

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

HIZLI PİŞİRİM GRANİT FIRINLARININ KORDİYERİT
ESASLI RULOLARI İÇİN KORUYUCU KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

MESUDE ERDOĞAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

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

HIZLI PİŞİRİM GRANİT FIRINLARININ
KORDİYERİT ESASLI RULOLARI İÇİN
KORUYUCU KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

MESUDE ERDOĞAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE
2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/01/2014 tarih ve 2014/06 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/02/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mesude ERDOĞAN'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr.Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Doç.Dr.Mehmet TARAKÇI

ÜYE

: Yrd.Doç.Dr.Ahmet Sinan ÖKTEM

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada seramik rulo üzerine kullanıldıktan sonra yüzeyden kolaylıkla kaldırılabilen kaplamalar geliştirilmeye çalışılmıştır. Porselen granit üretiminde kullanılan sinterleme fırınlarında düşük genleşme katsayılı kordiyerit veya müllit esaslı seramik rulolar kullanılmaktadır. Bu ruloların fırınlarda kullanım ömrünün uzatılması için yüzeylerine bir kaplama uygulanması ve bu kaplama fonksiyonunu yitirdiğinde seramik rulo yüzeyinden kolaylıkla uzaklaştırılarak yeniden kaplama uygulanabilir olması talep edilmektedir. Çalışma için hazırlanan alt ve üst kaplamalardan dikdörtgen kesitli çubuklar hazırlanarak 1220°C'de 3 saat sinterlenmiştir. Bu çalışmaya öncelikle, sinterlenmiş alt ve üst kaplamaların yoğunluk, eğme mukavemeti, su emme ölçümü deneylerinin gerçekleştirilmesi ile başlanmıştır. Daha sonra tane boyut dağılımı, viskozite ölçümü, X- ışını analizleri, ısı genleşme katsayısı ölçümleri yapılmış ve mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu yardımıyla detaylı olarak incelenmiştir.

İkinci aşamada, granit fırınlarında kullanılan kordiyerit esaslı ruloların ısı genleşme katsayıları incelenmiştir. Burada üst kaplama ve rulonun ısı genleşme katsayıları birbirine yakın değerler, alt kaplamanın ise bu değerlerden daha yüksek olması göz önünde bulundurulmuştur.

Son aşamada ise, granit fırınlarında kullanılan kordiyerit esaslı ruloların üzerine hazırlanan alt ve üst kaplamalar ile kaplama yapılmıştır. Kendi halinde kurutmaya bırakılıp 1250°C'de 4,5 saat 300°C/h hızla pişirilmiştir. Soğuduktan sonra rulo yüzeyinden kolaylıkla temizlendiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fırın rulosu, kordiyerit, müllit, kaplama.

SUMMARY

The aim of this study is to develop coatings for ceramic rollers which is easily removable after usage. The sintering furnaces used in porcelain granite production includes cordierite and mullite based ceramic rollers, which have low expansion coefficient. The rollers surfaces should be coated for a long lifetime of usage and they features should be suitable for applying recoat process after the deformation of the old coating and therefore this old coating should be removed the roller surface easily. Coating samples taken from overcoated area and undercoated area as rectangle sectioned sticks and sintered at 1220°C for 3 hours. Firstly the bending resistance, absorption of moisture tests were applied to the sintered samples which taken from overcoated and undercoated areas. After that, particle size distribution determining, viscosity measurement, X-ray analysis, thermal expansion coefficient measurements done thoroughly and microstructures examined via scanning electron microscope.

In the second stage, the thermal expansion coefficient of cordierite-based rollers, which used in granite kilns, was examined. In this subject, the overcoated area's thermal expansion coefficient and the roller's thermal expansion coefficient were obtained close values to each other on the contrary the undercoated area's thermal expansion coefficient was obtained more than the roller's thermal expansion coefficient.

In the last state, the prepared coating material were applied the over and under the cordierite based rollers, that used in granite furnaces. They self-desiccated and fired in 1250°C for 4,5 hours with the heating speed of 300°C/h. After the cooling of the rollers, it is observed that the coating is easily removed from the roller surface.

Key Words: Roller kiln, cordierite, müllite, coating.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince tüm görüşlerini benimle paylaşan, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, deneysel çalışmalarımı birlikte yürüttüğüm Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Danışman Hocam Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU' na göstermiş olduğu özveriden dolayı çok çok teşekkür ederim.

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Araştırma Görevlisi Sayın Neslihan ENGİN'e yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvar teknikeri Sayın Adem ŞEN'e ve SEM operatörü Sayın Ahmet NAZIM'a deneysel çalışmalarına yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Sevgisi, dostluğu ve desteğini esirgemeyen arkadaşım Aygen YOLCU' ya ve çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Caner ÇOBAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Maddi manevi olarak her zaman yanımda olan, beni her zaman cesaretlendirip inancımı kuvvetlendiren, tüm sıkıntılarımда sevgi, emek ve desteklerini benden bir an olsun eksik etmeyen, evlatları olmaktan gurur duyduğum biricik babam Emin ERDOĞAN'a, canım annem Neriman ERDOĞAN'a ve sevgili kardeşim Orhan ERDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	İv
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	Vi
İÇİNDEKİLER	Vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	Xiii
TABLolar DİZİNİ	Xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. TEORİK BİLGİ	4
2.1. Seramik Malzemeler	4
2.2. Granit Yer Karosu Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	6
2.2.1. Sınıflandırma	6
2.2.2. Granit Bünyeyi Oluşturan Ana Hammaddelerin Minerolojik ve Teknolojik Özellikleri	7
2.2.2.1. Kuvars	7
2.2.2.2. Feldspat	8
2.2.2.3. Kil	10
2.2.2.4. Kaolen	12
2.2.2.5. Diğer Hammaddeler	13
2.3. Granit Seramik Karo Üretim Teknolojisi	14
2.3.1. Hammadde ve Çamur Hazırlama	16
2.3.2. Öğütme	17
2.3.3. Granülasyon	18
2.3.4. Şekillendirme	19
2.3.5. Pişirme	19
2.4. Kordiyerit Hakkında Genel Bilgiler	20
2.4.1. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Üçlü Faz Sistemi	20

2.4.2. Kordiyerit Fazlarının Özellikleri	22
2.4.2.1. Kordiyerit Reaksiyon Dizilimi	24
2.4.2.2. Kordiyeritin Sinterleme Davranışı	25
2.4.2.3. Kordiyeritin Mekanik Özellikleri	26
2.4.2.4. Kordiyeritin Isıl Genleşme Davranışı	27
2.5. Kordiyerit Esaslı Ruloların Üretimi	28
2.6. Altlık ile Kaplama Tabakaların Isıl Genleşme Katsayıları Arasındaki İlişki ve Kaplamanın Altlığa Bağlanması	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
3.1. Giriş	37
3.2. Test Numunelerinin Hazırlanması ve Yapılan İncelemeler	38
3.2.1. Çamur Karışımları	38
3.2.2. Tane Boyut Dağılımı	39
3.2.3. Zeta Potansiyel Ölçümü	39
3.2.4. Viskozite Tayini	40
3.2.5. Isıl Analizler	41
3.2.6. Ruloların Kaplanması	42
3.3. Kaplama Karışımlarının Isıl ve Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu	43
3.3.1. Çamurun Granül Hale Getirilip Preslenerek Çubuk Halinde Şekillendirilmesi	43
3.3.2. Çubukların ve Kaplanmış Ruloların Sinterlenmesi	44
3.3.3. Çubuk ve Kaplamaların Karakterizasyonu	44
3.3.3.1. Yoğunluk Ölçümü	44
3.3.3.2. Su Emme Testi	45
3.3.3.3. Pişme Çekmesi	45
3.3.3.4. Üç-Nokta Eğme Deneyi ile Mukavemet Ölçümü	46
3.3.3.5. Isıl Genleşme	47
3.3.3.6. X-Işını Kırınımı ile Mikroyapıdaki Fazların Tayini	48
3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı İncelenmesi	50
4. SAYISAL ÖRNEK VE SONUÇLAR	51
4.1. Giriş	51

4.2. Test Numunelerinin Hazırlanması ve Yapılan İncelemeler	51
4.2.1. Kaplama Solüsyonlarının Tane Boyut Karakteristikleri ve Kimyasal Kompozisyonları	51
4.2.2. Zeta Potansiyel Sonuçları	53
4.2.3. Kaplamaların Viskozite Sonuçları	54
4.2.4. Kaplama Tabakalarının Isıl Davranışları	55
4.3. Kaplama Karışımlarının Isıl ve Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu	56
4.3.1. Kaplama Kompozisyonlarının 3 Nokta Eğme Mukavemeti	57
4.3.2. Kaplama Kompozisyonlarının Sinterleme Davranışı	57
4.3.2.1. Kaplama Kompozisyonlarının Kütlesel Yoğunluk Değerleri	57
4.3.2.2. Kaplama Kompozisyonlarının Su Emme Değerleri	58
4.3.2.3. Kaplama Tabakalarının Pişme Çekmesi	58
4.3.2.4. Kaplama Tabakalarının Isıl Genleşme Davranışları	58
4.3.2.5. Kaplama Kompozisyonlarının Karakterizasyonu	60
4.4. Ruloların Kaplanma Uygulamaları	61
4.4.1. Ruloların Karakterizasyonu	62
4.4.2. Ruloların Isıl Genleşme Katsayıları	63
4.4.3. Ruloların Sinterlenmesi	64
4.4.4. Ruloların Temizlenmesi	64
4.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı İncelemesi	65
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	77
 KAYNAKLAR	 79
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Derece Santigrat:
°C/dak	: Derece Santigrat/ dakika
°K	: Kelvin
θ	: Theta
P	: Kuvvet
A	: Alan
kV	: Kilovolt
Å	: Angstron
~	: Yaklaşık
α	: Isıl genleşme katsayısı
Δl	: Uzunluk değişimi
Δt	: Sıcaklık artışı
l_0	: Oda sıcaklığındaki numune uzunluğu
ϵ	: Dielektrik katsayısı
α	: Alfa
β	: Beta
λ	: Numune üzerine düşen X-ışını dalga boyu
ρ	: Özdirenç
J	: Joule
N	: Newton
θ	: Gelen X-ışını açısı veya Numune üzerine yansıyan x-ışını açısı
d	: Kristal kafes düzlemleri arasındaki mesafe
n	: Yansımanın derecesi
<	: Küçüktür

>	: Büyüktür
E	: Young Modülü
σ	: Eğilme mukavemeti
ASTM	: American Society for Testing and Materials
a	: Numunenin Kalınlığı
b	: Numunenin genişliği
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
m	: Döküm çubuğunun ağırlığı
r	: Döküm çubuğunun çapı
h	: Döküm çubuğunun boyu
c	: Numunenin boyu
cm	: Santimetre
cm ²	: Santimetre kare
cm ³	: Santimetre küp
D	: Mesnetler arası mesafe
EDS	: Energy dispersive x-ray spectroscopy
gr	: Gram
GP	: Giga Paskal
HF	: Hidroflorik asit
J.C.P.D.S.	: Joint community for powder diffraction standards
kg	: Kilogram
L	: Numunenin uzunluğu
m	: Metre
mA	: Miliamper
max	: Maksimum
mm	: Milimetre
μm	: Mikrometre
min	: Minimum
nm	: Nanometre
MPa	: Mega Paskal

SEM : Scanning Electron Microscopy-Taramalı Elektron Mikroskop
Sn : Saniye
TGA : Termo Gravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: a) Seramik fırınlarda kullanılan rulolar, b) Ruloların seramik fırının içerisindeki yerleşimi.	1
1.2: Ruloların kirli hali.	2
2.1: Granit seramik karo üretimi proses akım şeması.	15
2.2: MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü denge diyagramı.	21
2.3: $\alpha_{altlık} > \alpha_{kaplama}$ durumundaki termal genleşme uyumsuzluğu, a)Sinterleme sıcaklığındaki durumu, b) Serbest hareket durumu, c)Basma, d)Basma durumundaki kaplama, e) Soyulmuş kaplama.	32
2.4: $\alpha_{kaplama} > \alpha_{altlık}$ durumundaki termal genleşme uyumsuzluğu, a)Sinterleme sıcaklığındaki durum, b)Serbest hareket durumu, c)Çekme, d) Çekme durumundaki kaplama, e) Çatlamış kaplama.	33
3.1: Malverne marka tane boyut dağılım cihazı.	39
3.2: Malverne marka zetasizer nano-ZS model zetametre.	40
3.3: Brookfield dijital viskozimetresi.	41
3.4: Netzsch marka DTA ve TG cihazı.	42
3.5: Dikdörtgen çubukların 1220°C’de sinterleme rejimi.	44
3.6: Instron 5569 marka 3 nokta eğme deney düzeneği resmi.	46
3.7: 3 nokta eğme test diyagramı.	46
3.8: Netzsch marka DIL 402 PC dilatometre cihazı.	48
3.9: Numunelerin SEM ile incelenmesi.	50
4.1: Alt kaplamaya ait tane boyut dağılımı grafiği.	51
4.2: Üst kaplamaya ait Tane Boyut Dağılımı grafiği.	52
4.3: Alt kaplamaya ait zeta potansiyel değerleri.	53
4.4: Üst kaplamaya ait zeta potansiyel değerleri.	53
4.5: Alt kaplamaya ait spindle dönme hızına bağlı viskozite değişimi.	54
4.6: Üst kaplamaya ait spindle dönme hızına bağlı viskozite değişimi.	54
4.7: Alt kaplamaya ait DTA, TG grafiği.	55
4.8: Üst kaplamaya ait DTA, TG grafiği.	56
4.9: Alt, üst kaplamalar ve al-üst kaplamanın birlikte preslendiği	57

çubukların mukavemet değerleri.	
4.10: 1220°C’de 3 saat sinterlenen numunenin ısı genleşme davranışı.	59
4.11: 1220°C’de 3 saat sinterlenen alt kaplamaya ait XRD sonuçları.	60
4.12: 1220°C’de 3 saat sinterlenen üst kaplamaya ait XRD sonuçları.	60
4.13: 1220°C’de sinterlenen alt ve üst kaplamanın X-ray grafiği.	61
4.14: Kaplama görüntüleri.	62
4.15: Sarı ve beyaz ruloya ait X-Ray grafiği.	62
4.16: İki farklı rulo numunesine ait ısı genleşme grafiği.	63
4.17: Ruloların kullanıldıktan sonra yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılabilirliği görüntüsü.	64
4.18: Alt kaplama karışımına ait 1220°C’de 3 saat sinterlenmiş çubuk numuneden farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri.	65
4.19: 1220°C’de sinterlenen alt kaplama numunesine ait dağlanmış farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri.	66
4.20: 1220°C’de sinterlenen üst kaplama numunesine ait gözenek dağılımını gösteren SEM görüntüsü.	67
4.21: 1220°C’de sinterlenen üst kaplama numunesine ait dağlanmış bölgeden elde edilen SEM görüntüsü.	67
4.22: 1220°C’de sinterlenen alt ve üst kaplama karışımının birlikte preslenerek üretilen numuneye ait SEM görüntüsü.	68
4.23: Rulo üzerine kaplanmış olan üst kaplamaya ait dağlanmış bölgeden alınan farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri.	69
4.24: Rulo üzerine kaplanmış olan üst kaplamaya ait dağlanmış bölgeden alınan ve reaksiyon ürünü olan kristalleri gösterir farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri.	70
4.25: Rulo ve üzerindeki kaplamaları bir arada gösteren arakesite ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri.	71
4.26: Rulo ile üzerine kaplanan alt kaplama tabakası arasında oluşan arayüzey SEM görüntüsü.	72
4.27: Alt ve üst kaplama tabakaları arasında çatlak varlığını gösteren arayüzey SEM görüntüsü.	72
4.28: Alt kaplama ve üst kaplama tabakaları arasında oluşan çatlakta gelişen küçük kristalleri gösteren SEM görüntüsü.	73

4.29:	Alt kaplamaya ait yüzey SEM görüntüsü.	73
4.30:	Şekil 4.29'daki görüntünün Alan-1'in EDS grafiği.	74
4.31:	Şekil 4.29'daki görüntünün Alan-2'in EDS grafiği.	74
4.32:	Şekil 4.29'daki görüntünün Alan-3'in EDS grafiği	74
4.33:	Üst kaplamaya ait SEM görüntüsü.	75
4.34:	Şekil 4.33'teki görüntünün Alan-1'in EDS grafiği.	75
4.35:	Şekil 4.33'teki görüntünün Alan-2'in EDS grafiği.	76
4.36:	Şekil 4.33'teki görüntünün Alan-3'in EDS grafiği.	76

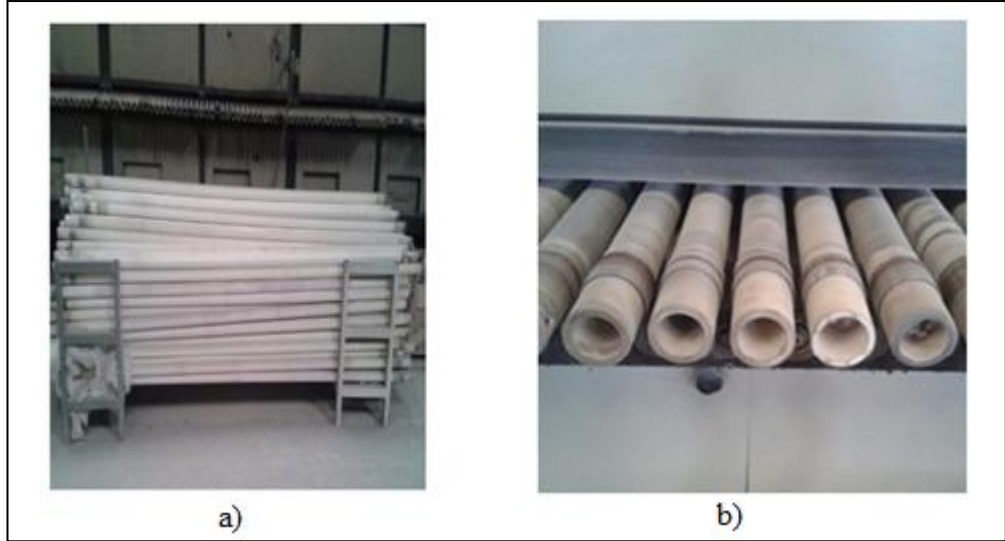
TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Seramikte hammadde olarak kullanılacak feldspatlarda aranan özellikler.	10
2.2: Kordiyerit minerali teknik özellikleri.	27
4.1: Alt ve üst kaplamaya ait kimyasal analiz sonuçları.	52
4.2: Alt ve üst kaplama ile 3 nolu ruloya ait ısı genleşme sonuçları.	59
4.3: Alt ve üst kaplamaya ait XRD sonuçları.	61
4.4: Ruloların XRD sonuçları	63
4.5: İki farklı rulo numunesine ait genleşme sonuçları.	64

1. GİRİŞ

Porselen granit üretiminde kullanılan sürekli çalışan sinterleme fırınlarında, üzerinde sinterlenecek ürünlerin fırın içerisindeki hareketini sağlayacak Şekil 1.1.a’ da görüldüğü gibi seramik rulolar kullanılmaktadır.

Bu rulolar termal şok dayanımlarının yüksek olması için düşük genleşme katsayılı kordiyerit veya müllit esaslı seramiklerden üretilmektedir. Rulolar granitin sinterleme sıcaklığı olan 1200-1250°C gibi yüksek sıcaklıklarda kullanıldığından ve üzerinden geçen porselen granitin ağırlığı, herhangi bir nedenle darbe oluşturması, olası granit bünye rulo etkileşimleri nedeniyle karşılaştığı zararlardan (Şekil 1.2) dolayı kullanım ömrü kısalmaktadır. Bu ruloların kullanım ömrünü uzatmak için kullanım sırasında zarar gören yüzeyin taşlama vs. işlemi ile rulo yüzeyinden uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalarda seçilen bir yöntemdir. Bir başka yöntem ise bu ruloların kullanılmadan önce yüzeylerinin geçici ve tekrarlanabilir nitelikte bir kaplama ile kaplanması ve zarar gören bu kaplamanın yüzeyden uzaklaştırılarak rulonun zarar görmesinin geciktirilmesidir.



Şekil 1.1: a) Seramik fırınlarda kullanılan rulolar, b) Ruloların seramik fırının içerisindeki yerleşimi.



Şekil 1.2: Ruloların kirli hali.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmanın amacı ruloların fırınlarda kullanım ömrünün uzatılması için yüzeylerine, fonksiyonunu yitirdiğinde rulo yüzeyinden kolaylıkla uzaklaştırılarak tekrarlanabilir nitelikte uygulanabilecek bir kaplama geliştirilmesidir.

Hedeflenen bu çalışma ile geliştirilecek tekrarlanabilir nitelikteki kaplama sayesinde endüstride yaygın kullanımı olan ve tamamı yurtdışından ithal edilen seramik ruloların herhangi bir nedenle kırılmadıkça, yani bütünlüğünü korudukça kullanım ömürleri uzayacaktır.

Bu çalışmada geliştirilmesi hedeflenen seramik rulo üzerine uygulanacak kaplama iki katmandan oluşacaktır. Birinci tabaka kaplama üst yüzey kaplaması ile seramik rulo arasında kalacaktır. Kaplamanın kullanım sonrasında kolaylıkla rulo yüzeyinden uzaklaştırılabilmesi için seramik rulo ile kaplama tabakası arasında gelişecek arayüzey reaksiyonlarının sınırlı kalması sağlanacaktır. Bu tabakanın, kaplamaların fonksiyonunu yitirdiğinde ikisinin de birden rulo yüzeyinden kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi için ara tabaka kaplamanın üzerine kaplanacak üst tabaka kaplama ile görece iyi bir arayüzey bağı geliştirmesi sağlanacaktır. Tez çalışması, hedef doğrultusunda iki farklı kaplama karışımlarının geliştirilmesini, karışımların rulo üzerine kaplama şeklinde uygulanabilecek nitelikte akışkan bir çamur haline

getirilmesini, çamurların seramik rulo üzerine uygulanarak yüzeyde kaplamalar oluşturulmasını, kaplama uygulanan rulolarda hedeflenen reaksiyonların gerçekleştirilmesi için sinterlenmelerini ve elde edilen kaplamaların özelliklerinin ve arayüzey mikroyapılarının karakterize edilmesi çalışmalarını içermektedir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Seramik Malzemeler

Seramikler sahip oldukları mekanik, ısı ve elektriksel özellikleri dolayısıyla çok önemli ve stratejik malzemelerdir. Seramik malzemeler son 20 yılda endüstriyel olarak çok yaygın kullanım alanı bulmuştur. Özellikle elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak 80'li yıllardan itibaren başta savunma sanayi, makine ve kimya sanayi gibi sektörlerde metal malzemelere alternatif malzeme olarak ve hatta tamamen seramik malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Bu süreç günümüzde de yeni seramiklerin geliştirilmesi ile daha geniş alanlarda kullanılması ile sürmektedir.

Malzeme bilimi alanındaki çalışmalar, özellikle seramik ve kompozit malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ mineral kompozisyonuna sahip kordiyerit seramikleri de, malzeme bilimindeki özellikle seramik sektöründeki gelişmelere paralel olarak son yıllarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Bunun sebebi, bu malzemelerin sahip olduğu düşük ısı genleşme katsayısından dolayı gösterdikleri üstün termal şok davranışlarıdır. Kordiyerit, düşük ısı genleşme katsayısı ve yüksek termal şok dayanımı nedeniyle teknik olarak geniş öneme sahip bir seramik hammaddesidir [1].

Kordiyerit, diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında sahip olduğu düşük ısı genleşme katsayısından dolayı ısı değişiminin bulunduğu dallarda geniş uygulama alanı bulmuştur [2]. Bu malzemeler elektrik ısıtıcılarında (yalıtıcı), fırında (istif malzemesi) ve brülör nozullarında kullanılmaktadır. Bugün katalitik konverter altlık malzemesi olarak büyük oranda kordiyerit seramikleri kullanılmaktadır. Egzost emisyonunu sağlayan katalitik konverter eldesi için kullanılacak hammaddenin düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek refrakterlik özelliği bulunmalıdır. Çünkü otomobil motoru harekete geçtikten sonra birkaç saniye gibi kısa bir sürede sıcaklık 800°C ve üzerine çıkmaktadır. Motor düzeneğinde monifold çıkışına yerleştirilen katalitik konverter malzemenin bu ani ısı artışını karşılayacak, kırılmayacak hatta genleşmesi sınır değerlere dahi ulaşmayacak özellikte olması gerekir. Bu zorunlu gereksinimi karşılayabilecek en iyi seramik hammaddesi kordiyerittir. Kordiyeritin yukarıda belirtilen ısı özelliklerinin yanı sıra farklı kullanım alanları için, örneğin;

oksit kaplama ve katalistlere karşı inert davranış sergilemesi, ısı yalıtım malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda açık ve kapalı gözenekleri içermesi ve yapısal malzeme olarak kullanıldığı durumlarda da yüksek mekanik dayanımına sahip olması gereklidir. Sahip olduğu özellikleri ile kordiyerit esaslı seramikler; ateşleme sistemlerinde izolatör olarak, içten yanmalı motorlarda metal kaplama malzemesi olarak, rekrakter üretiminde ana malzeme olarak, yüksek sıcaklık seramik fırınlarında ürün kaseti olarak, elektrik kazan yalıtkanı olarak, otomobil katalitik konverteri altlık malzemesi olarak, elektronik uygulamalarda ısı direnci olarak geniş kullanımı mevcuttur. Elektronik sanayindeki hızlı gelişmeye paralel olarak, kordiyeritin elektronik devre altlığı eldesinde kullanımı için çalışmalar yapılmakta olup bazı zayıf özelliklerinin geliştirilmesiyle gitgide genişleyen yeni bir tüketim alanı oluşacaktır. Sahip olduğu düşük dielektrik katsayısı ($\epsilon=5-6$), yüksek öz direnç ($\rho>10^{12}\Omega \text{ cm}$), ısıl ve kimyasal kararlılığı ve çok düşük ısıl genleşme katsayısı ($\alpha=1-2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ve tüm bu özelliklerinin, düşük üretim maliyetlerinde sentezlenebilirliği ile birleşmesi kordiyerit esaslı malzemelerin elektronik devre altlık uygulamalarında, geleneksel olarak kullanılan alüminanın yerine alternatif malzeme olarak kullanılmasına olanak sağlar [3].

Çoğunlukla geleneksel seramik ürünleri pişirme esnasında “Pyroplastik deformasyon” adı verilen yüksek sıcaklık şekil değişimine maruz kalırlar. Camı fazın viskoz akışının neden olduğu bu deformasyon önemli ölçüde hurda kaybına ve ürünün tasarımında kısıtlamalara sebebiyet vermektedir. Endüstriyel uygulamalarda yüksek sıcaklıklara çıkıldığında malzeme şekillendirilen ürün kendi ağırlığı altında çöküp, distorsiyona uğrayacağından kendisine verilen şekli koruması için fırın içerisinde kordiyeritten yapılmış destekler (fırın formikaları) kullanılmaktadır [4].

Yer karosu, fayans gibi seramik malzemeler sinterlenmek üzere tünel fırına kordiyeritten yapılmış bir taşıyıcı bir kaset içinde veya refrakter raflar üzerinde giderler. Bu taşıyıcı refrakter malzemeler tünel fırına sayıca 100-300 kere girebilirler. Sürekli fırına giren fırın arabalarının üzerinde kordiyerit refrakterler 1.5 yıl tamir görmeden görev yapabilmektedirler. Termal şok söz konusu olan ısıl işlem fırınlarında ve 1200°C 'ye kadar olan değişik amaçlı laboratuvar fırınlarında da kordiyerit esaslı refrakterler kullanılmaktadır. Kordiyerit yalıtkanlık özelliğinin iyi olması nedeniyle de elektrik fırınlarında direnç malzemelerini taşıyıcı olarak ve ayrıca yüksek frekans tekniğinde yalıtkan olarak kullanılmaktadır [5].

2.2. Granit Yer Karosu Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

2.2.1. Sınıflandırma

Granit yer karosu üretiminde kullanılan hammaddeler, özlü (plastik) ve özsüz (plastik olmayan) olmak üzere 2 ana grup altında toplama mümkündür.

Özlü seramik hammaddeleri; su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen ve kurudukları zaman verilen şekli koruyabilen hammaddelerdir. Feldspatların asidik ortamda bozunması sonucu oluşan kaolen, kaolenlerin doğal olaylarla taşınıp başka yerlerde yataklanması sonucu oluşan killer ve bazik ortamda feldspatların bozunması ile oluşan bentonit mineralleri özlü seramik hammaddeleridir.

Özsüz seramik hammaddeleri; su ile karıştırıldıklarında kolayca şekil verilemeyen, şekil verilse bile bir dış etkenle şekillerini kolayca kaybedip dağılan maddelerdir. Kuvars, alümina, feldspat, talk, magnezit ve dolomit bu gruba girmektedir [6].

Özlü ve özsüz seramik hammaddelerinin daha ayrıntılı şekilde sınıflandırılmış hali aşağıda verilmiştir:

- Özlü (Plastik) Hammaddeler
 - Kil, kaolen, bentonit
- Özsüz (Plastik Olmayan) Hammaddeler
 - Anorganik Özsüz Hammaddeler
 - i) Silis grubu mineraller
 - ii) Kuvars
 - iii) Opal
 - iv) Kalsedon
 - v) Feldspat
 - vi) Alkalen feldspat (potasyumlu feldspat)
 - vii) Plajiyoklas (sodyumlu feldspat)
 - viii) Pegmatit ve feldspatlı kum
 - ix) Korund

- x) Dolomit
- xi) Mermer + kireçtaşı + dolomit
- xii) Boksit
- xiii) Andaluzit – Silimanit - Disten
- xiv) Bor mineralleri (boraks, tinkal, kolemanit, pandermi)
- xv) Fluorit
- xvi) Talk
- xvii) Vollastonit
- xviii) Magnezit
- xix) Pirofilit
- xx) Zirkon silikat
- Yapay özsüz hammaddeler
- i) Şamot
- ii) Kalsiyum karbür
- iii) Zirkon oksit

- Organik Katkı Maddeleri

Kil miktarının azaltılarak kullanılmasını sağlamak amacı ile reçete içerisinde organik esaslı katkı malzemeleri kullanılmaktadır.

