma_{ks}}{\gamma_{sb}} \quad (2.1)$$

Burada γ_{sb} , sıvı-buhar arayüzey enerjisi (yüzey gerilimi), θ , temas (ıslatma) açısı ve γ_{kb} ve γ_{ks} , katı-buhar ve katı-sıvı arayüzey enerjileridir. Ekin bir sıvı faz sinterlemesi için temas açısı, sıvının katı taneleri tamamen ıslatabilmesi için yeterince küçük ($<45^\circ$) olmalıdır.

Katının bir sıvı tarafından ıslatılması kuvvetlice sistemin sıcaklığına ve kimyasal reaksiyonlara bağlıdır. Küçük bir miktar katkı, sıvının ıslatabilirliğini önemli derecede değiştirebilmektedir. Daha küçük temas açısına sahip sıvı kompozisyon, daha etkin katkı seçimi ile tasarlanabilir. Temas açısı aynı zamanda çoğu ölçüm uygulamalarında zamanın bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Sıvı faz sinterlemesi sistemlerinde, katı ve sıvı arasındaki reaksiyonların ve çözünürlüğün sonucu olarak, ıslatma açısı Şekil 2.3'te gösterilen yöntem ile belirlenebilir. Temas açısının daha kesin belirlenmesi için, istenilen sıcaklıktaki (örn. sinterleme sıcaklığı) sıvı denge kompozisyonundan yararlanılabilir.



Şekil 2.3. Sıvı-katı-buhar dengesinin şematik gösterimi

2.1.3. Temel Yoğunluk Kazanım Mekanizmaları

2.1.3.1. Yeniden Düzenlenme

Sıvı faz sinterlemesinin başlangıç aşaması boyunca ergime, ıslatma, yayılma ve sıvının yeniden dağılmasını içeren ardışık ve eşzamanlı prosesler oluşabilir. Katı ve sıvının her ikisi de katıların çevresinde rasgele yönlerde oluşan bölgesel kapiler kuvvetlerden dolayı yeniden düzenlemeye maruz kalırlar. Bölgesel düzenlenme, tane teması ve sıvının konveks veya konkav geometrisi tarafından kontrol edilir; tanelerin kayması ve rotasyonel hareketleri ile sonuçlanır. Taneler arasındaki sıvı film, sıvı faz sinterlemesi sırasında yağlayıcı olarak görev yapar. Tanelerin yeniden düzenlenmesi, azalan porozite yönünde, sistemin yüzey serbest enerjisinin azalması ile eşzamanlı olarak ilerlemektedir. Toz kütlenin yoğunluğu arttıkça, tanelerin daha sonra oluşacak düzenlenmelere karşı direnci, bir sıkı paket yapısı oluşuncaya kadar artar.

Yeniden düzenlenme için gerekli olan itici güç, tane boyutu ve dağılımı, düzensiz şekilleri, sıvının dağılımı, toz kütlenin lokal yoğunluk farkı ve anizotropik malzeme özelliklerin sonucu olan kapiler basınçtaki dengesizlikten kaynaklanır. Tane temasının geometrisi bilinirse, yeniden düzenlenme için gereken itici güç, farklı tane ve temas geometrileri için hesaplanabilir. Tane paketlenmesinin rasgele yapısı, tanelerin itme-çekme, kayma ve dönme gibi yerel olarak hareketlenmesine neden olur.

Gerçek toz bünyelerinde, tam yoğunluk kazanımı tek başına yeniden düzenlenme ile yaklaşık 30-35 hacim yüzdesindeki sıvıda elde edilmektedir. Fazla miktarda sıvı içeren toz bünyelerin yeniden düzenlenme davranışı sıvı faz sinterlemesinden oldukça farklıdır. Buna karşılık, katı hal sinterlemesinde tanelerin yeniden düzenlenmesi yoğunluk kazanımı için önemsiz bir mekanizmadır çünkü sıvı kılcallığı ve taneler arasında yağlayıcı film mevcut değildir. Önceki çalışmalarda sıcak-evre (hot-stage) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan direkt gözlem, yeniden düzenlenme prosesinin süresiz olduğunu ve tanelerin bireysel olarak veya küçük gruplar halinde farklı hareket ettiğini göstermiştir.

2.1.3.2. Çözünme-Çökelme

Yeniden düzenlenme ihmal edilir olduğunda, ilave bir yoğunluk kazanım mekanizması yoğunlaşmayı kontrol etmek üzere çalışmalıdır. Yeniden düzenlenme aşamalarının sonunda, yoğunlaşma hızı çözünme-çökelmeye bağlı olarak önem kazanır. Tane temas bölgesinde çözünürlük artar, katı taneleri sıkıştıran kapiler kuvvetin (Laplasyen kuvveti) yarattığı normal çekme kuvvetiyle doğru orantılı olur. Bu aşamada tane temas bölgelerinde çözünme-çökelme sonucu oluşan hacim daralması, komşu tanelerin merkezleri arası mesafenin ölçülmesi ile elde edilir. Sıkıştırılmış tane temas bölgelerinde bulunan yüksek konsantrasyondaki çözünmüş maddeler, tane yapısının sıkıştırılmamış bölgelerine sıvı faz boyunca difüzyonla taşınır. Bu prosesi çözeltinin sıkıştırılmamış (serbest) katı yüzeyinde yeniden çökmesi takip eder. Kütle transferi, temas noktalarında düzleşmeye ve toz bünyede lineer çekilmeye neden olmaktadır. Katının çözünme hızı, aynı anda temas bölgesindeki etkin gerilmenin azalmasından dolayı, artan temas alanı ile düşmektedir. Buna bağlı olarak, yoğunluk kazanım (hacim daralması) hızı toz bünyenin yoğunluğu arttıkça düşer. Çözünme-çökelmenin daha sonraki aşamasında, birbiriyle bağlantılı gözenek yapısı izole (kapalı) gözenekler oluşturmak üzere boğumlanır.

Tane, sıvı ve gözenek yapısı için uygun geometrik modelleri kullanarak, yoğunluk kazanım hızı için parametrik bağıntılar türetilebilir. Gözeneklerin tetrakaidekahedron (TKD) yapısının kenarlarına veya köşelerine yerleştiği kabul edilerek itici güç bir katı-sıvı-buhar birliğinin geometrisinden belirlenebilir.

Sıvı faz sinterlemesinin bu aşaması boyunca tane büyümesi hızlı gerçekleşirse, kontrol mekanizması arayüzey reaksiyonundan, difüzyon kontrollüye doğru kayabilir.

2.1.3.3. Gözenek Giderilmesi

Sinterlemenin ara aşamasında, birbiriyle bağlantılı gözenek kanalları boğumlanarak, malzemeye bağlı olarak 0.9-0.95 yoğunluk aralığında kapalı gözenekleri oluşturur. Uygulamada, sıvı faz sinterlemesinde gözenek kapanması, katı

hal sinterlemesine göre daha düşük yoğunlukta meydana gelmektedir. Sıvı faz sinterlemesinin son aşaması gözenek kapanmasından hemen sonra başlar. Kapalı gözenekler genellikle sinterleme atmosferinden gelen gazları ve sıvının buharını içerirler. Gözenek kapanmasından sonra, yoğunlaşma için itici güç,

$$S_D = \left(\frac{2\gamma_{sb}}{r_p} \right) - \sigma_p \quad (2.2)$$

olarak ifade edilir. burada, σ_p , gözeneklerin içindeki buhar basıncı ve r_p , gözeneklerin yarıçapıdır. Eğer σ_p ve r_p küçük ise ($S_D < 0$) yoğunluk kazanımı ilerler. Katı taneler arasındaki temas bölgeleri düzleştikçe, çözünme-çökelme ile yoğunlaşma hızı azalır. Ancak, r_s gözeneklerin büyümesi ve bir araya gelmesine bağlı olarak ve σ_p gaz oluşumuna neden olan iç reaksiyonlara (örneğin, metal oksit redüksiyonu ve kalıntı karbonun oksidasyonu) bağlı olarak artarsa; yoğunluk kazanımı için gerekli itici güç negatif olabilir ve bazı durumlarda yoğunluk kaybına yol açabilir.

Sıvı faz sinterlemesinin son aşamasında, tanelerin ve gözeneklerin büyümesi ve bir araya gelmesi, sıvı bileşenleri katı içine difüzyonu, faz dönüşümleri ve katı, sıvı ve gaz arasında reaksiyon ürünlerinin oluşumu gibi birçok proses eşzamanlı olarak gelişebilir. Bu eşzamanlı prosesler için önemli deneylerin ve modellerin eksikliği, sıvı faz sinterlemesinin son aşamasında yoğunluk kazanımının tahminini olumsuz yönde etkiler.

Sıcak presleme ve sıcak izostatik pres gibi basınç-destekli sinterleme teknikleri, sinterleme sıcaklığını düşürmek, daha yüksek nihai yoğunluk ve daha homojen mikroyapı elde etmek üzere kullanılabilir. Basınç-destekli sinterleme genellikle yüksek performans veya optik açıdan kaliteli bileşenlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Uygulanan gerilme (veya basınç) her üç sıvı faz sinterlemesi aşamasındaki yoğunluk kazanımı için gerekli itici gücü artırır. Sonuç olarak, çözünme-çökelmenin üst sınırı, uygulanan gerilmenin fonksiyonu olarak daha yüksek bir yoğunluk değerine çıkabilir. Genellikle, gözenek içerisindeki gazlar, gaz basıncı ve sıcaklığa bağlı olarak sıvı içinde çözünebilir. Gözenek boyutu belirli bir ölçüde küçüldüğünde, gözeneklerin içindeki gazın basıncı artar. Dolayısıyla, basınç-



destekli yoğunlaşma ile hazırlanan sıkı bünyeler, atmosfer basıncı altında yüksek bir sıcaklığa ısıtılırsa, artan sıcaklığa bağlı olarak şişme ve kabarma meydana gelebilir.

2.1.4. Sıvı Faz Sinterlemesi ile Malzeme Özellikleri Arasındaki İlişkiler

Sıvı faz sinterlemesinin endüstriyel uygulamalarında boyut kontrolü en önemli kriterdir. Hassas ve karmaşık bileşenlerin üretimi, boyut değişimlerinde kontrol ve homojenlik gerektirir. Bu durum genellikle sıvı faz sinterlemesi ile elde edilen malzemeler için temel problemdir. Genellikle %20 lineer çekilmeye varan büyük oranlarda boyut değişimleri meydana gelir. Böyle büyük şekil değişimlerinden dolayı basit parçalar dışında destek kullanılması pratik değildir. Sıvı faz sinterlemesi sırasında bünye zayıftır ve destek ile oluşacak sürtünme düzensiz çekilmeye ve bazen kırılmaya neden olur. Bunun yanında diğer genel uygulama zorlukları çökme, distorsiyon ve gravitasyonel kuvvetlerin oluşturduğu sıvı göçüdür. Sonuç olarak, sıvı faz sinterlemesi bünyeleri için ilgili mühendislik tasarımları ve proses unsurları mevcuttur.

Karmaşık parçaların net şekliyle sinterlenebilmesi istenen bir özelliktir. Spesifik bir parçanın homojen olarak sinterlenebilmesi, oluşan sıvı fazın miktarına ve katı iskeletin sağlamlığına bağlıdır. Genellikle dirsek bölgeleri çöker ve bazen geniş bünyeler kırılabilir. Parçanın boyutu küçüldükçe, bu sorunlarla daha az karşılaşılır ve ısıtma hızının kontrolü, bünye sağlamlığının kontrolü ve homojen boyutların sağlanması için çoğu zaman yeterlidir. Üretimdeki başarı bünye homojenliğinin kontrolüne bağlıdır, böylece boyutsal değişimler bünyeden bünyeye tekrarlanabilir.

Sıvı faz sinterlemesinde karşılaşılan genel problem ısıtma sırasında oluşan şişmedir. Belirli bir sistem için şişme eğilimi, difüzyon kabiliyeti ve çözünürlük gibi temel malzeme karakteristikleri ile belirlenir. Uygun proses koşulları seçilerek şişmeyi minimize etmek mümkündür. Tablo 2.2, şişme ve çekilmeyi etkileyen çeşitli faktörlerin etkisini özetlemektedir.



Tablo 2.2. Üretim değişkenlerinin, sıvı faz sinterlemesi üzerine etkileri

Karakteristikler		
Parametre	Şişme	Çekilme
çözünürlük oranı	düşük	yüksek
tane boyutu	kaba	ince
yaş yoğunluk	yüksek	düşük
sıvı miktarı	az	çok
temas açısı	büyük	küçük
dihedral açısı	küçük	büyük
zaman	kısa	uzun
sıcaklık	düşük	yüksek
ısıtma hızı	yavaş	hızlı
katkı homojenliği	düşük	yüksek
toz porozitesi	düşük	yüksek
atmosfer	çözünmez	çözünür

2.1.4.1. Tane Boyutu

Tane boyutunun sıvı faz sinterlemesi üzerine etkisi karmaşıktır. Genellikle yoğunlaşma hızı küçük tane boyutu ile artar ve belirli bir proses çevrimi için daha yüksek nihai yoğunluk sağlar. Yeniden düzenlenme aşamasında, taneler arası sürtünme miktarı yüksek olduğu halde kapiler kuvvetlerin büyüklüğünden dolayı, küçük tane boyutu düzenlenmeye yardımcıdır. Benzer olarak çözünme-çökme aşamasında da küçük tane boyutu yoğunlaşma hızını yükseltir. Ayrıca ürünün mekanik özellikleri de tane boyutu küçüldükçe gelişmektedir. Ancak ticari proses çevrimleri nispeten uzun olduğundan, mikroyapısal kabalaşma sonucu ince tanelerin avantajların yararlanmak zordur. Dar bir tane boyut dağılımı yoğunlaşmaya yardımcıdır. Sinterlemenin son aşamasında geniş taneler aşırı tane büyümesine katkıda bulunur. Aşırı büyük taneler başlangıç bünyesindeki geniş taneler tarafından çekirdeklenebilir. Ayrıca, katkı tane boyutu önceki katkı tanelerin bölgesinde oluşan gözeneklerin boyutunu da kontrol etmektedir, bu nedenle küçük ve homojen katkı taneleri istenmektedir. Şişme gösteren sistemler için en iyi yoğunluk kazanımı küçük tane boyutları ve hızlı pişim programları ile sağlanmaktadır.

2.1.4.2. Tane Şekli

Tane şeklinin temel etkisi paketlenmede ve sıvı faz sinterlemesinin başlangıç yeniden düzenlenme aşamasında görülmektedir. Küresel tozlar düşük yaş yoğunluktan dolayı çoğu durumda istenmez. Diğer taraftan, taneler arası sürtünmeden dolayı ince ve düzensiz tozları sıkıştırmak zordur. Bu nedenle, düzensiz tozlar düşük başlangıç yoğunluğu ve çoğunlukla düşük sinterlenmiş yoğunluğuna neden olur. Yeniden düzenlenme sırasında kapiler kuvvetler tane şekli ile değişmektedir. Genellikle, yeniden düzenlenmede küresel tane şekilleri kapiler harekete karşı daha hassastır. Tane şekli, sinterlenen ürünün homojenliği için de önemlidir. Sinterlenen mikroyapının homojenlik olasılığı düzensiz taneler yerine küresel taneler kullanılmasıyla artar. Sıvı faz sinterlemesinin sonraki aşamalarında çözünme-çökelmeye bağlı tane şekil değişimleri, başlangıç tane şeklinin etkilerini giderir.

2.1.4.3. Dahili Toz Porozitesi

Katı tanelerdeki dahili gözenekler tercihli olarak sıvı ile dolacak ve taneler arası sıvı miktarını artıracaktır. Katı taneler içindeki gözenekler genellikle taneler arası boşluktan daha küçüktür. Bu nedenle, sıvının kapiler çekimi dahili gözeneklerinkinden daha büyüktür. Sonuç olarak taneler arasında daha az sıvı nüfuzu vardır ve sinterleme hızındaki farklılıklar taneler daha gözenekli iken daha belirgindir.

2.1.4.4. Tozun Stokiyometrisi

Karmaşık bileşenlerin sinterlemesinde, bileşimin hata oranı üzerine etkisi nedeniyle toz stokiyometrisinin rolünün önemli olması beklenmektedir. Ancak, sıvı faz sinterlemesinde toz stokiyometrisinin etkisi çok kapsamlı incelenmemiştir. Bileşimin sıvı faz sinterlemesinde büyük bir etkisi olduğu görülmektedir. Bu etki çoğunlukla atomik hatalı yapılarla bağlantılıdır.



2.1.4.5. Katkı Homojenliği

Geçici sıvı faz sinterlemesinde sıvı oluşumu ne kadar homojen ise, yoğunluk kazanımı o kadar yüksektir. Homojen bir toz karışımı sıvı faz sinterlemesinde hızlı alaşımlandırma sağlar ve gelişmiş sinterleme özellikleri kazandırır. Katkının tane boyutu azaldıkça iyi dağılım gösterir; bu yüzden sıkıştırma öncesinde tozun öğütülmesi genellikle yararlıdır.

2.1.4.6. Katkı Miktarı

Katkının miktarı doğrudan sıvının hacim oranını etkilemektedir. Boyutsal kontrol ve sinterleme kinetiğinin her ikisi de sıvı miktarına bağlıdır. Sıvının hacim oranı, sinterleme hızı ve mikroyapı üzerine etkilidir. Tane boyutu, taneler arası ayırım, yakınlık, tane şekli yerleşmesi ve sıvı bağlantılığı sıvının hacim yüzdesine bağlıdır. Başlangıç aşamasında, yeniden düzenlenme kuvveti; ara aşamada ise yoğunlaşma ve tane büyümesi, sıvı miktarı ile orantılıdır. Başlangıç aşamasında sıvı miktarındaki bir artış sıvı akışı ile yüksek yoğunluk sağlar. Sıvı hacmindeki artış ile kapiler kuvvetler azaldığı halde aynı anda bünynin viskozitesi düşer. Büyük sıvı miktarları için tam yoğunlaşma sadece yeniden düzenlenme prosesi ile gerçekleşir. Ancak boyutsal kontrol kaybolur ve yüksek sıvı hacminde bünye şekil bozunmasına uğrar; bu nedenle ilk aşama sinterleme için optimum bir sıvı miktarı seçilmelidir. Ara aşamada sıvı miktarı arttıkça yoğunluk kazanımı gelişir. Tane boyutu yerleşmesi sıvı oranının düşük olduğu durumlarda gereklidir. En hızlı ara aşama sinterleme, en yüksek sıvı hacminde görülmektedir. Sıvı faz sinterlemenin son aşamasında, sıvının hacmi mikroyapı ve mikroyapısal kabalaşma hızı üzerine en büyük etkiyi gösterir. Fazla sıvı miktarı uygulamada problem yaratırken, az sıvı miktarı yoğunluk kazanımını zorlaştırır. Katı ve sıvı çözünürlüğüne bağlı olarak katkı miktarı optimum sıvı faz oluşturacak şekilde ayarlanmalıdır.

2.1.4.7. Yaş Yoğunluk

Yüksek yaş yoğunluk mikroyapıyı sabitler ve yeniden düzenlenmeyi engeller. Sıvı ve katı arasında çözünme olmayan bir sistemde, yaş yoğunluk arttıkça yeniden düzenlenme çekilmesi azalır. Yüksek çözünürlük oranına sahip bir sistemde daha az



çekilme meydana gelir ancak nihai yoğunluk, yaş yoğunlukla doğru orantılı artar. Bu durum, minimum şekil değişimin istendiği sıvı faz sinterlemesi endüstriyel uygulamaları için uygundur. Diğer taraftan, düşük çözünürlüğe sahip bir sistem yaş yoğunluk arttıkça daha fazla şişme gösterir. Genleşen bir sistem için nihai porozite, ilk porozite ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

2.1.4.8. Isıtma ve Soğutma Hızı

Isıtma sırasında homojen difüzyon oluşması, sinterleme sıcaklığında oluşan sıvı miktarına etkilidir. Homojenleşme başlangıç sıvı bileşimini değiştirir ve böylelikle dihedral ile ıslatma açılarını etkiler. Geçici sıvı faz oluşturan sistemlerde ısıtma hızının kritik bir etkisi vardır. Çok yavaş ısıtma sıvının oluşmasına engel olabildiğinden hızlı ısıtma çoğu sistem için uygundur. Sinterleme sıcaklığından soğutma sırasında, sıvı içindeki azalan katı çözünürlüğüne bağlı olarak katı çökmesi oluşur. Sinterleme sonrası ısıtma işlemi boyunca mekanik özellikleri kontrol etmeye fırsat veren bir durumdur. Çökelen katı miktarı mukavemet üzerine etkilidir. Soğutma hızı arttıkça, alaşımlandırma katkıları ile daha doymuş bir matris oluşur, böylece daha yüksek sinterleme mukavemeti elde edilir. sıvı için katılaşma sıcaklığında hızlı soğutma katılaşma porozitesine neden olacağından istenmez. Bu gözenekler sinterlenmiş bünynenin mukavemetini düşürür. Uygulamada soğutma hızı optimize edilmez.

2.1.4.9. Sıcaklık

Sıcaklıkla ilgili temel gereksinim sıvı oluşumudur. Sıvı oluşum noktasının üzerindeki sıcaklıklar difüzyon hızlarını, ıslatmayı, sıvı içerisinde katı çözünürlüğünü ve sıvı miktarını arttırırken, sıvı viskozitesini düşürmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda arayüzey ayrışması daha azdır. Bu nedenle, kalıcı sıvı faz sinterlemesinde bütün bu faktörler hızlı yoğunluk kazanımına katkıda bulunduğu için sıcaklığın etkisi güçlüdür. Ancak, yoğunlaşmayı optimize etmek ve mikroyapısal kabalaşmayı minimuma indirmek açısından, zaman-sıcaklık kombinasyonu kontrol edilmelidir. Hızlı difüzyona ve yüksek sıvı içeriğine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı artarken optimum sinterleme süresi azalır. Ancak, yüksek



sıcaklıklarda tane büyümesi daha hızlıdır ve bünye fazla sıvı faz oluşumundan dolayı distorsiyona meyillidir.

2.1.4.10. Zaman

Tam yoğunluk sağlamak için gerekli zaman birçok proses faktörüne dayanır, fakat katının hacim oranı ve sinterleme sıcaklığı ile yönetilir. Yüksek çözünürlük oranına sahip bir sistem için yaklaşık %15 sıvı içeriği ve 20 dakika sinterleme süresi yoğunluk kazanımı için yeterlidir. Tamamen yoğunluk kazanmamış ürünlerde sürekli gözenek giderilmesinden dolayı uzun pişim programlarının kullanılması uygundur. Ancak uzun sinterleme, gözenek büyümesi, tercihli buharlaşma ve mikroyapısal kabalaşma oluşacağından tercih edilmez.

2.1.4.11. Atmosfer

Sinterleme atmosferi sinterleme sırasında yüzey kirlenmesine karşı büneyi korur. Çoğu sistemde en iyi yoğunlaşma ve özellikler vakum sinterleme kullanılarak elde edilir. Kalıntı atmosfer sıvı akışı sırasında kapanan gözeneklerin içine hapsolabilir. Bu şekilde hapsolan gazlar tam yoğunlaşmayı engellemektedir. Atmosfer, gözeneklerin stabilizasyonun yanında dihedral ve ıslatma açılarını değiştirmede de rol oynamaktadır. [German, 2004].

2.2. Vitrifikasyon

Seramik malzemelerin üretiminde kullanılan çoğu proses, tozlara belirli bir şekil kazandırıldıktan sonra bileşenlerin ergime noktaları altında yapılan ısıtma işlemi uygulamasını içermektedir. Bu ısıtma işlemin sonucu olarak şekillendirilmiş tozlar yoğunluk kazanarak, porozitede azalma, çekilme ve mekanik direnç kazanımı meydana gelmektedir.

Isıtma işlemi sırasında, sıkıştırılmış tozlarda bir seri fiziksel değişim ve kimyasal değişim meydana gelir. Yoğunlukla bu esnada yoğunluk kazanımında önemli rol oynayan bir sıvı fazın gelişimi söz konusudur. Sıvının hacmi bünyedeki tüm gözenekleri dolduracak kadar yeterli ise, sıvının yüzey gerilim kuvvetleri altında



gözeneklerin içerisine akması ile porozitenin tam olarak giderilmesi sağlanabilir. Yoğun, porozitesiz, katı ürün elde edilir. [Brook, 1995].

Vitrifikasyon, viskoz bir sıvı faz yardımıyla yoğunluk kazandırma prosesidir ve silikat sistemlerinin büyük bir kısmı için önemli bir pişirme işlemidir. Pişirme sıcaklığında viskoz sıvı silikat oluşarak bünye için bağ olarak görev yapar. Kaliteli bir pişirme için sıvı fazın miktarı ve viskozitesi, bünyeye makul bir süre içerisinde yoğunluk kazandırarak, yerçekimi kuvvetleri altında deformasyona izin vermeden sinterlenmesini sağlamalıdır. Çekilme ve deformasyon proseslerinin nispi ve mutlak hızları kaliteli pişim için uygun geniş bir sıcaklık ve kompozisyon aralığı belirler [Kingery et.al., 1976].

Cam oluşumunda kesinlikle meydana gelmesinin yanında, vitrifikasyon terimi, sıvı fazın yüksek sıcaklıklarda akışı ile yoğunluk kazanımının sağlandığı bütün prosesler için de kullanılmaktadır. Bu olay çoğu zaman “viskoz akış sinterlemesi” olarak da adlandırılır.

2.2.1. Vitrifikasyona Uğrayan Seramik Malzemeler

Vitrifikasyon, çoğu geleneksel seramik ve sinterlenmiş camlarda başlıca yoğunluk kazanım mekanizmasıdır. Ayrıca, ısıtma sırasında büyük miktarlarda geçici sıvı faz oluşturan teknik ürünlerde de rol oynamaktadır. Sinterlenmiş camlar, vitrifikasyon ile üretilmektedir. Gerçekte, camlar cam-geçiş sıcaklığı üzerinde sınırlı viskoziteye sahiptir ve viskoz akış gerçekleştirebilirler. Bu tür malzemelerde genellikle vitrifikasyon sınırlarıyla zorlanmaz ve böylece istenilen seviyede porozite bünyede kalır. Tipik örnekler, soda-kireç camları, borosilikat camları, florin içeren camlar ve biyo-camlardır. Bazı cam seramikler de bu grup içinde yer alırlar; bunlar için üretim sırasında iki proses aynı anda meydana gelmektedir: viskoz akış ile yoğunluk kazanımı ve camın devitrifikasyonu.

Klasik seramikler vitrifikasyona uğrayan malzemelerinin ana grubunu oluşturur. Bunlar arasında, toprak ürünleri, vitrifiye tuğlalar, sağlık ürünleri, ev ve endüstriyel seramik ürünleri, korderit-bazlı ürünler ve bazı geleneksel refrakterler bulunmaktadır.

Çoğu silikat sistemini sinterleme sırasında akışkan cam oluşturduğundan ve yoğunluk kazanımının büyük kısmı, ince gözeneklerin basıncı altında viskoz akma ile meydana geldiğinden, vitrifikasyon prosesinin önemi büyüktür. Pratikte sadece küçük bir miktar silika sıvı faza katılır; sıvının kompozisyonu öğütmenin inceliğine olduğu kadar tüm kimyasal kompozisyona da bağlıdır. Ancak, çözünen silika miktarının, mevcut sıvı fazın miktarı ve kompozisyonuna etkisi büyük değildir. Sıvı silikalıdır ve viskozitesi yüksektir. Bileşimin, mevcut müllit ile sıvı fazın nispi miktarlarının değişimine büyük etkisi vardır. Müllit, çok ince taneli olduğundan bünyenin akışkanlık özellikleri saf sıvı fazdan daha yüksek viskoziteli sıvıinkine benzer. Bazı sistemler için tüm akış prosesi, viskoz akmadan çok, akma noktasına sahip plastik akmaya benzemektedir. Bu durum vitrifikasyon prosesinin kinetiğini değiştirir ancak çeşitli değişkenin nispi etkilerini değiştirmez.

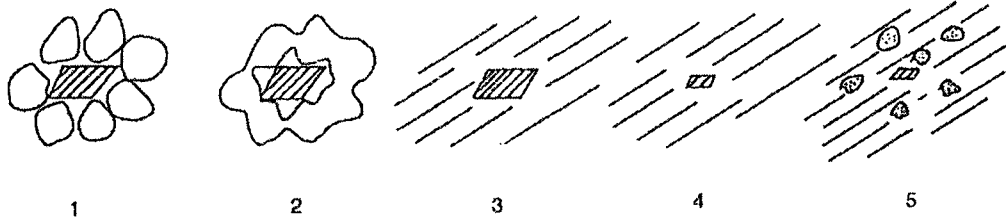
2.2.2. Vitrifikasyon Prosesinde Gelişen Temel Olaylar

Klasik seramik bünyelerini oluşturan bileşenlerin doğası sonucu, ısıtma işlem sırasında yoğunlukla sıralı ve bazen eşzamanlı gelişen olaylar meydana gelir. Bu olaylar Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

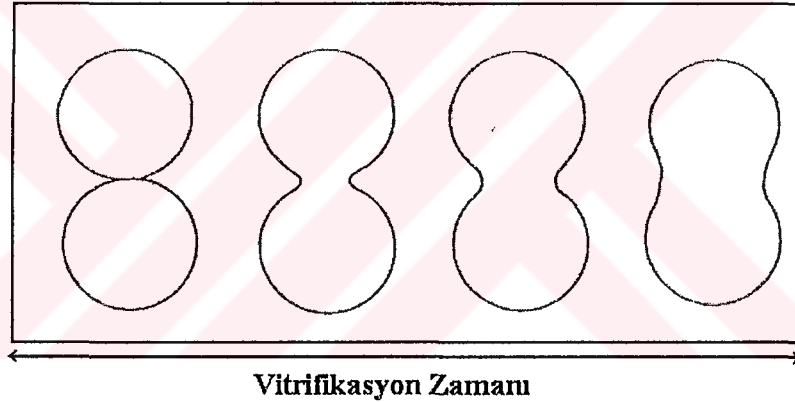
- 1) Bünyenin içerdiği minerallerde diğer bileşenlerden bağımsız olarak faz dönüşümleri meydana gelir. Bunlardan başlıcaları, $\alpha \leftrightarrow \beta$ kuvars dönüşümü, killerin dehidrasyonu, kil latislerinin çöküşüdür.
- 2) Sıvı fazın oluşması fırın sıcaklığının, (a) herhangi bir bileşenin (örneğin feldspat) ergime sıcaklığına, (b) tanelerin temasta olduğu bir karışımın ötektik sıcaklığına, (c) önceden varolan amorf fazın cam-geçiş sıcaklığına kadar yükseltildiğinde meydana gelir.
- 3) Yeterli derecede yüksek sıcaklıkta, amorf fazın viskozitesi amorf partiküllerin akışkanlığını sağlayacak kadar düşer. Şekil 2.5'deki prosesi takiben, birleşmiş taneler arasında boyun oluşur ve birbirlerinin arasındaki temas alanı artar. Böylece porozite giderilir ve kütlenin hava-amorf faz yüzey alanı azalır.
- 4) Yeterli derecede yüksek bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak, katı taneler amorf faz ile tepkimeye girebilir ve içerisinde çözünebilir. Böylece,

bileşimi ile akış karakteristiklerini modifiye eder ve bazen yeni fazların kristalleşmesine neden olur.

5) Soğutma sırasında, daha başka kristalleşmeler de meydana gelebilir.



Şekil 2.4. Klasik bir seramik bünyede vitrifikasyon sırasında gelişen olayların şematik gösterimi; (1) kuvars ve kil taneleri, (2) kil latisin dehidrasyonu ve yıkılması, (3) kil kompozisyonunun amorf fazı, (4) kuvarsın bir kısmının amorf faz içine çözünmesi, (5) soğuma sırasında kristalleşme.



Şekil 2.5. Birleşmiş iki amorf tanenin, vitrifikasyon zamanının fonksiyonu olarak viskoz akışı.

Isıtmada meydana gelen temel prosesler, seramik bünyelerde tane büyümesi ve yoğunluk kazanımını içeren pişirme davranışı ile bağlantılı olduğundan önemlidir. Bu değişimlere ek olarak bazı kompozisyonlarda birçok diğer etkinin de rol oynaması mümkündür. Bunlar arasında kimyasal reaksiyonlar, oksidasyon, faz dönüşümleri, kapalı gözeneklerde hapsolmuş gazın etkisi, homojen olmayan karıştırmanın etkisi ve pişirme sırasında basınç uygulamasının etkisi vardır. Çok önemli prosesler olmadığı halde sıklıkla büyük problemlere ve pişirme sırasında gözlenen temel olaylara neden olurlar.

2.2.2.1. Oksidasyon

Birçok doğal kil yapısında az miktarda pişme sırasında oksitlenecek organik malzeme bulundurulur. Normal şartlar altında organik malzemeler 150°C'nin üzerinde kömürleşir ve 300-400°C sıcaklık aralığında yanarak uzaklaşır. Düşük sıcaklıkta sinterlenen kompozisyonlar için, çekilme meydana gelmeden önce bu prosesin tamamlanması açısından yeterli yavaşlıkta ısıtma yapılmalıdır. Eğer karbonlu maddelerin oksidasyon tamamlanmadan vitrifikasyon olacak şekilde havadan girişi ve çıkışı engellenirse, bu maddeler yüksek sıcaklıkta redükleyici ajan olarak davranırlar. Bazen bu durum renklenme yaratabilir, tuğla ve ağır kil ürünlerin iç kısmında redüklenmeden dolayı siyah çekirdek oluşabilir. Çoğunlukla yapıda empüriteler mevcuttur, sülfidler vitrifikasyondan önce oksitlenmez ise problem yaratır. Sülfidler genellikle 350-800°C sıcaklık aralığında oksijen ile tepkimeye girer ve açık gözeneklerden kaçabilen SO₂ gazı oluşturur.