2.2.2. Granit Bünyeyi Oluşturan Ana Hammaddelerin Mineralojik ve Teknolojik Özellikleri

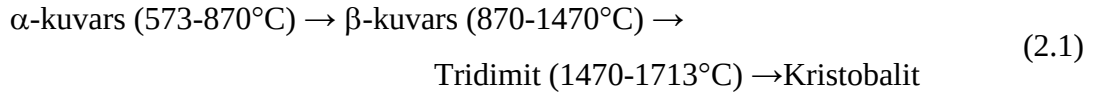
2.2.2.1. Kuvars

Hekzagonal sistemde kristalleşmiştir. Kimyasal bileşimi SiO_2 (Si : %46.7, O : %53.0) olup, mol ağırlığı 60 gr'dır. Kuvarsa ait fiziksel özellikler aşağıda belirtilmiştir:

- Sertlik: Sertlik derecesi Mohs'a göre 7'dir.
- Yoğunluk: Yoğunluğu 2.65 gr/cm^3 'tür.
- Renk: Renksiz ve çeşitli renklerde (sarı, açık veya koyu gri vb.) olabilir.
- Kırılma: Kuvars, konkoidal (gelişigüzel) kırıklıdır.

- Dilinim: Kuvars, kayaç içinde gelişigüzel taneler halinde bulunur. Bu nedenle de belli bir dilinimleri yoktur.

Kuvars minerali çok çeşitlidir. Kuvarsın birtakım modifikasyonları vardır. Örneğin; α kuvars, β kuvars, tridimit, kristobalit gibi. Bu kuvars çeşitlerinin her birinin oluşum ısıları farklıdır. Bunlar ısıtma ve pişirme esnasında birbirine dönüşürler. Dönüşümler esnasında 2,7 ile 7,0 arasında bir hacim değişimi olduğundan, kritik dönüşüm noktalarında kolaylıkla çatlamlar olur. Bu dönüşüm noktaları şu şekildedir;



Kuvarsın granit seramik karo yapımında kullanım nedenleri aşağıda maddeler halinde sayılmıştır:

- Çamura konulan kuvars miktarı arttıkça, çamurun sertliği artar.
- Ne kadar ince öğütülmüş ise tesiri o kadar fazla olur.
- Seramik hammaddelerinin hepsi ısı karşısında hacimsel olarak küçülürken, kuvars büyür ve böylece yapının kuru küçülmesini azaltır.
- Plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutan bir hammaddedir. Plastikliği düzenlemeye yardımcı olmasından dolayı kullanılır.
- Pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir.
- Kuvars ısıtıldığında kristal şeklini değiştirir yani çeşitli modifikasyonlara dönüşür. Bu sebeple kritik ısı geçişleri sırasında dikkatli olunmalıdır.

2.2.2.2. Feldspat

Kristalin kayalardaki en yaygın mineraldir. Sertliği 6,0-6,5 mohs ve yoğunluğu 2,6 gr/cm³ civarındadır. Feldspatlar; potasyum, sodyum, kalsiyum ve baryum alüminyum silikatlarıdır. Kimyasal yönden katyon türlerine bağlı olarak K-feldspatlar (ortoklas, K₂O.Al₂O₃.6SiO₂), Na-Feldspatlar (albit, Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂), Ca-Feldspatlar (anortit, CaO.Al₂O₃.6SiO₂), Ba-Feldspatlar (celsian, BaO.Al₂O₃.6SiO₂)

ve Sodyum-Potasyum feldspatlar ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2$) şeklinde isimlendirilirler.

Bunlardan en nadir olarak bulunan feldspat minerali Ba-feldspattır. Bu nedenle feldspatlar, bileşenlerini ortoklas, albit ve anortititin meydana getirdiği üç bileşenli sistemde incelenebilir. En çok rastlanan ve seramik sektöründe kullanılan feldspat mineralleri ortoklas ve albittir. Ortoklas saf halde %16,9 K_2O ve albit %11,9 Na_2O içeriğine sahiptir. Seramik sektöründe kullanılan feldspatların çoğu ise bu iki mineralin karışımı şeklinde olmaktadır.

Kimyasal olarak WZ_4O_8 şeklinde formülize edilebilir. Burada W: Sodyum, potasyum, kalsiyum, baryum ve Z: Silis ve alüminyum temsil eder. Si: Al oranı 3:1 ile 1:1 arasında değişir.

Feldspatların içinde demirli bileşikler de bulunur. Bunlar ötektik sıcaklığını düşürür ve ürünün renginde lekelenmelere neden olur. Bunun için feldspatlar mümkün mertebe zenginleştirildikten sonra kullanılmalıdır.

Feldspatların granit seramik bünye içinde kullanım nedenleri aşağıda belirtilmiştir:

- Feldspatların seramik bünyelerde kullanılmasının nedeni K_2O , Na_2O , CaO bileşiklerini çamura kazandırmaktır. Seramik yapıdaki cam faz, bu oksitlerin yardımı ile sağlanmaktadır. Bunların eriticilik özelliklerinden faydalanılarak pişme esnasında kuvars ile birlikte cam faz oluşturulur.
- Feldspat $1165-1250^\circ\text{C}$ ' de erimektedir ve bünyenin eriyebilen akışkanlarındanır.
- Çamurda feldspat oranının arttırılması, kaolenin erime noktasını ve şekillendirilen ürünün ham mukavemetini düşürür.
- Yaklaşık 1040°C 'de pekiştirici (sertleştirici) rol oynar ve 1200°C 'nin üstünde eriyerek seramik ürünün mikroyapısındaki porozite miktarının azalmasında ve pişmiş mukavemetinin artmasında katkı yapar.
- Pişme sırasında eriyerek, erimeyen maddeler arasındaki boşlukları (porları) doldurarak ürünün pürüzsüzlüğünü sağlar.
- Fazla feldspat içeren bünye üzerinde pembe benekler oluşabilmektedir.
- Feldspat, diğer maddelere göre pahalı olduğundan karışıma az miktarda katılır.

- Feldspatların ince öğütülmesi (ortalama $-74\mu\text{m}$) ve pişme renklerinin beyaz olması gerekmektedir.
- Seramikte hammadde olarak kullanılacak feldspatlarda aranan özellikler aşağıda verilmiştir.

Seramikte hammadde olarak kullanılan felspatlarda aranan özellikler Tablo 2.1’de verilmektedir [6].

Tablo 2.1: Seramikte hammadde olarak kullanılacak feldspatlarda aranan özellikler.

K_2O	%8’den fazla olmalı
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	%10’den fazla olmalı
Fe_2O_3	%1.5’den az olmalı
$\text{TiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$	%1.5’den az olmalı
Nem	%3.3’den az olmalı

2.2.2.3. Kil

Kil; çoğunlukla sulu alüminyum silikat minerallerinden (albit, ortoz vb.) oluşan, yeterince ıslatıldığında plastik, kütle olarak kurutulduğunda sert ve yeterince yüksek ısıda pişirildiğinde camsılaşan doğal bir hammaddedir. Kil yatakları, daha önceden oluşmuş kaolen yataklarının killi şist, grovak ve feldspat bakımından zengin kayaçların fiziksel ve kimyasal ayrışması sonucu ve ayrılan bu malzemelerin tatlı su havzalarına taşınmasıyla oluşur ve tabakalar halinde bulunur. Eğer taşınma ve aşınma süresi kaolenleşmenin tam olmasına imkân verecek kadar uzun değilse meydana gelen kil ve kaolen yatakları homojen değildir. Farklı yataklardan elde edilen killerde tane inceliği, plastisite ve ateşe dayanıklılık gibi değişiklikler görülebilir. Denizlerde oluşan kil yataklarının zamanla killi şist tanelerine dönüşmelerinden dolayı ekonomik değerleri yoktur. Kil mineralleri 4 ana gruba ayrılmaktadır:

- Kaolinit grubu

Sulu alüminyum silikatlardır ve $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formülize edilirler. Elektron mikroskobunda ince levhalar halinde görülürler. Hekzagonal sistemde

kristalleşirler. Feldspatların asidik ortamlardaki sıcak, soğuk ve hidrotermal eriyiklerin direkt etkisiyle oluşurlar.

- Montmorillonit grubu

Bu gruba dahil kil mineralleri daha çok alkali ve toprak alkali tuzlardan oluşurlar. Bunlar tabakalar arasına girerek, o tabakaların hacimlerinin artmasına neden olur. Beyaz, sarı, açık yeşil, mavimsi ve siyahımsı renkte olabilirler. Plastik olmalarına karşın, pişme renkleri taşıdıkları safsızlıklar nedeniyle koyu olduğundan seramik sanayinde az kullanılırlar. Montmorillonit grubu minerallerin su emmesi çok karakteristiktir. Su emdiği takdirde hacmi 10-15 kat artar.

- İllit grubu

K₂O içeren, mika kökenli plastikliği oldukça yüksek killerdir. Potasyumca zengin ortamlarda oluşurlar. Elektron mikroskobunda ufak, yassı ve düzgün olmayan levhalar şeklinde görülürler. Atom yapısı montmorillonite benzer, fakat silika tetrahedronlarında daha fazla alüminyum silisin yerini almıştır.

- Klorit grubu:

İçyapısı, illite benzer. İnce taneli ve yeşil renklidirler. Sekonder mineraller grubuna girerler.

Granit seramik karo reçetesinde kullanılacak killerde şu parametreler göz önüne alınmaktadır:

- Plastisite
- Pişme rengi
- Su emme derecesi
- Bağlama kuvveti
- Mukavemeti
- Geçirimsilik (permeabilite)
- Küçülme ve çeşitli sıcaklıklardaki durumu
- İçeriğindeki karbonat miktarının azlığı veya çokluğu.

Killerin granit seramik çamurunda kullanılmasının başlıca nedenleri şu şekilde sıralanabilir:

- Killerin plastiklik özelliği, hammaddenin hamur gibi yoğrulabilmesini sağlayan bir özelliktir.
- Plastik olduklarından, bünyenin ham-kuru mukavemetini arttırlar (kuru mukavemet, çamurun kuruduktan sonra kazandığı mukavemettir).
- Daha çabuk sinterleşmeyi (pişme sırasında oluşun yoğunluk kazanımı) sağlarlar.
- Killer, sulu seramik çamurlarında süspansiyon malzeme görevini üstlenirler. Bu özelliklerinden dolayı kendileri yavaş çökerken, diğer kolay çöken ağır malzemeleri de taşıyarak karışımın çökmesini geciktirirler.
- Al_2O_3 ve SiO_2 miktarı arttıkça ısıya dayanım özellikleri de artar. Bu tip killerin pişme renkleri de daha beyaz olur.
- Fe_2O_3 ve MnO_2 miktarının artması ile sinterleşme azalır. Bu tip killerin pişme renkleri ise kahverengi ve kırmızı olur .

2.2.2.4. Kaolen

Kaolen, alkali feldspatların bozuşması ile meydana gelen alüminyum hidrosilikattır. Kile göre daha saf bir kaolinit olup, bünyesinde killerde olduğu kadar çok yabancı organik ve anorganik maddeler bulunmaz. Bu nedenle daha yüksek ısılara dayanıklı ve pişme renkleri daha beyazdır. Kimyasal yönden bileşimi $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dur.

Kaolen oluşumu sırasında asit karakterli hidrotermal eriyiklerin etkisiyle feldspatların içindeki SiO_2 'nin bir kısmı ile sodyum ve potasyumun tamamı kaybolur. Böylece mineral bünyesine bir miktar su girer ve kaolinit minerali oluşur. Yani; kaolenleşme alkali silikatlardan, alüminyumlu hidrosilikatların oluşması olayıdır.

Kaolenleşme olayına, feldspat ile birlikte bulunan kuvars, mika grubu mineraller ve demirce zengin mineraller de değişik biçimlerde katılırlar. Feldspat grubu mineraller ile bu mineral gruplarının ayrışması sonucu açığa çıkan silis ile kayaç içinde serbest silis olarak bulunan kuvarsin birleşmesi sonucu opal oluşur.

Damar halinde bulunan opalin kaolenden ayrılması daha kolaydır. Çok ince taneli kuvars içeren kaolenleşmiş kayaçlarda açığa çıkan silis, kaolen yatağını silis çimentosu ile çimentolaştıracğından kaolenleşmiş ana kayaç ve dolayısıyla kaolen yatağı sertleşir.

Kaoliniti meydana getiren iyonlar kuvarsça zengin ortamdan fazla uzaklaşamazlar. Bu bakımdan ana kayaç kuvarsça zenginse, kaolinit mineralince de zengindir. Kayacın mineralojik bileşiminde yer alan potasyum, demir ve magnezyumca zengin mineraller de hidrotermal eriyiklerin etkisiyle hidrate olurlar. Bir kaolen yatağının ekonomik olabilmesi için demirce zengin minerallerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Kaolen, aşağıda sayılan sebeplerden ötürü granit bünyesinde kullanılır:

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

2.2.2.5. Diğer hammaddeler

- **Mermer**

Küçük kristalli ve basınç altında sağlamlaşmış kalsiyum karbonattır. Seramikte kullanılacak mermerde demir ve renk veren yabancı maddelerin bulunmaması gerekir. Mermer, 900°C'ye kadar ısıtıldığında Ca ve CO₂'e ayrışır.

Mermer kuvars ile birlikte ısıtılacak olursa, kolay eriyip camlaşan kalsiyum silikati meydana getirir.

Mermer, saf feldspat ile ısıtılacak olursa, feldspatın 1280°C olan erime noktası düşer ve daha kolay eriyen bir cam meydana gelir. Bu özelliğinden dolayı sır üretiminde kullanılır.

- Vollaŝtonit

Bileşimi kalsiyum silikattır. Elyafly bir yapısı vardır. Fayans bünyelerinde ve seramik üretiminde çekmeyi azaltmak için mermer yerine kullanılır.

- Manyezit

MgCO₃ bileşiminde olup tabiatta bol miktarda bulunur. Tek başına ısıtıldığında refrakterdir. Bu nedenle refrakter sanayinde erime noktasının yüksekliği ve cürufa dayanıklılık yönünden çok önemli bir hammaddedir. Diğer maddelerle karıştırıldığında eritici vazifesi görür. Kuvars ile ısıtılırsa magnezyum silikatu meydana getirir. Manyezit, bünyenin pişme sırasında sinterleŝmesini ve saęlamlaŝmasını sağlar.

- Dolomit

Bileşimi kalsiyum magnezyum karbonattır (CaCO₃.MgCO₃). Magnezyumlu kireç tası olarak bilinir. Demir, silis vb. gibi safsızlıklar içerebilir. Seramik yapıda kireç gibi davranır.

- Kaolen

Kaolenler seramikte dolgu maddesi olarak kullanılır. Kaolenler killeri gibi asidik karakterlidir. Ancak, killeri gibi bağlayıcı özelliğe sahip değildirler [6].

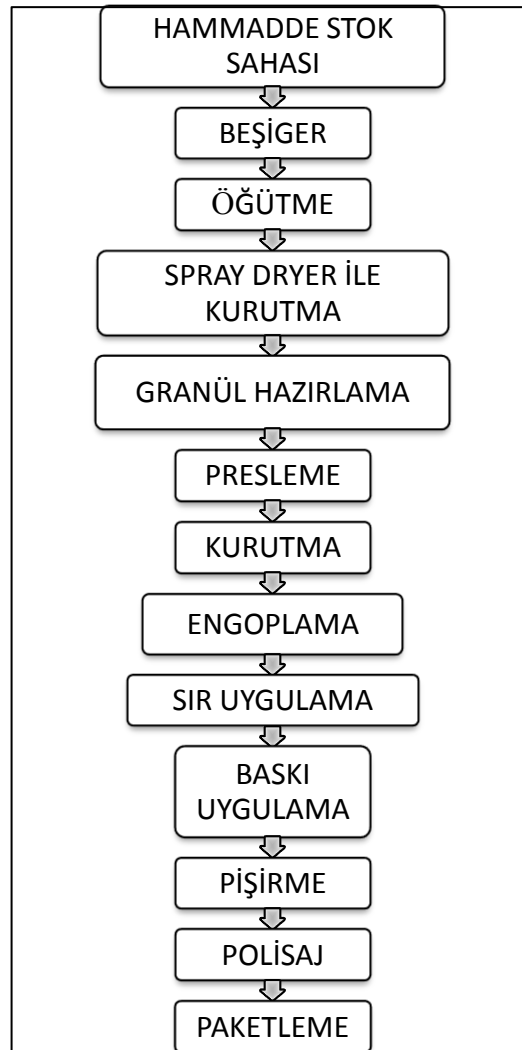
2.3. Granit Seramik Karo Üretim Teknolojisi

Granit seramik karo üretim teknolojisi ile sırlı seramik karo üretimi arasındaki en önemli fark, seramik çamurun sırlı gibi temiz hammaddelerle renklendirilerek hazırlanması, granüle edilmesi, elde edilen granüllerin belirli oranlarda karıştırılarak piŝirilmesi ve pişme iŝleminden sonra yüzeyinin parlatılmasıdır [7].

Bütün karo bünyesinin renkli hazırlanmasından dolayı sırlı seramik karoda 25 gr/m² boya kullanımı olduğu halde bu miktar granit seramik karoda 750 gr/m² ' ye kadar yükselmektedir. Bu da sırlı seramik karoya göre 30 kat fazla boya maliyeti getirmektedir. Seramik ürünlerde boya maliyeti artırdığı için, granit seramik karoların maliyetleri de yüksek olmaktadır. Granit seramik karo üretimi Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

Granit seramik karo üretiminde diğer seramik karolardan farklı kriterler takip edilmelidir. Bu kriterler aşağıda sıralanmıştır;

- Kullanılan hammaddeler, mümkün olduğu kadar saf olmalı ve maksimum demir içeriği % 1'den daha az ve tane iriliği 150 μm 'den daha küçük olan hammaddeler kullanılmalıdır.
- Granit çamurunda 63 μm elek üstü oranı % 1'den daha az ve çamur yoğunluğu 1700-1720 gr/lt olmalıdır.
- Şekillendirmede granül rutubeti % 5-6 ve pres basıncı 400-450 kg/cm² referans aralığında olmalıdır.
- Pişirmede ise fırın sıcaklığı 1220-1250°C, pişme küçülmesi % 8-9 ve su emmesi % 0,05 olmalıdır.



Şekil 2.1: Granit seramik karo üretimi proses akım şeması.

2.3.1. Hammadde ve amur Hazırlama

Granit seramik karo üretiminde kullanılan hammaddeler, sırlı karo üretiminde kullanılan hammaddelere oranla çok daha saftır ve tane boyutları daha incedir. Bünyeye rengi, ayrı bir sırlama işlemi yapılmadığından dolayı çamurun pişme rengidir. Çamur rengi ise boyanın hammaddelerle birlikte öğütülmesi ile verilebileceği gibi ayrı bir değirmende açılmış boyanın çamur karıştırma havuzlarında renksiz çamura ilavesi ile de verilebilir. Böylece değirmenin yıkanma ve temizlenme zamanından ve çamurdan tasarruf sağlanabilir.

Standartlara uygun hammaddeler reçete oranına göre karıştırıldıktan sonra değirmene şarj edilir. Belirli oranda su ve elektrolit ile birlikte değirmen çalıştırılır. Reçeteye bağlı olarak elde edilmek istenen ton ve renk verici boyalar ilave edilerek renkli çamur yapılabilir. Çamur belirli bir inceliğe (tane boyutuna) geldiğinde stok havuzlarına alınır. Stok havuzlarında çökmeyi onlemek için çamur sürekli karıştırılır. Çamurun bu havuzlarda en az bir gün dinlendirilmesi diğer proses aşamalarının işlerliği açısından çok onemlidir. Ayrıca, farklı havuzların stok amaçlı kullanılması; üründe meydana gelebilecek ton farklılıklarının düzeltilebilmesine olanak sağlar. Stok havuzlarında ve havuzlar boşaltılmadan önce çamurdan alınan numunelere ilk kontroller yapılır ve doğabilecek hataların başlangıçta giderilmesi sağlanır. Çünkü granit seramik karo prosesi sonucu oluşan ürünün geri dönüşümü mümkün değildir. Kontrolü yapılan ve ürün kalitesini en çok etkileyen hata, renkte meydana gelebilecek ton farklılıklarıdır. Kontroller yapıldıktan sonra uygun nitelikteki çamur, hidrolik pompalar yardımı ile spreyci (atomizör) kurutucuya aktarılır. Çamur, spreyci kurutucunun mikron ölçekli deliklerinden püskürtülür ve sıcak hava ile teması sağlanarak, belirli miktarda nem içeren granüler forma getirilir. Elde edilen granüller konveyör bantlarla silolara taşınır. Bu proseste granüllerin tane dağılımı ve rutubeti sürekli olarak kontrol edilmelidir. Çünkü granit prosesi, diğer proseslere oranla daha yüksek basınçlarda yapılır ve nihai üründe porozite miktarı daha az istenir. Bu sebeplerden dolayı granül dağılımlarının optimum düzeyde elde edilmesi ve bu dağılımların pres silolarına kadar korumaları granit seramik karo üretim sürecinin çok onemli bölümlerinden birisidir.

2.3.2. Öğütme

Karo üretiminin en önemli kademelerinden öğütme, çekme yüzdesi, su emme, darbe mukavemeti ve ısısal genleşme değerini belirleyen en önemli parametredir. Öğütme ne kadar kontrollü yapılırsa ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri de o derece kontrol edilebilir.

Öğütme zamanı hem enerji hem de kapasite açısından son derece önemlidir. Dolayısıyla öğütme, üretimin hassas dengelerini oluşturur. Karo üretiminde bu işlem genellikle bilyalı değirmenlerde ve sulu ortamda yapılır. Öğütülecek hammaddelerin tane boyutu, sertliği, reolojik özellikleri öğütme zamanını etkileyen parametrelerdendir.

Yer karolarının bünyelerinde %50'ye varan oranda sert hammaddeler bulunur. Bu nedenle öğütme zamanları uzundur.

Bilyalı değirmenler silindirik şekilde olup tesis kapasitesine göre değişik hacimlere sahiptirler. Kaplama malzemesi lastik, alümina tuğla veya sileks taşıdır. Kaplama malzemesinin kalınlığına bağlı olarak değirmen kapasitesi azalır veya artar. Değirmen bilyası olarak flint taşı, alümina bilya veya bunların karışımı kullanılır. Son yıllarda toplam öğütmenin %30'unun cidarlarda, %70'inin de bilyalar arasında olduğu düşünülerek lastik kaplamalı değirmenler kullanılmıştır. Bu değirmenlerin kapasitesi sileks taşı kaplamalı değirmenlere göre daha fazladır. Değirmenlerde kullanılan bilyalar küresel şekilli olmalıdır. Çünkü değirmen içindeki öğütme iki türlü gerçekleşir. İlki yuvarlanarak meydana gelen öğütme, ikincisi çarpışma ile meydana gelen öğütmedir. Yuvarlanma esnasında kürenin yüzey alanının büyük olması öğütmeyi olumlu yönde etkileyecektir. Değirmen içine ilave edilen bilyalar öğütme ortamının hacimce %25-35'idir.

Genelde, çamur değirmenlerinde çapı 8-10 cm'lik bilyalar %20-35, çapı 6-8 cm'lik bilyalar %25-35, çapı 4-6 cm'lik bilyalar %35-50 oranlarında kullanılır. Bilya dağılımı küçüldükçe çarpışmayla yapılan öğütme artar. Bilyalar irileştikçe yuvarlanmayla yapılan öğütme artar. Yuvarlanma ile yapılan öğütme, değirmende öğütme zamanının ilk iki saatinde aktiftir. Daha sonraki zamanlarda çarpma ile yapılan öğütme etkilidir. Bu yüzden öğütmenin son bölümünde elek bakiyesini düşürmek zorlaşır. Değirmenin öğütme zamanı, belirlenen elek bakiyesiyle sınırlanır. Daha düşük bir elek bakiyesine ulaşmak için daha çok öğütme zamanı gereklidir.

Çamurun viskozitesi düştükçe öğütme zamanı azalır. Bu nedenle viskoziteyi düşürmek için değirmenlere elektrolit ilavesi yapılır. Özellikle yer karosu reçetelerinde kil oranı arttıkça viskozite yükselir. Bu nedenle kullanılacak elektrolit son derece önem kazanır. Genellikle elektrolit olarak sodyum silikat, sodyum tripolifosfat veya nadiren de hegzametafosfat kullanılır. Çamur değirmenlerine ilave edilen suyun viskozite üzerinde etkisi büyüktür. Bu nedenle düşük sertlikte ve sülfatsız su kullanılarak viskozite düşürülebilir. Çamurun litre ağırlığı azaldıkça viskozitesi de düşecektir. Ayrıca öğütme zamanı azalacaktır. Değirmene ilave edilen hammaddelerin miktarı da öğütme zamanı açısından önemli parametrelerdendir. Öğütme işlemi sonrası elde edilen çamurun elek bakiyesi, viskozitesi ve litre ağırlığı ölçülebilen kolay parametrelerdendir. Bu parametreler bir sonraki üretim kademesi için sabitlenmelidir.

Günümüzde büyük kapasitenin istendiği tesislerde yukarıda bahsedilen kesikli öğütme sisteminin yerine değirmen özellikleri benzer fakat sürekli çalışan bilyalı değirmenler kullanılmaktadır.

2.3.3. Granülasyon

Renk ve akışkanlık kontrolü yapılmış, % 35 su içeren çamur, stok havuzlarından hidrolik pompalar yardımı ile püskürtmeli kurutucuya aktarılır. Püskürtmeli kurutucuda nem içeriği % 5-6 aralığına gelene kadar kurutulur. Kurutma işlemi, kurutucunun mikron ölçekli deliklerinden çamurun yüksek basınçla püskürtülmesi esasına dayanır. Çamur pülverize edilerek granüler bir form kazanır. Granülasyon sonucu elde edilen granüllerin tane dağılımı çok önemlidir. Çünkü özellikle küçük tane boyutlu parçalar stok silolarında beklerken ve şekillendirme aşamasında, kalıpta düzensiz dağılım gösterirler. Karo yüzeyinde farklı bölgelerde yoğunlaşarak homojen renkli görünümün bozulmasına ve karolar arasında renk-ton hatası oluşmasına neden olur. Bu olay granit seramik karo üretiminde en çok görülen hata tipidir. Bu problemi ortadan kaldırmak için granül elek dağılımının 150 µm altının maksimum % 5 olmasına dikkat edilmelidir.

2.3.4. Şekillendirme

Hazırlanan renkli granüller çelik silolarda depolanırlar. Bu siloların altında bulunan bilgisayarlı tartım ünitelerinde belirli oranlarda karıştırılarak istenilen formu verecek karışım elde edilir. Bu karışımın homojenizasyonu çok önemlidir. Bu sebeple birkaç kez kuru karıştırıcılarla karıştırılır. Karıştırma işlemi süresince nem ve elek bakiyelerinin standartlara uygunluğu, değişip değişmediği kontrol edilir. Karışım buradan pres haznelerine verilir. Şekillendirmede kullanılan pres basıncı diğer seramik karo proseslerine oranla % 60 daha fazladır. Yaklaşık olarak 1 cm²'ye 425 kg basınç uygulanır. Granit seramik karonun özelliklerinden dolayı şekillendirmede, düzgün şekil ve standart boyutlar elde etmek amacı ile özel pres kalıpları kullanılır. Pres parametreleri tamamen dijital ortamda düzenlenir ve kontrol edilir. Şekillendirilmiş yarı mamuller pres çıkışında bulunan dikey ve yatay kurutucularda belirli nem oranına kadar kurutularak pişirime hazır hale getirilirler.

Değişik renklerdeki granüllerin, belirli yüzey görünümü verecek oranlarda karışımı ve yüzey efektleri, şekillendirme sürecinde yapılmaktadır. Granit seramik karoların yüzeyinin sıfır poroziteye sahip olması ve taneciklerin pişirim sırasında camlaşarak poroziteleri kapatabilmesi için pres basıncı 400-450 kg/cm² olarak seçilmelidir. Bu amaçla kullanılan presler 2500 tona kadar olan hidrolik preslerdir. Boyut farklılığı problemini minimize etmek amacı ile izostatik kalıplar ile şekillendirme yapılmaktadır.

2.3.5. Pişirme

Yarı mamuller fırına girmek üzere vagonlara yüklenir ve otomatik roller transfer sistemi yardımı ile fırın girişine gelirler. Yarı mamullerin fırına girişleri yine otomatik olarak rulolarla yapılır. Diğer seramik karo üretim teknolojilerinde olduğu gibi granit seramik karo üretiminde de pişirim sıcaklık, basınç ve hız ayarları kontrol edilebilen rulo fırınlarla yapılmaktadır. Granit seramiklerin pişme sıcaklığı diğer seramik karoların pişme sıcaklıklarına göre 80-100°C daha yüksektir. Bunun amacı daha düşük porozite elde edebilmektir. Özellikle, malzemenin su emmemesi için açık porozite miktarının sıfır olması gerekir. Yer karoları maksimum 1180°C, duvar karoları maksimum 1130°C'de pişirilirken granit seramik karolar minimum 1200-

1220°C aralığında pişirilmektedir. Ayrıca, yeterli vitrifikasyonu sağlamak için yavaş bir fırın rejimi düzenlenmektedir. Pişirim süresi 64-70 dakika arasındadır. Pişirim prosesi tamamlandığında mat granit seramik karoların üretimi tamamlanmış olur [6].

2.4. Kordiyerit Hakkında Genel Bilgiler

Kordiyerit ile ilgili teorik bilgiler verilmeden önce kordiyeritin içinde yer aldığı $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ üçlü faz sistemi hakkında bilgi verilmesi bu malzemenin sinterleme davranışı başta olmak üzere bir takım özelliklerinin kolay anlaşılması yönünden yararlı olacaktır.