2.2.2.2. Parçalanma Reaksiyonları

Seramik bünyelerde kullanılan bileşenlerin çoğu karbonat ve sulu bileşik formundadır. Pişme sırasında parçalanarak bir oksit ve gaz ürünü (CO₂, H₂O) oluştururlar. Diğer birçok empürite ise karbonatlar, hidratlar ve sülfatlar şeklinde birleşmişlerdir ve pişme sırasında parçalanırlar.

Hidratlar kompozisyona bağlı olarak, 100 ile 1000°C arasındaki geniş sıcaklık aralığında parçalanırlar. Karbonatlar da bileşime bağlı olarak 400 ile 1000°C arasında ayrışırlar. Sıcaklık arttıkça, parçalanma basıncı da artar ve geniş, kabarcıklı gözenekler ile şişme oluşturur. Bu tür bir hata hızlı ısıtma rejimi kullanıldığında meydana gelir ve ürünün yüzey ile iç kısmı arasında bir sıcaklık gradyanı yaratır; yüzey camlaşırken, iç kısım hapsolür. Sıcaklık gradyanı ve bileşen ile empüritelerin oksitlenmesi için gereken zaman, pişirme sırasında ısıtma hızını sınırlandıracak iki önemli faktördür. Sülfatlar pişirme sırasında önemli bir sorun teşkil eder çünkü 1200-1300°C'lere gelmeden parçalanmazlar. Bu nedenle kil sistemlerine uygulanan pişirme prosesi boyunca genellikle kararlıdır.

2.2.2.3. Faz Dönüşümleri

Polimorfik dönüşümler kompozisyona ve uygulama alanına göre arzu edilir veya edilmeyebilir. Eğer dönüşüm sırasında büyük bir hacim farkı meydana gelirse, oluşacak gerilimden dolayı problem yaratabilir. Bazen, istenilen faz dönüşümleri çok yavaş ilerleyebilir. Refrakter silika tuğlaların pişirilmesinde bu durum gerçekleşir. Başlangıç malzemesi olan kuvarsın, tridimit ve kristobalite dönüşümü çok yavaş meydana gelir. Dönüşüm hızını arttırmak için mineralleştirici olarak kalsiyum oksit ilavesi yapılır. Kalsiyum oksit içinde silikanın çözünebileceği bir sıvı oluşturur. Sonuç olarak kuvars çözünür ve daha kararlı bir faz olan tridimit olarak çöker. Kuvarsın bir kısmı proses esnasında doğrudan kristobalite de dönüşebilir. Genellikle, mineralleştiriciler çözünme veya buharlaşma gibi bir madde taşınım mekanizması sağlayarak sistemi denge koşullarına ulaştırır ve doğrudan dönüşüm için oluşacak enerji bariyerlerini önler. Silikat sistemlerinde florit veya hidroksil iyonlarının ilavesi mevcut sıvı fazın akışkanlığını arttırması bakımından yararlıdır.

2.2.2.4. Hapsolmuş Gazlar

Parçalanma reaksiyonları sonucu oluşan şişmeye ilave olarak, kapalı gözeneklerde gazların hapsolması sinterleme sırasında ulaşılacak nihai yoğunluğa bir sınırlama getirir. Su buharı, hidrojen ve oksijen gibi gazlar kapalı gözeneklerden çözünme ve difüzyon yoluyla uzaklaşabilir. Ancak, karbon monoksit, karbon dioksit ve kısmen nitrojen daha düşük çözünürlüğe sahiptir ve normalde kapalı gözeneklerden uzaklaşamazlar.

2.2.2.5. Homojen Olmayan Karıştırma

Sinterleme konusunda çok fazla üzerinde durulmadığı halde; yoğunlaşma ve çekilmenin yeterince oluşmaması ve gözeneklerin tam olarak elimine edilememesinin en büyük nedeni pişirme öncesi yapılan hatalı karıştırma işlemidir. Seramik ürünler üzerine yapılan çalışmalarda, milimetre boyut aralığında genellikle yaklaşık %10'a kadar porozite görülmüştür. Gözeneklerin boyutu, kompozisyonu oluşturan hammaddelerin tane boyutundan daha büyüktür. Bu gözenekler

şekillendirme sırasında oluşmuştur ve sinterleme ile giderilmez. Şekillendirme tekniğinin dikkatli seçilmesi ve hassas uygulanması gerekmektedir.



2.2.2.6. Aşırı Pişme

Yüksek pişirme sıcaklığı üründe zayıf özelliklere ve az çekilmeye neden oluyorsa aşırı pişmiş demektir. Katı hal sinterlemesi için bunun nedeni, ferritlerde ve titanatlarda olduğu gibi porozitenin giderilmesinden önce yüksek bir sıcaklıkta meydana gelen ikincil yeniden kristalleşme olayıdır. Sonuç olarak, en yüksek yoğunluğun ve optimum özelliklerin elde edildiği maksimum bir sıcaklık vardır. Vitrifiye seramiklerde aşırı pişmenin en yaygın nedeni, gazların gözeneklerde hapsolması ile yapıda şişmeye ve kabarmaya neden olan gazların gelişmesidir.

2.2.2.7. Pişme Çekilmesi

Yaş ürün şekillendirildiğinde %25 ile %50 arası porozite içerir. Porozite miktarı, tane boyutuna, tane boyut dağılımına ve şekillendirme tekniğine bağlıdır. Pişirme prosesi sırasında porozite giderilir; pişme çekilmesi hacmi, giderilen gözeneklerin hacmine eşittir. Karışıma çekilmeyen malzeme ilavesi ile pişme çekilmesi oranı azaltılabilir. Ateş-kili tuğlası, çekilmenin azaltılması bakımından, ön-pişirimli kil ilavesi ile üretilmektedir. Benzer olarak porselen bünyede bulunan çakmak taşının bir görevi de pişirme sırasında çekilmeyi azaltıcı etki göstermesidir. Çömlek kompozisyonları ön-pişirimli kil karışımlarından meydana geldiğinden büyük boyutlu şekillerde tasarlanabilir; bunun nedeni hammaddenin önceden pişirilmiş olmasından dolayı ürünün düşük pişme çekilmesi göstermesidir.

Eğer pişirme yoğunluk kazanımının tamamlanması için yapılıyorsa, mevcut orijinal kısmi porozite pişirme sırasında yer alan çekilmeye eşit olacaktır. Genellikle, %35 hacimsel büzülme ve %12-15 lineer büzülme olduğundan tolerans sınırları zorlanır. Ancak asıl zorluklar, ürünün farklı bölgelerinde farklı pişme çekilmelerinden kaynaklı oluşan distorsiyondur.



2.2.3. Vitrifikasyon Prosesinde Yoğunluk Kazanımı

Vitrifikasyon sırasında yoğunluk kazanım hızı temel olarak üç değişkene bağlıdır; tane boyutu, viskozite ve yüzey gerilimi. Silikat malzemeler için yüzey gerilimi kompozisyon ile fazla değişmez ancak yüzey enerjisinin düşük olduğu bazı sistemler vardır. Yüzey gerilimi kompozisyon tasarımında ve proses kontrolünde zorluk yaratan bir değişken değildir. Tane boyutunun sinterleme hızı üzerine etkisi güçlüdür ve kontrollü yoğunlaşma için dikkat edilmelidir. Tane boyutu 10 mikrondan 1 mikrona değişirken, sinterleme hızı 10 kat artmaktadır. Diğer bir önemli değişken viskozite ve onun sıcaklıkla ani değişimidir. Tipik bir soda-kireç-silika camı için viskozite ve yoğunlaşma hızı 100°C aralık için 1000 kat değişmektedir. Bu demektir ki, sıcaklık değişimleri yakından takip edilmelidir. Ayrıca viskozite de kompozisyon ile değişmektedir; kompozisyonun değişimi sonucu camsı malzemenin viskozitesinin azalması ile yoğunlaşma hızı artacaktır. Viskozite ve tane boyutunun rölatif değerleri önemlidir. Viskozite, yoğunlaşma için ayrılan zamanda malzemenin yerçekimi kuvvetleri altında deforme olabileceği kadar düşük olmamalıdır. Bu durumda tane boyutu, yüzey geriliminin yerçekimi kuvvet geriliminden büyük olacağı aralıkta bulunmalıdır. Akışkan halde sinterlenen malzemeler deformasyon oluşmaması için desteklenmelidirler. Deformasyon olmaksızın yoğunluk kazanımının en iyi yolu, çok ince ve üniform dağılmış taneli malzemeler kullanmaktır. Bu gereksinimden dolayı silikat sistemleri, doğal ince yapılı talk ve killerden oluşur ve bu malzemelere vitrifikasyon prosesi için yeterli itici güç sağlamaktadırlar.

2.3. Beyaz Seramiklerde Sinterleme-Mikroyapı İlişkileri

Beyaz seramikler genellikle ince dokulu, normal olarak beyaz renkli seramiklerdir ve porselen, çini, yarı-vitrifiye ile toprak ürünleri tarafından temsil edilir. Daha geleneksel kompozisyonlar kil, çakmaktaşı ve feldspatik flakstan meydana gelir. Bu malzemelerin karışım oranlarındaki farklılık, son ürünü ve özelliklerini büyük ölçüde değiştirir. Beyaz seramikler genellikle 1100°C ile 1400°C arasında sinterlenir. Geleneksel beyaz seramik bünyelerinde, pişirme sırasında bir miktar sıvı faz oluşur. Bu sıvı faz, son üründe kristal fazları bağlayacak matris olarak görev yapar. Camsı ve kristalin fazların rölatif miktarları ve fazlar arası yüzey



ilişkileri, pişmiş ürünün mekanik, elektriksel ve diğer özelliklerini belirler. Üç bileşenli vitrifiye seramikler %65-80 cam içerirler.

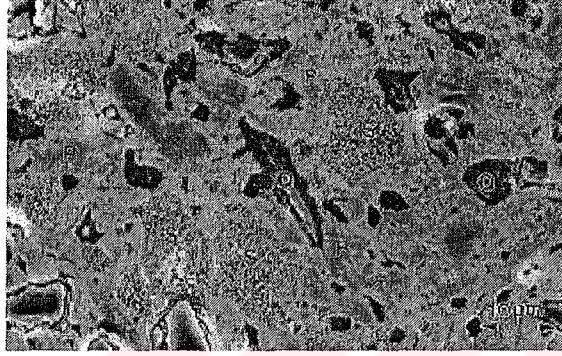
Bünye 1000°C'nin üzerine ısıtıldığında ve soğutulduğunda birçok değişim meydana gelir. Yeni fazlar oluşarak, pişirme koşullarına göre farklı şekillerde davranırlar. Müllit gelişir, kuvars solüsyona alınır ve porozite giderilerek yoğunluk kazanımı sağlanır. Sıcaklık yükseldikçe feldspat ve diğer flakslar ergir. Alkalilerin kil kalıntılarına difüzyonu ile sinterleme başlar. Önceleri yavaş ilerleyen sinterleme, sıvı içeriğinin artması ve viskozitesinin azalmasıyla hızlanır. Müllit ilk olarak kil kalıntılarında, artık silikanın sıvı faz tarafından çözünmesi ile gelişir. Müllite ayrıca kalıntı feldspatta da rastlanır. 1200°C civarında kuvars taneleri çözünmeye başlar ve kristal içermeyen camsı bölgeler gelişmeye başlar. Oluşan silikalı sıvının viskoz yapısından dolayı reaksiyonlar çok yavaş ilerlemektedir. Yüksek sıcaklık dengesi çoğunlukla sağlanmaz çünkü sıvı ve kristal faz oranları sürekli olarak değişmektedir. Zaman, sıcaklık ve atmosfer, nihai fazların karakteristiğinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Üç bileşenli vitrifiye seramikler %65-80 cam, %10-25 müllit ve %5-25 kuvars içerirler [Schorr and Fronk, 1996].

Pişmemiş numunede farklı kompozisyonlarda saf kil aglomerleri ve feldspatça zengin mikro bölgeler mevcuttur. Bu bölgelerin boyutu ve kapsamı hammadde boyutu, aglomerasyon seviyesi ve karıştırma derecesi ile kontrol edilir. Isıtmada, bu bölgeler farklı tiplerde müllit kristalleri oluşturmak üzere reaksiyona girer. Saf kil aglomer kalıntılarından meydana gelen müllit kristalleri kübiktir ve en düşük sıcaklıkta oluştuğundan “birincil müllit” adı verilir. Feldspatça zengin eriyikten kristalleşen uzun, ince şekilli müllit “ikincil müllit” olarak adlandırılır ve pişirme prosesinin ilerleyen aşamalarında oluşur. “Üçüncül müllite” ise dolgu olarak alüminanın kullanıldığı porselenlerde rastlanır. Bu müllit, dolgu alüminanın çözünmesinden oluşan alüminaca zengin sıvıdan çökelir ancak çok küçük miktarda gözlemlenir. Alüminanın çözünmesi ve yeniden çökmesi sonucu oluşan müllite ayrıca, kaolinit-alümina karışımlarında da rastlanmaktadır.

Ticari porselenlerin genel mikroyapısı, oldukça saf silika camı çözeltisi tarafından çevrilen ve daha ince matris sisteminde gömülü olan kaba kuvars tanelerinden meydana gelir. Şekil 2.6'da birincil ve ikinci müllit içeren tipik bir



porselen mikroyapısı görülmektedir. Mikroyapı homojen olmayan karışımın sonucudur. İnce kil tanelerinin oluşturduğu aglomerler birincil müllit kristalleri oluşturmuştur, bu bölgelerde flaks taneleri diğer kil taneleri ile iyi karışmıştır veya flaks kil tanelerinde nüfuz ederek ikinci müllit kristalleri oluşturur. Verilen şekilde yaklaşık eş-boyutlu ham flaks partiküllerinden oluşan 10µm çapında ikincil müllit bölgeleri görülmektedir.



Şekil 2.6. Wedgewood porseleninin birincil müllit (P), ikincil müllit (S) ve kuvars dolgu tanelerini (Q) gösteren ikincil elektron SEM görüntüsü. Kuvars tanelerini çevreleyen koyu kenarlar amorf silika çözeltisidir.

2.3.1. Birincil Müllit

Müllit kristalinin saf kil aglomer kalıntılarından oluşması, bu kristallerin saf killerin parçalanmasından oluşanlarla birebir aynı olduğunu ileri sürmektedir. Daha önceki çalışmalarda, müllit morfolojilerinin kıyaslanması bu durumu açıklamaktadır. Saf kaolinit 1100–1200°C’de sinterlendikten sonra kübik ve düşük oranlı (1–3:1) müllit kristalleri oluşur. Birincil müllit, saf kilin metakaolene ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) parçalanması sonucu oluştuğundan ve büyük oranda silikaca zengin camdan kristalleşeceğinden, müllit kristalinin $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ oranının yaklaşık 2:1 olması beklenir. Silikaca zengin camların viskozitesi, düşük sıcaklıklarda kristallerin serbest büyümesi için gerekli potansiyel ve kütle taşınımını sınırlayacak özelliktedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda (>1400°C) sıvı akışkan hale geçerek; iğnesel, yüksek oranlı birincil müllit oluşmaktadır.

2.3.2. İkincil Müllit

İkincil müllit yeterli miktarda alümina içermediğinden saf feldspat kalıntılarından oluşmaz, ancak feldspat nüfuz etmiş kil kalıntılarından veya ince kil, kuvars ve feldspat karışımlarından meydana gelir. Feldspat ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) ile metakaolenin reaksiyonu iyi karışmış bölgelerde saf kilin parçalanması sonucu meydana gelenden daha az alümina içerikli müllit oluşturur. Bunun yanında, çevreleyen sıvı alkalice zengin olduğundan daha akışkan olacak ve çekirdeklenen kristaller hızlıca ve engellenmeden büyüyeceklerdir. Bu durum aynı porselen bünye içerisinde oluşan ikincil müllitin neden birincil müllitten daha uzun bir yapıya sahip olduğunu açıklamaktadır.

Porselenlerin mikroyapısal gelişimini inceleyen çalışmalarda ince kil, kuvars ve feldspat içeren bölgelerden türeyen yüksek oranlı (30–40:1) ikincil müllitin yanı sıra; feldspatın nüfuz ettiği kil kalıntılarındaki düşük uzunluk/genişlik oranına sahip (3–10:1) ikincil müllit tespit edilmiştir. Bu durumda porselen yapılarda gelişen müllit çeşitleri için alternatif bir notasyon gerekir. Saf kilden türeyen düşük uzunluk/genişlik oranına (1–3:1) sahip kübik birincil müllitler için “1.tip” ifadesi kullanılmıştır. “2.tip”, düşük oranlı (3–10:1) olup, feldspatın nüfuz ettiği kil kalıntılarındaki oluşan ikincil müllittir. Yüksek oranlı (30–40:1) iğnesel ikincil müllit “3.tip” olarak tanımlanmıştır. 3.tip uzun müllit kristalleri ayrıca, 2.tip müllit içeren bölgelerde de oluşmakta ve akışkan matris ile birleşmektedir. Bu akışkanlık yüksek pişirme sıcaklığından veya flaksın bileşiminden ileri gelir. Na_2O ’ce zengin feldspat daha akışkan bir sıvı oluşturur ve aynı sıcaklıkta K_2O ’ce zengin flaks içeren bünyelerde gelişenden daha geniş iğneler oluşturur. Şekil 2.7’de ticari bir porselendeki üç tip müllit görülmektedir. Merkez bölgedeki feldspat kalıntıları, orijinal harmandan geniş flaks taneleri geldiğini göstermektedir.