2.4.1. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Üçlü Faz Sistemi

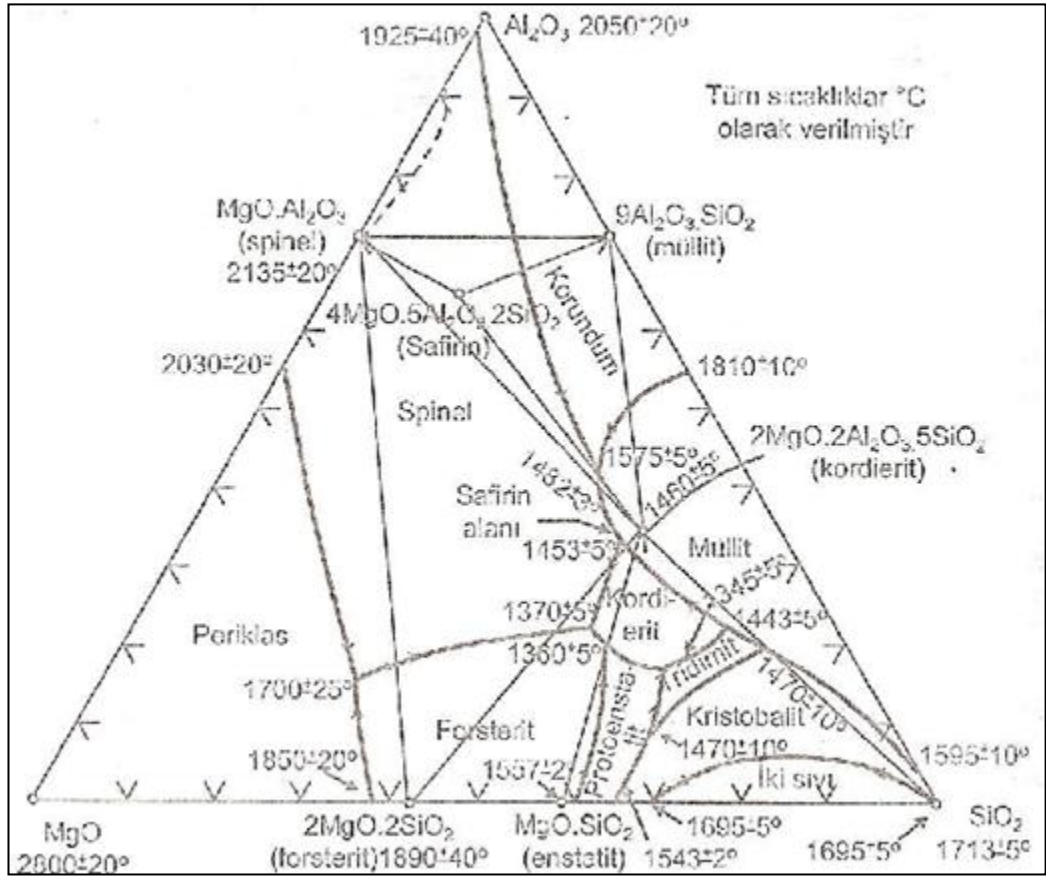
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ve SiO_2 'den meydana gelen üçlü faz diyagramı Şekil 2.2'de görülmektedir.

Kordiyerit, $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemi içinde orta bölgede yer alır ve 5 ötektik nokta ile sınırlıdır [16]. $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ sistemi ayrı ayrı ikili bileşikler içerdiği gibi inkongruan ergime davranışı gösteren kordiyerit ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$) ve safirin ($4\text{MgO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) gibi 3'lü bileşikleri de ihtiva etmektedir. Tridimit (SiO_2)-proenstatit (MgO.SiO_2)-kordiyerit-($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$) ötektiğinde en düşük sıvılaşma 1345°C'de gerçekleşirken, kordiyerit ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$)-enstatit (MgO.SiO_2)-forsterit (2MgO.SiO_2) ötektiğinde 1360°C'dedir.

Bu sistem içerisinde geniş yer kaplayan seramik kompozisyonları; manyezit refrakterlerini, forsterit seramiklerini, steatit seramiklerini, özel düşük kayıplı steatitleri ve kordiyerit seramiklerini içermektedir. Bu seramiklerin genel kompozisyon alanları üçlü diyagram üzerinde gösterilmiştir. Manyezit refrakterleri dışında hepsinde hammadde olarak kil ve talkın kullanımı temeldir. Bu malzemeler ince taneli olmaları ve plastik özellik taşımaları sayesinde kolay şekillendirilebilirler. Bu malzemelerin ince taneli doğası pişirme prosesi içinde gereklidir. Isıl işlem sırasında kil bileşeni 980°C'de silika matris içerisinde ince taneli müllit oluşturmak üzere bozunur. 1000°C'de ise talk silika matris içerisinde bozunarak ince taneli proenstatit kristalleri ve MgSiO_3 karışımı oluşturur.

Kilin daha yüksek sıcaklıklara doğru ısıtılması sonucu müllit kristallerinin büyümesi artar, silika matris kristobalit olarak kristalleşir ve 1595°C’de ötektik sıvı faz oluşur. Talkın daha yüksek sıcaklıklara doğru ısıtılması sonucu ise enstatitin kristal büyümesi gerçekleşir ve 1547°C’de sıvı faz oluşur. Talk %66,6 SiO₂ ve %33,4 MgO içermesinden dolayı MgO-SiO₂ sistemindeki ötektik kompozisyonundan çok uzakta değildir. Bu yüzden bu sıcaklıkta hemen hemen bütün kompozisyon erir.

Kordiyerit, steatit porselenler ve düşük kayıplı steatit kompozisyonların erime davranışlarını karakterize eden temel özellik, saf malzemeler kullanıldığında kısmi ergime ile sonuçlandığından dolayı sınırlı pişme aralığıdır. Genelde yoğunlaştırılmış bir vitrifiye seramik oluşturmak için pişirme sırasında yaklaşık %20-35 arasında viskoz silikat sıvı gerekir. Fakat saf talk için faz diyagramında gösterildiği gibi bütün kompozisyonun tamamen sıvılaştığı 1547°C sıcaklığına kadar herhangi bir sıvı oluşmaz.



Şekil 2.2: MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü denge diyagramı.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ikili sisteminde silika, alümina, müllit refrakteri ve ateş tuğlalarının birleşimleri yer almaktadır.

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ikili sistemi $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ spinel bileşiğine sahip olup refrakter uygulamalarında ve elektronik entegre devre uygulamalarında kullanılmaktadır.

MgO-SiO_2 ikili sisteminde periklas (MgO), forsterit (2MgO.SiO_2) ikili sistemde ve enstatit (MgO.SiO_2) bileşikleri mevcuttur. Forsterit yüksek sıcaklıklarda hacimsel kararlılık ve mukavemet gösterdiğinden fırın astar malzemesi ve düşük kayıplı elektrik izolatörü olarak uygulama alanı bulmaktadır [8].

Spinel, müllit ve kordiyerit, belli sıcaklıklarda katı eriyik durumundadır; özellikle spinel (%60–80 Al_2O_3) sınır değerleri arasında yer almaktadır. Steatit porselen türü malzemelerin üretilmesi sırasında pişirme kademesinde sıcaklığın çok dikkatli bir şekilde kontrolü gerekmektedir; aksi takdirde sıvı faz sinterlemesi için gereken %25-35'lik sıvı miktarı aşılabılır ve bu durum ürün şeklinin bozulmasına, patlama ve çatlamalara yol açabilir. Steatit üretiminde talk ($3\text{MgO.4SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$), kil ($\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$) ve MgCO_3 hammaddeleri kullanılmaktadır; Ayrıca, sıvı faz sinterlemesini kolaylaştırması bakımından az miktarda CaO , K_2O ve Na_2O ergitici olarak karışıma katılmaktadır. Pişirme sırasında meydana gelen sıvı faz, soğuma sırasında çoğunlukla kristalin değil, cam fazı oluşturmaktadır [8].

2.4.2. Kordiyerit Fazlarının Özellikleri

Kordiyeritin stokiyometrik formülü $2\text{MgO.2Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ ve bunun kimyasal kompozisyonu da %13,7 MgO , %34,9 Al_2O_3 ve %51,4 SiO_2 şeklindedir. Doğal kordiyerit son derece nadir olup ticari kalitede olanları da çok azdır. Doğal kordiyeritler genellikle yüksek sıcaklıkta magma silikatların kristalleşmesi, metamorfik koşullar altında kristalleşme veya yeniden kristalleşme, sulu çözeltilerden itibaren çökme, organik aktiviteler ile bunlardan ikisinin veya daha fazlasının aynı anda etkili olması sonucu oluşabilmektedir [9]. Günümüzde kordiyerit malzemelerin tamamı sentetik yollarla üretilmektedir.

Bugün 3 farklı formda kordiyeritin tanımı bilinmektedir. Bunlar α -kordiyerit, β -kordiyerit, μ -kordiyerit fazlarıdır. α -kordiyerit yüksek sıcaklık formudur ve doğal kordiyerittir. β -kordiyerit düşük sıcaklık, μ -kordiyerit yarı kararlı düşük sıcaklık kordiyeritidir [2].

Kordiyeritin yüksek sıcaklık formu indialit (α -kordiyerit) hegzagonaldır ve 1300-1460°C arasında karışım tozlarının katı hal reaksiyonu ile sentezlenebilir [10]. β -kordiyerit, 830°C'nin altında camın hidrotermal reaksiyonu ile elde edilir. μ -kordiyerit ise ince cam tozunun 800°C'de kristalizasyonu sonucu oluşur. Bu üç kordiyerit formunun kırınım indis ve ısı genleşme katsayıları birbirinden farklıdır.

Kordiyeritin kristal kafes yapısı ortorombiktir. Pişirme sırasında önce hegzagonal kordiyerit fazı gelişir ki buna "indialit" denir. Yüksek sıcaklıkta 30-40 saat gibi uzun süre beklenirse ortorombik şekle dönüşür.

Yüksek kordiyerit içeren karışımların pişme aralığı dardır. 1300°C'nin altına inildiğinde oluşan kordiyerit fazının yüzdesi azalır. 1450°C'ye çıkıldığında da kordiyerit fosterit ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) ve müllit ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) şeklinde bozunur. Kordiyeritin çok düşük olan genleşme katsayısına karşın bu müllit ve forsteritin termal genleşmesi görece daha yüksektir. İlk olarak Rankin ve Mervin kordiyeritin 1460°C'de müllite dönüştüğünü, bir kısmında eridiğini göstermiştir [11]. Kıl, talk ve alüminadan oluşan bir kordiyerit karışımında 1250°C'den daha yüksek sıcaklıklarda kıl, talk ve müllit protoenstatite ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) dönüşür. Daha sonra müllit ve protoenstatitin alümina ile kombinasyonunda 1250-1430°C arasında kordiyerit fazı oluşur. Kordiyerit fazı oluşumundaki SiO_2 hem müllit hem de protoenstatitten açığa çıkar. Bununla birlikte alümina ve MgO yalnızca müllit ve protoenstatitten açığa çıkarken buradan müllit ve kordiyerit oluşumunda ana rolü oynamaktadır. Çünkü, Al_2O_3 kordiyerit oluşumunda MgO'ya kıyasla ana bileşendir. Isıl genleşme katsayısı, MgO değişimine diğer içeriklere kıyasla daha hassastır [12].

Literatür incelemesinde kordiyerit eldesinde en çok kullanılan hammaddelerin kaolinit, talk, manyezit, profillit ve alümina olduğu görülmüştür. Bu hammaddeler ile ilgili yapılan incelemelerin sonuçları aşağıda verilmiştir.

- Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Kompozisyona plastiklik verir. 980°C'de silika matriks içinde ince taneli müllit oluşturmak üzere dekompoze olur. Daha da ısıtılırsa müllit kristalleri büyür. Silika matriks kristobalite dönüşür. 1595°C'de ötektik oluşturur. Oluşan müllit yapıya mukavemet verir.

- Talk ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

1000°C’de dekompoze olur. İnce taneli protoenstatit oluşturur. Ayrıca 1000°C’de silika matriste MgSiO_3 verir. Daha da ısıtılırsa enstatit oluşur. 1547°C’de sıvıya dönüşür.

- Manyezit (MgCO_3)

Kordiyeritin pişme aralığını artırır.

- Pirofillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

1000°C’de serbest silikaya dönüşür. Kordiyerit kompozisyonunda çekmeyi azaltır. Pişme aralığını genişletir. Pişme mukavemetini artırır.

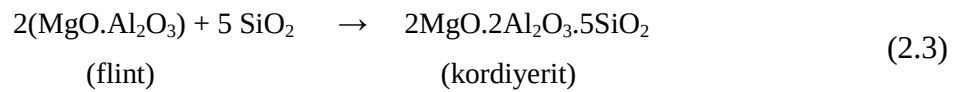
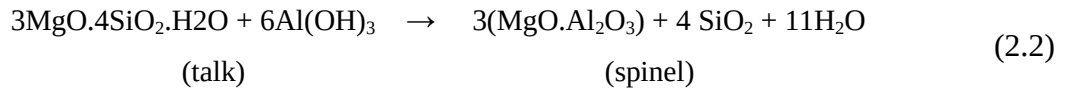
- Alümina (Al_2O_3)

Yüksek sıcaklık ve uzun süre kullanıldığında kompozisyonu olumlu etkiler, refrakterliği artırır. Eğer düşük sıcaklık uygulanırsa korundum oluşur. Bu faz, pişme aralığını, ısı genleşmeyi, camsı faz miktarını olumsuz etkiler. Genleşme artar. Kırılgan bir faz oluşur.

2.4.2.1. Kordiyeritin Reaksiyon Dizilimi

Hammaddelerden kordiyerit oluşumu genellikle yukarıda bahsedildiği gibi kil ve talkın bir reaksiyon ürünüdür. Kil ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ve talk karışımı 1250-1300°C aralığında ısıtıldığında kordiyerit fazı oluşur. Kordiyeritin reaksiyon dizilimi birçok kişi tarafından çalışılmıştır.

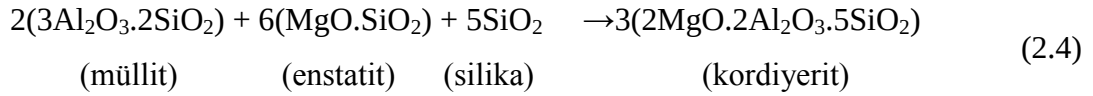
Krause ve Yakel, 1200°C’de talk, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve flint arasında gerçekleşen reaksiyonla kordiyerit oluşumunu tanımlamışlardır [13].



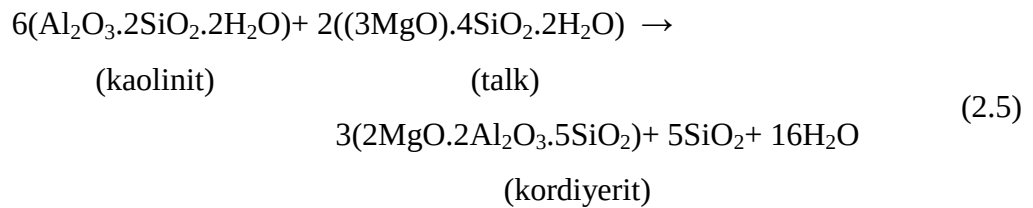
Lamar ve Warner [14], Yakel, Beals ve Cook [15] kordiyerit bünyelerin pişmiş özelliklerini incelemişler ve reaksiyon dizilim çalışmalarını yapmışlar ve kordiyerit oluşumunun yaklaşık olarak 1300°C'deki ekzotermik reaksiyon ile gerçekleştiği sonucuna ulaşmışlardır.

Bundan başka Sorrel [16]; kaolen, kil, talk karışımının ve her bir hammaddenin ayrı ayrı DTA termografiklerini inceleyerek kordiyeritin reaksiyon dizilimini göstermiştir. 1205–1267°C arasında daha ziyade topak kili ve kaolinin kullanılması durumunda 1238–1330°C'de gözlemlenen ekzotermik pikler kordiyeritin hızlı oluşumuna işaret eder. Sorrel; reaksiyon diziliminin aşağıdaki gibi gelişmiş olabileceğini ifade etmiştir.

1000°C'de mevcut reaktif fazlar müllit, enstatit ve silikadır. Bu fazlar hammaddelerin sıcaklık etkisiyle ayrışmasından meydana gelmiştir. Kordiyerit 1000°C'nin üzerindeki herhangi bir sıcaklıkta oluşabilir. Eğer; müllit, enstatit ve silika stokiometrik olarak reaksiyon için uygun olursa reaksiyon aşağıdaki gibi oluşur [13].



Sonuç olarak; Mohr [17], kil ve talktan yararlanarak üretilen kordiyeritin reaksiyon dizilimini özetlemiştir. Çok basitleştirilmiş olarak oluşumdaki reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir [13].



2.4.2.2. Kordiyeritin Sinterleme Davranışı

Genellikle vitrifikasyon için yeterli miktarda sıvı oluşturmak gereklidir. Bununla birlikte sıvı içeriği pişirme esnasında ürünün kendi ağırlığı altında eğrilip bükülmemesi ve çökme olaylarından kaçınmak için düşük tutulmalıdır. Sıvı limiti %

20–50 arasında değişen oranlarda gereklidir. Pişirme sıcaklığının uygun bir aralıkta olması, sıvı içeriğinde sıcaklıkla bir değişiklik olması arzu edilir. Kordiyeritin stokiyometrik kompozisyonundan yola çıkarak yalnızca gerekli hammaddeler kullanıldığında seramik bir malzeme olarak kordiyerit gelişimi çok zordur. Kordiyerit oluşumunda bahsedildiği gibi bunun temel iki nedeni vardır. Ötektik noktaların çokluğu ve dengeye yaklaşmanın güç olmasıdır. Ötektik noktalar birbirine çok yakın olduğu için gerçek kompozisyondan en küçük bir sapma bile erimeye veya istenmeyen fazların oluşmasına neden olur. Pişirme sırasında kordiyerit kompozisyonları kısa pişirme aralıkları gösterirler. Yani; çeşitli ötektik noktaların yakınlığı nedeniyle sıvı miktarı hızlıca artar ve yapının tamamen camsı hale dönüşmesi kolaylaşır. Bünyeye bazı ergitici katkıları ilave edilerek pişirme aralığı artırılabilir [18].

2.4.2.3. Kordiyeritin Mekanik Özellikleri

İleri teknoloji seramiklerinin uygulama alanlarında genelde sertlik, yüksek mekanik dayanım, yüksek boyutsal kararlılık, aşınmaya karşı direnç gibi bir takım mekanik özellikler beklenmektedir. Ancak, kordiyeritin mekanik özellikleri genelde zayıftır [18]. Bu durum özellikle kordiyeritin yeni uygulama alanlarından biri olan elektronik devre altlığı olarak alüminanın yerine kullanımı çalışmalarında olumsuz olan en önemli faktördür. Günümüzde yapılan çalışmaların önemli bir miktarı kordiyeritin mekanik özelliklerini geliştirmeye yöneliktir. Bu amaçla kordiyerit matris içine müllit, alümina, zirkonya ve AlN gibi mekanik özellikleri iyi olan bir takım malzemelerle takviye yapılarak mekanik özellikleri artırılmaya çalışılmaktadır. Tablo 2.2’te kordiyerite ait mekanik özelliklere yer verilmiştir[19].

Kordiyeritin mühendislik özelliklerine düşük yoğunlukları da eklendiği zaman bu malzemelerin yapısal uygulamalar için aranan özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Ancak, bu malzemelerin kırılgan bir özelliğe sahip olmaları ve herhangi bir işaret göstermeden aniden kırılmaları yapısal uygulamalarda kullanımlarını sınırlamaktadır. En önemli dezavantajları ise oldukça düşük kırılma tokluklarıdır. Bu malzemelerin yapısal uygulamalarda kullanılabilmeleri için ani kırılma olasılıklarının giderilmesi yani; kırılma tokluklarının artırılması gerekmektedir.

Tablo 2.2: Kordiyerit minerali teknik özellikleri.

Özellikler	Birim	Standart	Değer
Yoğunluk	gr/cm ³	ASTM C20	2,60
Su Emme	%	ASTM C373	0,02 - 3,2
Basma Dayanımı	MPa	ASTM C373	350
Çekme Dayanımı	MPa	ASTM Test4	25,5
Eğme Dayanımı	MPa	ASTM F417	117
Elastisite Modülü	GPa	ASTM C848	70

Çeşitli bilim adamları tarafından yapılan çalışmalar, kırılma davranış gösteren bir malzemenin yüksek mukavemet gösteren bir fiber ile takviye edilmesi durumunda kırılma tokluğunun artırılabilirliğini göstermiştir. Öztürk A., bu amaçla yaptığı çalışmada seramik esaslı fiberlerle tek yönlü takviye edilmiş müllit ve kordiyerit kompozit sistemler oluşturmuştur. Ve bu sistemlerde yaptığı 3 nokta eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu ölçümlerinde kordiyerit ve müllitin mukavemet ve kırılma tokluğu değerlerinin seramik esaslı fiberlerle takviye edildiği zaman 2 ile 5 katı oranında arttığını göstermiştir [19].

2.4.2.4. Kordiyeritin Isıl Genleşme Davranışı

Seramik bir malzemeye çok hızlı bir ısıtma ya da soğutma yapıldığı zaman atomların titreşim genliğinin artan sıcaklıkla birlikte yükseltgenmesinin etkisiyle malzemenin dış yüzeyi ile iç kısmı arasında atomların titreşimlerine bağlı olarak büyük sıcaklık farklılıkları görülebilir ki, ısıl şok olarak bilinen bu durum malzemede çoğunlukla kırılma ile sonuçlanan gerilmelere neden olur.

Seramik malzemelerin ısıl şoka ve ısıl genleşmelere olan duyarlılıkları kullanımlarını sınırlayan en önemli faktörlerdendir. Kordiyerit içeren yapıların temel özelliklerinden biri çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmaları ve yüksek ısıl şok direnci göstermeleridir. Bu özelliği kordiyerit malzemeye seramikler alanında geniş kullanım alanı sağlamaktadır [5]. 1250°C-1380°C aralığında sinterlenmiş kil ve talkın ticari kombinasyonları, oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar tekrar ısıtıldıkları zaman $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ ile $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ arasında lineer ısıl genleşme katsayıları elde edilmiştir [20].

Malzemelerin ısıl şok dayanımını α belirler, ısıl genleşme katsayısı α ile ifade edilir.

$$\alpha = \Delta l / (l_0 \cdot \Delta t) \quad (2.6)$$

- Δl : Uzunluk değişimi,
- l_0 : Oda sıcaklığındaki numune uzunluğu,
- Δt : Sıcaklık artışı,

Tüm kordiyerit bünyeler içinde kordiyerit gelişimi zaman-sıcaklık değişimine bağlı bir reaksiyon olarak ortaya konulmuştur. Herhangi bir oranda, zaman ve sıcaklık artışı ile oluşan kordiyerit miktarı da artar. Bu ısıl genleşmede biraz azalmaya neden olur.

2.5. Kordiyerit Esaslı Ruloların Üretimi

Seramik sektörü son yıllarda dünyada ve ülkemizde hızlı bir şekilde gelişmektedir. Günümüzde seramik ürünler, rulolu fırınlar kullanılarak üretilmektedir. Rulolu fırınlarda ana unsur seramik rulolardır. Bu ruloların görevi, üzerinde pişirilecek ürünü taşımaktır. Rulo bu görevi yerine getirirken termal mekanik ve kimyasal etkilerden dolayı kırılmakta ve yenilenmesi gerekmektedir. Bu durum ise sürekli bir üretimi zorunlu kılmaktadır. Rulolar genellikle kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ve müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) esaslı olarak üretilirler. Her iki malzeme grubunun da yüksek sıcaklıklardaki sürünme dayanımının yüksek olması ve mekanik mukavemetinin de görece iyi olması, rulo malzemesi olarak kullanılabilirliklerini arttırmaktadır [21].

Bir rulonun, 1100-1200°C gibi yüksek sıcaklıklardaki termal şok dayanımının çok iyi olması gerekir. Bu büyük ölçüde içerdiği porozite miktarına bağlıdır. Rulolu fırınlarda diğer tüm fırınlardan farklı olarak hiçbir fırın istif malzemesine (fırın formikaları) gerek duyulmaz. Bu tip tek tabakalı fırınlarda pişecek üründe ısı unsurdur transferi fevkalade bir şekilde gerçekleşir, dolayısıyla pişirimi hızlandıran bir unsurdur. Rulolu fırınının diğer sürekli fırınlardan farkı, fırın arabası veya diğer araçlar yerine sadece karonun hareket etmesidir. Bu özellik, çok iyi homojen sıcaklık dağılım ve hızlı pişirmede uygulanabilirlik sağlar. Bu üç basit teknik karakteristik, rulolu fırının, düşük enerji sarfiyatı, yüksek esneklik, fırın otomasyonunun sağlanmasında, iyi sonuçlar verir. Günümüzde, maksimum boyu yaklaşık 3300 mm,

apı 40-42 mm olan rulolar kullanılmaktadır. Ancak, farklı boyutlarda karo üretimi yapabilmek için, boyları ve çapları en küçük 2310 ve 25 mm, en bk 3250 ve 55 mm sınırları arasında değişen oksitli seramik rulolar da uygulama alanı bulmaktadır [22].

Rulo malzemesinin seçimi, pişirme eğrisi, maksimum sıcaklık, fırın şekli, baca gazı bileşimi ve ürün ağırlığı gibi kriterlere bağımlı olmaktadır [28]. Hammadde dikkatli seçilmeli, uygun refrakterliğe sahip kil ve kaolinler yüksek miktarda bulunmalıdır. Refrakterliği azalttığından dolayı Na_2O , Fe_2O_3 gibi bileşenlerin harmanda minimum miktarda bulunması istenmektedir. Üretim sırasında, yüksek termal şok dayanımı istendiğinden, gözenekli malzemeler tercih edilir. Kalsine edilmiş diğer killeri veya ergimiş (fused) korundum, istenen poroziteyi sağlamak için kullanılabilir [22].

Seramik ruloların kırılmaları genellikle üç nedenle gerçekleşir. Bunlar termal, mekanik ve kimyasal nedenlerdir. Genellikle, ruloların refrakterliğinin artması, mukavemet artışına da yol açar, buna karşılık termal şok direncinde bir düşme gözlenir. Ruloların yerleştirilmesi ve çıkarılması esnasında oluşan ani sıcaklık değişimleri, çok yüksek pişirme sıcaklıkları, termal şoklara ve rulo içindeki camsı yapının artmasına neden olarak, çatlamalara ve deformasyona yol açar. Yüksek sıcaklıklar, oldukça ağır yükler ve/veya alkali etkiler, ruloların daha erken kırılmalarının nedenleridir. Yüksek sıcaklıkta, bir malzemenin belli bir süre yük altında bulunması kademeli olarak deformasyona yol açar. Buna sürünme denir ve ruloların kırılmasıyla sonuçlanır. Değişik sıcaklık ve yüklerde, sürünme hızının değişmesine bağlı olarak ruloların kullanım ömrü değişir. Ayrıca, refrakter rulolar ile ürünler ve üzerindeki buharın kimyasal reaksiyonu, ruloların bozunup bir işe yaramaz hale gelmelerine yol açmaktadır.

Günümüz teknolojisinde ruloların özellikleri kısaca, cam bileşikleri içermeyen yüksek refrakterlik özellikler taşıyan matriks, çok düşük porozite ve geçirgenlik, son olarak yüksek sıcaklıkta, ruloların rahatlıkla çıkarılması, takılmasına izin veren termal şok performansı olarak sıralanabilir. Rulo retimi sırasında, klasik yöntemlerle hazırlanan rulo çamuru, düşey ekstrüzyon makinalarında şekillendirildikten sonra oda tipi fırınlarda kurutulur ve pişirilir. Her birisi 15 ve 33 m³'lk iki tip kapaklı fırınlara düşey olarak yerleştirilen bu rulolar, kalitelerine bağlı olarak 1650°C'ye kadar çıkabilen sıcaklıklarda pişirilebilirler [23].

2.6. Altlık ile Kaplama Tabakalarının Isıl Genleşme Katsayıları Arasındaki İlişki ve Kaplamanın Altlığa Bağlanması

Sinterleme prosesi esnasında rulo ile kimyasal reaksiyonlar neticesinde bağlanan kaplama tabakasının; soğuma esnasında büzülürken bünyeden bağımsız hareket edemediği için ısısal genleşme katsayısı bakımından ona uyum sağlayamaması durumunda meydana gelecek gerilimlerden kaynaklanan bir takım hatalar içermesi olasıdır. Kaplama ve rulo değişik bileşimlere sahip olmalarından dolayı ısısal genleşme katsayıları genellikle farklılık gösterebilir. Önemli olan bu farklılığı belirli bir tolerans aralığı dışına çıkarmamaktır.

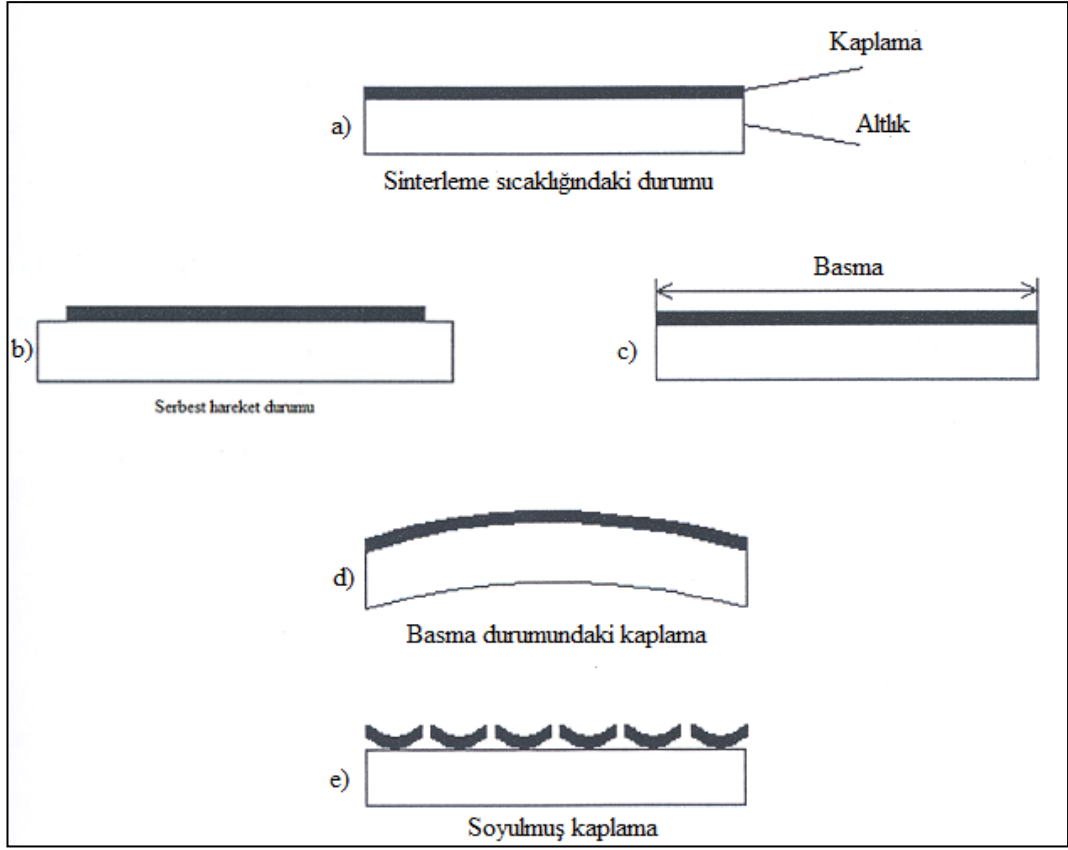
Bir altlık malzeme üzerine bir kaplama uygulandığı zaman, kaplama altlık arayüzeyinde zarar verici gerilimlerin oluşmasından kaçınılması başarılı bir kaplama uygulaması elde edilmesi açısından önemlidir. Kaplama tabakası içerisindeki gerilimler; yüksek sıcaklıkta ki sinterleme ortamından oda sıcaklığına soğutulmaları sırasında kaplama ile altlık arasında kaynaklanan farklı ısıl büzölmelerin sonucu olarak açığa çıkar. Aşırı ve yıkıcı-zarar verici gerilimlerin oluşmasını önlemek için idealde, kaplamanın ısısal genleşme katsayısının, altlık malzemenin ısısal genleşme katsayısıyla eşleşmesi gerekir veya az miktarda düşük de olabilir. Kaplama içinde meydana gelen gerilimlerin boyutu ve türünü (basma veya çekme gerilimi) yani; kaplamanın altlık üzerinde çatlayacağını (çekme gerilimi) veya altlık üzerinde kaplanmış halde kalacağını (düşük düzeyde basma gerilimi) veya koparak altlıktan uzaklaşması durumunu (yüksek düzeyde basma gerilimini) belirler.

Şekil 2.3 ve 2.4'te gösterilen yani; bir altlık malzemenin bir tabaka ile kaplanmış ve en yüksek sinterleme sıcaklığında ki durumu düşünölsün. Bu durumda her iki bileşende aynı boyutlara sahiptir. Kaplama ve altlık sistemi birlikte soğumaya başladığında hem kaplama hem de altlık farklı miktarlarda büzölmeye başlarlar. Eğer kaplama tabakasının viskozitesi çok yüksek değil ise kaplamada gelişecek gerilimlerin salınmasına imkan verecek şekilde bir miktar deformasyona uğrayabilir. Daha fazla soğutmaya devam edildiğinde kaplama tabakasını rijit bir bünye gibi davranacaktır. Dolayısıyla kaplama tabakası altlık malzemenin boyutlarındaki değişimi ve bu değişimden kaynaklanacak gerilimleri sübvansede edemeyecektir. Soğumaya devam edilmesi durumunda hem altlık hem de kaplama kendi ısısal genleşme katsayılarına bağlı olan oranlarda büzöleceklerdir. Bu noktada kaplamanın

ve altlığın ısı genleşme katsayıları arasındaki herhangi bir farkın etkisi aşık hale gelecektir.

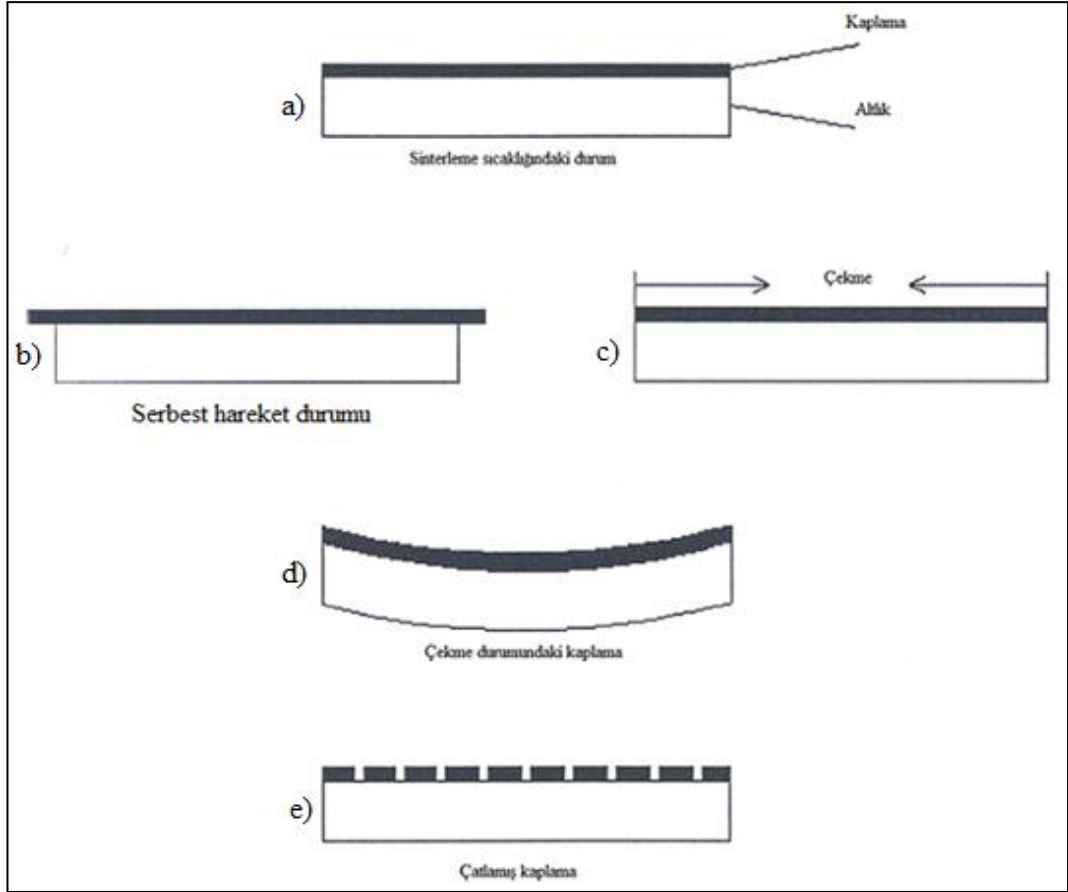
Kaplama ve altlık malzemesinin farklı genleşme katsayılarına sahip olmalarının etkisi düşünüldüğünde;

- Kaplama ve altlık malzemesinin genleşme katsayılarının eşit olduğu kabul edilsin. Bu durumda hem kaplama hem altlık aynı miktarlarda büzüleceklerdir. Dolayısıyla herhangi bir gerinim meydana gelmeyecektir.
- Şekil 2.3'te görüldüğü gibi altlık malzemesinin ısı genleşme katsayısının kaplamanın ısı genleşme katsayısından daha büyük olduğu kabul edilsin. Eğer iki tabaka arayüzeylerindeki bağlanmadan dolayı hareketleri sınırlandırılmamış ise bunlar farklı oranlarda büzüleceklerdir. Kaplamanın sızdırmaz bir şekilde bağlanması gerekliliği her iki tabakanın da aynı boyutlara sahip olmalarını zorunlu kılar. Bu durumda her iki bileşende gerilimlerin meydana gelmesine neden olur. Soğuma sırasında altlık kaplamaya göre daha yüksek miktarda büzülmeye çalışacaktır, fakat soğuma döngüsünün sonunda ise boyutları eşit olmalıdır. Bu nedenle, kaplama tabakası sıkıştırılmış olacaktır, altlık ise sürekli olarak çekme gerilimlerine maruz kalacaktır. Eğer kaplama sadece bir yüzeye uygulanmış ise bu çekme gerilimleri altlığı kabul edilebilir miktarlarda bükebilecek kadar yüksek düzeyde olabilir. Kaplama ile altlık arasındaki ısı büzülme miktarları arasındaki fark çok yüksek ise kaplama tabakasında aşırı miktarda basma meydana gelecektir. Bu miktar kaplama ile altlık arasındaki arayüzey bağ mukavemetinden daha büyük olabilir ve bu durumda arayüzeyde gerilim salınımını sağlayacak bir kırılma-pul pul dökülme meydana gelebilir. Bu kırılmanın meydana gelmesinde altlığın veya arayüzey tabakasının mukavemeti önemli rol oynamaktadır.



Şekil 2. 3: $\alpha_{\text{altlık}} > \alpha_{\text{kaplama}}$ durumundaki termal genleşme uyumsuzluğu, a) Sinterleme sıcaklığındaki durumu, b) Serbest hareket durumu, c) Basma, d) Basma durumundaki kaplama, e) Soyulmuş kaplama.

- Kaplama tabakasının ısı genleşme katsayısının altlık malzemesinin ısı genleşme katsayısından daha büyük olduğu kabul edilsin. Bu durumda Şekil 2.4'te gösterildiği üzere soğutma sırasında kaplama tabakası altlıktan daha fazla büzülmeye çalışacaktır. Benzer şekilde soğutma döngüsü sonunda hem kaplamanın hem de altlığın boyutları eşit olmalıdır. Bunun sonucu olarak kaplama tabakası altlığı sıkıştıracaktır dolayısıyla kaplama tabakası dengeleyici bir çekme gerilimini subvanse etmelidir. Eğer kaplamanın çekme mukavemeti yeterli ise kaplama tabakası bu gerilime karşı koyabilir. Ancak tüm metal dışı inorganik mamullerde olduğu gibi kaplama tabakasının da çekme gerilimlerine karşı dayanımı, basma gerilimlerine oranla çok daha düşüktür. Bu nedenle, kaplama tabakasının ısı genleşme katsayısı altlık malzemenin ısı genleşme katsayısından çok az büyük olsa bile kaplama çekme geriliminden dolayı kırılarak parçalanacaktır. Kaplama tabakasının elastikliği ve çatlakların varlığı aynı zamanda ısı genleşme katsayısı kaplama tabakasında bu parçalanarak kırılmanın meydana gelmesinde önemli rol oynarlar.



Şekil 2. 4: $\alpha_{\text{kaplama}} > \alpha_{\text{altık}}$ durumundaki termal genişleme uyumsuzluğu, a) Sinterleme sıcaklığındaki durum, b) Serbest hareket durumu, c) Çekme, d) Çekme durumundaki kaplama, e) Çatlamış kaplama.

Bu nedenle kaplama reçetesi hazırlanırken bileşimin kaplama tabakasının pişirme prosesi neticesinde basma gerilimlerinin etkisine maruz kalmasına müsait şekilde olması tercih edilir. Bu da ancak kaplamanın ısı genleşme katsayısının bünyeden daha küçük olması durumunda gerçekleşir [24].

İstenilen arayüzey bağlanmasının oluşturacağı sıkıştırmanın doğruluk derecesi kesin olarak tahmin edilemez. Bununla birlikte, pratik bir örnek olarak $7,8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ lineer bir genleşme katsayısına sahip bir altlık malzemeye aynı sıcaklık aralığında $20-500^\circ\text{C}$ üzerinde bir genleşme lineer katsayısı $6,4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ olan bir kaplama uygun olabilecektir.

Kaplama çatlamasının meydana gelmesi yalnızca genleşme farklılıklarına bağlı olmayıp, aynı zamanda hem kaplama hem rulo esnekliğine, arayüzeyin doğasına ve gövde içinde nem genleşmesi ihtimali faktörleri de kaplama çatlamasında rol oynar. Rutubet genleşmesinin camsı gövdeler üzerindeki etkisi az veya ihmal edilebilir küçüklükte olmasına rağmen, gözenekli gövdelerde kullanılma durumunda kırılmaya

uğraması olasılığı fazladır. Bir kaplamanın fiziksel özelliklerini içeren bilgilere göre kaplamanın seçiminde, gövdeye en iyi uyacak kaplama tabakası için bütün bu faktörler dikkate alınmalıdır [24].

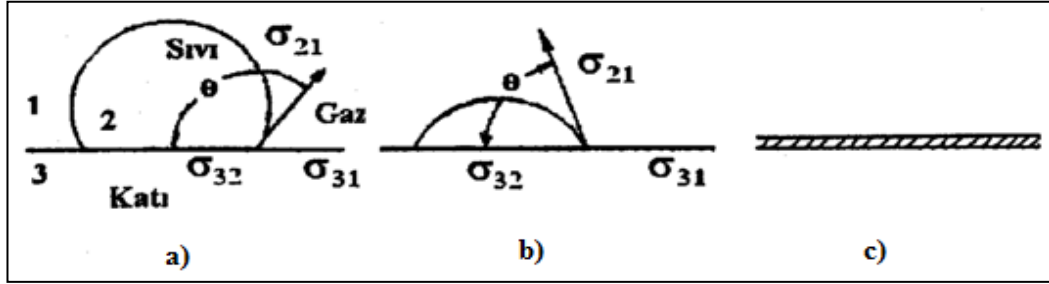
Eğer kaplanacak altlık malzeme ince bir yapıdaysa kalın bir kaplama, şekildeki gibi rulonun eğilmesine sebep olabilir. Rulo tarafından kaplama yüzeyine sıkışım gerginliği, seramik levhanın eğilmesiyle hafifletilirken kaplamadan sonra bu levha konveks bir hal alır. Bu etki seramik levhayı hafifçe konkav yapmakla giderilebilir. Böylece sinterlemeden sonra kaplama tarafından teşvik edilen gerilme levhayı düzeltme eğiliminde olacaktır. Eğer kaplanan bir parçanın, keskin köşe kısımlarının civarında büzülme düşükse, kaplama soğuması durumunda buralarda kolayca parça kopmaları olacağı için benzer problem meydana gelir.

Altlık malzeme ve kaplama için gereken dikkat sarf edilerek uyumları sağlansa da, laboratuarda ölçümleri yapılarak rölatif genleşme katsayıları için bütün önlemler alınsa bile, fırınlama işleminin kendisi uyumsuzluğun sonuç derecesini belirgin olarak etkileyebilir. Eğer sinterleme aşırı olarak uzun tutulursa, çok uçucu oksitlerin bir kısmı, ideal şartlar altında ölçülmüş değerlerden daha farklı olarak kabul edilemez genleşme karakteristikleriyle son kaplamayı hazırlayarak kaybolmuş olabilirler. Kaplama sıcaklığından hızlı soğumaya geçişte, kaplamanın hala yumuşak ama fazla viskoz durumda olduğu ısı sahası içinde kaplamanın gövde boyutuna göre kendini ayarlamasına engel olmak suretiyle, uyumsuzluğun beklenen derecesini etkileyebilir. Bunun için istenilen genleşme katsayıları ile bir kaplama spesifik bir altlık malzemesine uyacak şekilde dikkatlice seçilmiş olsa dahi, tatminkar olarak kaplanmış bir parça elde edilmesini sağlamak için, kullanılmış olan gerçek şartlar altında denemelerde bulunmak çok önemlidir.

Kaplamanın sinterleme prosesi esnasında eriyerek seramik bünyeyi düzgün ve hatasız bir şekilde kaplaması gerekir. Yüzeyde yayılabilme davranışları kabarcıkların hareket edebilmesi ve soğurken kristalleşme durumları sıcaklığın yanı sıra önemli derecede kaplamanın yüzey gerilimine ve viskozitesine de bağlıdır. Farklı bileşimde kaplamalar aynı sıcaklıkta eriyebilirler, fakat söz konusu nedenlerden dolayı aynı düzgünlükte yüzey oluşturmazlar.

Bir kütlenin iç kısımlarında yer alan parçacıklar her taraftan aynı şekilde parçacıklarla çevrili ve çekme kuvvetlerinin etkisindedir. Bu kuvvetlerin bileşkesi sıfırdır. Buna karşılık yüzeyde yer alan ögeler sadece iç tarafa doğru komşu ögelerle çevrilidir. Bu da yalnız o yöne doğru belirli bir alanda kuvvet etkisi oluşmasına

neden olur. Yani yüzey kısmı iç tarafa göre daha yüksek bir enerjiye sahiptir. Dolayısı ile hacmine oranla büyük bir yüzeye sahip bir kütlenin enerjisi de yüksektir. Doğası gereği bütün cisimlerin düşük bir enerji seviyesine ulaşma eğilimleri vardır. Bu nedendir ki sıvılar mümkün olduğu kadar yuvarlak bir şekil alma çabasındadır. Çünkü, bu konumda yüzeyin hacme oranı en düşük değerdedir. 1m^2 büyüklüğünde yeni bir yüzey oluşturabilmesi için gerekli olan enerji spesifik serbest yüzey enerjisi olarak tanımlanır. Birimi $\text{J}/\text{m}^2 = \text{Nm}/\text{m}^2$ 'dir. Katı ve sıvı kütlelerin gaz ortama karşı kuvvetleri yüzey gerilimi olarak tanımlanır, birimi N/m^2 'dir. Kaplama uygulamalarında daha çok damlanın yüzey üzerinde yayılma davranışları değerlendirilir. Bileşimine bağlı olarak eriyik bir damlanın belirli koşullarda yüzeyde alacağı şekil farklıdır (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5: Bir sıvının bir katı yüzeyinde yayılma davranışları, a) Yayılmama durumu ($\theta > 90^\circ$), b) Yayılma durumu ($\theta < 90^\circ$), c) Dağılma durumu.

Sıvı fazın, katı faz yüzeyindeki konumu onunla oluşturduğu açının değerlendirilmesiyle ifade edilir. Katı, sıvı ve gaz fazlarının birleştiği nokta en düşük enerji seviyesi için yüzey gerilimleri ve yayılma açısı arasındaki bağıntı Young denklemi ile ifade edilir.

$$\sigma_{32} - \sigma_{31} + \sigma_{21} \cdot \cos\theta = 0 \text{ veya } \cos\theta = (\sigma_{31} - \sigma_{32}) / \sigma_{21} \quad (2.6)$$

- σ_{21} = Sıvı fazın kendi buhar fazına karşı yüzey enerjisi
- σ_{31} = Katı cismin gaz ortama karşı sınır yüzey enerjisi
- σ_{32} = Katı cismin sıvı faza karşı sınır yüzey enerjisi

Yukarıdaki eşitlikte yayılma açısının hesaplanabilmesi için söz konusu yüzey enerjilerinin bilinmesi gerekir. Bu enerjilerin tespit edilmesi fiziksel metotlarla

mümkün fakat bir işletme için zahmetli ve mutlaka da yapılması gereken bir işlem değildir. Çünkü ısı mikroskobu yardımıyla bir numunenin sıcaklığa bağlı olarak gerek erime gerekse de yayılma davranışlarının çok daha pratik bir şekilde takip edilmesi mümkündür [24].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

Bu çalışmada, kordiyerit esaslı fırın rulolarının koruyucu bir tabaka ile kaplanması ve bu kaplamanın fonksiyonunu yitirdiğinde rulo üzerinden kolaylıkla uzaklaştırılarak yeniden kaplanabilir nitelikte bir kaplama olacak şekilde geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedefin gerçekleştirilmesi için rulo üzerine uygulanacak kaplamanın iki katmandan oluşması planlanmıştır. İlk tabaka, üzerine kaplanacak ikinci katman ile seramik rulo arasında bir ara geçiş yüzeyi oluşturmalıdır. Bu tabaka; kullanım sırasında işlevselliğini yitiren koruyucu kaplama tabakasının seramik rulo üzerinden kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi için seramik rulo ile kuvvetli arayüzey kimyasal bağları oluşturmamalıdır. Bu fonksiyonu gerçekleştirebilmesi için bu tabakanın granit pişirim sıcaklığı olan 1200-1250°C arasında seramik rulo yüzeyini ıslatmayacak şekilde reaksiyonları geliştiren kompozisyonda hazırlanmalıdır. Ayrıca, bu tabakanın ısıl genleşme katsayısı üzerine kaplanacağı seramik rulonun ısıl genleşme katsayısından önemli oranda farklı olmalıdır. Bu farkın neden olacağı gerilimler, rulo üzerine kaplanan tabakaların işlevselliğini yitirdiğinde kolaylıkla rulo üzerinden uzaklaştırılmasını sağlar. İlave olarak, bu ara katman 1200-1250°C arasında çok yüksek yoğunluğa ulaşmayacak şekilde yani; çok gözenekli bir yapıya sahip olacak şekilde sinterleme davranışı göstermelidir. Böylelikle üzerine kaplanacak üst katmanın bu gözenekli yapının önemli kısmını doldurarak, 1200-1250°C arasında sinterleme sırasında aralarında kuvvetli tutunma sağlayacak arayüzey reaksiyonlarının gelişmesi elde edilebilsin. Üst tabaka ise, ruloların üzerinden geçecek granitlerle temas ettiğinde maruz kalacağı darbelerle dayanacak kadar bir mukavemete sahip olmalıdır. Bu nedenle alt katmana göre daha yüksek yoğunluk kazanımı sağlayacak bir sinterleme davranışına sahip olmalıdır. Ancak, bu sinterlemeyi sağlayacak nitelikte mikroyapıda gelişecek camsı fazın üzerinden taşınacak graniti ıslatarak reaksiyona girmeyecek, yani; kaplamanın refrakterlik niteliğini bozmayacak şekilde olmalıdır. Ayrıca, üst katmanın ısıl genleşme katsayısının alt katmanın ısıl genleşme katsayısından daha düşük yani rulonunkine benzer bir değerde olması sağlanmalıdır. Böylelikle kaplama tabakası

içinde gelişecek basma gerilimlerinin bir alt tabaka içinde gelişerek çekme gerilimleri ile dengede olması sağlanacaktır.

Yukarıda belirtilen şartları sağlayacak şekilde, kordiyerit esaslı rulo üzerine kaplanacak birinci alt katmanın Ca-spinel esaslı, üst katmanın ise anortit-müllit esaslı reaksiyonları geliştirecek kompozisyonlarda hazırlanması planlanmıştır. Bu iki tabakanın birbirlerine karıştırılmayacak şekilde rulo üzerine ayrı ayrı uygulanması deney tasarımının diğer bir unsurudur.

Bu bölümde tezin konusunu oluşturan kaplama karışımlarının hazırlanması, rulo üzerine uygulanacak şekilde çamur haline getirilmesi, şartların belirlenmesi, çamurların rulo üzerine kaplanması ve ısıtma işlemi sonucunda gelişen fazların ve mikroyapılarının belirlenmesi üzerine gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, proses aşamaları ve bu aşamalarda kullanılan test metodları hakkında bilgiler verilecektir. Ayrıca, kaplama tabakalarının mekanik ve ısıtma genleşme davranışlarının ortaya konması için bu karışımlardan rulo üzerine uygulanmaksızın bağımsız numunelerin hazırlanması, sinterlenmesi ve özelliklerinin karakterize edilmesi hakkında da bilgiler verilecektir.

3.2. Test Numunelerinin Hazırlanması ve Yapılan İncelemeler

3.2.1. Çamur Karışımları

Deneysel çalışmalara, homojen bir tane boyut dağılımına sahip bir karışım elde edilmesi için karışımı oluşturan hammaddeler 24 saat süresiyle sulu olarak öğütülmüşlerdir. Öğütmenin tamamlanmasından hemen sonra karışımların tane boyut dağılımları tespit edilmiştir. Hazırlanacak kaplama çamurlarının seramik rulo üzerine uygulanabilecek nitelikte akışkanlık davranışına sahip olabilmesi için kaplama karışımlarının sulu ortamdaki yüzey yüklerinin belirlenmesi için bu karışımlara zeta potansiyel ölçümü ve viskozite ölçümleri yapılmıştır. Sonraki sayfalarda bu ölçümler ile ilgili detaylı bilgiler verilmiştir.

3.2.2. Tane Boyut Dağılımı

Alt ve üst kaplamaların öğütölmelerinden sonra çamur halde alınan hammaddeler sulu ortamda titreşimle iyice dağıtıldıktan sonra Malvern Instruments Master Sizer 2000 model cihazı (Şekil 3.1) kullanılarak tane boyut dağılımları ölçölmüştür. Ölçüm işlemi, belli bir miktarda karışımın, saf su ile beraber cihazın haznesine yerleştirilmesi ve parçacıkların su içerisinde lazer ışığına maruz kalması sonucu, parçacık mevcudiyetinden kaynaklı oluşan gölgelerin ölçölmesi mantığına dayanmaktadır.

Amacımız kullanılan hammaddelere uygulanan öğütme işlemlerinden sonra tane boyut dağılımının hangi düzeyde olduğunun kontrol edilmesi ve kontrollü öğütme yapılabilmesidir. Öğütölmüş tozun ölçöme hazırlanması için saf su içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Ölçüm sonuçlarındaki olası hataların minimum düzeye indirmek için öğütölmüş toz süspansiyonu ultrasonik titreşimli banyoda 15 dakika süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra ölçüm için hazırlanan karışımdan pipet yardımı ile cihazın gerektirdiği miktar kadar alınarak, ölçüm cihazının sulu ölçüm besleme ünitesine ilave edilmiştir.



Şekil 3.1: Malvern marka tane boyut dağılımı cihazı.

3.2.3. Zeta Potansiyel Ölçümü

Rulolara kaplamak üzere hazırlanan alt ve üst kaplama çamurlarıyla Zeta Potansiyel (ZP) ölçömleri Malvern marka cihazla ile yapılmıştır (Şekil 3.2). Tanelerin mobiliteleri cihaz tarafından ölçöldükten sonra yazılım programı, Smoluchowski denklemini kullanarak tanelerin zeta potansiyeli otomatik olarak (Ç) hesaplanır.

Alt kaplama ve üst kaplamadan ayrı ayrı süspansiyon hazırlanarak ZP ölçümleri şu şekilde yapılmıştır: 1 g alt kaplama karışımından 100 ml'lik erlen içerisine tartılarak konulmuş ve üzerine 100 ml (yani yaklaşık 99,99 ml) su veya çözelti ilave edilmiştir. Süspansiyonlar magnetik karıştırıcıda gerektiği süre kadar karıştırılmıştır. Zeta ölçümü yapılmadan hemen önce süspansiyon ultrasonik dağıtıcıda 20 saniye kadar disperse edildikten sonra süspansiyon içerisinden bir enjektör yardımıyla 0.75 ml kadar çekilerek zeta ölçüm hücresine enjekte edilmiştir. Bütün ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Süspansiyonlar uygun asidik ve bazik çözeltilerin kullanılması ile farklı pH değerlerine getirilip, her bir pH değeri için üç ölçüm yapılmıştır. Bu üç ölçümden en uygun (standart sapma değeri en uygun olanların) olanlar seçilerek ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3.2 : Malverne marka zetasizer nano-ZS model zetametre.

3.2.4. Viskozite Tayini

Hazırlanan kaplama karışımlarının viskozite ölçümleri “Brookfield Dijital Viskozimetre MODEL RV-DV-II” viskometresi ve buna uygun küçük numune ölçüm adaptörü kullanılarak yapılmıştır. Kaplama karışımları öncelikle değirmende döndürülerek ve daha sonra ultrasonik karıştırıcıda 10 dak. tutularak homojen duruma getirilmiş, yaklaşık 15 ml. Kaplama çamuru kullanılarak 21 numaralı spindle ile 1, 2, 5, 10, 20, 30,50 ve 100 dev/dak dönme hızlarında 1 dak. sürecek şekilde ölçüm yapılmıştır. Çamurun içerdiği su ve elektrolit miktarına ve spindle dönme hızına bağlı olarak gelişen viskozite değerlerindeki farklılıklar tespit edilmiştir. Viskozite ölçüm düzeneği Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3: Brookfield dijital viskozimetresi.

3.2.5. Isıl Analizler

Kaplama karışımlarının sinterlenme sırasında meydana getireceği endotermik, egzotermik ve ağırlık kaybı gibi reaksiyonlar hakkında bilgi sahibi olmak için karışımlara DTA, TG ısı analiz işlemleri uygulanmıştır. Aşağıda bu ısı analizler hakkında bilgiler verilmektedir.

Isıl analiz; sıcaklık değişimlerinin etkileşimleriyle bağlantılı olarak numune özelliklerindeki değişimin analiz edilmesidir. Numune özellikleri olarak; termodinamik (ısı, sıcaklık, entalpi, kütle, hacim vb.), malzeme özellikleri (sertlik, young modülü, hassasiyet), kimyasal bileşimi ya da yapısı ifade edilmektedir.

Diferansiyel termal analiz, incelenecek maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen egzotermik ve endotermik reaksiyonların gördüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibaret olan bir analiz yöntemidir. DTA’da test edilecek madde ile referans madde fırın ile çevrelenmiş kapalı bir hücrede birlikte ısıtılır ve ikisi arasındaki sıcaklık farkı kaydedilir.

Referans olarak genellikle termal açıdan inert kabul edilen kalsine edilmiş kaolen veya $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gibi maddeler kullanılır. Bu çalışmada 1500°C’de kalsine edilmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır. Böylece numunenin referansa göre sıcaklık farkının 0’ın altında veya üstünde olması, numune içinde oluşan ısıl reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında pikler şeklinde kaydedilir. Bu pikler aynı zamanda sistemin entalpisindeki değişimlerin de bir göstergesidir.

Kil minerallerinde görülen ekzotermik reaksiyonlar, organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıklarda yeni fazların oluşumu, amorf maddelerin kristalleşmesi nedeniyledir. Bu reaksiyonlar sonucu sıcaklık açığa çıkar.

Endotermik reaksiyonlar, su kayıpları (absorbe edilmiş suyun ve kil mineral iskeletindeki suların kayıpları), kristal yapının bozulması, CO₂ veya SO₃ kayıpları sonucu oluşur. Bu reaksiyonlar sıcaklık alan reaksiyonlardır.

Termogravimetri analizi ise numunenin belirli bir ısı rejimiyle ısıtıldığında, bünyesinde oluşan reaksiyon sonucu, kaybolacak fiziksel veya kimyasal su miktarının veya gaz çıkışı dolayısıyla oluşacak kayıpların gravimetrik olarak saptanması için kullanılan bir analiz yöntemi olup, ağırlıktaki değişimlerin bir göstergesidir. DTA ve TG analizleri bir araya getirildiğinde minerallerin tanınması oldukça güçlü bir analiz imkanı doğar. Bu çalışmada kaplama karışımları Netzsch DIL 402 PC marka DTA, TG cihazı (Şekil 3.4) kullanılarak oda sıcaklığı ile 1250°C arasında 10°C/dak. ısıtma hızında analiz edilmişlerdir.



Şekil 3.4: Netzsch marka DTA ve TG cihazı.