Şekil 2.7. Mikroyapısında üç tip müllit bulunan Wedgewood porseleni.

Müllit kristallerinin şekli olduğu kadar boyutu da bölgeden bölgeye değişmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek uzunluk/genişlik oranına sahip müllit kristallerince zengin porselen yapılarda yüksek mukavemet ve tokluk değerleri tespit edilmiştir. İyi karışmış porselenler ve yüksek alkali flaksları içerdiğinden matriste yüksek akışkanlık sağlanan porselenlerin yapısında 2. ve 3. Tip geniş iğnelere sahip olması beklenir. Matris akışkanlığı ve gelişmiş karıştırma sonucu daha geniş müllit oluşumun önemi porselenlerin daha önceki çalışmalarında belirtilmiştir.

Sonuç olarak, tipik porselen bünyelerinde oluşan müllit çeşitleri aşağıdaki gibidir,

1. Birincil müllit, saf kilin parçalanması sonucu,
2. İkincil müllit, feldspat ile kil veya feldspat, kil ile kuvarsın reaksiyonu ile ve genellikle alüminalı porselenlerde,
3. Üçüncül müllit, alümina dolgusunun çözünmesi sonucu oluşan alüminaca zengin sıvıdan çökerek oluşmaktadır.

Müllit kristallerinin boyutu ve şekli genellikle içerisinde çökerek büyüdükleri lokal sıvı matrisin akışkanlığı ile belirlenir ve sıcaklık ve kompozisyonun bir fonksiyonudur. Bu lokal sıvının kompozisyonu porselen hammaddelerinin karıştırılma aralığına bağlıdır ve flaksların rolü kritiktir [Lee and Iqbal, 2001].

Sıvı fazın miktarı ve bileşimi, hem müllit çekirdeklenmesi ve büyümesini, hem de pyroplastik deformasyonu kuvvetlice etkileyen iki faktördür. Eriyik içerisinde ikincil müllitin kristalleşmesine camsı fazın viskozitesi izin vermektedir [Brăgança ve Bergmann, 2003]. Düşük viskoziteli fazla miktarda camsı faz pyroplastik deformasyona neden olur ancak difüzyon prosesini hızlandırır. Camsı fazın alümina miktarı azaldıkça müllitin çekirdeklenme ve büyüme olasılığı da azalmaktadır. Difüzyon prosesine yardımcı olmak açısından, tane sınırlarını tamamen ıslatmak için minimum bir miktar sıvı mevcut olmalıdır. Bu camsı fazın viskozitesi, sistemin pyroplastik olarak deforme olmasını önleyecek kadar yüksek ancak difüzyon kolaylığı sağlayacak kadar düşük olmalıdır.

Başlangıçtaki porozite miktarının yüksek olması, başlangıç yoğunluğunun düşük olmasına neden olur ve daha çok çekilmeye yol açar; böylece vitrifikasyon için daha uzun zaman gerektirir. Bu durum pyroplastik deformasyonun kontrol edilmesi açısından istenmez. Bu nedenle yüksek paketlenme oranlarına sahip bünyelerle çalışmak gereklidir [Restrepo et.al., 1993].

Eğer katı faz makroskopik olarak bağlı ise, şeklin korunması mümkündür; aksi takdirde bünye distorsiyona uğrar. Sıvı faz sinterlemesi sırasında meydana gelen distorsiyon itici güce ve mikroyapının viskoz deformasyona karşı gösterdiği dirence bağlıdır. Klasik bakış açısından, sıvı faz sinterlemesi ile yoğunluk kazanımının sıvı miktarı ile çok yakın bağlantısı vardır. Sıvı miktarı yüksek ise, tam yoğunluk sadece tanelerin yeniden düzenlenmesi ile sağlanır ancak distorsiyon olasılığı yüksektir. Sıvı miktarı düşük ise, katı iskelet bünyenin şeklini korurken, yoğunluk kazanımını engellemektedir [Lu et.al., 2001].

Üretilen malzemenin nihai özelliklerini belirlediğinden, proses ve mikroyapı kontrolünde müllit oluşumuna önem verilmelidir. Stokiyometrik dengeye sahip yoğun müllit bünyelerin hazırlanmasında karşılaşılan en büyük sorunlardan biri homojenlik sağlanmasıdır. Başlangıç tozunun homojenlik derecesi, tane büyüme hızı ve sinterleme sırasında oluşan camsı fazın miktarı ile yakından ilgilidir. Kompozisyonun yanında, başlangıç malzemelerinin müllit oluşturma sırasının mikroyapı üzerine etkisi vardır. Mikro seviyede tozlardan oluşan bir sistemde müllit oluşumu düşük sıcaklıklarda meydana gelirken yoğunluk kazanımı daha yüksek

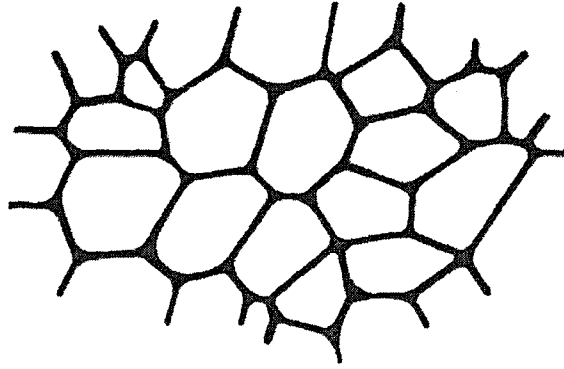
sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Buna karşılık makro boyuttaki daha büyük tanelerden oluşan bünyede müllit oluşumu ve yoğunlaşma için daha yüksek sıcaklıklar gereklidir [Ebadzadeh, 2003].

2.3.3. Pyroplastik Deformasyon

Tam vitrifiye bünye genellikle ağırlıkça %50-70 cam içermektedir. Bu cam, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında viskoz bir sıvı faza geçer. Bu sıvının pişirme aşamaları esnasında malzeme içindeki akışı iki bakımdan önem taşır; düz ürünlerin refrakter kalıbın profiline göre şekillendirilmesine izin verir ve desteksiz pişim sırasında istenmeyen pyroplastik deformasyonundan (sürünme) sorumludur. İkinci faktör ürüne az miktarda destek sağlandığı durumlarda sır-pişirme aşamasında önem kazanır. Bu nedenle, sürünmeyi etkileyen faktörlerin anlaşılması (özellikle sürünme hızı, faz kompozisyonu ve mikroyapı arasındaki ilişkiler) yüksek sıcaklık deformasyonunun kontrolü için önemlidir. Bugüne kadar bildirilmiş birkaç vitrifiye çinilerde sürünme çalışması olsa da çoğu çalışma daha az flaks içeriğine sahip sert porselen ve vitrifiye çiniye benzemeyen kompozisyonlar üzerine yapılmıştır. Diğer çalışmalar ise vitrifiye çininin çekilmesi ve buna bağlı deformasyon üzerine yapılmıştır fakat çekilmenin ve distorsiyonun aynı anda meydana geldiği birinci aşama sinterleme davranışı üzerine yoğunlaşır. Pyroplastik deformasyon büyük, kısmen desteklenmiş vitrifiye çini parçaların pişirilmesinde oluşan büyük bir problemdir [Porte et.al., 2004].

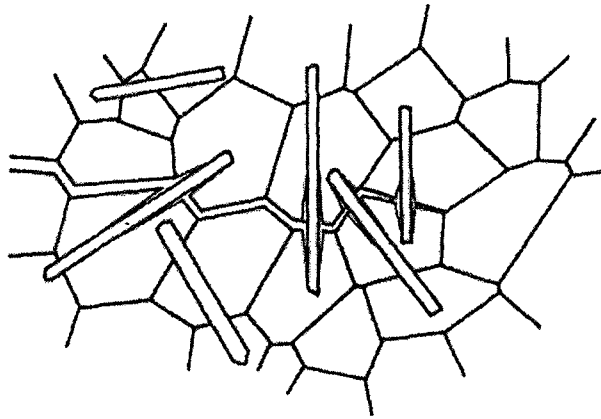
Yüksek sıcaklık distorsiyonuna karşı kazanılan direnç tamamen malzemenin mikroyapısına bağlıdır. Bütün mikroyapısal özellikler boyutsal olarak kararlı olmalı ve herhangi bir mekanizma ile deforme olmamalıdır. Genel bir kural olarak, kristal fazlar amorf fazlara göre pyroplastik deformasyona daha dirençlidir. Böylece ilk hedef amorf fazın elimine edilmesidir. Ancak bu durum görülenden daha zordur çünkü birçok sistem tane sınırlarında çözünen ikincil fazlara sahiptir. Bu amorf fazların kristalin fazları iyi ıslatmasından dolayı, bu tip tane sınırlarının yüzey enerjisi genellikle kristal/kristal sınırına göre daha düşüktür. Bu nedenle amorf faz çok küçük miktarlarda olsa bile, tüm mikroyapıda sürekli. Bu şekilde tanelerin kaymasına izin verilmesi ile yüksek sıcaklık deformasyonu kontrol edilmiş olur. Bu fazların gelişiminin kontrol edilmesi için, sistemin saflığının dikkatlice kontrolü

gereklidir. İkincil fazın varlığının gerekli olduğu durumlarda, prosesin düşük sıcaklıklarda yürütülmesine izin verildiğinde ikinci hedef, bileşim ve pişme koşullarının kontrolü ile tane/tane bağlanmasının sürekli olmasını sağlamaktır.



Şekil 2.8. Pişme sıcaklığında sıvı halde geçen, sürekli ikincil faza sahip seramiğin tipik mikroyapısı.

Alternatif olarak, normalden daha yüksek pişme sıcaklıkları ile tanelerde anormal büyüme oluşabilmektedir. Tanelerin kendi deformasyon hızları genellikle üssel olarak tane boyutunun tersi ile orantılıdır. Tane boyutunun artması ile deformasyon hızı azalmaktadır. Kaba taneli alümina, yüksek sıcaklık tüpleri ve termokupl yalıtkanlar gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadır. Silisyum karbür, magnezit, alümina ve müllit gibi bileşenlerin kaba tanelerini içeren ağır refrakterler, bağlanmanın sağlanmasından dolayı, ince taneli eşdeğerlerine göre boyutsal olarak daha kararlıdır [Brook, 1995].



Şekil 2.9. İğnesel şekilli kristallerin tane sınırlarında köprü oluşturarak, malzemeye direnç kazandırmasının şematik gösterimi.



3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Giriş

Bu bölümde, pyroplastik deformasyon çalışmasında kullanılan numunelerin hazırlandığı bünyeleri oluşturan hammaddeler, bu hammaddelere uygulanan ön hazırlık işlemleri, proses aşamaları ve sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu hakkında ayrıntılı bilgiler verilecektir.

3.2. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

Düşük kil içeriğine sahip anortit bazlı beyaz seramik bünyeyi oluşturmak üzere kullanılan hammaddeler ve özellikleri aşağıda belirtildiği gibidir.

3.2.1. Volastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

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 yerini demir, manganez veya magnezyum almış şekilde bulunabilir. Saf halde iken beyaz lifsi görünümde olan mineral, çeşitli safsızlıklar nedeniyle gri yada kahverengi renk kazanabilir. Ürün mukavemetinin artması ve tek pişimli karolarda, pişme süresinin önemli ölçüde azalmasına imkan vermesi, bünyede volastonit kullanımı ile sağlanan gelişmelerden bazılarıdır.

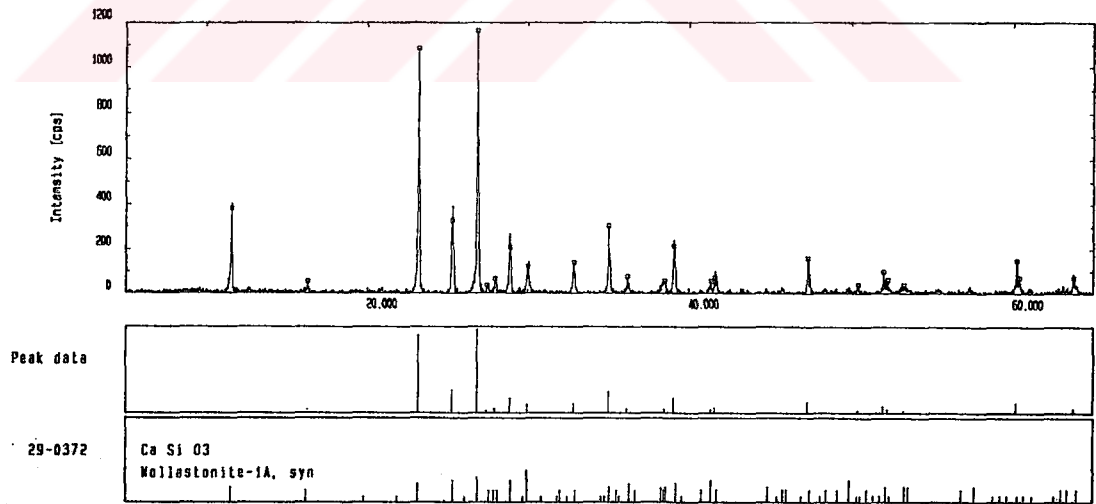
Bu çalışmada volastonit, anortit kristali oluşturmak üzere CaO kaynağı olarak kullanılmaktadır. Volastonit minerali olarak Eczacıbaşı Doğa Mineral Şirketinden temin edilen, ortalama tane boyutu 21 μm olan FW 325 kalite, ithal volastonit kullanılmıştır. Kullanılan volastonite ait spesifikasyon bilgileri 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/dm³ Mohs Sertliği : 4.5-5.0 %10 çözeltide pH: 10-11 Gen. Kat.mm/°C : 7x10⁻⁸ Ergime Sıcaklığı: 1390-1410°C

Kullanılan volastonit hammaddesine ait x-ışını difraksiyon indis deseni Şekil 3.1'de verilmiştir.



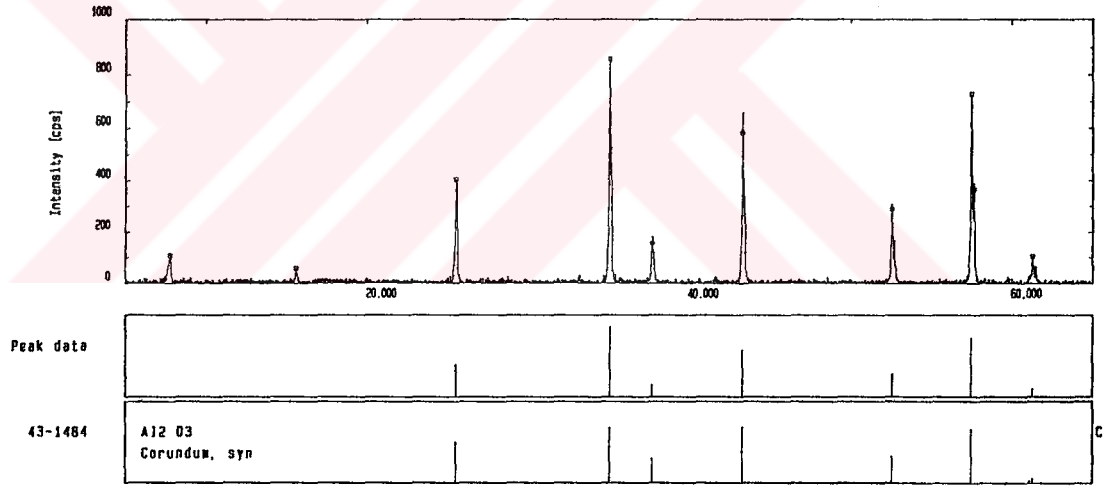
Şekil 3.1. FW 325 kalite volastonitten elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü.

3.2.2. Alümina (Al_2O_3)

Alümina kaynağı olarak Eczacıbaşı Doğa Mineral Şirketinden temin edilen ve ortalama tane boyutu $7.5 \mu\text{m}$ olan HTM-30 kalite, ithal alümina kullanılmıştır. Kullanılan alüminaya ait spesifikasyon bilgileri Tablo 3.2’de ve HTM-30 tozundan elde edilen x-ışını difraksiyon 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 Y.Alanı (m^2/g)	1.0
Rutubet (%)	0.005

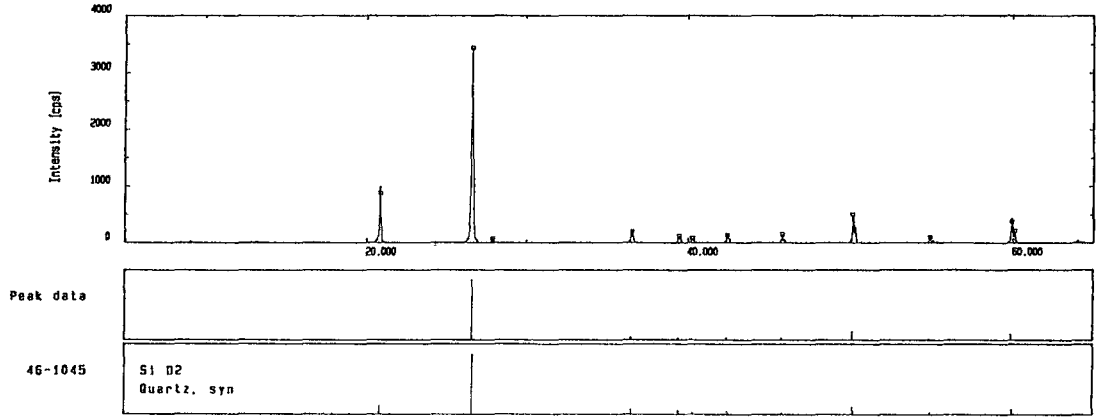


Şekil 3.2. HTM-30 kalite alüminadan elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü.