3.2.6. Ruloların Kaplanması

Uygun miktarda su ve elektrolit kullanımı ile rulo üzerine kaplanabilecek nitelikte akışkanlığa sahip olan kaplama karışımları ayrı ayrı hazırlandıktan sonra yüzeyleri temizlenmiş kordiyerit esaslı rulolardan kesilen numunelerin üzerine daldırma ve döndürme usulü ile uygulanmıştır. Birinci katman tabaka rulo üzerine bir kez uygulandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra kuruyan bu rulolar üzerine ikinci katman çamurundan yine daldırma-döndürme usulü ile birden fazla uygulama yapılarak alt katmana göre daha kalın bir kaplama tabakası uygulanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında bir gece kurutulduktan sonra iki farklı tabaka ile kaplanan rulolar tek bir sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır.

3.3. Kaplama Karışımlarının Isıl ve Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu

Hazırlanan kaplama karışımlarının rulo üzerine kaplanmamış haldeki mekanik özelliklerinin ve ısı genleşme davranışlarının belirlenmesi için bu karışımların öğütülmesinden sonra granül haline getirilerek kuru presleme metodu ile numuneler üretilmiştir ve sinterlenmişlerdir. Aşağıda yapılan bu çalışmalarla ilgili bilgiler detaylı olarak verilmiştir.

3.3.1. Çamurun Granül hale Getirilip Preslenerek Çubuk Halinde Şekillendirmesi

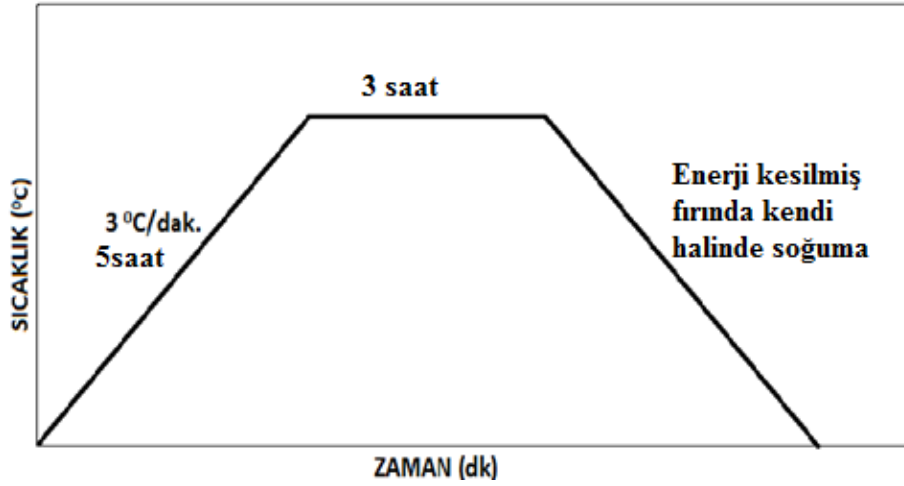
Kaplama karışım tozlarının kuru pres metal kalıbı içerisine kolayca akması ve şekillendirilebilmesi için yaklaşık %5-8 oranında neme sahip olmaları faydalıdır. Seramik tozlarının dış yüzeylerini su filmi içerecek şekilde topak haline getirilmesi işlemine granülasyon adı verilmektedir. Laboratuvar ortamında granülasyon işlemi; tozların üzerine bir sprey vasıtasıyla su püskürtülmesi ve plastik bir spatula ile ezilerek granül şekli verilmesi suretiyle yapılmaktadır. Hazırlanan granüllerin benzer boyutlara sahip olmaları için granüller 355 mikron (ASTM-45 mesh) ve 250 mikron (ASTM-60 mesh) elek açıklığına sahip paslanmaz çelik eleklerden geçirilmiş ve iki elek arasında kalan benzer boyuttaki granüller alınarak, nemlerini korumaları açısından poşetlenmişlerdir. Elek altı ve elek üstü tozların granülleştirilmesi tüm granüller iki elek arasında oluncaya kadar devam etmiştir.

Granül haline getirilen kaplama karışımları 31 mm çapına sahip olan daire kesitli ve 75x7 mm boyutlarına sahip dikdörtgen kesitli kalıplara yerleştirilerek pelet ve çubuk şeklinde 30 MPa basınç altında Carver marka hidrolik pres kullanılarak şekillendirilmişlerdir.

Bu bölümde alt ve üst kaplama için hazırlanan çamur karışımlarının mekanik davranışlarını gözlemlemek amacıyla test edebilmek için kullanılan çamur çubuk haline getirildi. Çamur karışımları ilk önce kurutulup granül hale getirilmiştir. Daha sonra preste belli bir basınç değeri uygulanarak dikdörtgen prizması şeklinde çubuklar elde edilmiştir. Ayrıca su emme ve yoğunluk ölçümü için peletler hazırlanmıştır.

3.3.2. Çubukların ve Kaplanmış Ruloların Sinterlenmesi

Bir önceki bölümde tanımlanan şekilde presleme yöntemi ile şekillendirilen pelet ve çubuklar Nabertherm marka kutu fırında 1220°C sıcaklık da 180°C/dak. ısıtma hızıyla 3 saat süre ile sinterlenmiştir. Numuneler pişirim sırasında her hangi bir şekil bozunumuna uğramaması ve sinterleme sırasında serbest bir şekilde küçülebilmesi için düz bir alümina plakasında yastıklama vazifesi gören alümina tozları üzerine yerleştirilmişlerdir. Sinterleme sırasında uygulanan ısı rejimi Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5: Dikdörtgen çubukların 1220°C'de sinterleme rejimi.

3.3.3. Çubuk ve Kaplamaların Karakterizasyonu

3.3.3.1. Yoğunluk Ölçümü

Sinterleme sonunda presleme ile şekillendirilen çubukların genişlik, kalınlık, boy ve ağırlıkları ölçülmüştür. Her bir kenar ve uzunluk ölçümünde numunenin farklı bölgelerinden 6 farklı ölçüm alınmış ve bunların ortalaması o kenarın uzunluğu olarak kabul edilmiştir. Daha sonra aşağıdaki formüller yardımıyla pismiş kütle yoğunlukları ayrı ayrı hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{a.b.c} \quad (3.1)$$

- ρ = Yaş Yoğunluk (gr/cm³)
- m= Çubuğun ağırlığı
- a = Numunenin kalınlığı (cm)
- b = Numunenin genişliği (cm)
- c = Numunenin boyu (cm)

3.3.3.2. Su Emme Testi

Su emme, sinterlenen numunenin açık gözeneklerine alabildiği su olarak tanımlanır. Su emmeyi etkileyen faktörler gözeneklerin miktarı ve çapıdır. Her ikisi azaldığında su emme miktarı da azalır.

Pelet şeklinde hazırlanan ve 1220°C’ de sinterlenen 3 adet peletin her birinin ağırlıkları (D) hassas terazide tartılır. Daha sonra 4 saat su içerisinde kaynatılır ve kendi halinde 12-24 saat arasında su içinde soğumaya bırakılır. Suyu tam olarak doymuş pelletlerin dış yüzeyi nemli havlu kullanılarak kısmen kurutulan numunelerin yaş tartımları alınır (W). Pelletlerin su emme oranları aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\% Su Emme = \frac{W-D}{D} \times 100 \quad (3.2)$$

- D: Kuru Ağırlık
- W: Yaş Ağırlık

3.3.3.3. Pişme Çekmesi

Sinterleme sırasında bünyede bulunan organik maddeler, kristal su, sülfatlar ve karbonatlar bünyeden uzaklaşmaktadır. Bu olay şekillendirilen ürünün boyutlarında küçülme meydana getirir ve bu olaya pişme küçülmesi adı verilir. Pişme küçülmesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak pişme öncesi ve sonrası boyutları dikkate alınarak hesaplanabilir.

$$\% Çekme = \frac{\text{ilk çap} - \text{son çap}}{\text{ilk çap}} \times 100 \quad (3.3)$$

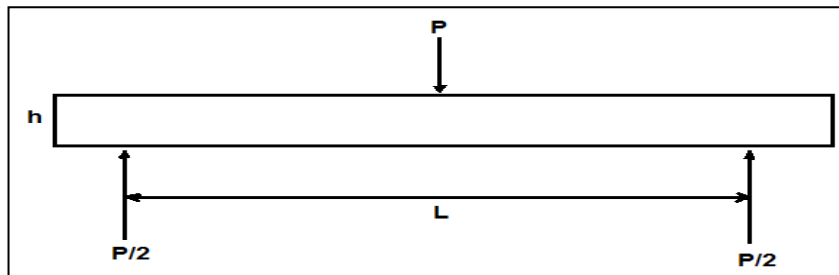
3.3.3.4. Üç-Nokta Eğme Deneyi ile Mukavemet Ölçümü

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve yoğunlukları hesaplanan çubuklarının mukavemet değerleri ASTM-C-1161-90 standardına uygun şekilde üç nokta-eğme deneyi ile tespit edilmiştir. Bu işlem için Instron 5569 Model Universal Test Cihazına bağlı üç nokta eğme deney düzeneği (Şekil 3.6) kullanılmıştır. Ölçüm sırasında üç-nokta eğme deney düzeneğindeki alt çeneler arası mesafe 50 mm ve yükün uygulama hızı 1mm/dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6: Instron 5569 marka 3 nokta eğme deney düzeneği resmi.

Numunenin kırıldığı andaki maksimum yük, kırılma yükü olarak alınmış ve numune boyutlarını da içeren Şekil 3.7'deki bilgiler aşağıdaki formülde yerine konularak belirli sıcaklıktaki eğilme mukavemet değeri hesaplanmıştır.



Şekil 3.7: 3 nokta eğme test diyagramı.

Şekil 3.7’de ki diyagrama göre eğilme mukavemeti;

$$\sigma = (3 P L) / (2 a^2 b) \quad (3.4)$$

- σ : Eğilme mukavemeti
- P: Uygulanan kuvvet
- L: Mesnetler arası mesafe
- a: Numunenin kırılan yerdeki kalınlığı
- b: Numunenin kırılan yerdeki genişliği

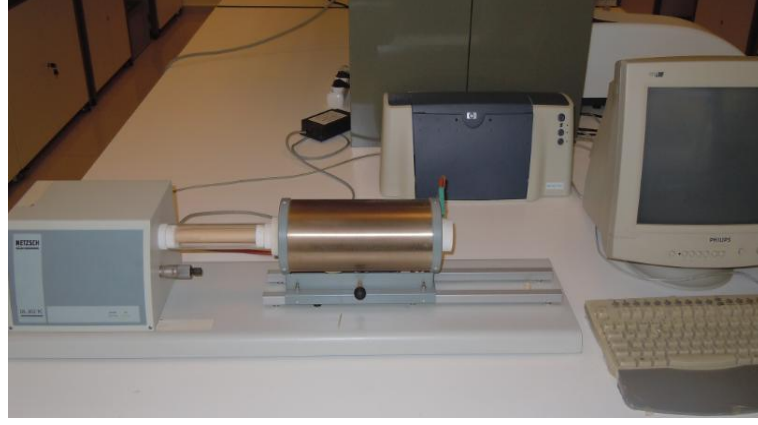
Her bir sinterleme sıcaklığı için 10’ar adet numune kırılmış ve bu değerlerin ortalaması o şartlar için ortalama değer olarak kaydedilmiştir.

3.3.3.5. Isıl Genleşme

Isıl genleşme testinin gerçekleştirilebilmesi için numunelerin cihazın ölçüm ünitesine yerleştirilebilecek boyutlara (50 mm uzunluğunda ve 5 mm çapında) getirilmesi gerekmektedir. Bunun için ısı genleşme testinin uygulanacağı sıcaklıklara göre silindirik ve prizmatik çubuklar 50 mm uzunluğunda kesilmiştir. Daha sonra numuneler, zımpara taşı kullanılarak 5 mm çapa sahip olacak şekilde silindirik çubuk haline getirilmiştir. Isıl genleşme ölçümü sırasında sağlıklı sonuçlar elde edilmesi için silindirik çubuğun her iki ucunun da birbirine paralel ve çubuk eksenine de dik açıda olması gerekmektedir. Bunu sağlamak üzere silindirik hale getirilmiş numune, çubuğun zımpara taşı ile dik açıda konumlandırılmasını sağlayacak özel bir aparatla her iki ucu da birbirine paralel olacak şekilde parlatılmıştır.

Çubukların genleşmesi alümina çubuğa karşılaştırmalı olarak ölçülmüştür. Bu işlemde numunenin fırında ısıtılması sağlanmış ve lineer değişkenli diferansiyel transistör kullanılarak diferansiyel genleşmesi tespit edilmiştir. Fırının sıcaklığı kontrollü hızla yükseltilmiştir ve diferansiyel genleşme cihaza bağlı bir bilgisayar ile kaydedilmiştir. Bu çalışmada kaplama karışımlarına ait sinterlenmiş numunelerin ısı genleşme davranışları ve katsayısı Netzsch marka dilatometre cihazı (Şekil 3.8)

kullanılarak oda sıcaklığı ile 800°C arasında 10°C/dak. ısıtma hızında test edilmiştir.



Şekil 3.8: Netzsch marka DIL 402 PC dilatometre cihazı.

3.3.3.6. X-Işını Kırınımı ile Mikroyapıdaki Fazların Tayini

Sinterleme sırasında kaplama tabakalarının mikroyapısında gelişen kristal fazların tespiti X- ışını kırınım indeksi metodu ile gerçekleştirilmiştir.

X-ışını kırınımının incelenmesi numunelerin tanımlanmasında en sık kullanılan ve doğruluğu kanıtlanmış en güçlü metotlardan biridir. Herhangi bir kristal malzemeye X ışını gönderdiğimizde ışın kristaldeki birim hücre boyutuna göre spesifik ve belirli açılarda kırınıma uğrar ve karakteristik bir kırınım deseni verir. Bu durum maddenin saf, kristal halde veya farklı maddelerin karışımından meydana gelmiş bir bileşen olmasından bağımsızdır. Dolayısıyla, tanımlanmak istenen herhangi bir maddeden elde edilen kırınım deseni bu malzemenin ne olduğunun belirlenmesi için kullanılabilir. Herhangi bir desenden seri halinde elde edilen çizgilerin açısal değerleri (2θ) ve bu çizgilere karşılık gelen şiddet değerleriyle belirginleştirilmiştir. Kırınım indeksi deseninde açığa çıkan çizgilerin açısal değerleri kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyuna (λ) bağlıdır. Alternatif olarak kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi (d) mesafesi olarak düşünmekte mümkündür. θ , ve d arasındaki eşitlik Bragg eşitliği olarak bilinir ve aşağıdaki gibidir [25].

$$n\lambda = 2d (\sin\theta) \quad (3.5)$$

- θ : Gelen dalga boyu ile normal arasındaki açı
- λ : Numune üzerine düşen X ışını dalga boyu
- d : Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
- n : Yansımanın derecesi (Sadece birinci dereceden yansımalar düşünülecek)

X-ışını kırınımı ile her bir kaplama karışımının sinterlendikten sonraki numunelerinin analizi yapılarak her birinin mikroyapısındaki mevcut kristal fazlar tespit edilmiştir. Böylece sıcaklıkla hangi reaksiyonların gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan X-ışını kırınım indeks analizleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği araştırma laboratuvarlarında mevcut olan otomatik monokromatorlu Rigaku D-max 2200 series cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada tüp voltajı 40 kV ve akımı 40 mA olacak şekilde ayarlanarak CuK_α radyasyonu kullanılarak numune analizleri yapılmıştır.

Analiz edilecek seramik numuneler agat havanda toz haline getirildikten sonra X-ışını cihazı için özel numune tutucu lamel üzerine yerleştirilmiştir. Numune tutucu cihaza dik konumda yerleştirildiğinden ötürü öğütülen numunelerin un şeklinde toz haline getirilmesi ve lamele yerleştirildikten sonra mikroskop camı ile üzerinden bastırılarak tutucudan düşmeyecek şekilde sıkıştırılmışlardır. Numuneler $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında ve 0,02 tarama kademesinde $5-70$ (2θ) derece arasında taramaya tabii tutulmuştur. Bir bakır K_α ışınım kaynağından ($\text{CuK}_\alpha = 1.54050\text{\AA}$) üretilen X ışını demeti numune tarafından kırınıma uğratılmıştır. Numunenin her bir 2θ için 1° dönmesiyle birlikte herhangi bir 2θ açısında ölçülen kırınıma uğramış ışınların şiddeti, kırınım desenlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Karakteristik bir kırınım deseni farklı açısal pozisyonlarda ve farklı şiddetlerdeki pikler içeren bir grafik şeklinde elde edilir.

Farklı açı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi ve düzlemler arası mesafe değeri söz konusu olan kristallere ait standart (J.C.D.P.S. Joint Community for Powder Diffraction Standards) değerleri ile karşılaştırılarak mikroyapıda gelişmiş mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Kaplama karışımlarının kimyasal bileşimleri X-ışını floresans tekniği ile tespit edilmiştir. Bu işlem Adapazarı Gizem Frit firmasından hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı İncelemesi

Her iki kaplama katmanının sinterleme sonrasında gelişen mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM’de içyapıyı inceleyebilmek için, numune yüzeylerinin bir dizi işlemten geçirilmesi gerekmektedir. Bu işlemler sırasıyla zımparalama, parlatma ve dağlama kademeleridir. Zımparalama ve parlatma işlemlerine geçmeden önce mikroyapıları incelenecek olan numuneler zımparalama ve parlatma işlemini daha kolay hale getirmek için kendiliğinden sertleşen epoksi reçine ve sertleştirici ajan yardımı ile kalıba alınmışlardır. Kalıp içerisine alınan parçalar 10-12 saat sertleşinceye kadar bekletilmişlerdir. Kalıp içerisinden çıkarılan numuneler görüntü alımına hazırlanması için zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla sırasıyla 120, 200, 320, 500, 600, 800, 1000, 1200 numaralı SiC aşındırıcılar ile yüzeyleri aşındırılarak kabadan inceye giden aşamalı bir parlatma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra 3 mikron boyutunda pasta ve ince taneli elmas aşındırıcılar vasıtasıyla yüzey daha pürüzsüz ve parlak hale getirilmiştir. Parlatılan numuneler daha sonra HF (hidroflorik asit) ile 4 dakika boyunca kimyasal dağlama yapılmıştır.

SEM çalışması esnasında elektron demetinin yüzeyde yüklenip kalmasını engellemek için ve yüzey iletkenliğini sağlamak amacıyla altın ile kaplama işlemi yapılmıştır. Bu işlem Polaron- SC7610 Sputter Coater marka kaplama cihazında 4’er dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan numunelerin mikroyapısal analizleri Phillips XL 30 SFEG marka (Şekil 3.9) taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) ikincil elektron detektörü kullanılarak 2-5 kV’de yapılmıştır.



Şekil 3.9: Numunelerin SEM ile incelenmesi.

4. SAYISAL ÖRNEK VE SONUÇLAR

4.1. Giriş

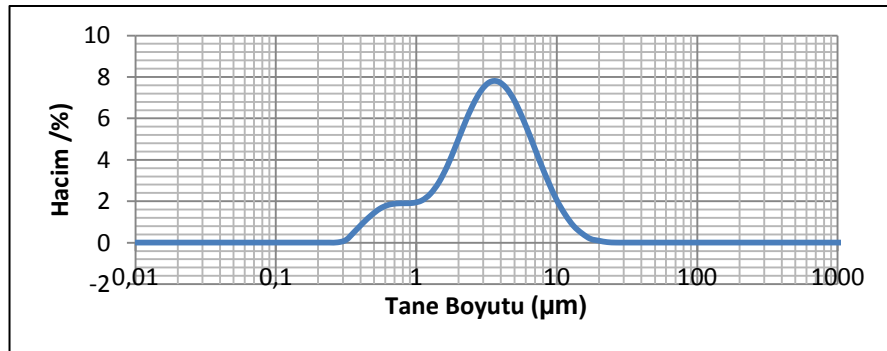
Bu bölümde, seramik fırın rulolarının yüzeyini kaplamak için hazırlanan alt kaplama, üst kaplama ve fırın rulolarının davranış özelliklerinin ortaya çıkarılması amacıyla gerçekleştirilen ve 3. bölümde tanımlanan deney metotlarıyla yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar hakkındaki yorumlara yer verilecektir. İlk önce seramik rulolar ve bu ruloları kaplamak için hazırlanan kaplama karışımları ile ilgili kısa bilgi verildikten sonra pişirme sıcaklıklarına bağlı olarak kazanılmış yoğunluklar, eğilme mukavemetleri, ısı genleşme ölçüm sonuçları verilecektir.

Sonrasında ise tezin konusunu oluşturan kaplamaların ve seramik ruloların mikroyapı incelemelerine detaylı bir şekilde yer verilecektir.

4.2. Test Numunelerinin Hazırlanması ve Yapılan İncelemeler

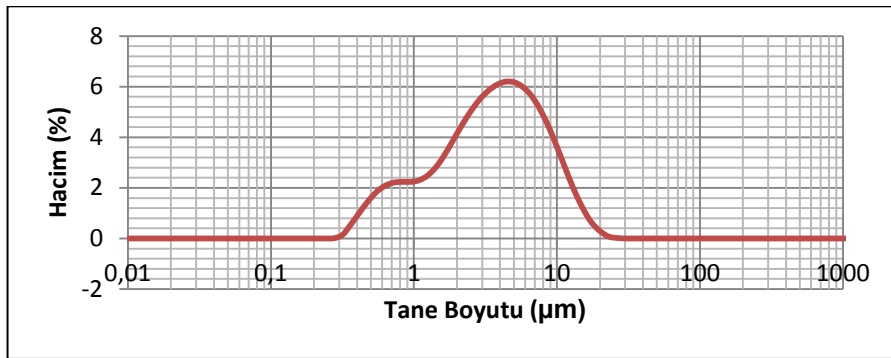
4.2.1. Kaplama Solüsyonlarının Tane Boyut Karakteristikleri ve Kimyasal Kompozisyonları

Alt ve üst kaplama karışımları olarak hazırlanan karışımlar sırasıyla AKB ve UKB şeklinde kodlanmışlardır. 24 saat öğütme işlemi sonunda her iki karışımdan elde edilen tane boyut dağılım grafikleri alt ve üst kaplama için sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1: Alt kaplamaya ait tane boyut dağılımı grafiği.

Her iki karışımda öğütüldükten sonra bimodal tane boyut dağılım davranışı sergilemiştir. Bimodal dağılımda tozlar ince ve kaba olarak iki gruba ayrılabilir. Şekillerden de görüldüğü gibi bu çalışmada hazırlanan kaplama karışımlarında ince boyutlu tanecikler 0,8 mikronda odaklanmış iken, kaba boyutlu tanecikler 5 mikron civarında odaklanmıştır. Kaba boyutlu tanecikler ile ince boyutlu tanecikler arasında 6 kat fark vardır. Bu fark ince boyutlu taneciklerin kaba boyutlu taneler arasında kalan boşlukları doldurması için tamamen yeterli değildir. Tozların kaplama sırasında iyi bir paketlenme sağlamasında sınırlayıcı rol oynayabilir. İdealde ince taneyle kaba tane arasındaki boyut oranının 1/10 olması gerekir.



Şekil 4.2: Üst kaplamaya ait tane boyut dağılımı grafiği.

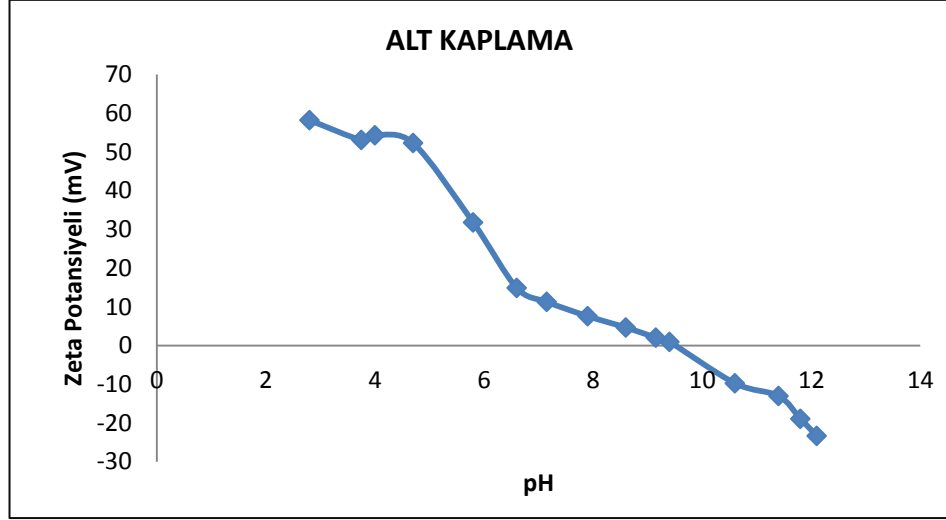
Alt ve üst kaplama karışımlarının öğütülmelerinden sonra gerçekleştirilen XRF analizlerinden elde edilen kimyasal kompozisyonları Tablo 4.1’de listelenmiştir.

Tablo 4.1: Alt ve üst kaplamaya ait kimyasal analiz sonuçları.

OKSİT BİLEŞENLERİ	AKB (%)	UKB (%)
Al ₂ O ₃	49,13	46,97
SiO ₂	5,29	38,95
ZrO ₂	0,59	5,90
CaO	44,52	5,43
K ₂ O	0,14	1,36
Fe ₂ O ₃	0,11	0,54
MgO	-	0,23
TiO ₂	-	0,18

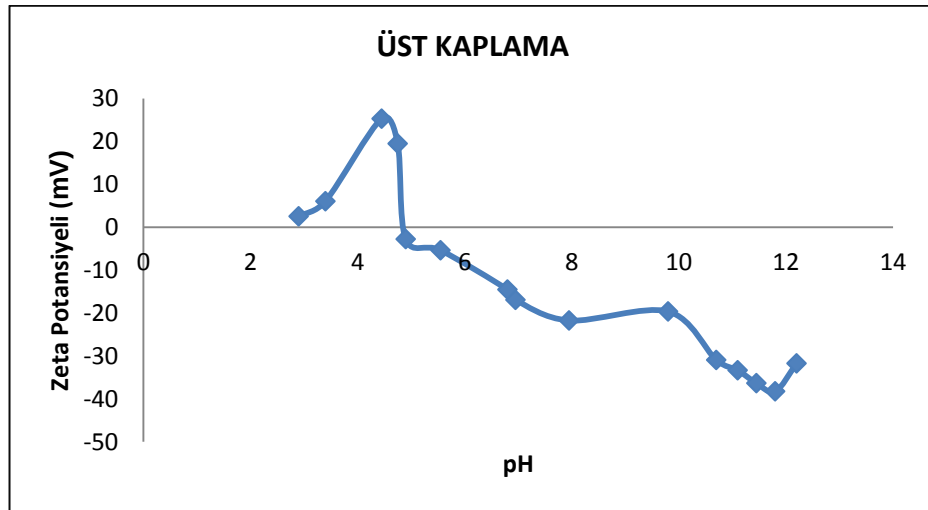
4.2.2. Zeta Potansiyel Sonuçları

Alt ve üst kaplama karışımlarından hazırlanacak kaplama asıtlarının akışkanlığının kontrol edilebilmesi için uygun elektrolitin belirlenmesinde yardımcı olacak asıtların pH değerine bağlı olarak zeta potansiyel ölçümlerinden elde edilen grafikler Şekil 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.3: Alt kaplamaya ait zeta potansiyel değerleri.

Bu grafikler incelendiğinde pH’a bağlı zeta potansiyel ölçümlerinden alt kaplama karışımının asıtlı haline getirilebilmesi için kullanılacak elektrolitin asıtlının pH değerini pH=4 veya pH=12 civarına getirmesinin gerekliliği anlaşılmaktadır.

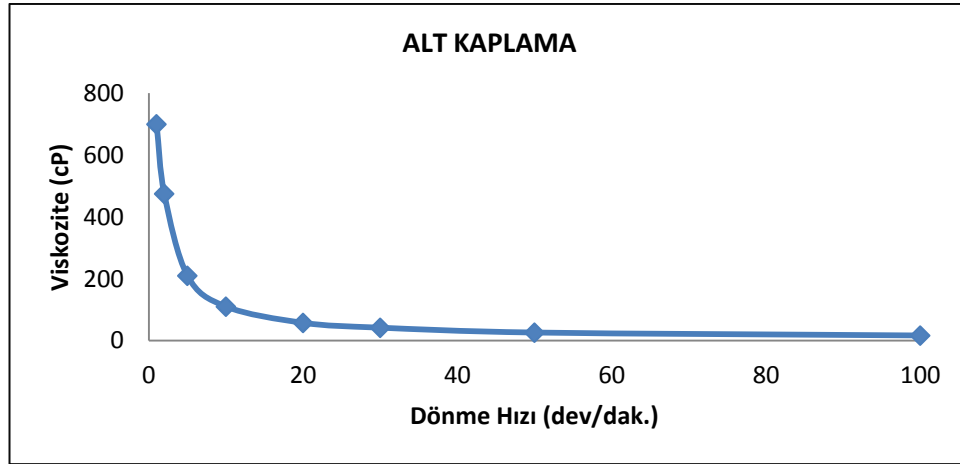


Şekil 4.4: Üst kaplamaya ait zeta potansiyel değerleri.

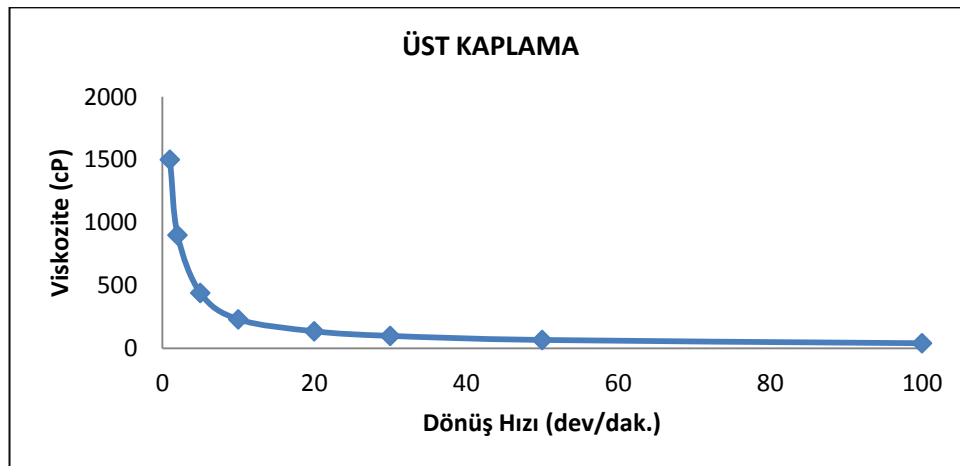
Benzer şekilde, üst kaplama karışımının asıltı haline getirilebilmesi için de kullanılacak elektrolitin asıltının pH değerini pH=4 veya pH=12 civarına getirmesinin gerekliliği anlaşılmaktadır. Alt kaplama için IEP noktası pH=9 iken üst kaplama için bu değer pH=5 olarak belirlenmiştir.

4.2.3. Kaplamaların Viskozite Sonuçları

Ağırlıkça % 45 katı oranı içerecek şekilde hazırlanan alt kaplama karışımına ait asıltının ve % 65 katı oranı içerecek şekilde hazırlanan üst kaplama asıltılarının farklı spindle dönme hızlarına bağlı olarak elde edilen viskozite değer eğrileri Şekil 4.5 ve 4.6’da verilmektedir.



Şekil 4.5: Alt kaplamaya ait spindle dönme hızına bağlı viskozite değişimi.

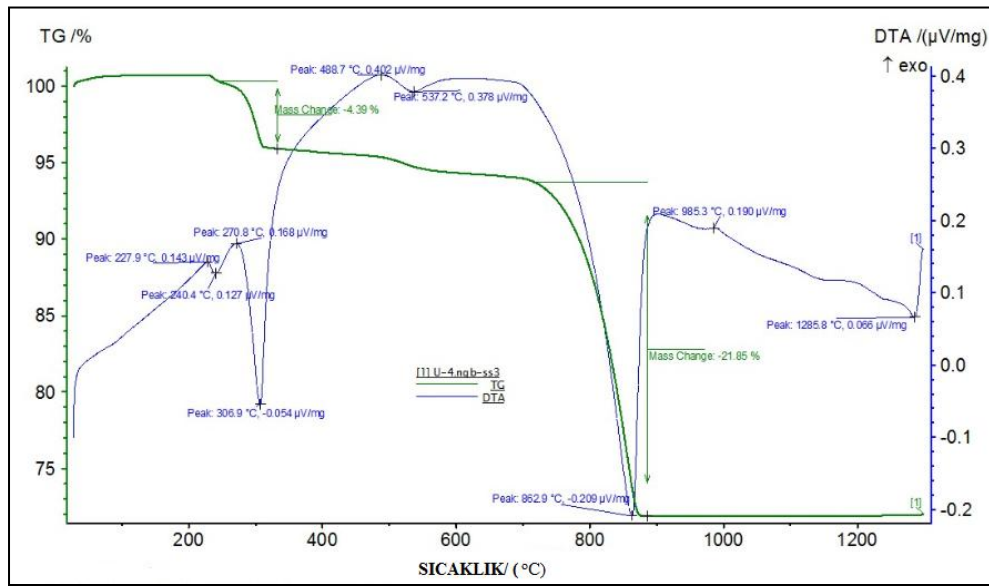


Şekil 4.6: Üst kaplamaya ait spindle dönme hızına bağlı viskozite değişimi.

Her iki asılıntının da viskozitesi spindle dönme hızı arttıkça hızlı bir şekilde düşüş göstermektedir. Bu tür akışkanlık davranışı shear thinnig kaymaya bağlı incelme olarak adlandırılır. Bu durumda uygulamalar sırasında çamurun sürekli karıştırılmasının faydası olacaktır.

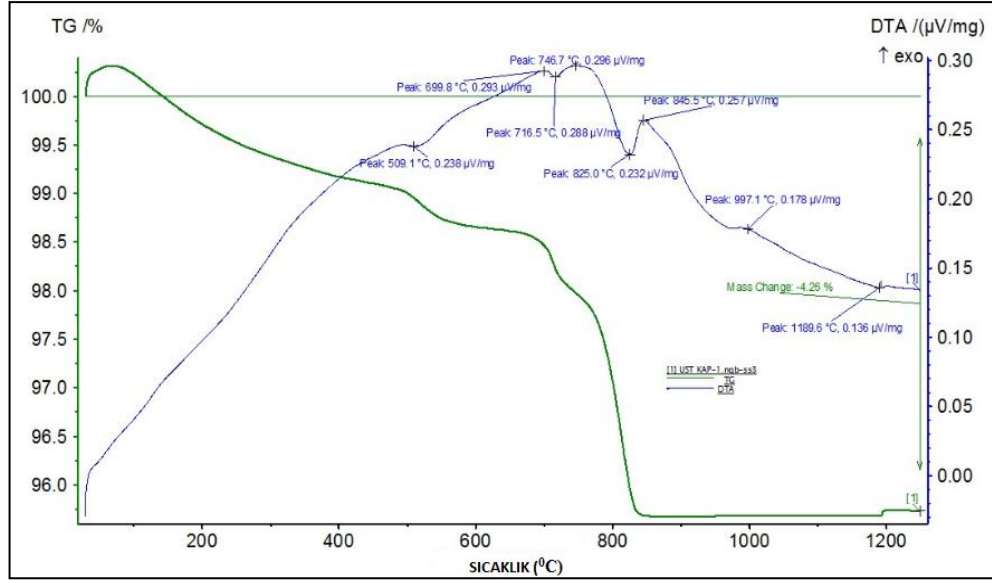
4.2.4. Kaplama Tabakalarının Isıl Davranışları

Alt ve üst kaplama karışımlarına ait ısıl davranışlarını sergileyen DTA ve TG grafikleri Şekil 4.7 ve 4.8’de verilmektedir.



Şekil 4.7: Alt kaplamaya ait DTA, TG grafiği.

Alt karışıma ait grafik (Şekil 4.7) incelendiğinde sıcaklığın oda sıcaklığından 1300°C’ye arttırılması sırasında 4 adet endotermik reaksiyonun geliştiği ve bunların sırasıyla 240, 307, 537 ve 962°C’lerinde merkezlendiği anlaşılmaktadır. Özellikle 307 ve 962°C sıcaklıklarındaki endotermik reaksiyonlar ciddi ağırlık kayıplarını beraberinde getirmektedir. Bu ağırlık kayıpları kullanılan hammaddelerin içeriklerindeki buharlaşabilen bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasıyla alakalıdır.



Şekil 4.8: Üst kaplamaya ait DTA, TG grafiği.

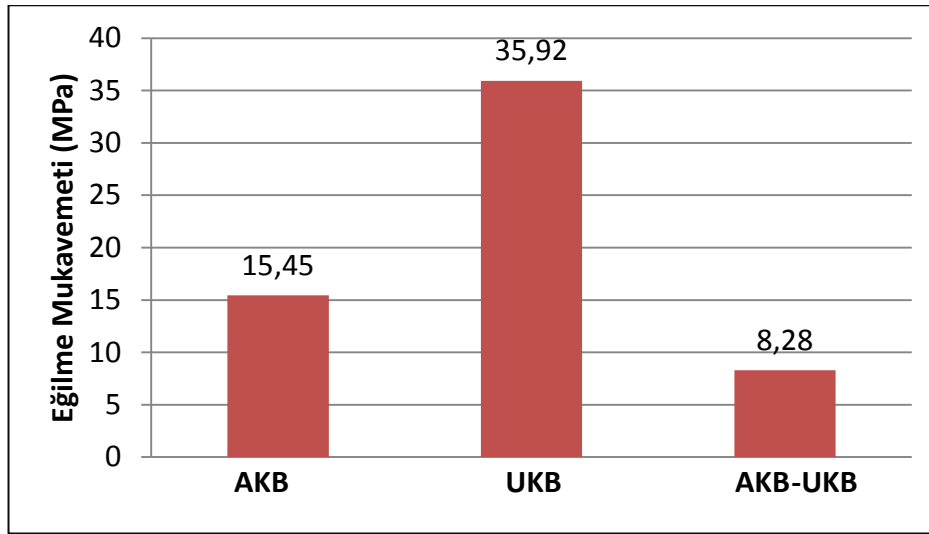
Şekil 4.8’de verilen üst kaplamaya ait grafikte 3 adet endotermik tepkime görülmektedir. Endotermik tepkimeler 509, 746 ve 825°C’de gerçekleşmiştir. Oda sıcaklığından itibaren sıcaklığın 500°C’ye kadar arttırılmasında %1’e kadar varan bir ağırlık kaybı söz konusudur. Sıcaklık 509°C’a ulaştığında ilave % 0,5 bir ağırlık kaybı daha gözlenmiştir. 825°C’de kuvvetli bir endotermik tepkime daha görülür ve bu tepkime yaklaşık %3 civarında ağırlık kaybına karşılık gelir.

4.3. Kaplama Karışımlarının Isıl ve Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu

Rulo üzerine uygulanacak kaplamalar bir kompozit yapı oluşturacağından ve bu yapının mekanik ve ısıl genleşme davranışının doğrulukla belirlenmesindeki zorluklardan dolayı kaplama karışımlarının mekanik ve ısıl genleşme davranışları rulo üzerine uygulanmadan bireysel numunelerin hazırlanması ve bu numunelerin test edilmesiyle belirlenmesi tercih edilmiştir. Granül haline getirilen karışımlardan öncelikle her bir kaplama için çubuk numuneler hazırlanmış akabinde çift tabakalı kaplamayı temsil etmesi için alt ve üst kaplama karışımları sırasıyla kalıp içerisine dökülerek alt ve üst kaplama karışımlarını içeren sandviç şeklinde yekpare numuneler üretilmiştir. Çubuklar 1220°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenip oda sıcaklığında üç nokta eğme deneyine tabi tutulmuştur.

4.3.1. Kaplama Kompozisyonlarının 3 Nokta Eğme Mukavemeti

Üretilen çubukların 3 nokta eğme deneyi ile kırılmasından elde edilen mukavemet değerleri Şekil 4.9’da verilmektedir. Alt kaplama karışımının mukavemet değeri 15,45 MPa, üst kaplama karışımının mukavemet değeri 35,92 MPa’ya ulaşmıştır. Alt ve üst kaplama karışımlarının birlikte preslendiği çubuklarda ise ortalama değer iki numune arasındaki gerilimlerden dolayı 8,28 MPa’ya kadar düşmüştür.



Şekil 4.9: Alt, üst kaplamalar ve alt-üst kaplamanın birlikte preslendiği çubukların mukavemet değerleri.

4.3.2. Kaplama Kompozisyonlarının Sinterleme Davranışı

Kaplama kompozisyonlarının 1220°C’de 3 saat süreyle gerçekleştirilen ısıtım işlemi sırasında sinterleme davranışının belirlenmesi için pelet şeklinde hazırlanan numunelerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

4.3.2.1. Kaplama Kompozisyonlarının Kütlesel Yoğunluk Değerleri

Alt ve üst kaplama olarak hazırlanan sinterlenmiş peletlerin yoğunluk değerleri, numuneler üzerinden ölçülen kütlesel yoğunluk değerleri ile tespit edilmiştir. Alt kaplama karışımından üretilen peletlerden ölçülen ortalama kütlesel yoğunluk değeri 1,08 g/cm³, üst kaplama karışımının ise 1,80 g/cm³’dür. Alt ve üst

kaplamanın birlikte bulunduğu tozlardan basılan peletlerin ortalama kütlesel yoğunluk değerinin 1,60 g/cm³ olduğu tespit edilmiştir.

4.3.2.2. Kaplama Kompozisyonlarının Su Emme Değerleri

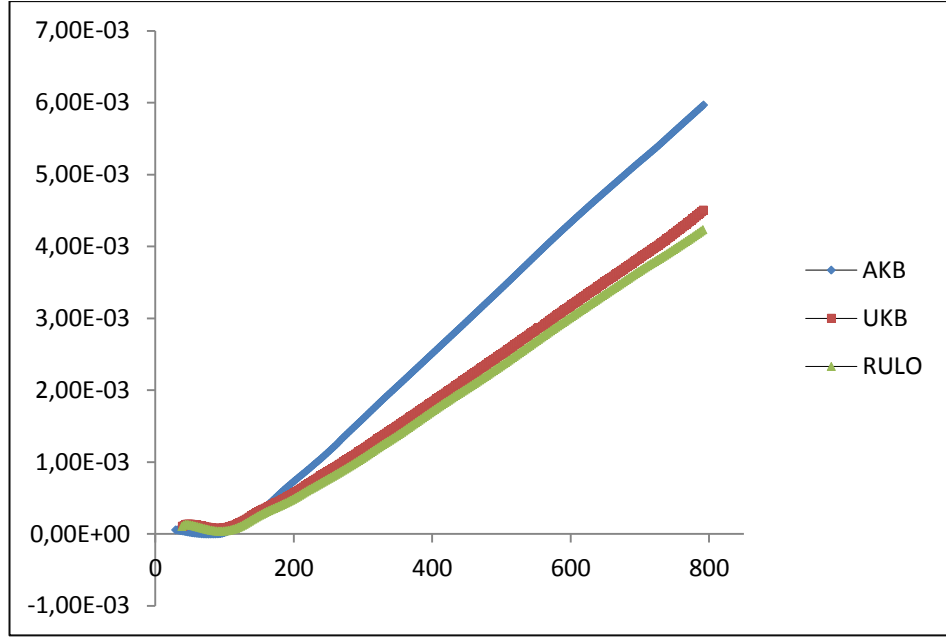
1220°C’de 3 saat sinterlenen alt kaplama ve üst kaplama peletlerine su emme deneyi yapılmıştır. Alt kaplama karışımının su emme değeri % 67,5 iken, üst kaplama karışımı için bu değer % 22,5 olmuştur.

4.3.2.3. Kaplama Kompozisyonlarının Pişme Çekmesi

Alt ve üst kaplamaya ait sinterlenen çubuk numunelerin boyutları ölçülüp pişme çekmeleri hesaplanmıştır. Üst kaplama karışımının pişme çekmesi % 6 iken alt kaplama karışımında % 1 civarında genleşme gözlenmiştir.

4.3.2.4. Kaplama Tabakalarının Isıl Genleşme Davranışları

Alt ve üst kaplamaya ait 1220°C’ de sinterlenen çubuklardan elde edilen numuneler ve endüstriyel olarak kullanılan ruloların birinden üretilen numune üzerinden oda sıcaklığı ile 800°C arasında tespit edilen ısı genleşme davranışları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10’da gösterilmektedir. Ayrıca, 100-500 ve 100-793°C sıcaklık aralıkları için hesaplanmış ısı genleşme katsayısı değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.10: 1220°C’de 3 saat sinterlenen numunenin ısı genleşme davranışı.

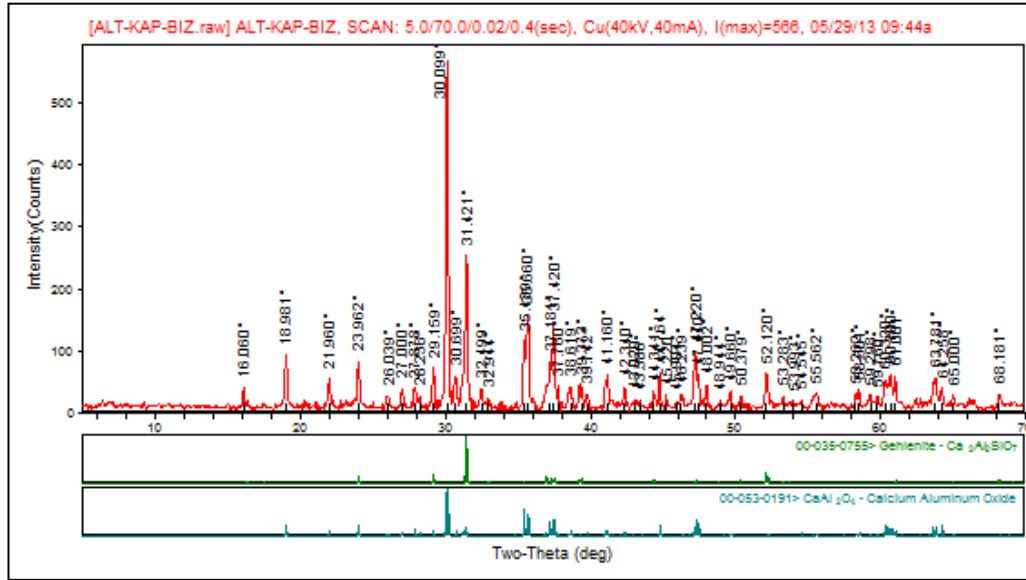
Tablo 4.2: Alt ve üst kaplama ile 3 nolu ruloya ait ısı genleşme sonuçları.

RULO CİNSİ	100-500 °C’ DE ISIL	100-793 °C’ DE ISIL
	GENLEŞME KATSAYISI, $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	GENLEŞME KATSAYISI, $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
SARI RULO	6,04	6,50
AKB	8,48	8,60
UKB	6,12	6,39

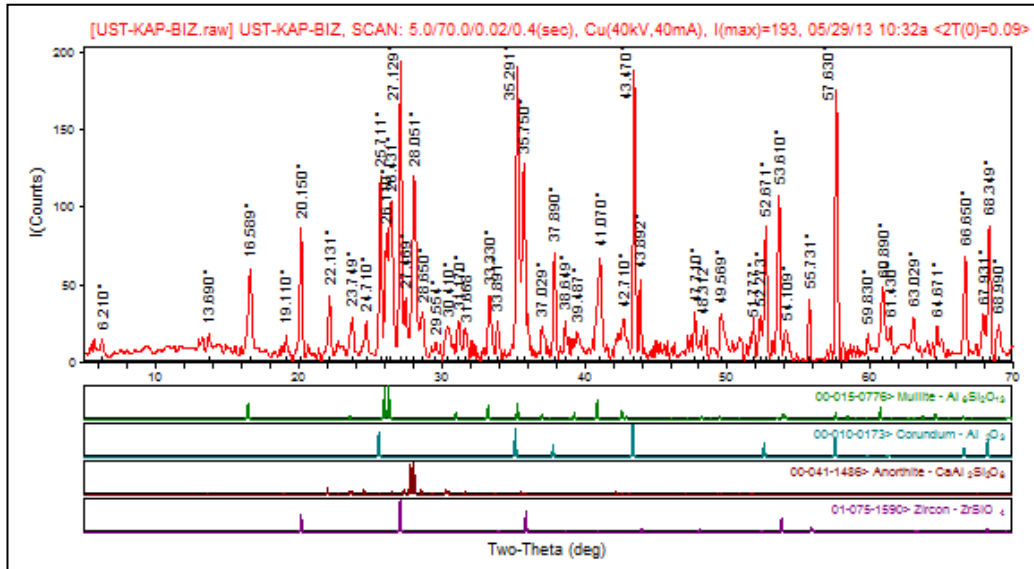
Numunelere ait eğriler incelendiğinde; ısı genleşme davranışlarının sıcaklığa bağlı olarak lineer bir davranış gösterdiği anlaşılmaktadır. Rulonun ısı genleşme katsayısı $6,5 \times 10^{-6}$, alt kaplamanın ise $8,5 \times 10^{-6}$ civarında olduğu gözlemlenmektedir. Rulo ile üst kaplamanın genleşme katsayıları birbirine yakındır. Alt kaplama ile rulo ve üst kaplama arasında kalarak % 30 daha yüksek bir genleşme katsayısına sahiptir. Böylece planlandığı üzere fonksiyonunu yitiren kaplamaların rulo yüzeyinden kolaylıkla uzaklaştırılmasını sağlayacak gerilimlerin oluşabileceği şartlar oluşturulmuştur.

4.3.2.5. Kaplama Kompozisyonlarının Karakterizasyonu

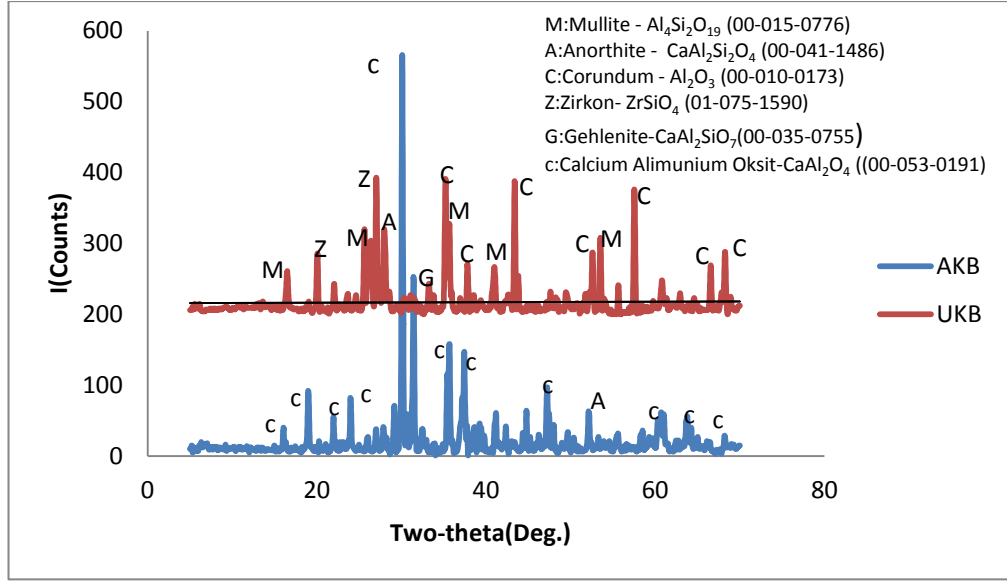
1220°C’de 3 saat sinterlenen alt ve üst kaplamalara ait pelet numunelerinden elde edilen X-ışını kırınım indis desenleri ayrı ayrı Şekil 4.11 ve 12’de ve karşılaştırmalı olarak da Şekil 4.13’te verilmiştir.



Şekil 4.11: 1220°C’de 3 saat sinterlenen alt kaplamaya ait XRD sonuçları.



Şekil 4.12: 1220°C’de 3 saat sinterlenen üst kaplamaya ait XRD sonuçları.



Şekil 4.13: 1220°C’de sinterlenen alt ve üst kaplamanın X-ray grafiği.

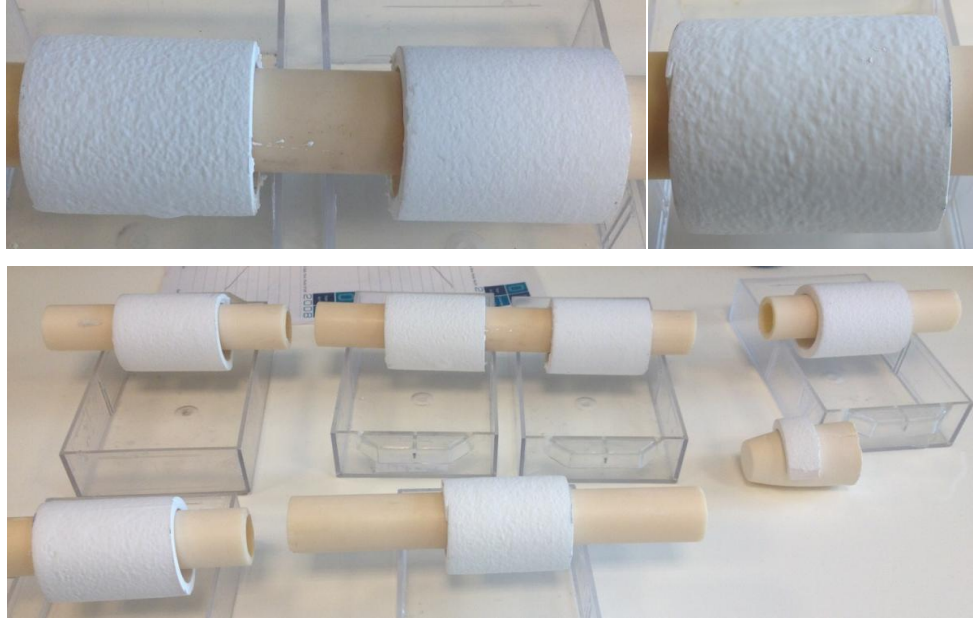
Şekil 4.11 ve 4.12’de verilen 1220°C’de 3 saat sinterlenen alt ve üst kaplamaların kırınım indis desenlerinin çözülmesi ile her bir numunenin mikroyapısında gelişen kristal fazlar belirlenmiştir. Tablo 4.3’te kaplamaların X-ışını difraksiyonu sonucu mikroyapılarında tespit edilen fazlar listelenmiştir. AKB’de gehlenit, kalsiyum alüminyum oksit, UKB’de müllit, korund, anortit ve zirkon oluşumu vardır.

Tablo 4.3: Alt ve üst kaplamaya ait XRD sonuçları.

KAPLAMA ADI	MEVCUT FAZLAR
AKB	gehlenit, kalsiyum alüminyum oksit
UKB	müllit, korund, anortit, zirkon

4.4. Ruloların Kaplanma Uygulamaları

Rulo üzerine daldırma yöntemi ile birden fazla uygulama yapılarak üretilen kaplamaların genel görüntüleri Şekil 4.14’te görülmektedir. Şekillerden de görüleceği üzere rulolar üzerinde makro ölçekte çatlak içermeyen başarılı kaplama eldesi mümkün olmuştur.

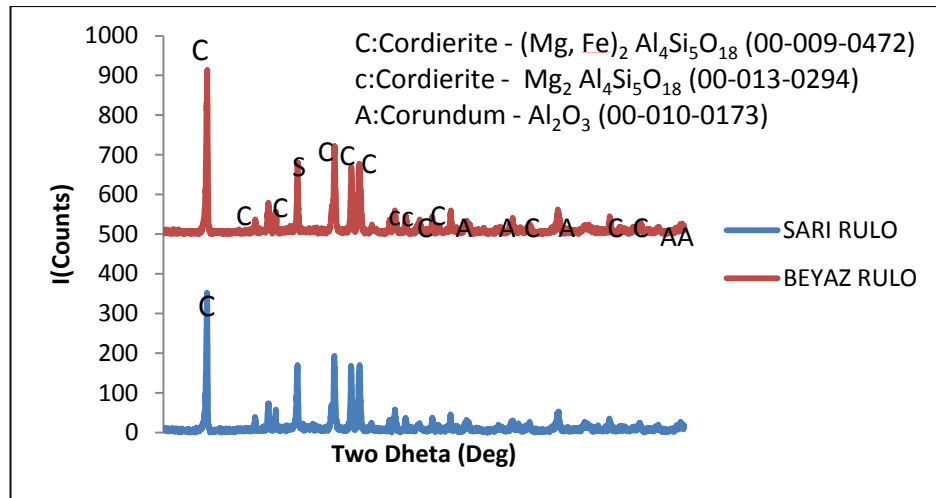


Şekil 4.14: Kaplama görüntüleri.

4.4.1. Ruloların Karakterizasyonu

Üzerlerine tekrarlanabilir nitelikte kaplama geliştirebilmek için öncelikle ruloların mikroyapıda sahip oldukları fazlar ve ısıl genleşme davranışları tespit edilmiştir.

İki farklı kaynaktan temin edilen ve ülkemizde endüstriyel olarak kullanılan fakat üretimi olmayan rulolardan elde edilen ve Şekil 4.15'te gösterilen XRD sonuçlarına göre her bir rulonun içerdiği fazlar Tablo 4.4' te verilmiştir.



Şekil 4.15: Sarı ve beyaz ruloya ait X-Ray grafiği.

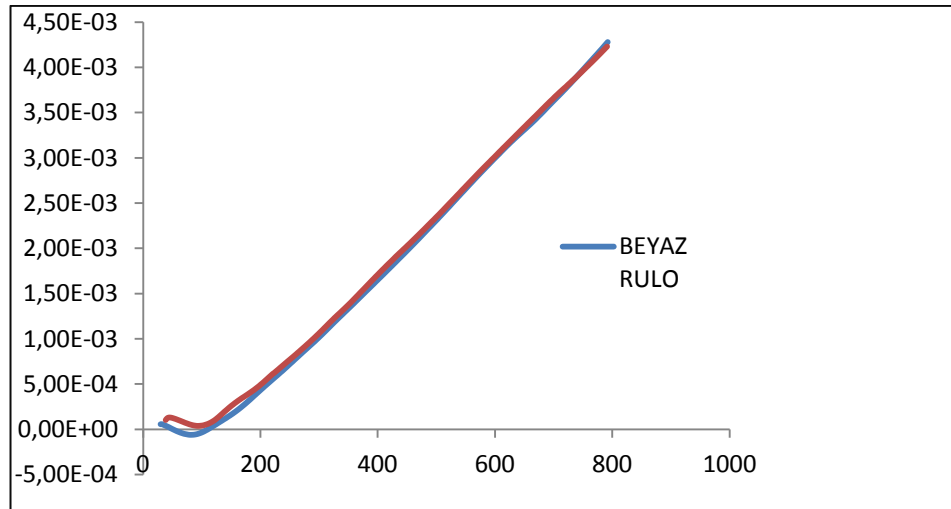
Tablo 4.4: Ruloların XRD sonuçları.

RULO İSMİ	MEVCUT FAZLAR
Beyaz renkli rulo	Kordiyerit, korund ve kristobalit
Sarı renkli rulo	Kordiyerit, korund ve kristobalit

Tablo 4.4'te de belirtildiği gibi ruloların kordiyerit esaslı olup mikroyapılarında reaksiyon atığı kalıntı alümina ve kristobalit formunda silika içerdiği tespit edilmiştir.

4.4.2. Ruloların Isıl Genleşme Katsayıları

Çin, İtalya ve Almanya gibi ülkelerden gelen ve ülkemizde endüstriyel olarak seramik fırınlarında kullanılan rulolara ait oda sıcaklığı ile 750°C arasında ölçüm sonucu elde edilen ısı genleşme davranışları Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16: İki farklı rulo numunesine ait ısı genleşme grafiği.

Isıl genleşme davranışı sıcaklık artışına bağlı olarak lineer olarak değiştiği tespit edilmiştir. 100-500°C ve 100-750°C sıcaklık aralıkları için ayrı ayrı hesaplanan ısı genleşme katsayısı (α) değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir. Isıl genleşme katsayısı 5,9 -6,5 arasında değişmektedir. Her ne kadar kordiyeritin ısı genleşme katsayısı 2,5-4,5 arası olsa da ruloların mikroyapılarında kalıntı alümina ve kristobalit içermelerinden dolayı ortalama ısı genleşme katsayılarının yüksek olmasına neden olmuştur.

Tablo 4.5: İki farklı rulo numunesine ait ısı genleşme sonuçları.

RULO CİNSİ	100-500 °C' DE ISIL GENLEŞME KATSAYISI, $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	100-750 °C' DE ISIL GENLEŞME KATSAYISI, $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
BEYAZ RULO	5,98	6,23
SARI RULO	6,04	6,50

4.4.3. Ruloların Sinterlenmesi

Alt ve üst kaplama karışımlarıyla kaplanan ve oda sıcaklığında kurutulan rulolar ve mekanik özellikler için çubuk halinde hazırlanan numuneler endüstriyel kullanım sıcaklığı olan 1220°C sıcaklıkta 3 saat sinterlendikten sonra mikroyapılarının tespit edilmesi için Taramalı Elektron mikroskopunda incelenmişlerdir.