3.2.3. Kuvars (SiO_2)

Hazırlanan bünyelerle ilave edilmeden önce 24, 48 ve 96 saat öğütülen ve silika kaynağı olarak kullanılan kuvars SS 600 kalitesindedir ve Eczacıbaşı Doğa Mineral Şirketinden temin edilmiştir. Öğütme işlemi, yaş öğütme olarak bilyalı değirmende gerçekleştirilmiştir ve öğütücü olarak alümina bilyalar kullanılmıştır. Kuvarsın silika

içeriği %99 olup, Fe_2O_3 empürite içeriği %0.05 düzeyindedir. Kullanılan kuvars hammaddesinden elde edilen x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü Şekil 3.3’de verilmektedir.



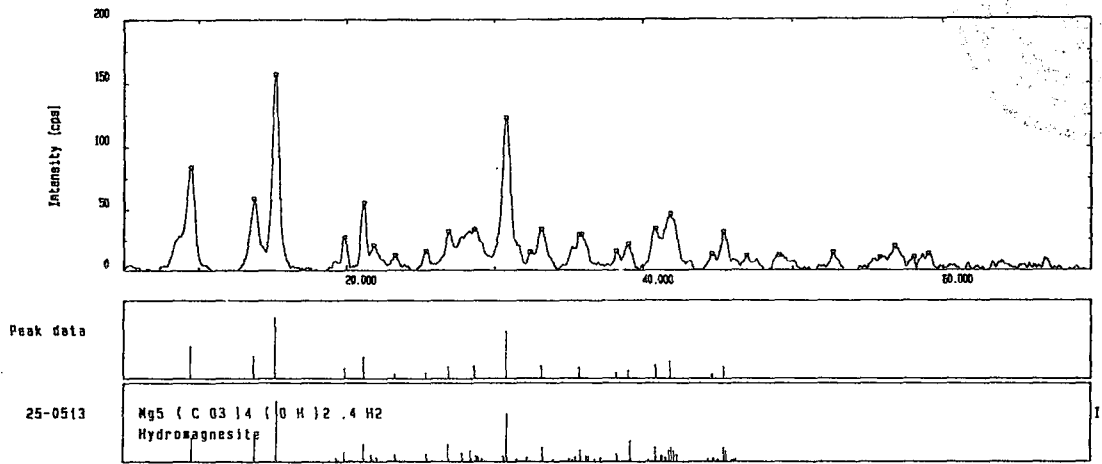
Şekil 3.3. Kuvarstan elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü.

3.2.4. Magnezya (MgO)

MgO refrakter karakterli bir seramik hammaddesi olduğundan anortit bazlı vitrifiye seramiğinin sinterleme sıcaklıklarında çözünmeme gibi problemlerin yaşanmaması için bu çalışmada 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 civarındadır ve içerdiği empürite oranı çok düşüktür. Kullanılan magnezyaya ait kompozisyon bilgileri ve x-ışını difraksiyon indis deseni sırasıyla Tablo 3.3 ve Şekil 3.4’te verilmiştir.

Tablo 3.3. $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgOH}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’ya 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. MgO kaynağından elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü.

3.2.5. Killer

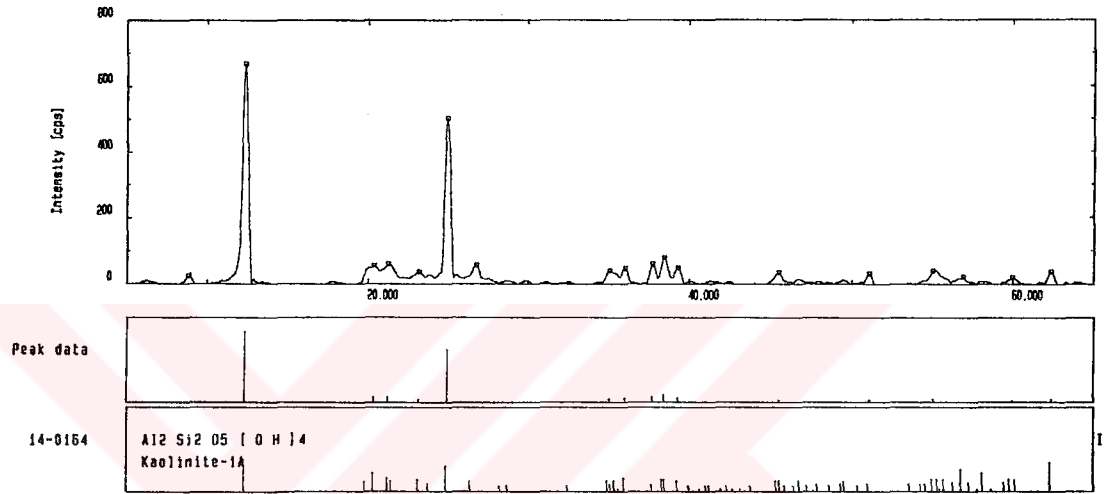
Hazırlanan bünyelerde her bir türün sağladığı avantajlardan yararlanmak ve dezavantajları minimize etmek açısından iki farklı türde kil kullanılmıştır. Kullanılan bu killer, standart porselen çini kili (E.C.C) ve Ukrayna kaynaklı topak kilidir. Topak kili yüksek oranda titanyum dioksit (TiO_2) ve demir oksit (Fe_2O_3) içermektedir. Çini kili ise daha az düzeyde metal oksit empürite içermektedir. Kullanılan killerin kimyasal kompozisyonları ve mineral içerikleri sırasıyla Tablo 3.4 ve 3.5’de, killerden elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis desenleri ve çözümleri ise Şekil 3.5 ve 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.4. Killerin kimyasal kompozisyonları.

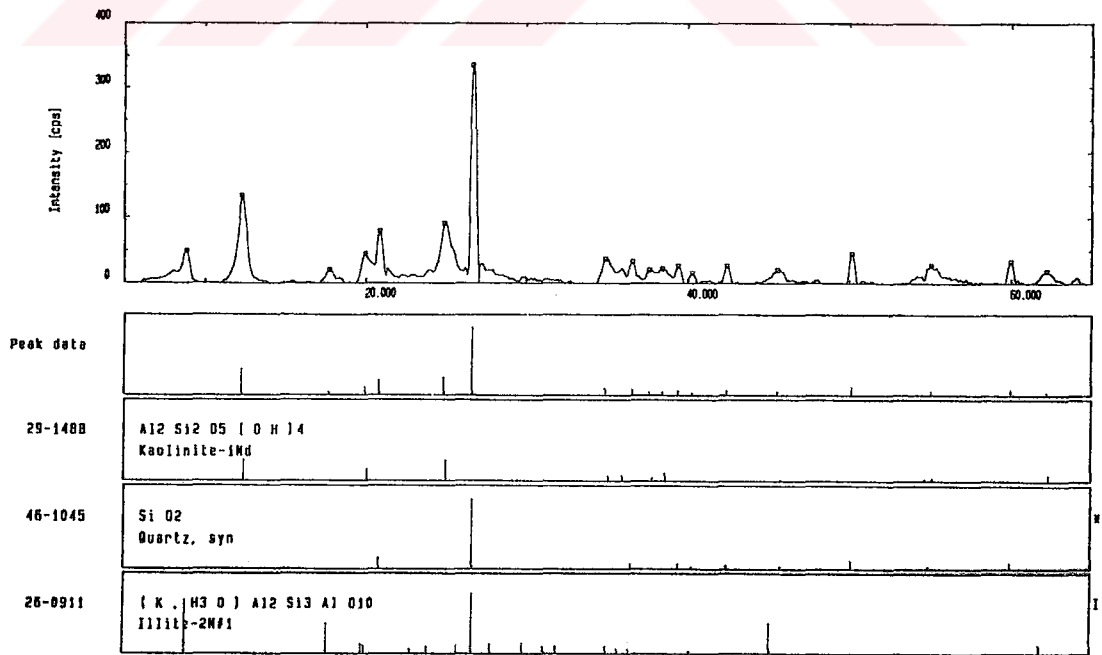
Madde	Oran (%)	
	Standart Porselen Çin Kili (English China Clay)	Ukrayna Topak Kili (Watts Blake Bearne)
SiO_2	48,0	49,0
Al_2O_3	37,0	34,0
TiO_2	0,02	1,3
Fe_2O_3	0,65	1,6
CaO	0,07	0,3
MgO	0,3	0,3
Na_2O	0,1	0,2
K_2O	1,6	1,2
Ateş Kaybı	12,5	12,0

Tablo 3.5. Killerin mineral içerikleri.

Mineral	Oran (%)	
	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-Feldspat	1,8	13,16
Diğerleri	2,23	3,12



Şekil 3.5. Standart porselen çini kilinden elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü.



Şekil 3.6. Ukrayna topak kilinden elde edilmiş x-ışını difraksiyon indis deseni ve çözümü.

3.3. Bünyelerin Kimyasal Kompozisyonları

Düşük kil içerikli yarı-saydam beyaz seramiğin pyroplastik davranışının incelendiği tez çalışmasında mikroyapıda gelişen fazlar ve miktarları bakımından farklılık gösterecek şekilde tasarlanan üç ayrı kompozisyonda bünyeler hazırlanmıştır. Bu bünyelerin kimyasal bileşimleri aşağıda Tablo 3.6'da verilmektedir. Kimyasal analizler Çanakkale Seramik, Kalebodur Fabrikaları, Kimya laboratuvarlarında XRF metodu ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.6. Düşük kil içerikli beyaz seramik kompozisyonların bileşimleri.

	PPDA	SEZ	C2004
SiO ₂	41.66	49.88	49.38
Al ₂ O ₃	43.43	34.18	31.27
TiO ₂	0.13	0.16	0.12
Fe ₂ O ₃	0.19	0.21	0.21
CaO	10.60	10.63	14.98
MgO	1.00	1.67	1.16
Na ₂ O	0.26	0.28	0.29
K ₂ O	0.22	0.23	0.22
K.Kaybı	2.19	2.31	2.30
TOPLAM	%99.68	%99.55	%99.93
SO ₄	0.04	0.07	0.04

3.4. Proses Aşamaları

3.4.1. Hammaddelerin Öğütülmesi ve Karıştırılması

Homojen yapıda bir seramik toz karışımın elde edilmesi için anortit bazlı beyaz vitrifiye seramik bünyesini oluşturan hammaddeler uygun miktarlarda tartılarak öğütücü bilyalı değirmende sulu ortamda karıştırılmıştır. Karıştırma ve öğütme işlemleri için kullanılan bilyalar 10-20 mm çapında yüksek yoğunluklu sinterlenmiş bilyalar olup, 1 kg'lık toz karışım için yaklaşık 900g distile su ve 800g bilya



kullanılmıştır. Kullanılan değirmen 1600 VS-A tipinde Pascal Eng. Ltd.-England yapımı olup 1kg ve 5kg'lık öğütücü potalara sahiptir. Pyroplastik deformasyon çalışması numunelerini oluşturan hammaddeler öncelikle bireysel olarak farklı süreler boyunca sulu ortamda öğütülmüştür. Daha sonra farklı öğütme zamanındaki hammaddelerden oluşan kompozisyonlara homojenlik sağlamak üzere yine sulu ortamda karıştırma işlemi yapılmıştır.

Karıştırma ve öğütme işleminin ardından karışım plastik kaplara dökülerek 105°C sıcaklıktaki etüvde 1-2 gün süreyle kurutulmuştur. Kurutulan toz karışım ezilerek, bir sonraki aşama olan granülasyon için hazırlanmıştır.

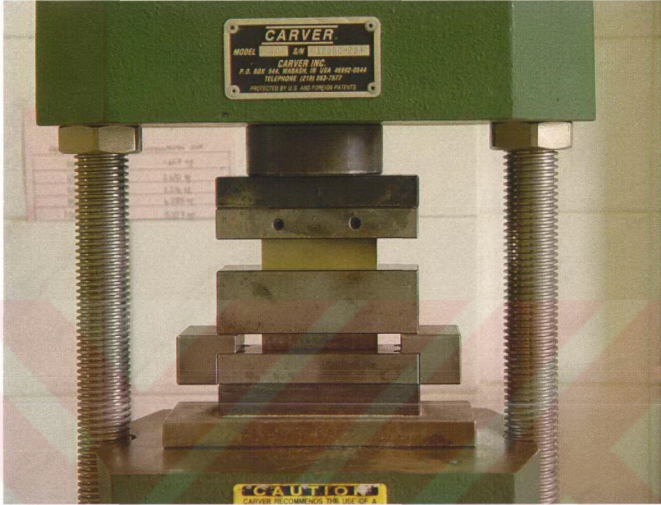
3.4.2. Granülasyon

Seramik tozların kuru pres içerisine kolayca akması ve şekillendirilmesi için yaklaşık %5 nem oranına sahip olmaları gerekmektedir. Seramik tozların dış yüzeylerinin su filmi ile kaplanması işlemine granülasyon adı verilmektedir. Laboratuvar ortamında granülasyon işlemi; plastik bir kap içindeki tozların üstüne bir miktar su spreyleneceği ve plastik bir spatül ile ezilerek granül şekli verilmesi suretiyle yapılmaktadır. Hazırlanan granüllerin benzer boyutlara sahip olması için granüller, 355 µm (ASTM-45 meş) ve 250 µm (ASTM-60 meş) elek açıklığına sahip paslanmaz çelik eleklerden geçirilmiş ve iki elek arasında kalan benzer boyuttaki granüller alınarak, nemlerini korumaları açısından poşetlenmişlerdir. Elek altı ve üstü tozların granülleştirilmesi, tüm granüller iki elek arasında kalıncaya kadar devam etmiştir.

3.4.3. Kuru Presleme

Granül haline getirilen seramik hammadde karışımları, çelik kalıba yerleştirilerek, 20 mm x 120 mm x ~4 mm boyutlarına sahip olan dikdörtgen kesitli çubuklar şeklinde şekillendirilmiştir. Pyroplastik eğilme ölçümünde kullanılan çubukların kuru presleme işlemi için Carver marka hidrolik pres kullanılmıştır.

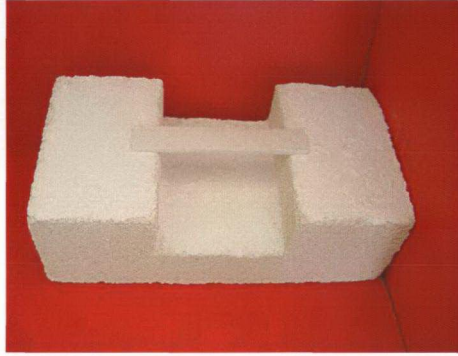
Numunelere 30 MPa pres basıncı uygulanmıştır. Daha sonra test çubukları, eğilme miktarı ölçümü için sinterlenmek üzere refrakter tuğlalar üzerine yerleştirilmişlerdir.



Şekil 3.7. Pyroplastik deformasyon ölçümünde kullanılacak dikdörtgen kesitli çubuk numunelerin şekillendirilmesi için kullanılan Carver marka hidrolik pres.

3.4.4. Pişirme

Farklı kompozisyonlara sahip test çubuklarının her birine bisküvi ve bisküvi sonrası sır pişirme işlemlerine karşılık gelecek şekilde tek ve çift pişim uygulanmıştır. Tek pişim yapılan numuneler, sadece iki ucundan desteklenecek şekilde tuğla üzerine yerleştirilerek Nabertherm marka kutu fırın içerisinde pişirilmiştir. Çift pişim yapılan numuneler ise önce düz bir refrakter bloğa yatırılarak, daha sonra ise tuğla üzerinde uçlarından desteklenerek pişirilmiştir. Pişirme işlemi PPDA kompozisyonu için 1370°C'de, SEZ ve C2004 kompozisyonları için 1350°C'de tekrarlanmıştır. Pişirme sıcaklıklarının farkı olması, kompozisyonların farklı sıcaklıklarda yoğunluk kazanmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.8. Pyroplastik eğilmenin ölçülmesi için kullanılan refrakter tuğla.

3.5. Numunelerin Karakterizasyonu

Pişirme işleminin ardından test çubuklarının eğilme miktarları ölçülmüş, daha sonra ise numunelerin mikroyapısındaki mevcut kristal fazları karakterize etmek üzere XRD ve SEM analiz teknikleri kullanılmıştır.

3.5.1. X-ışını Difraksiyon (XRD) Analizi

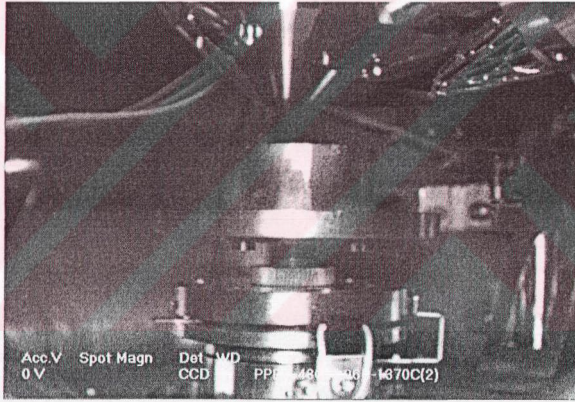
Pyroplastik deformasyon numunelerinin yapısal karakterizasyon analizleri; 0.2° adım büyüklüğünde $0.2^\circ/\text{dakika}$ hızla $10-70^\circ$ açı aralığında X-ışınları kırınımı (XRD)-RINT 2200 Serisi cihaz ile yapılmıştır. Bu inceleme sırasında 0.15405 nm dalga boyu olan $\text{CuK}\alpha$ X-ışınları kullanılmıştır. Numunelerin mikroyapısında bulunan kristal fazlar, 2θ difraksiyon açısı değerlerine karşılık gelen şiddet büyüklükleri diyagramlarında, difraksiyon piklerinin tanımlanması ile belirlenmiştir.

3.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Farklı kompozisyonlara sahip olup, bünyelerinde farklı kristaller oluşturan pyroplastik deformasyon numuneleri, mikroyapı analizi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. SEM analizinde kullanılan numuneleri bir seri numune hazırlama işleminden geçirilmiştir. Parlatma sırasında kolaylıkla



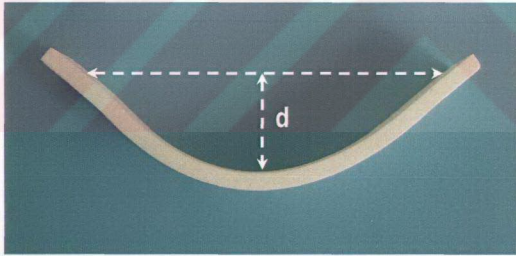
elde tutulması bakımından kesilen numuneler öncelikle polimer reçine kaplanıp incelenene alınmıştır. Daha sonra sırasıyla 800, 1000 ve 1200 SiC zımpara yardımıyla yüzeyi aşındırma işlemi uygulanan numuneler yine sırasıyla 9, 6 ve 3 μm boyutundaki parlatma pastaları kullanılarak döner çark üzerinde parlatılmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemleri Struers RotoPol-11 parlatma cihazı ile yapılmıştır. Parlatılan numunelere %5'lik hidroflorik asit (HF) solüsyonunda 3-4 dakika süresince kimyasal dağlama yapılmıştır. Numunelere iletkenlik sağlamak açısından yüzeylerine gümüş pasta sürülerek, 9'ar dakika Polaron SC7610 Sputter Coater marka kaplama cihazında altın kaplanmıştır. Numune hazırlama işlemi sonrası tüm numuneler Phillips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ile ikincil elektron (SE) detektörü kullanılarak 10-15 kV'de incelenmiştir.



Şekil 3.9. Pyroplastik deformasyon çalışması numunelerinin SEM ile incelenmesi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Pyroplastik deformasyon çalışması için hazırlanan çubuklar iki farklı şekilde sinterlenmiştir. Direkt pişim yapılan numuneler sadece uçlarından desteklenecek şekilde tuğla üzerinde pişirilirken; çift pişirimli numuneler önce alümina refrakter yatak üzerinde, daha sonra uçlarından desteklenerek tuğla üzerinde pişirilmiştir. Hazırlanan bünyelerin pişim sırasında meydana getirdikleri plastik deformasyon miktarına tane boyut etkisinin gözlemlenmesi için kullanılan hammaddelerden kuvars ve volastonit, bünyelere ilave edilmeden önce farklı sürelerde öğütülmüş ve bu şekilde kompozisyonlar hazırlanmıştır. Ayrıca, hazırlanan kompozisyonlar, farklı süreler boyunca karıştırılmışlardır.ve bu karışımlardan çubuklar hazırlanıp, belirli sıcaklıklarda yukarıda açıklandığı şekilde sinterlenmişlerdir. Daha sonra öğütme ve karıştırma zamanlarının eğilme davranışı üzerine etkilerini incelemek üzere, Şekil 4.1'de gösterildiği gibi eğilme miktarları (d) ölçülmüştür. Değerler her kompozisyon için tablolar yardımıyla verilmektedir (Tablo 4.1, 4.2, 4.3). Bu tablolarda Q, kuvarın öğütme zamanını, W, volastonitin öğütme zamanını, H ise kompozisyonun bilyalı değirmende yaş karıştırma zamanını saat cinsinden ifade etmektedir.



Şekil 4.1. Pişmiş çubukların eğilme miktarının (d) ölçümü.

C2004 serisine ait deney çubuklardan alınan ölçümlere göre; oluşan eğilme davranışı oldukça kuvvetli olup, farklı öğütme ve karıştırma zamanları için eğilme miktarlarında kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, bu seride çift pişimin eğilme davranışı üzerine iyileştirici bir etkisi yoktur. Farklı parametreler için ölçülen eğilme değerleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1. C2004 serisinin farklı hammadde öğütme ve karıştırma zamanları için hazırlanan çubuklarının eğilme miktarları.

C2004 SERİSİ EĞİLME DEĞERLERİ (mm)		
	TEK PİŞİM	ÇİFT PİŞİM
24Q-48W-3H-1350°C	27.1	32.3
48Q-48W-3H-1350°C	30.8	27.0
96Q-48W-3H-1350°C	25.7	21.3
48Q-0W-3H-1350°C	25.2	26.3
48Q-24W-3H-1350°C	22.3	25.1
48Q-48W-24H-1350°C	26.2	28.7
48Q-48W-48H-1350°C	28.7	31.2
48Q-48W-96H-1350°C	27.1	22.3

SEZ serisi için alınan ölçümler değerlendirildiğinde, deformasyon eğiliminin yüksek olduğu görülmektedir. 1350°C'de yapılan direkt pişimde, üç adet numunede anizotropik çarpılma meydana gelmiş ve eğilme miktarı net olarak ölçülememiştir. Bu seride her öğütme ve karıştırma zamanı için pyroplastik deformasyon oluşmaktadır ve ikinci pişimde eğilmemeye karşı direnç kazanılmamıştır (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. SEZ serisinin farklı hammadde öğütme ve karıştırma zamanları için hazırlanan çubuklarının eğilme miktarları.

SEZ SERİSİ EĞİLME DEĞERLERİ (mm)		
	TEK PİŞİM	ÇİFT PİŞİM
24Q-48W-3H-1350°C	24.4	31.2
48Q-48W-3H-1350°C	23.9	28.7
96Q-48W-3H-1350°C	21.1	25.1
48Q-0W-3H-1350°C	15.0	31.6
48Q-24W-3H-1350°C	17.9	29.2
48Q-48W-24H-1350°C	Ölçülemeyen	29.5
48Q-48W-48H-1350°C	anizotropik	27.9
48Q-48W-96H-1350°C	eğilme	32.1

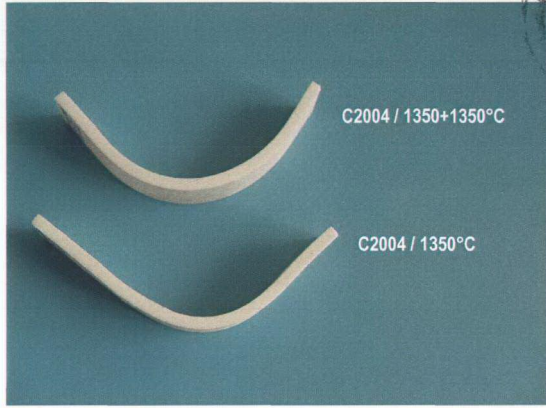


PPDA serisinin çubuklarından alınan ölçümler, diğer iki seriye göre farklılık göstermiştir. İlk pişimde çubuklarda belirli bir pyroplastik deformasyon oluştuğu halde, 1370°C’de iki kez pişirilen çubuklarda hiç bir öğütme ve karıştırma zamanı için deformasyon oluşmamıştır (Tablo 4.3).

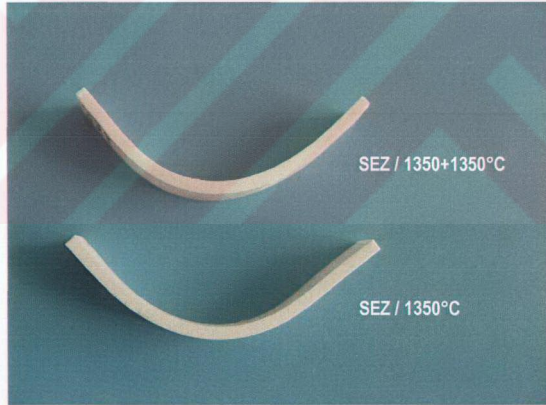
Tablo 4.3. PPDA serisinin farklı hammadde öğütme ve karıştırma zamanları için hazırlanan çubuklarının eğilme miktarları.

PPDA SERİSİ EĞİLME DEĞERLERİ (mm)		
	TEK PİŞİM	ÇİFT PİŞİM
24Q-48W-3H-1370°C	22.1	0
48Q-48W-3H-1370°C	24.1	0
96Q-48W-3H-1370°C	23.6	0
48Q-0W-3H-1370°C	30.6	0
48Q-24W-3H-1370°C	23.4	0
48Q-48W-24H-1370°C	26.1	0
48Q-48W-48H-1370°C	22.1	0
48Q-48W-96H-1370°C	26.4	0

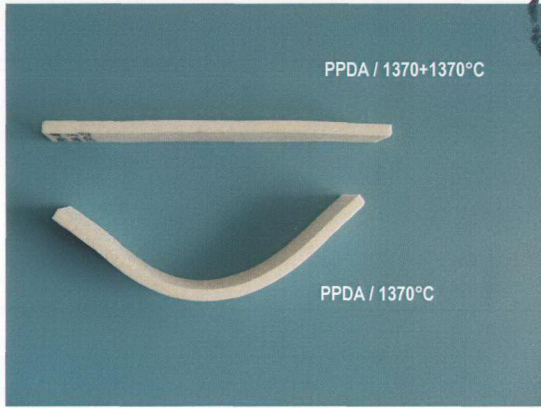
Her üç seri için de alınan eğilme miktarı ölçümleri sonucunda, hammadde öğütme ve karıştırma zamanlarındaki farklılıkların; pyroplastik deformasyonun oluşması veya engellenmesi yönünde kayda değer bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Nispeten en düşük pişme eğilmesi, 96 saat öğütülmüş ince kuvars içeren karışımda meydana gelmiştir; ancak yine de kabul edilebilecek değerde değildir. Pyroplastik deformasyona karşı direnç gösteren tek grup, 1370°C’de iki kez pişirilen PPDA numuneleridir. Tek ve çift pişimli çubukların genel görüntüleri Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’de verilmektedir.



Şekil 4.2. 1350°C'de tek ve çift pişim yapılan C2004 numunlerinin eğilme davranışları.

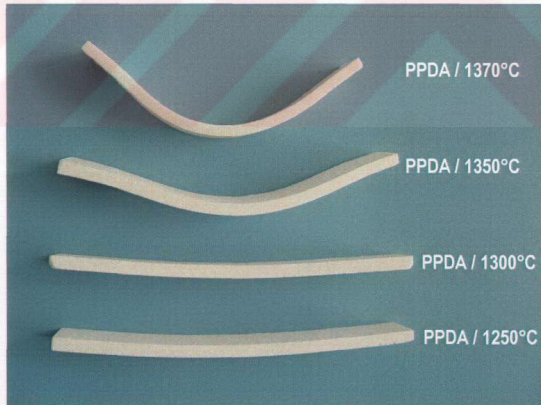


Şekil 4.3. 1350°C'de tek ve çift pişim yapılan SEZ numunlerinin eğilme davranışları.



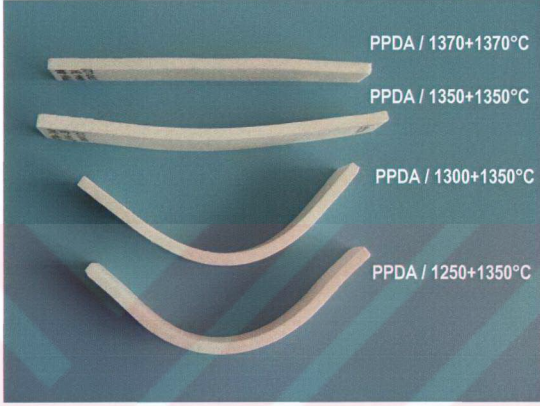
Şekil 4.4. 1370°C'de tek ve çift pişim yapılan PPDA numunlerinin eğilme davranışları.

Tek pişirilmiş PPDA çubuklarının sıcaklığa bağlı olarak pyroplastik deformasyon davranışı incelenmiştir. Burada, artan sıcaklıkla beraber, eğilme miktarının arttığı açıkça görülmektedir. (Şekil 4.5)



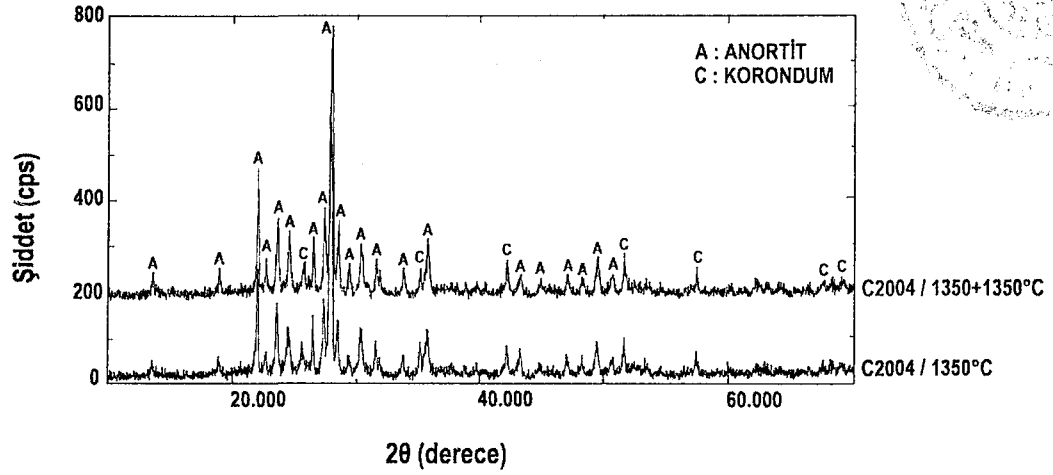
Şekil 4.5. Direkt pişim yapılan PPDA numunlerinde pişirme sıcaklığının eğilme davranışına etkisi.

PPDA numunelerinde bir diğer sinterleme çalışması çift pişim için uygulanmıştır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi artan sıcaklığın pyroplastik davranışa karşı olumlu etkisi mevcuttur. Bu seride pyroplastik deformasyonun engellenmesi için 1370°C yeterli bir pişim sıcaklığıdır.

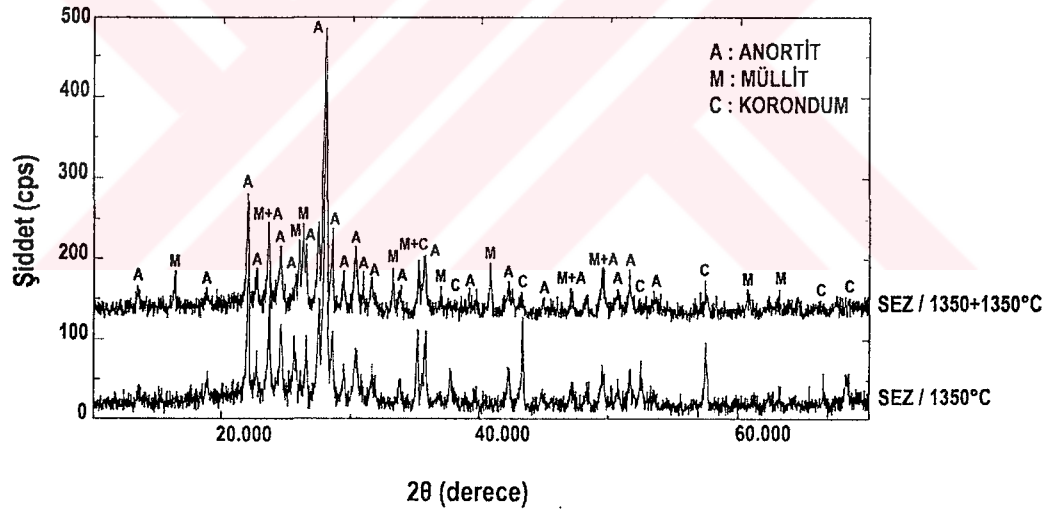


Şekil 4.6. Çift pişim yapılan PPDA numunelerinde pişirme sıcaklıklarının eğilme davranışına etkisi.