4.4.4. Ruloların Temizlenmesi

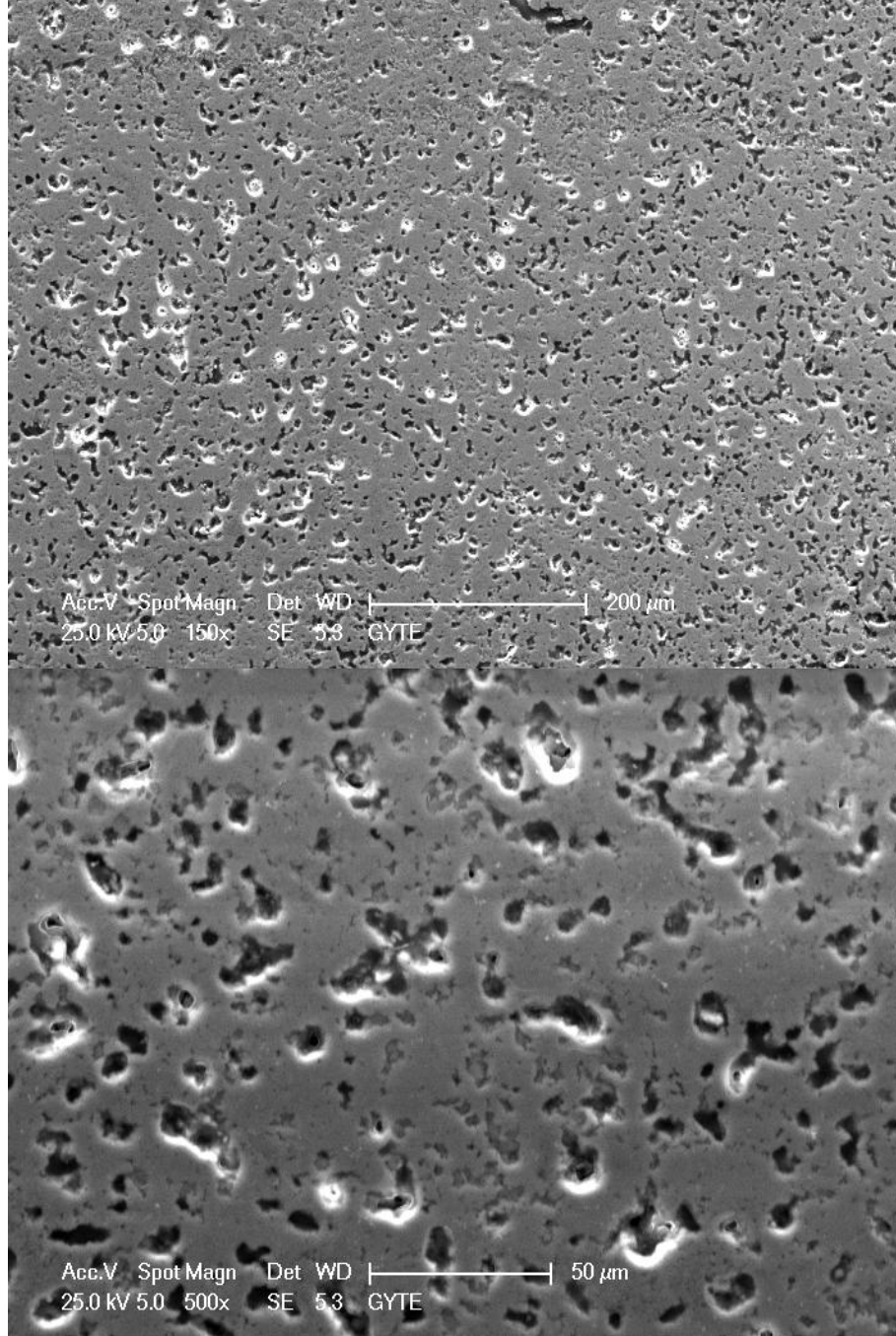
Sinterlendikten sonra rulo üzerindeki kaplamaya ufak bir yük darbesiyle kaplamanın rulo üzerinden kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini temsil eden görüntü Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17: Ruloların kullanıldıktan sonra yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılabilirliği görüntüsü.

Bu görüntüde rulo üzerindeki kaplamanın rulodan kabuk şeklinde düştüğü ve kaplama düştükten sonraki rulo yüzeyi görülebilmektedir. Bu da kaplamanın işlevini yitirdikten sonra rulo yüzeyinden kolaylıkla uzaklaştırılabileceğine işaret etmektedir.

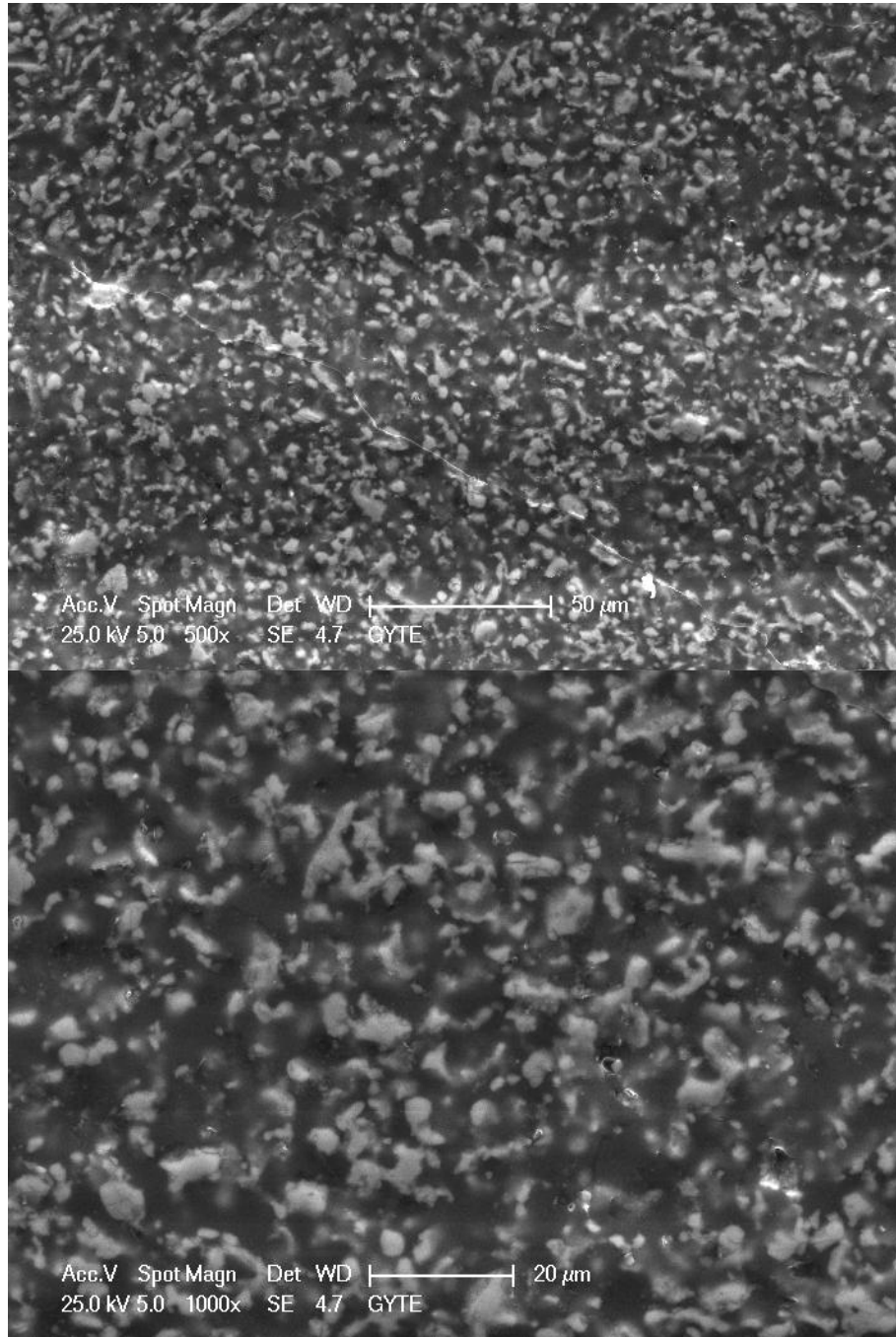
4.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı İncelemesi



Şekil 4.18: Alt kaplama karışımına ait 1220°C’de 3 saat sinterlenmiş çubuk numuneden farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri.

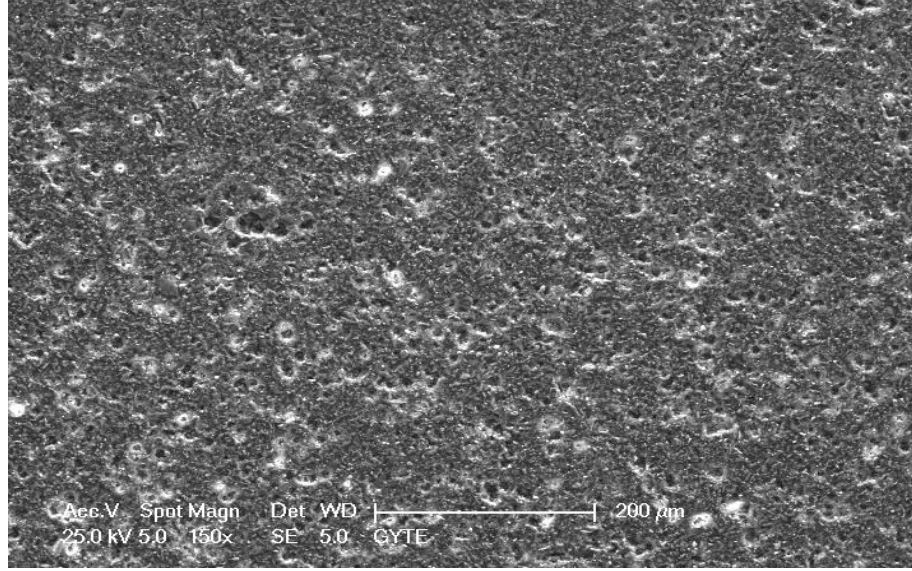
1220°C’de 3 saat sinterlenmiş alt kaplama karışımından elde edilen ve gözenek dağılım yapısını gösteren SEM fotoğrafı Şekil 4.18’de verilmiştir. Gözeneklerin görece kaba boyutta oldukları ve birbirleriyle ilişkili halde olduğu açıkça görülmektedir.

Aynı numunenin asit ile dağlanmış bölgesinde kristal fazlarının homojen dağılımını gösteren SEM görüntüsü Şekil 4.19’da gösterilmektedir.



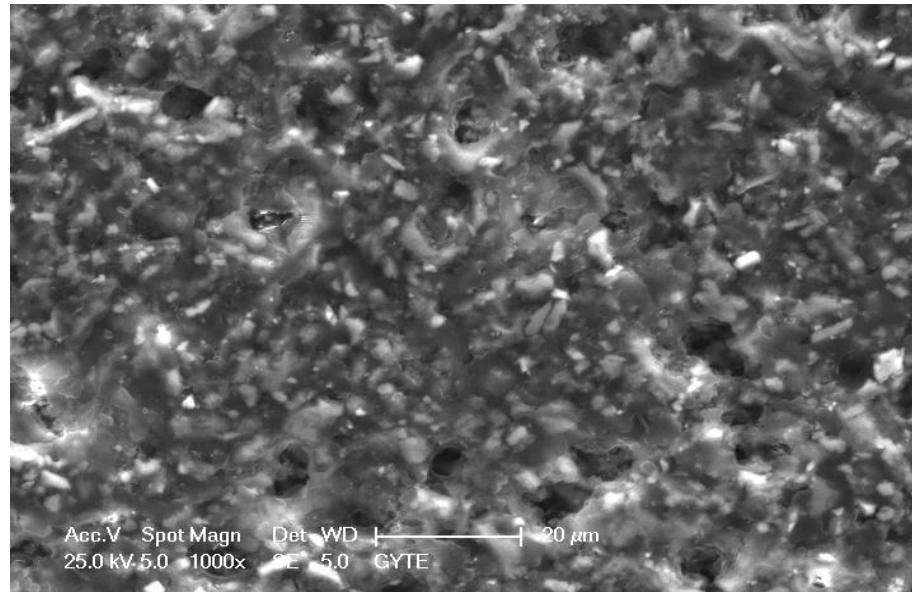
Şekil 4.19: 1220°C’de sinterlenen alt kaplama numunesine ait dağlanmış farklı büyültmelerde alınmış SEM görüntüleri.

1220°C’de 3 saat sinterlenmiş üst kaplama karışımından elde edilen ve gözenek dağılım yapısını gösteren SEM fotoğrafı Şekil 4.20’de verilmiştir. Gözeneklerin görece daha ince boyutta oldukları ve birbirlerinde izole halde olduğu açıkça görülmektedir.



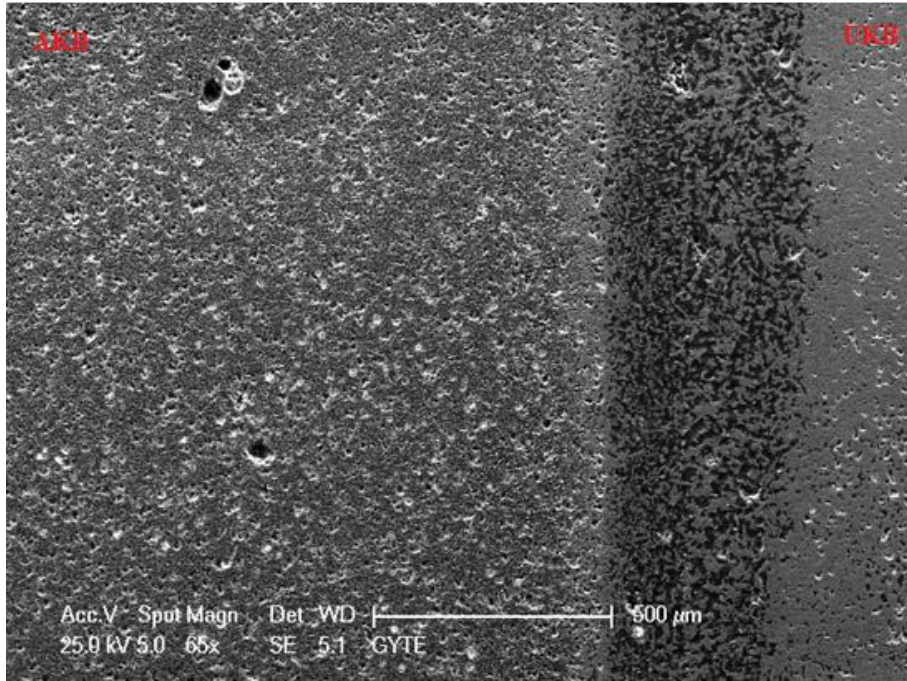
Şekil 4.20: 1220°C’de sinterlenen üst kaplama numunesine ait gözenek dağılımını gösteren SEM görüntüsü.

Aynı numunenin asit ile dağlanmış bölgesinde kristal fazlarının homojen dağılımını gösteren SEM görüntüsü Şekil 4.21’de gösterilmektedir.



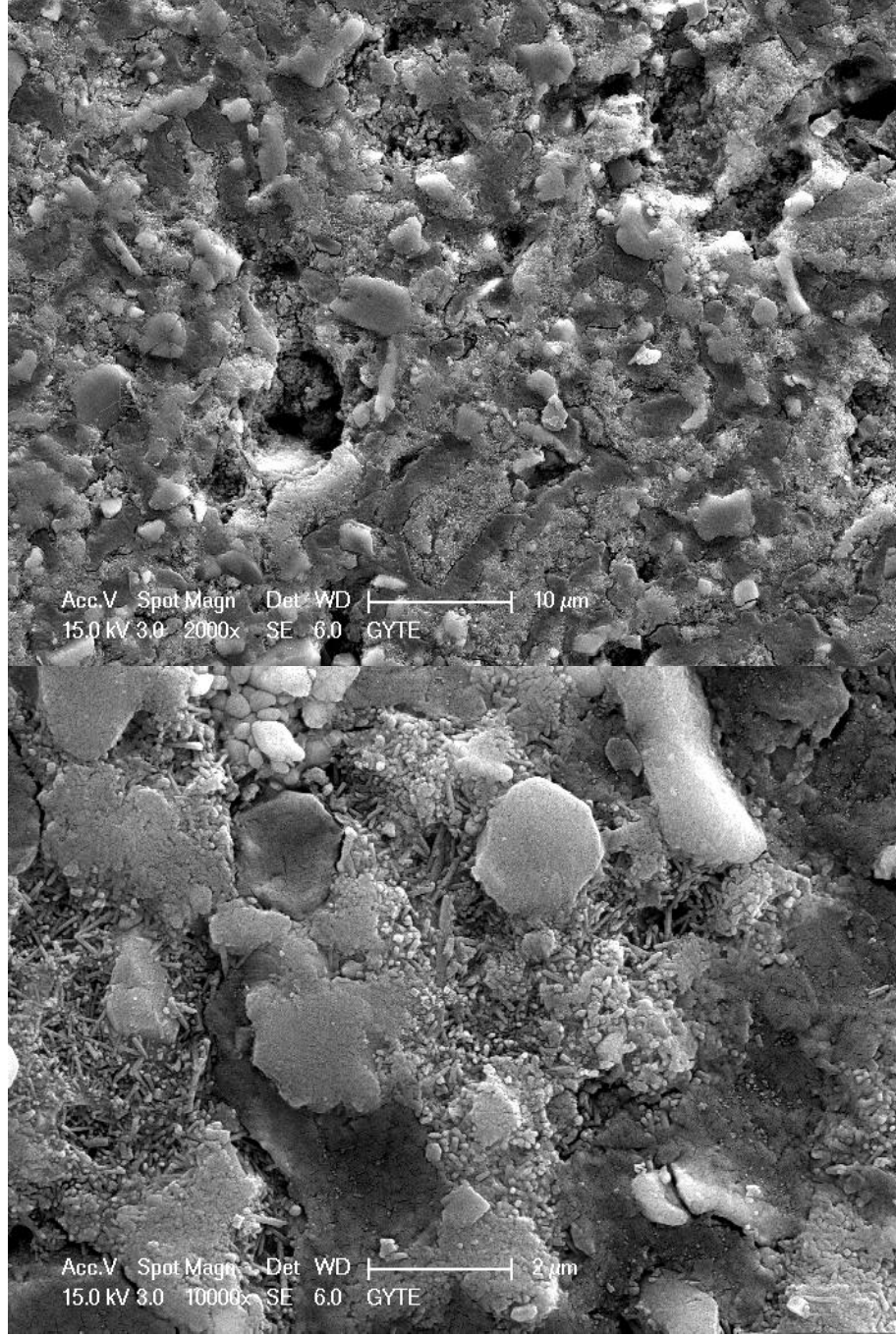
Şekil 4.21: 1220°C’de sinterlenen üst kaplama numunesine ait dağlanmış bölgeden elde edilen SEM görüntüsü.

Şekil 4.22’de alt ve üst kaplama bir arada olacak şekilde preslenen numuneden elde edilen ve arayüzeyi gösteren mikroyapı fotoğrafı görülmektedir. Yukarıda alt ve üst kaplama karışımları için ayrı ayrı verilen mikroyapı görüntülerinden anlaşıldığı üzere alt kaplama karışımı çok daha kaba boyutta ve birbirleriyle ilişkili gözenekler içermektedir. Bu gözenekler; iki kaplama karışımının birlikte sinterlenmesi sırasında üst kaplama karışımında gelişen sıvı faz tarafından doldurulmuştur. Bu etki açıkça Şekil 4.22’de verilen mikroyapı görüntüsünde; ortanın sağındaki bölgede siyah renkli alanlarla görülmektedir. Şekilde koyu renkli görünen kısım alt bölge gözeneklerinin doldurulması ile iki tabaka arasında kuvvetli bir bağın oluştuğuna işaret etmektedir.



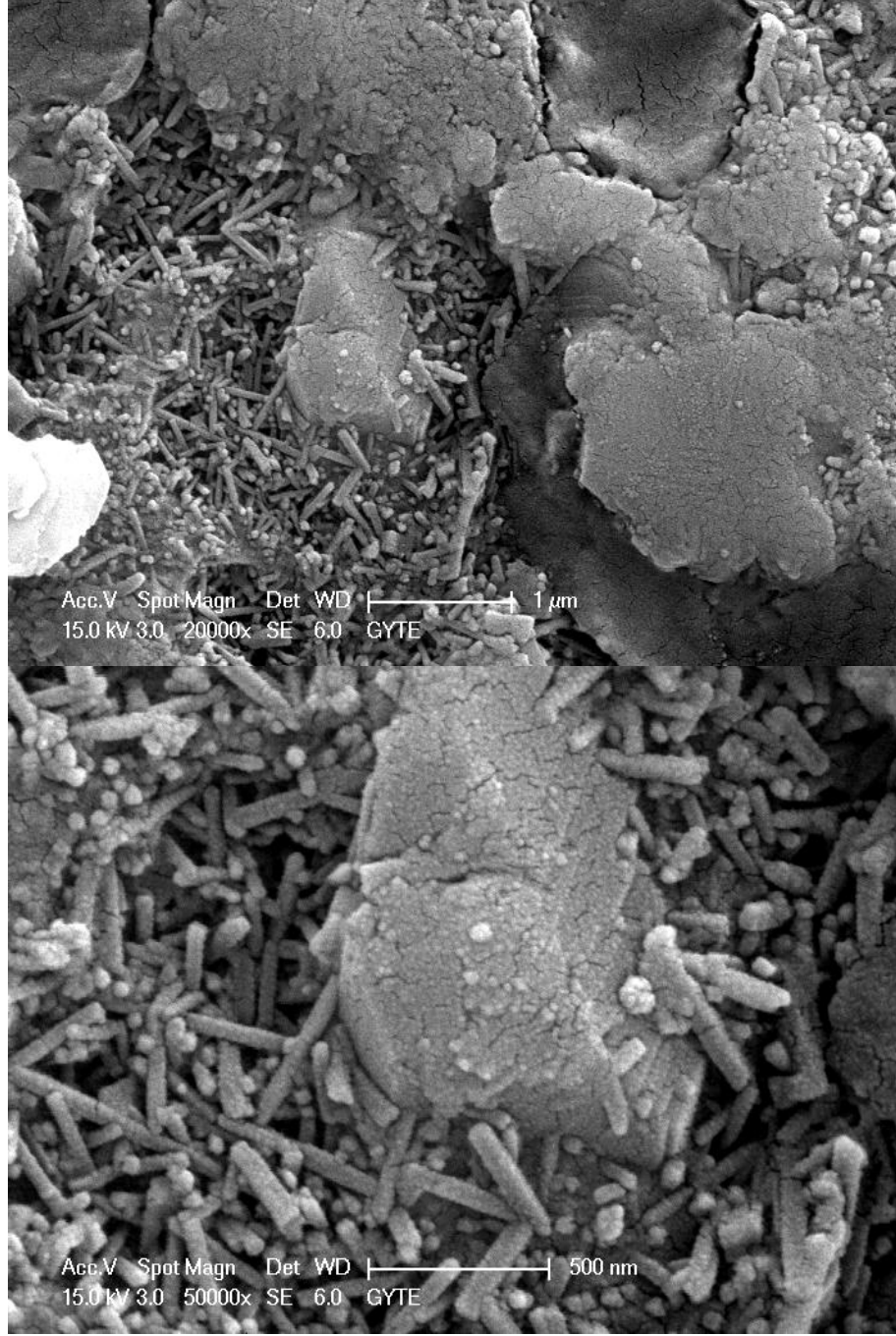
Şekil 4.22: 1220°C’de sinterlenen alt ve üst kaplama karışımının birlikte preslenerek üretilen numuneye ait SEM görüntüsü.

Şekil 4.23 ve 4.24’te alt ve üst kaplama karışımlarının rulo üzerine uygulanması ve 1220°C’de sinterlenmesiyle üretilen kaplamaların yüzeyinden farklı büyütmelerde (yani üst kaplamadan) elde edilen SEM fotoğrafları görülmektedir. Rulo üzerine kaplanmış tabakada farklı kristal bölgelerin oluştuğu gözlemlenmektedir. Reaksiyona girmeden kalan taneciklerin etrafında karışımı oluşturan diğer bileşenlerin reaksiyona girerek oluşturduğu iğnemi yapıda kristaller gözlenmektedir.



Şekil 4.23: Rulo üzerine kaplanmış olan üst kaplamaya ait dağlanmış bölgeden alınan farklı büyültmelerde SEM görüntüleri.

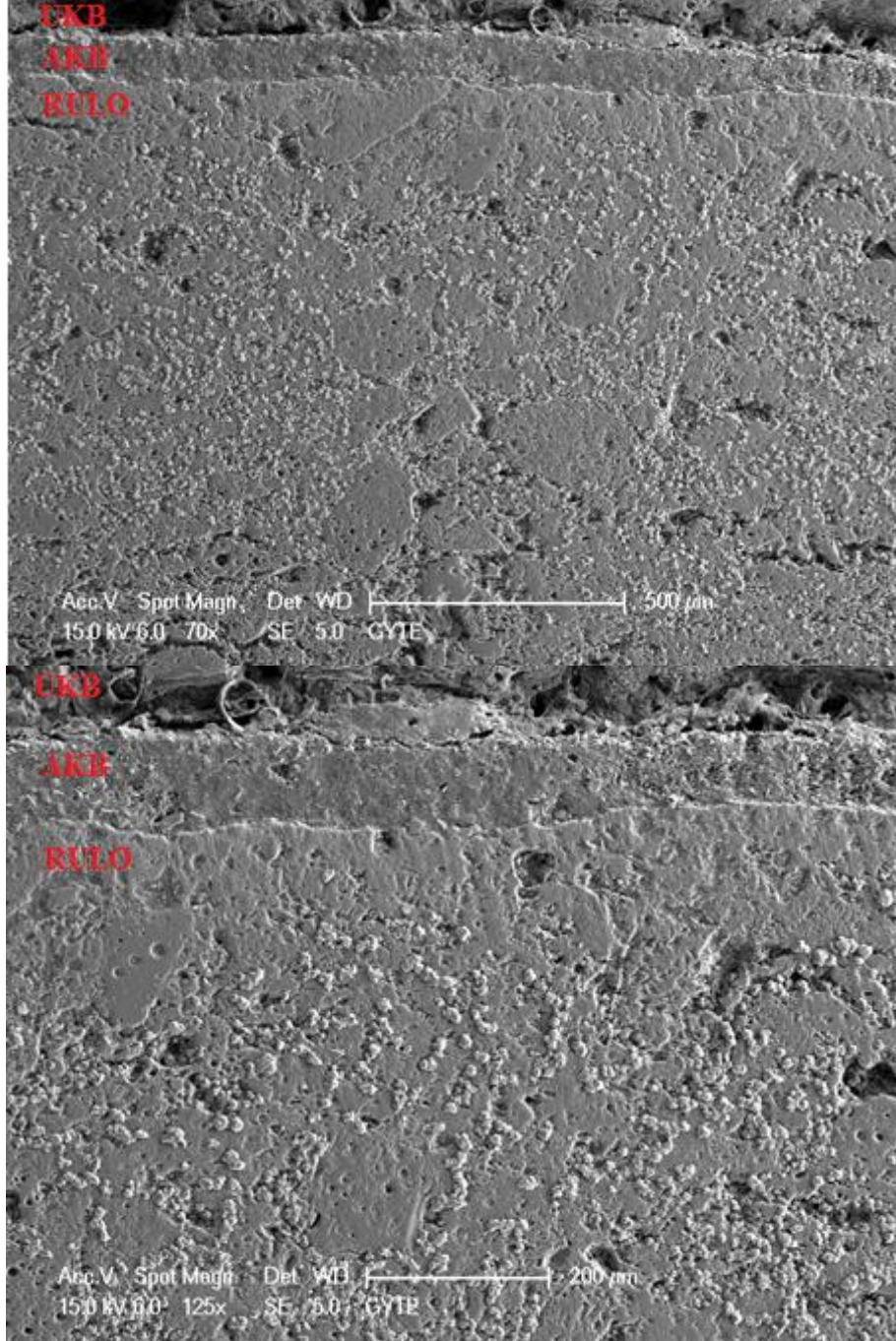
Özellikle Şekil 24’te verilen mikroyapı görüntülerinde açıkça görüldüğü üzere; bu kristaller yaklaşık 500 nm uzunluğunda iğnesel yapıda birbiri içine girerek bir ağ yapısı oluşturmaktadırlar. Bu kristaller x-ışını kırınım indis desenlerinin çözümünden de anlaşıldığı üzere birincil tip müllit kristalleridir.



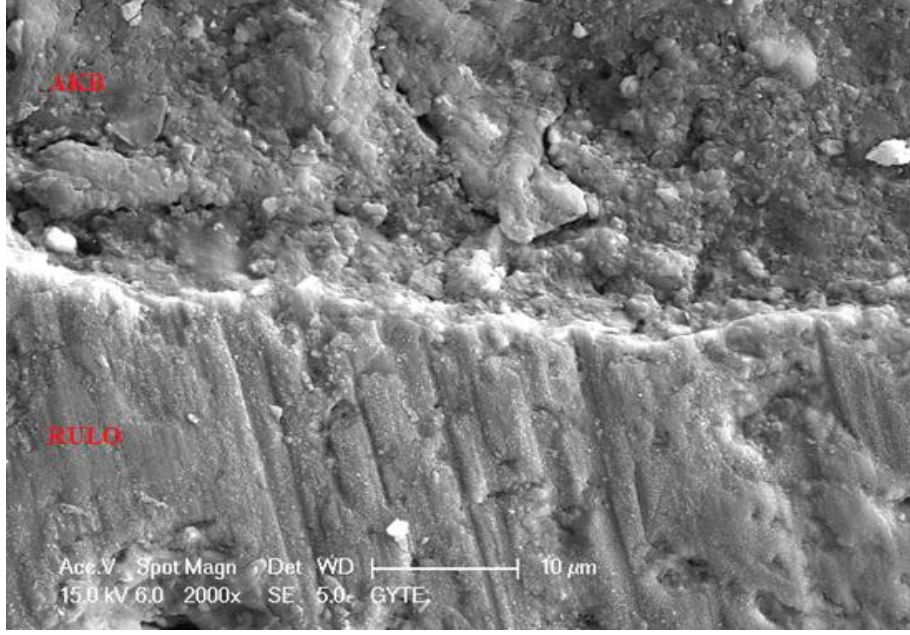
Şekil 4.24: Rulo üzerine kaplanmış olan üst kaplamaya ait dağlanmış bölgeden alınan ve reaksiyon ürünü olan kristalleri gösterir farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.

Şekil 4.25 ile 4.28 arasında verilen mikroyapı görüntüleri rulo ile üzerine uygulanan kaplamaların arayüzeyini göstermektedir. Şekil 4.25'te verilen düşük büyütmelerde alınmış SEM arayüzey görüntüsü, rulo ile üzerine uygulanan kaplamaların rulo üzerindeki devamlılığını göstermektedir. Özellikle, Şekil 4.26'da verilen SEM görüntüsü alt kaplamanın rulo ile belirgin bir arayüzey oluşturduğunu

göstermektedir. Bu arayüzey; rulo ile alt kaplama arasında kuvvetli bağlanmayı sağlayacak bir reaksiyon bulunmadığını göstermektedir. Bununla birlikte alt kaplama tabakası rulo üzerinde çatlamadan bir bütün olarak kontak halinde olduğu görülmektedir.

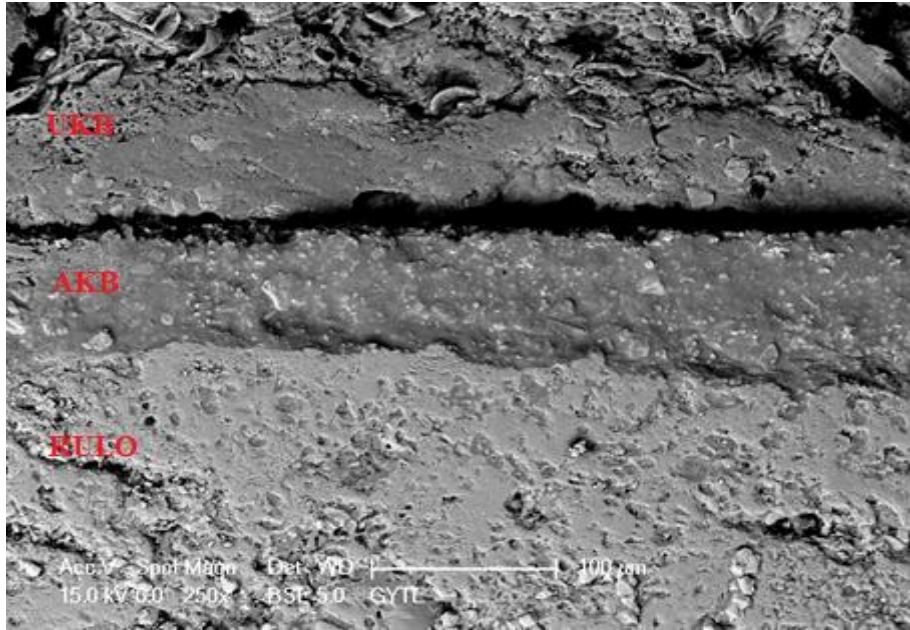


Şekil 4.25: Rulo ve üzerindeki kaplamaları bir arada gösteren arakesite ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri.

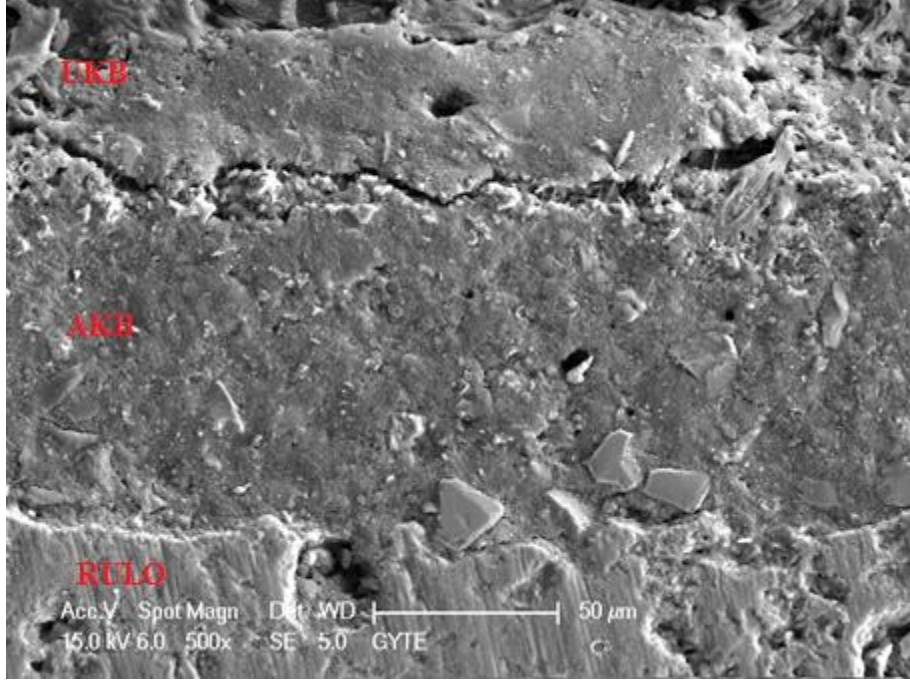


Şekil 4.26: Rulo ile üzerine kaplanan alt kaplama tabakası arasında oluşan arayüzey SEM görüntüsü.

Rulo ile alt kaplama arasında belirgin bir ayrılma yok iken alt ve üst kaplama arasında bir çatlak oluşumu içeren bölge tespit edilmiştir (Şekil 4.27). Ancak, bu çatlak bölgesi detaylı incelendiğinde üst kaplama ve alt kaplama arayüzeyinde gelişen ince kristallerin bu tabakaları birbirine kenetlendiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.28).

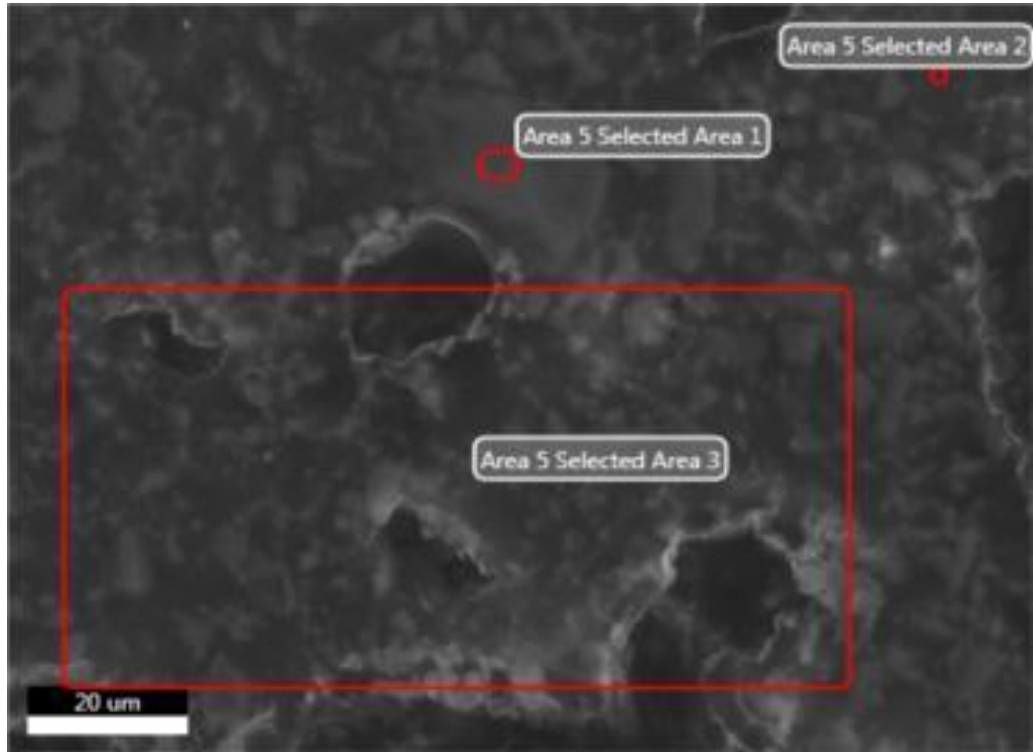


Şekil 4.27: Alt ve üst kaplama tabakaları arasında çatlak varlığını gösteren arayüzey SEM görüntüsü.

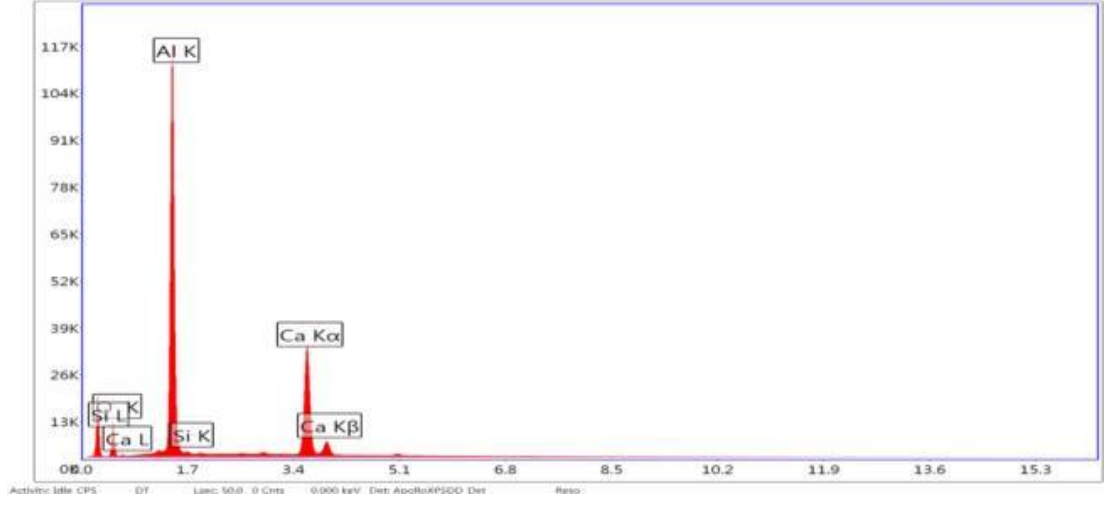


Şekil 4.28: Alt kaplama ve üst kaplama tabakaları arasında oluşan çatlakta gelişen küçük kristalleri gösteren SEM görüntüsü.

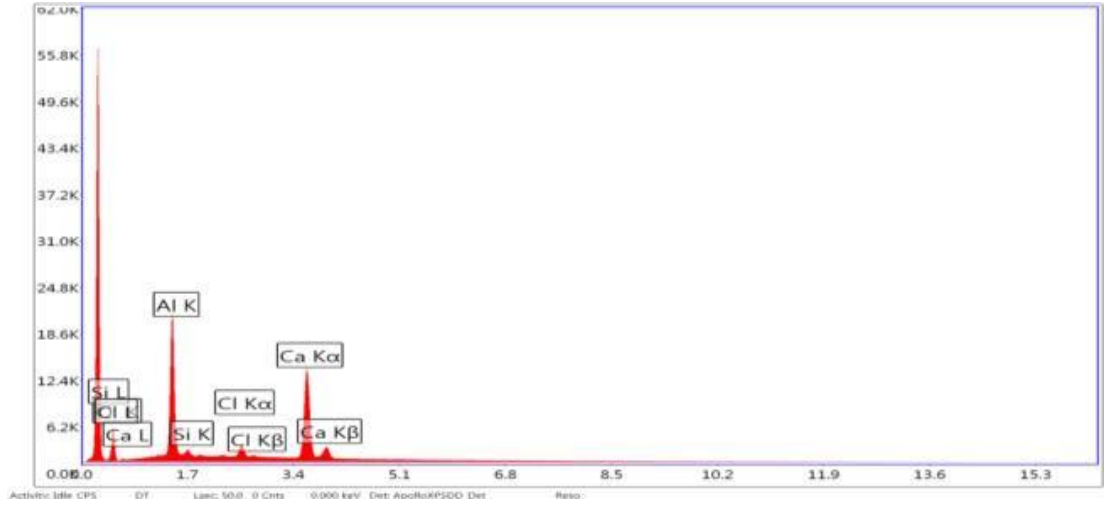
Alt kaplama tabakasının yüzeyinin farklı bölgelerinden elde edilen EDS analiz sonuçları Şekil 4.29 ile 4.32’de verilmektedir.



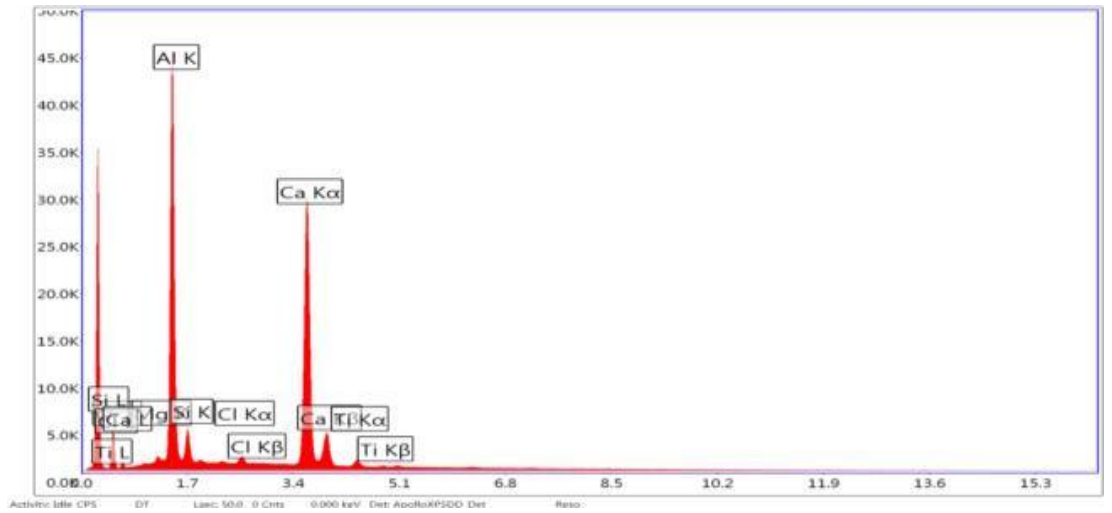
Şekil 4.29: Alt kaplamaya ait yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 4.30: Şekil 4.29'daki görüntünün Alan-1'in EDS grafiği.



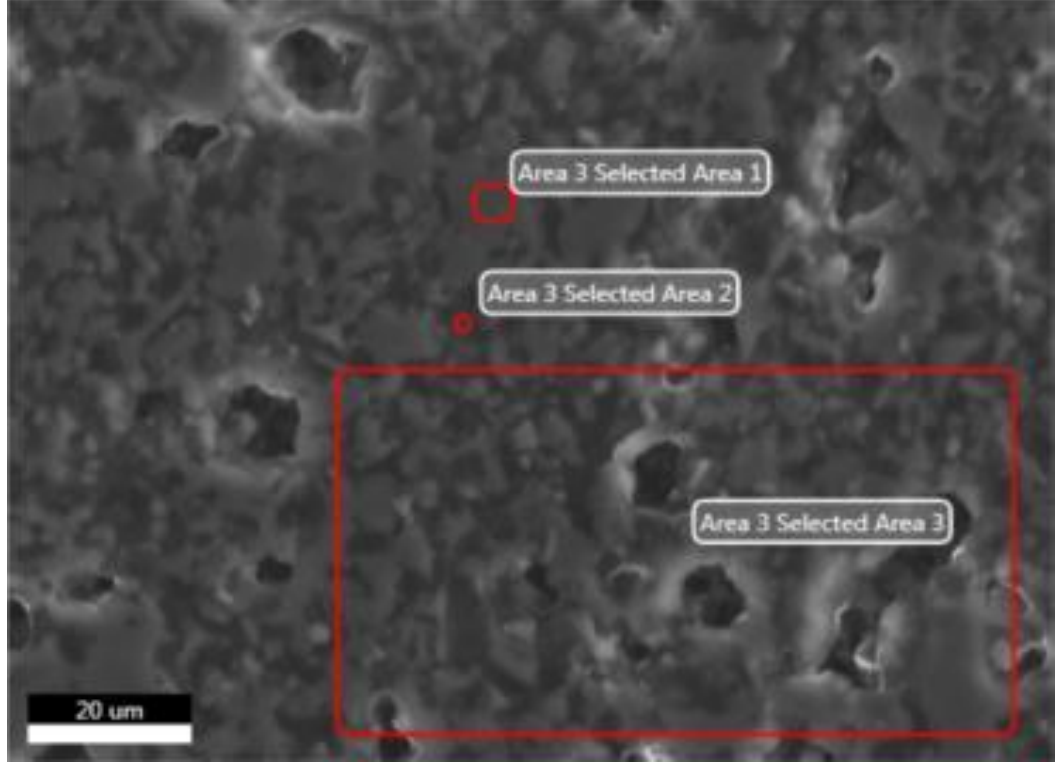
Şekil 4.31: Şekil 4.29'daki görüntünün Alan-2'in EDS grafiği.



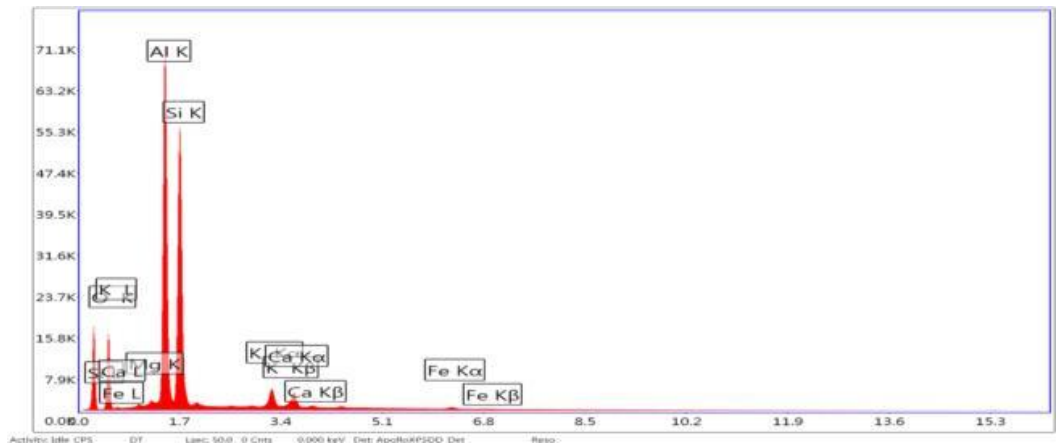
Şekil 4.32: Şekil 4.29'daki görüntünün Alan-3'in EDS grafiği.

Şekil 4.29'daki SEM görüntüsünün Alan-1-2-3 nolu bölgelerinden alınan EDX analizlerine bakıldığında; x-ışını kırınım analizinden elde edilen sonuçlara paralel bir şekilde Ca-Alüminat esaslı bir faz olduğu anlaşılmaktadır.

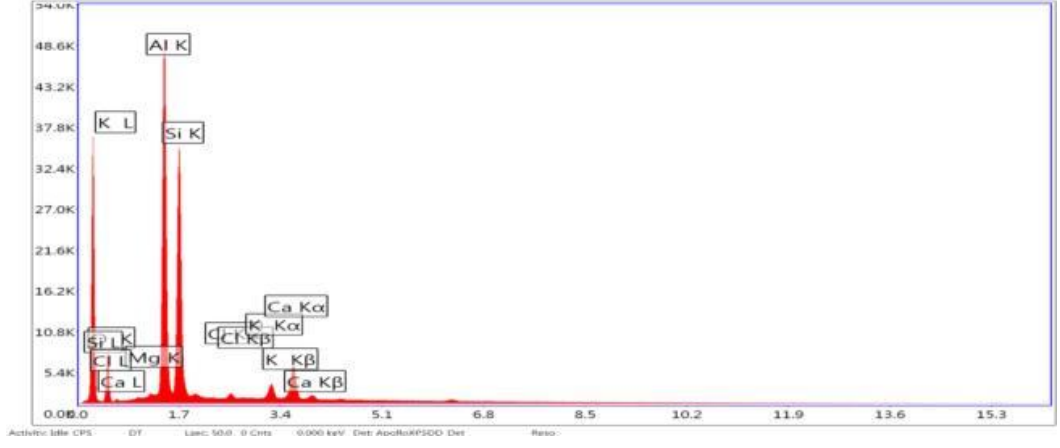
Üst kaplama tabakasının yüzeyinin farklı bölgelerinden elde edilen EDS analiz sonuçları Şekil 4.33 ile 4.36'da verilmektedir.



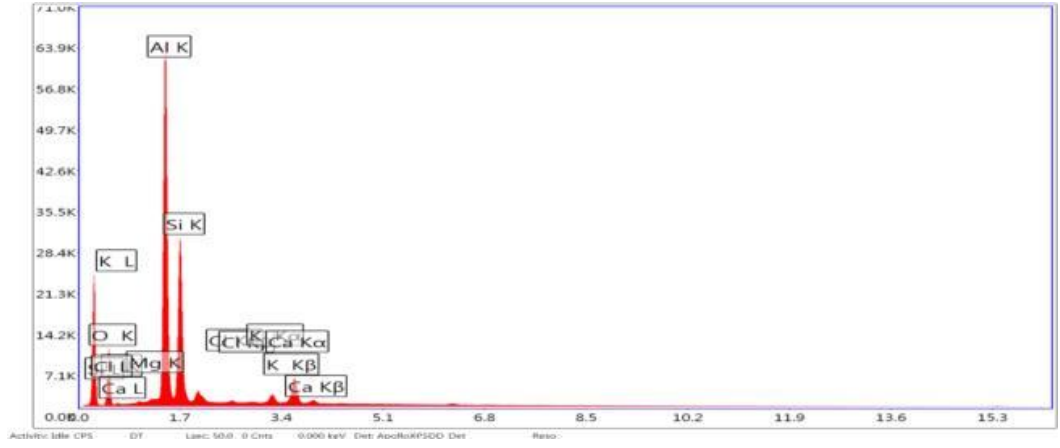
Şekil 4.33: Üst kaplamaya ait yüzey SEM görüntüsü.



Şekil 4.34: Şekil 4.33'teki görüntünün Alan-1'in EDS grafiği.



Şekil 4.35: Şekil 4.33'teki görüntünün Alan-2'in EDS grafiği.



Şekil 4.36: Şekil 4.33'teki görüntünün Alan-3'in EDS grafiği.

Şekil 4.33'teki SEM görüntüsünün Alan-1-2-3 nolu bölgelerinden alınan EDS analizlerine bakıldığında; x-ışını kırınım analizinden elde edilen sonuçlara paralel bir şekilde müllit esaslı bir faz olduğu anlaşılmaktadır.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu çalışmada, kordiyerit esaslı fırın rulolarının koruyucu bir tabaka ile kaplanması ve bu kaplamanın fonksiyonunu yitirdiğinde rulo üzerinden kolaylıkla uzaklaştırılarak yeniden kaplanabilir nitelikte bir kaplama olacak şekilde geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu hedefin gerçekleştirilmesi için rulo üzerine iki katmandan oluşan kaplama uygulanmıştır.

İlk tabaka, üzerine kaplanacak ikinci katman ile seramik rulo arasında bir ara geçiş yüzeyi oluşturmaktadır. Bu tabaka; kullanım sırasında işlevselliğini yitiren koruyucu kaplama tabakasının seramik rulo üzerinden kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi için seramik rulo ile kuvvetli arayüzey kimyasal bağları oluşturmadığı mikroyapı incelemesiyle tespit edilmiştir.

Bu fonksiyonu gerçekleştirebilmesi için bu tabakanın granit pişirim sıcaklığı olan 1200-1250°C arasında seramik rulo yüzeyini ıslatmayacak şekilde reaksiyonları geliştiren kompozisyonda hazırlanmıştır.

Ayrıca, bu tabakanın ısıl genleşme katsayısı üzerine kaplanacağı seramik rulonun ısıl genleşme katsayısından önemli oranda farklıdır.

Bu farkın neden olacağı gerilimler, rulo üzerine kaplanan tabakaların işlevselliğini yitirdiğinde kolaylıkla rulo üzerinden uzaklaştırılmasını sağlanmaktadır.

İlave olarak, bu ara katman 1200-1250°C arasında çok yüksek yoğunluğa ulaşmayacak şekilde yani; çok gözenekli bir yapıya sahip olacak şekilde sinterleme davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.

Böylelikle üzerine kaplanacak üst katmanın bu gözenekli yapının önemli kısmını doldurarak, 1200-1250°C arasında sinterleme sırasında aralarında kuvvetli tutunma sağlayacak arayüzey reaksiyonlarının gelişmesi sağlanmıştır.

Üst tabakanın ise, ruloların üzerinden geçecek granitlerle temas ettiğinde maruz kalacağı darbelere dayanacak kadar bir mukavemete sahip olduğu ve mukavemet artışının görece alt katmana göre daha yüksek yoğunluk kazanımını sağlayacak bir sinterleme davranışına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bu sinterlemeyi sağlayacak nitelikte mikroyapıda gelişen camsı fazın üzerinden taşınacak graniti ıslatarak reaksiyona girmeyecek, yani; kaplamanın refrakterlik niteliğini bozmayacak şekilde olduğu gözlemlenmiştir.

Ayrıca, üst katmanın ısı genleşme katsayısının alt katmanın ısı genleşme katsayısından daha düşük yani; rulonunkine benzer bir değerde olması sağlanmıştır.

Böylelikle kaplama tabakası içinde gelişecek basma gerilimlerinin bir alt tabaka içinde gelişerek çekme gerilimleri ile dengede olması sağlanmıştır.

Yukarıda belirtilen şartları sağlayacak şekilde, kordiyerit esaslı rulo üzerine kaplanan birinci alt katmanın Ca-spinel esaslı, üst katmanın ise anortit-müllit esaslı reaksiyonları geliştirdiği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; bu iki tabakanın birbirlerine karıştırılmayacak şekilde rulo üzerine ayrı ayrı uygulanması ve 1220°C’de sinterlenmesiyle rulo üzerine tekrarlanabilir nitelikte kaplamaların gelişmesi sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] İmar K., Yener D., (1996), “3. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı”, 1. Baskı, Anadolu Üniversitesi Yayınları.
- [2] Öz E., (2005), “Borik Asit Katkılı Forsterit Üretimi”, Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- [3] Camerucci M.A., Urretavizcaya G., (2001), “Electrical Properties and Thermal Expansion of Cordierite and Cordierite-mullite Materials”, Journal of the European Ceramic Society, 21 (2), 2917–2923.
- [4] Sezen M., (2005), “Düşük Kil İçerikli Üretilen Anortit Bazlı Vitrifiye Seramiklerinde Pyroplastik Deformasyon Davranışı”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [5] Yılmaz H., (1998), “Seramik Fırınlarında Kullanılan Taşıyıcı Refrakter Malzemesi Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.
- [6] Başkan Ö., (2006), “Granit Seramik Üretim Prosesinde Öğütme Öncesi Boyut Küçültmenin Enerji Tasarrufuna Katkısının Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [7] Sayarer G., (2006), “Seramik Yer Karosu Bünyede Bazaltın Alternatif Bir Hammadde Olarak Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [8] Erkmén E., (1996), “Seramik Faz Diyagramları”, 1. Baskı, Anadolu Üniversitesi Yayınları.
- [9] Web 2, (1996), http://webmineral.com/Mineral_Definition.shtml, (Erişim Tarihi: 22/06/2013)
- [10] Ebadzadeh T., Lee W.E., (1998), “Processing-Microstructure-Property Relations in Mullite-Cordierite Composites”, Journal of the European Ceramic Society, 18 (3), 837- 848.
- [11] Arcasoy A., (1983), “Seramik Teknolojisi”, 2. Baskı, Marmara Üniversitesi Yayınları.
- [12] Saha B.P., Johnson R., (2001), “Thermal Anisotropy in Sintered Cordierite monoliths”, Material chemistry and physics Elsevier, 67, 140-145.
- [13] Richerson D.W., (1992), “Modern Ceramic Engineering”, 3rd Edition, NewCastle Library.
- [14] Lamar R.S., Warner M.F., (1954), “Reaction and Fired Property Studies

- of Cordierite Composition'', Journal of American Ceramic Society, 37 (2), 602-610.
- [15] Beals R.J., Cook R.L., (1952), ''Low expansion Cordierite Porcelain'', Journal of American Ceramic Society, 35 (2), 53-57.
- [16] Sorrel C.A., (1960), ''Reaction sequence and Structural Changes in Cordierite bodies'', Journal of American Ceramic Society, 43 (4), 337-343.
- [17] Mohr W.C, (1977), ''Development of Properties in Cordierite Kiln Furniture'', Journal of American Ceramic Society, 56 (5), 428-430.
- [18] Gökçe H., (2002), ''Doğal Hammaddelerden Sentetik Kordiyerit Seramiklerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu'', Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [19] Öztürk A., (2001)''Seramik Esaslı Fiberlerle Takviye Edilmiş Kordiyerit ve Müllit Matris Kompozitler'', Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- [20] Çakır Ö.L., (1981), ''Production of Cordierite Ceramics from Domestic Raw Materials'', Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- [21] Okada K., Pask J.A., Schneider H., (1994), ''Mullite and Mullite Ceramics'', 2nd Edition, John Wiley and Sons Publication.
- [22] Bettges H., (1990), ''High Alumina Rollers for Roller Kilns'', Interceram, 39 (7), 28-30.
- [23] Novaref S., (1995), ''A New Roller Generation for Roller Kilns'', Interceram, 44 (5), 336-337.
- [24] Özyeşilpınar N., (2006), ''Yeni Geliştirilen Anortit Bazlı Vitrifiye Seramiği için Sır Bünyesi Geliştirilmesi'', Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [25] Synder, R., (1996), ''Introduction to X-Ray powder diffractometry'', 3rd Edition, John Wiley&Sons Publication.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Eskişehir’de tamamladı. 2000 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümünde lisans eğitime başladı. 2004 yılında mezun oldu. 2011 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitime başladı. 2014 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2005-2010 yılları arasında İstanbul Seramik Sanayi Ticaret Anonim Şirketi’nde Ar-ge ve Proses Kontrol Sorumlusu olarak çalıştı. 2010-2012 yılları arasında Tamsa Granit Anonim Şirketi’nde Ür-ge ve Ar-ge Mühendisi olarak çalıştı.