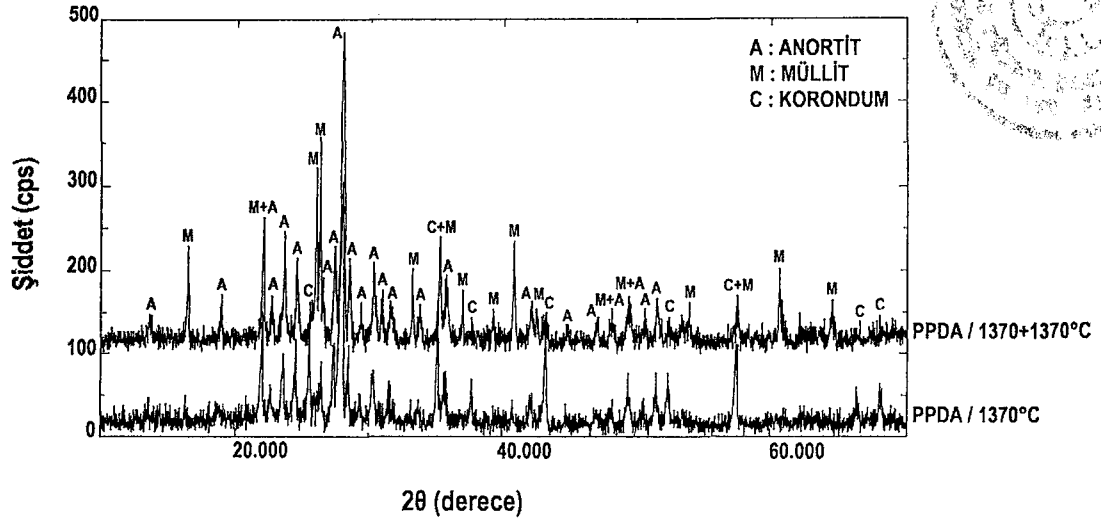
Her bir kompozisyonun pyroplastik davranışını anlamak ve yorumlamak için, pişirmeye bağlı olarak mikroyapılarında hangi fazların geliştiğini bilmek gerekmektedir. Bu nedenle, pyroplastik deformasyon çalışması numunlerine X-ışını difraksiyon analizi (XRD) yapılmış ve kristal fazları tespit edilmiştir. Her üç serinin de mikroyapısının bir kısmını XRD ile tespit edilen kristal fazlar oluştururken, geriye kalan kısmını amorf camsı faz oluşturmaktadır. Her bir seri için difraksiyon paterni Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.7. C2004 kompozisyonu için 1350°C’de tek ve çift pişim yapılan numunelerden alınan XRD difraksiyon pikleri ve mikroyapıda gelişen fazlar.

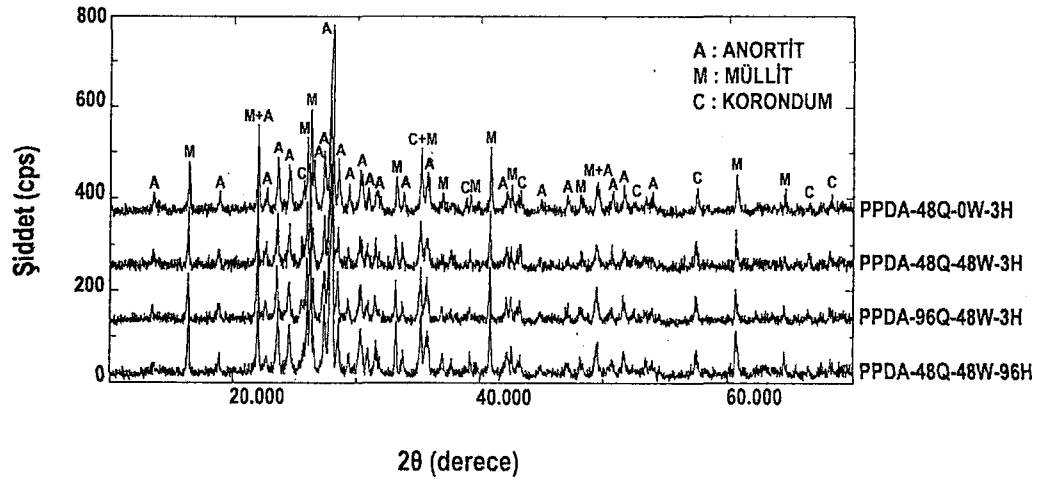


Şekil 4.8. SEZ kompozisyonu için 1350°C’de tek ve çift pişim yapılan numunelerden alınan XRD difraksiyon pikleri ve mikroyapıda gelişen fazlar.



Şekil 4.9. PPDA kompozisyonu için 1370°C’de tek ve çift pişim yapılan numunelerden alınan XRD difraksiyon pikleri ve mikroyapıda gelişen fazlar.

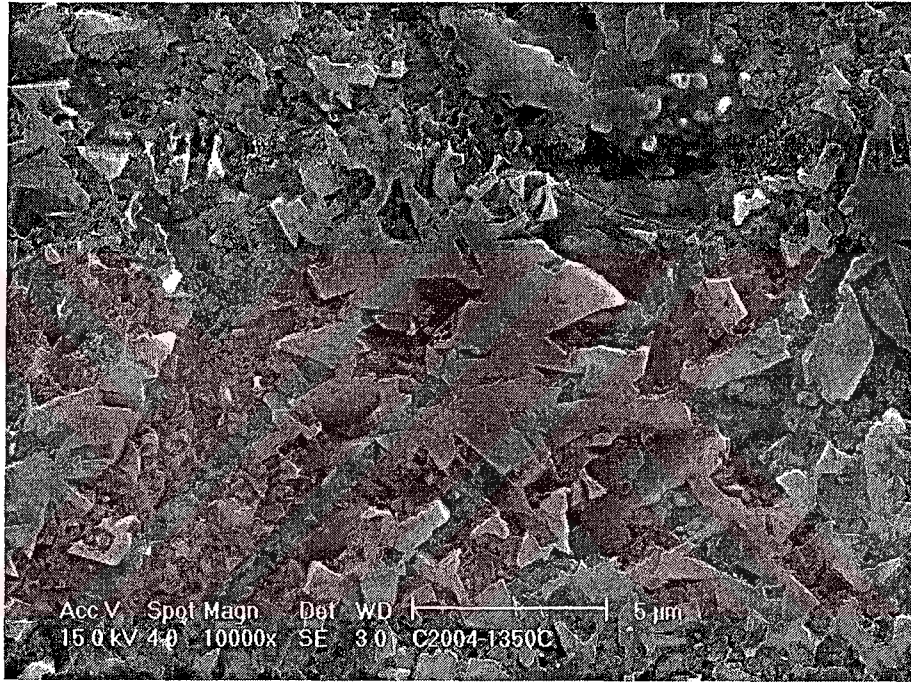
X-ışını difraksiyon paternlerine göre, üç serinin direkt pişim numunelerinde, mikroyapıda anortit ve korondum kristal fazları mevcuttur. Farklı olarak, ikinci pişimlerde SEZ ve PPDA serileri mikroyapılarında müllit gelişirken, C2004 serisinde hiçbir zaman müllit kristal fazına rastlanmamıştır. PPDA serisinin farklı hammadde öğütme ve karıştırma zamanları için X-ışını difraksiyon paterni Şekil 4.10’da verilmektedir.



Şekil 4.10. PPDA serisinde, farklı kuvars öğütme, volastonit öğütme ve kompozisyon karıştırma zamanları için alınan XRD difraksiyon pikleri ve mikroyapıda gelişen fazlar.

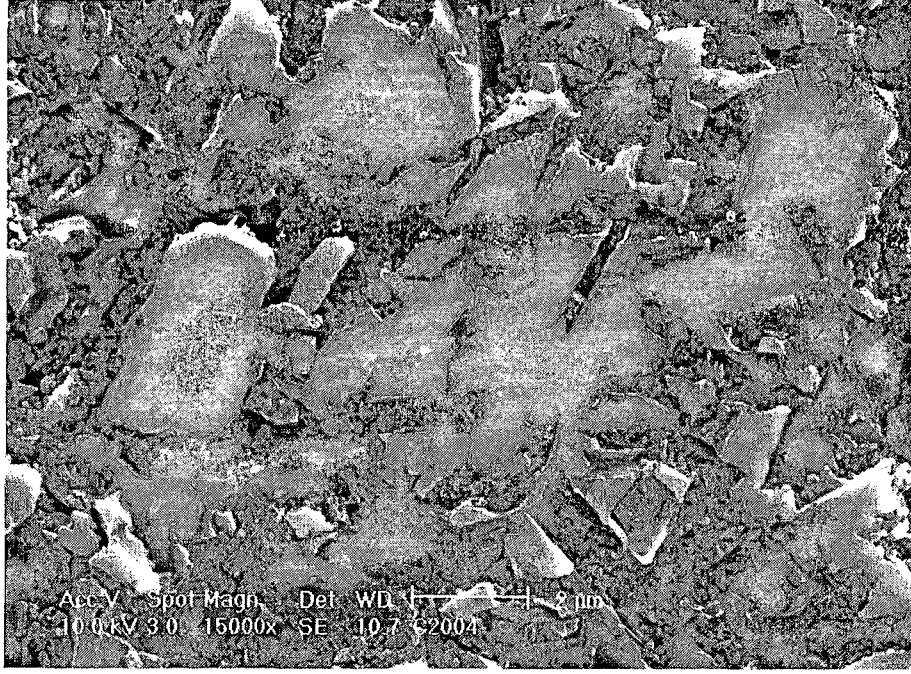
Şekil 4.10'da açıkça görüleceği gibi, hammadde öğütme ve karıştırma zamanındaki değişimlerin, oluşan fazlara ve faz şiddetlerine (dolayısıyla faz miktarlarına) önemli bir etkisi yoktur.

Numunelerde gelişen kristal fazların boyutları ve mikroyapı içerisindeki dağılımının tespit edilmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla çeşitli mikroyapı fotoğrafları elde edilmiştir. C2004 serisinin SEM ile alınan ikincil elektron (SE) görüntüsü Şekil 4.11 ve 4.12'de verilmektedir.



Şekil 4.11. 1350°C'de çift pişim yapılan C2004 kompozisyonunun kristal mikroyapısının gösterildiği SEM mikrografı. Yapıda anortit kristalleri mevcuttur.

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi 1350°C'de çift pişim yapılan C2004 numunesinin mikroyapısının çok geniş bir kısmını anortit kristalleri oluşturmaktadır. Bu kristallerin boyutları yaklaşık 1-2µm civarındadır. 15000x büyütme için alınan diğer mikrograf Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. C2004 kompozisyonunu oluşturan anortit kristallerinin 15000x büyütme için SEM mikrografı.

SEZ serisine SEM karakterizasyonu yapıldığında, mikroyapıda C2004'den farklı olarak hem anortit hem müllit kristallerine rastlanmaktadır.



Şekil 4.13. SEZ kompozisyonuna sahip numunelerinin 1350°C'de çift pişirilmesi ile mikroyapıda gelişen müllit ve anortit kristalleri.

Bu kompozisyona sahip numunelerde boyuna göre çok ince kesilerek, iğnemsî müllit kristalleri gelişmektedir. Tüm mikroyapıya bakıldığında, müllit kristallerinin tercihli olarak belirli bölgelerde toplandığı görülmektedir. Şekil 4.13'te SEZ numunesinde gelişen müllit kristallerinin genel bir görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.14'de ise daha yüksek büyütme için müllit ve anortit kristalleri gösterilmektedir.

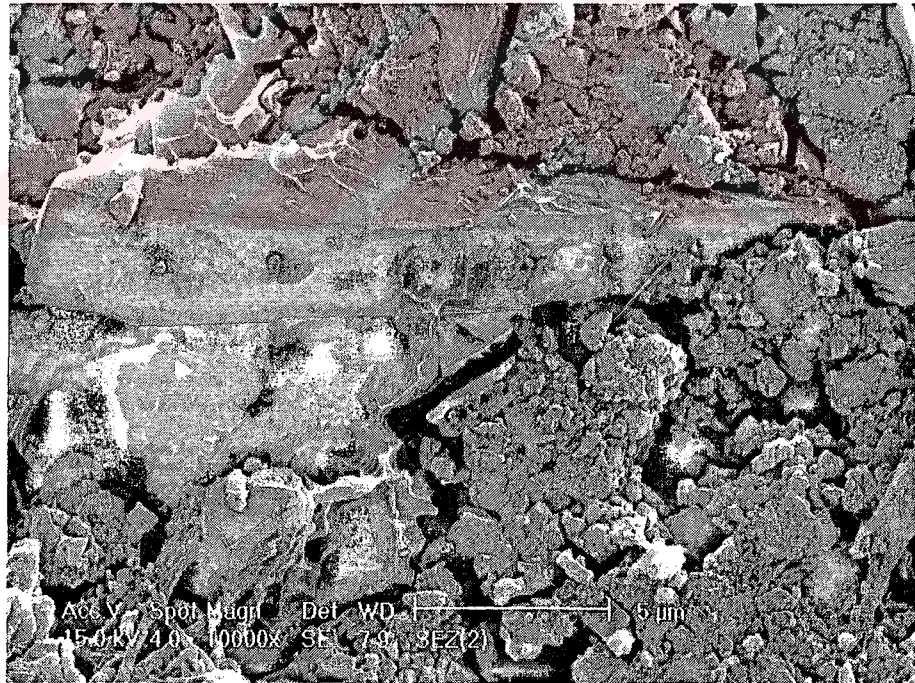


Şekil 4.14. SEZ kompozisyonunda gelişen iğnemsî yapıdaki müllit kristallerinden 20000x büyütmede alınan SEM mikrografı.

SEZ kompozisyonunun mikroyapısında bulunan müllit kristalleri genel olarak 1/10 en/boy oranına sahiptir. Müllit kristallerinin boyu en fazla 10-20µm arasında olup, kristaller mikroyapı içerisinde dağınık bulunmaktadır ve birbirleriyle kenetli değildir. Şekil 4.15 ve 4.16'da müllit ve anortit kristallerinin gösterildiği diğer taramalı elektron mikrografları verilmektedir.

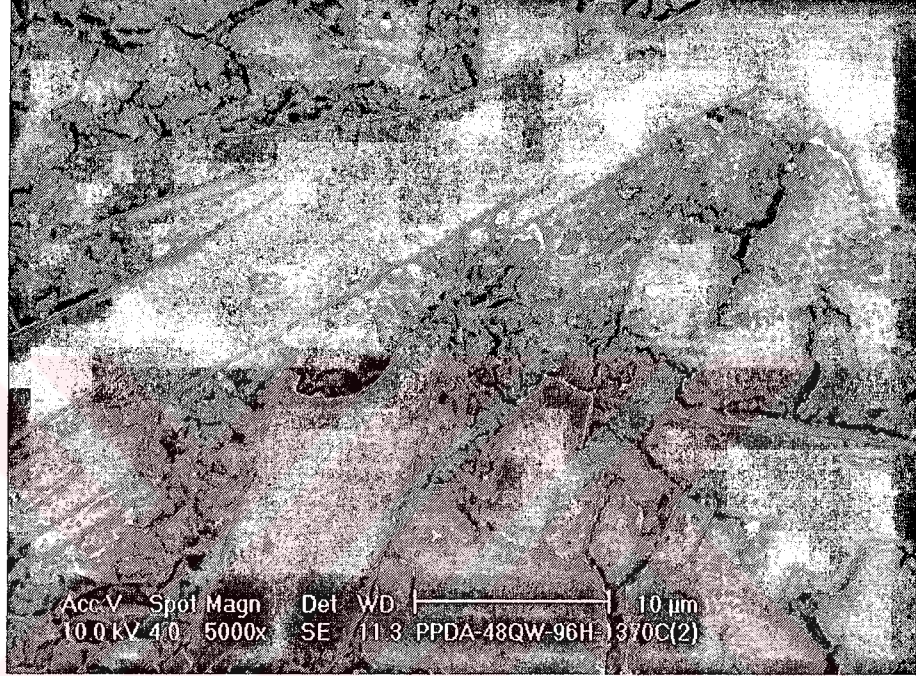


Şekil 4.15. Müllit ve anortit kristallerinin 15000x büyütmede mikroyapı içerisindeki görünümü.



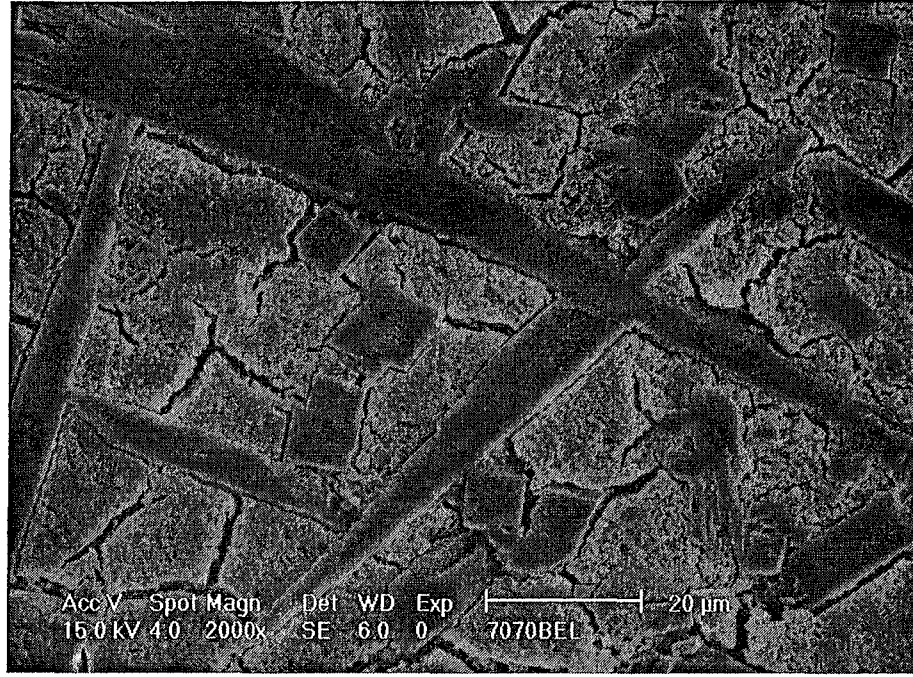
Şekil 4.16. Müllit kristalinin 1350°C'de iki kez pişirilen SEZ kompozisyonu içerisinde gelişimi.

PPDA serisinden alınan numunelere SEM karakterizasyonu yapıldığında, mikroyapının genelinde geniş müllit kristallerinin hakim olduğu açıkça görülmektedir. Bu seri, SEZ serisinden farklı olarak mikroyapısında homojen dağılmış, birbiriyle kenetlenmiş, yaklaşık 100µm boyutunda müllit kristalleri geliştirmektedir. PPDA numunesindeki müllit ve anortit kristallerinin gösterildiği mikrograflar aşağıdaki şekillerde verilmektedir.

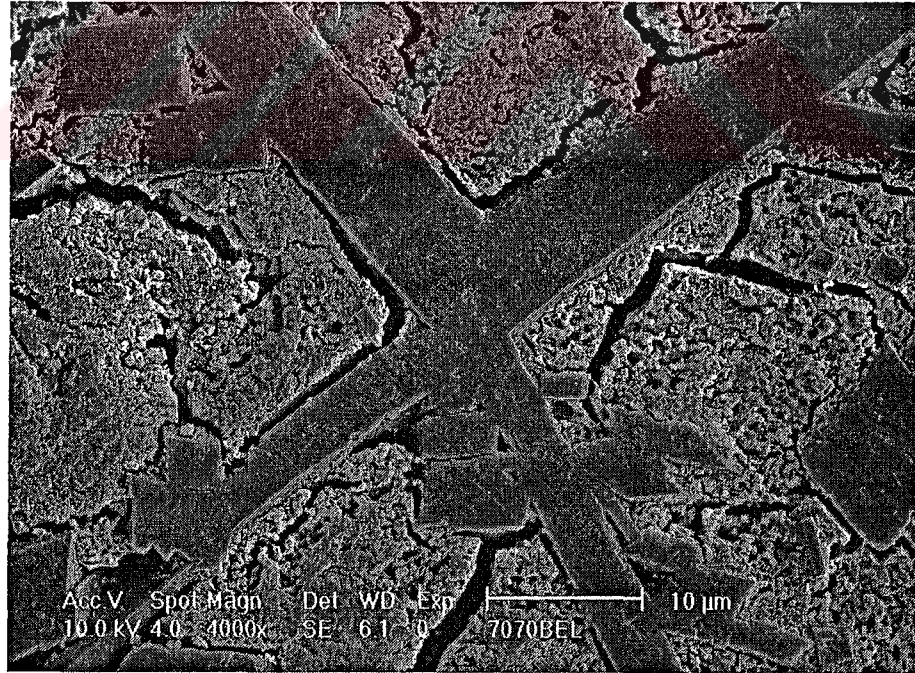


Şekil 4.17. 1370°C’de çift pişim yapılmış PPDA kompozisyonunun mikrografı. Mikroyapıda, anortit kristalleri ile yaklaşık 50-100µm boyunda ve 10µm enindeki ikincil müllit kristalleri görülmektedir.

PPDA kompozisyonundan alınan mikrograflar 1370°C’de çift pişim yapılmış numunelere aittir. Daha önce verilen eğilme değerleri tablosuna bakıldığında, bu numunelerde eğilme meydana gelmediği görülmektedir. SEM ile yapılan mikroyapı analizi çalışması sonucu, malzemenin eğilmeye karşı direncinin tüm mikroyapıda sürekli olan geniş müllit kristalleri tarafından sağlandığı anlaşılmıştır. Bu kristaller sinterleme sırasında oluşarak mikroyapıda iskelet görevi görmektedir. Böylece mikroyapı genel olarak, nispeten çok küçük boyutlarda bulunan anortit kristallerinin ve camsı fazın matris, müllit kristallerinin ise takviye olarak düşünüldüğü kompozit sistemine benzetilebilir.

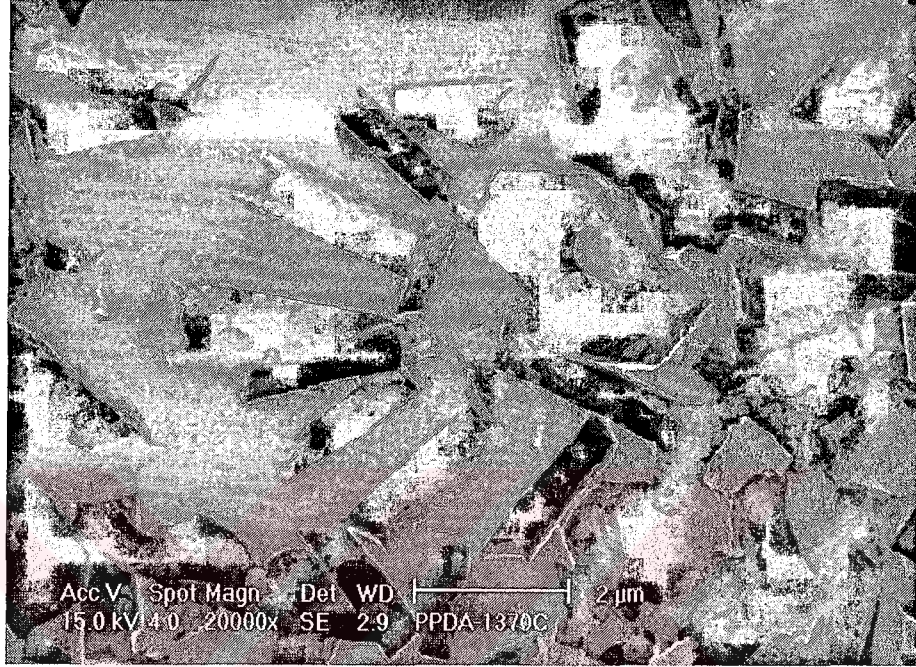


Şekil 4.18. 1370°C’de çift pişim yapılmış PPDA kompozisyonunda birbirleriyle kenetlenmiş müllit kristalleri.



Şekil 4.19. İkincil müllit kristallerinin mikroyapıda oluşturduğu sepet örgüsü modeli.

PPDA numunelerinden alınan yüksek büyütme mikrolarlarında mullit kristallerine nispeten çok küçük boyuttaki anortit kristalleri görölmektedir. Anortit kristalleri yaklaşık 1-2µm boyuttadır ve tuğla yapısına benzer dizilim gösterir. 20000x büyütme için SEM mikroları Şekil 4.20’de verilmektedir.



Şekil 4.20. Anortit kristallerinin mikroyapıdaki dizilimi



5. İRDELEME

Düşük kil içerikli beyaz seramiğin pyroplastik davranışını incelemek üzere yapılan deneysel çalışmada mikroyapısal parametrelerin, pyroplastisite üzerine etkileri izlenmiştir. Çalışmada, yeni geliştirilen beyaz seramik bünyesinin, aralarında kimyasal bileşim bakımından fark bulunan PPDA, SEZ ve C2004 kodlu üç farklı kompozisyonu kullanılmıştır.

İlk olarak, tane boyutunun pyroplastisite üzerine etkisi incelenmiştir. Kullanılan hammaddelerden kuvars ve volastonit, bünyelere ilave edilmeden önce farklı sürelerde öğütülmüş ve bu şekilde kompozisyonlar hazırlanmıştır. Ayrıca, hazırlanan kompozisyonlar, farklı süreler boyunca karıştırılmışlardır. Ancak, pişirilen deney çubuklarından alınan eğilme ölçümlerine göre, her üç kompozisyonda da öğütme ve karıştırma süresinin eğilme davranışı üzerine kayda değer bir etkisi görülmemiştir.

Kompozisyonlara ait numunelerden alınan ölçümler değerlendirildiğinde C2004 serisi numunelerinin 1350°C'de hem direkt, hem de çift pişim sonucunda maksimum eğilme davranışı gösterdiği belirlenmiştir. SEZ serisinde eğilme davranışı nispeten daha az, fakat yine de kabul edilemeyecek değerlerdedir. PPDA kompozisyonunda ise tek pişimde eğilme meydana gelmiş, ancak 1370°C sıcaklıkta yapılan çift pişimde pyroplastik deformasyon tamamen önlenmiştir.

Daha sonra, mikroyapıda gelişen fazların pyroplastik deformasyon davranışı üzerine etkisini incelemek üzere, her üç kompozisyonun numunelerine X-ışını difraksiyon (XRD) analizi yapılmıştır. Alınan difraksiyon indis çözümlerine göre, C2004 kompozisyonunda kristal faz olarak yalnızca anortit gelişirken, SEZ ve PPDA kompozisyonlarında müllit ve anortit kristal fazları tespit edilmiştir. Bu fazların mikroyapı içerisindeki boyut ve dağılımlarını tespit etmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizinden yararlanılmıştır. Numunelerden alınan mikrograflar incelendiğinde, kompozisyonların mikroyapılarında gelişen müllit kristallerinin boyut ve dağılımlarının birbirinden farklı olduğu anlaşılmıştır. C2004 serisinde eğilmenin maksimum olmasının nedeninin, mikroyapıda iskelet görevi yapan müllit

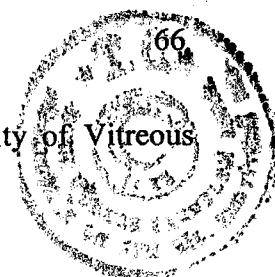
kristallerinin gelişmediğinden ileri geldiği anlaşılmıştır. SEZ kompozisyonunda oluşan müllit kristalleri boyut olarak küçüktür ve mikroyapıda homojen şekilde dağılmak yerine belirli bölgelerde öbeklenmiş durumdadır. Bu nedenle birbirleriyle kenetli değildirler ve bünyeye yeterli mukavemet kazandıramazlar. PPDA kompozisyonundan alınan SEM mikrograflarda da açıkça görüldüğü gibi mikroyapıda sürekli, geniş boyutlu ve birbirleriyle kenetli müllit kristalleri oluşmaktadır. Bu kristaller, iskelet görevi yaparak bünyede yüksek sıcaklık sürünmesine karşı direnç kazandırmaktadır. Ölçümlerden de anlaşılabacağı gibi PPDA kompozisyonu için 1370°C optimum pişirme sıcaklık olup, geniş müllit kristallerinin oluşması için gerekli ve yeterlidir.

Yapılan tez çalışması sonucunda, beyaz seramik bünyesinde oluşan pyroplastik davranışın önlenmesi ve fırın içersinde destek kullanımının ortadan kaldırılması için, mikroyapıda müllit kristallerinin gelişmesinin gerekli olduğu anlaşılmıştır. Bu kristallerin mikroyapıda sürekli, boyut olarak geniş ve birbiriyle kenetli olması gerekmektedir.

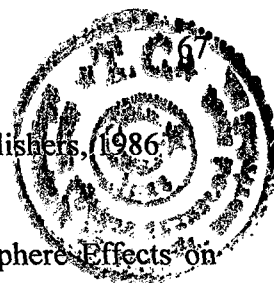


KAYNAKLAR

- [1] Myers R, "Ceramic Products Manufacturing, Final Report", Emission Factor Documentation for AP-42, Section 11.7, June 1996
- [2] Ryan W. and Radford C. "Whitewares Production, Testing and Quality Control: Including Materials, Body Formulations and Manufacturing Processes", Oxford: Pergamon Press, 1987, pp: 43-71
- [3] Carty W. M. and Senapati U. "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behaviour", J. Am. Ceram. Soc., 81 [1] 3-20 (1998)
- [4] Das S. K., Dana K., Singh N, Sarkar R. "Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions", Applied Clay Science, (2005)
- [5] Agrafiotis C. and Tsoutsos T. "Energy Saving Technologies in the European Ceramic Sector: A Systematic Review, Applied Thermal Engineering", 21(2001), pp: 1231-1249
- [6] Demirkol N. "Düşük Kil İçerikli Üretilen Anortit Bazlı Vitriye Seramiklerinde Organik Bağlayıcı İlavesinin Ham Mukavemet Üzerinde Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 2004
- [7] Çapoğlu A. and Messer P.F. "Design and development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware", Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) pp: 2067-2072
- [8] Butchel A.M. and Carty W.M. "Pyroplastic Deformation Revisited", Whitewares and Materials, Ceramic Engineering and Science Proceedings Vol. 25, Issue 2, pp.21-42, 2004



- [9] Porte F., Brydson R., Rand B. and Riley F.L., "Creep Viscosity of Vitreous China", Am. J. Ceram. Soc., 87(5), 923-928, 2004
- [10] Villegas-Palacio S., Dinger D.R. "PSD Effects on Firing Properties of Porcelains, II", American Ceramic Society Bulletin, Vol.75 No: 7, July 1996
- [11] Airey A.C and Birtles J.F. "Pyroplastic Deformation of Whiteware Bodies", Science of Whitewares, pp: 225-235, 1996
- [12] Miura M., Shimadzu T., Shin H. and Ishida E.H. "Evaluation of Softening Deformation Behaviour in Porcelain Bodies During Firing", Ceram. Eng. Sci. Proc., 20(2), pp. 99-111, 1999
- [13] Seymour D.I., Misture S. T. and Carty W.M., "Development of Fast Firing Schedules for Porcelains from the Study of Mullite Formations in Porcelains", Ceram. Eng. Sci. Proc., 22(2), 2001
- [14] Kara A. and Stevens R. "Characterization of biscuit fired bone china body microstructure. Part II: Transmission electron microscopy (TEM) of glassy matrix", Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 737-743
- [15] Torrecillas R., De Aza G.F.S. and Moya J.S. "Thermomechanical Behaviour of Mullite", Acta Mater. Vol. 45, No. 3, pp. 897-906, 1997
- [16] Kuang X., Carotenuto G. And Nicolais L. "A Review of Ceramic Sintering and Suggestions on Reducing Sintering Temperatures", Advanced Performance Materials, Vol.4, pp: 257-274, 1997
- [17] Kingery W.D., Bowen H.K and Uhlmann D.R. "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., pp: 490-497, 1976
- [18] Brook R.J. "Processing of Ceramics, Part II, Volume 17B", Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Wiley-VCH, 1995



- [19] German R.M. "Liquid Phase Sintering", Kluwer Academic Publishers, 1986
- [20] Schorr J.R and. Fronk D.A. "Time, Temperature and Atmosphere Effects on Firing, Science of Whitewares; pp: 235-245, 1996
- [21] Lee W.E. and Iqbal Y. "Influence of Mixing on Mullite Formation in Porcelain", Journal of the European Ceramic Society 21(2001) 2583-2586
- [22] Bragança S.R. and Bergmann C.P. "A view of whitewares mechanical strength and microstructure", Ceramics International, 29 (2003) 801–806
- [23] Restrepo J.J, Dinger D.R. and Funk J.E. "Study of the Reactions during the Firing of a Whiteware", Ceram. Eng. Sci. Proc 14 (1-2) pp.116-125 (1993)
- [24] Lu P., Xu X., Yi W. and German R.M. "Porosity effect on densification and shape distortion in liquid phase sintering", Materials Science and Engineering A318 (2001) 111–121
- [25] Ebadzadeh T. "Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties", Materials Science and Engineering A355 (2003) 56-61
- [26] Porte F., Brydson R., Rand B. and Riley.F.L. "Creep Viscosity of Vitreous China", J. Am. Ceram. Soc., 87(5), 923-928, 2004
- [27] Brook R.J. "Processing of Ceramics, Part I, Volume 17A", Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Wiley-VCH, 1995



ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimini 1996 yılında Kadıköy Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Aralık 2002-Nisan 2005 tarihleri arasında aynı bölümde Araştırma Görevlisi sıfatıyla çalışmalarını sürdürdü. Nisan 2005'den bu yana Graz Teknik Üniversitesi'ne bağlı, Avusturya Elektron Mikroskopisi ve Nanoteknoloji Merkezi'nde (FELMI-ZFE) araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

