KAPALI GÖZENEKLİ KAROLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Doktora Tezi

Güneş Ç. KORÇ

Eskişehir / Nisan 2017

KAPALI GÖZENEKLİ KAROLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Güneş Ç. KORÇ

DOKTORA TEZİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ferhat KARA

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nisan / 2017

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Güneş KORÇ'un **"Kapalı Gözenekli Karoların Geliştirilmesi"** başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Doktora tezi, 14/04/2017 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	**İmza**
Üye (Tez Danışmanı)	**: Prof. Dr. Ferhat KARA**	**……**
Üye	**: Prof. Dr. Alpagut KARA**	**……**
Üye	**: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN**	**……**
Üye	**: Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ**	**……**
Üye	**: Doç. Dr. Veli UZ**	**……**

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …… tarih ve …… sayılı kararıyla onaylanmıştır

Enstitü Müdürü

ÖZET

KAPALI GÖZENEKLİ KAROLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Güneş Ç. KORÇ
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan, 2017

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA

Günümüzde seramik yer karolarının dekoratif ve yapısal özelliklerinin yanında ısı yalıtımı ve termal konfor gibi ilâve fonksiyonlar eklenmektedir. Ayrıca porselen karo ürünleri yeni pazar eğilimleri, iç-dış cephe uygulamalarında kullanılacak hafif ürünlere artan bir ilgi olduğunu göstermektedir. Belirtilen fonksiyonların tümü bünyedeki toplam gözenek miktarı, boyutu ve morfolojisinin dikkatli bir şekilde kontrolüne bağlıdır. Bu çalışmada yer karosunu, diğer tüm gerekliliklerini koruyarak (mekanik dayanım vb.) kapalı gözenekli yapıda geliştirmek amaçlanmıştır. Bu sayede termal iletkenliğini düşürmek suretiyle, özellikle iç mekan uygulamaları için ahşap malzemelere alternatif karoların üretilmesi mümkün olacaktır. Bu kapsamda, saf silisyum karbür (SiC), porselen karo parlatma atığı ve seryum oksitin köpükleştiricilerin katkı olarak kullanıldığı porselen karo bünyeler hazırlanarak, endüstriyel hızlı pişirim koşullarında farklı sıcaklıklarda toplamda 40 dk. sinterlenmiştir. Çalışmada katkı miktarı, tane boyutu, bünye kompozisyonu ve bünye sinterlenme sıcaklık ve sürelerinin piroplastik kütlede gözenek oluşum sürecine etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, 10 μm altında ve geniş bir tane boyut aralığına sahip SiC katkılarıyla porselen karo bünyelerde etkin bir kapalı gözenek oluşturulabileceğini göstermektedir. Kapalı gözenek boyutu ve toplam hacmi porselen karo sinterlenme kinetiğinin kontrolüyle sağlanabilmektedir. Bünyede sağlanacak maksimum kapalı por miktarı, mekanik mukavemetteki düşüş ve piroplastik deformasyon davranışı tarafından belirlenmektedir.

Anahtar kelimeler: SiC, köpükleştirme, sinterlenme, porselen karo

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF FLOOR TILES WITH CLOSED POROSITY

Güneş Ç. KORÇ

Department of Ceramic Engineering

Anadolu University, Graduate School of Science, Nisan, 2017

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA

The decorative and structural functions of ceramic floor tiles have now been coupled with additional features, such as thermal insulation and thermal comfort. Also, recent market trends for porcelain stoneware tiles indicate that there is a growing interest for lightweight products, to be used vertically, in internal walls or ventilated facades. The optimization of all functionalities depends on a careful control of closed porosity, in terms of overall amount, size and morphology. The aim of this study is to develop a ceramic floor tiles with closed porosity maintaining the properties and characteristics required for the finished products. For this aim, porcelain green bodies with pure SiC powder, porcelain tile polishing waste and cerium oxide (CeO_2) powder as foaming agents, and were sintered at industrial fast firing conditions in which the total firing program was 40 min. The effect of SiC content, particle size, body compositions and sintering temperature on foaming properties of porcelain tiles were investigated. The experimental results show that a small amount of SiC with a particles size below 10 μm provides high amount of porosity due to the oxidation reaction of SiC particles. The closed pore size and pore volume can be controlled by changing the sintering kinetics of the porcelain tile body and the mechanical properties were improved by designing the porcelain tile recipes. The loss of mechanical strength of the tiles and their pyroplastic deformation controls the maximum attainable amount of closed porosity.

Key words: SiC, foaming, sintering, porcelain tile

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım ve tüm iş hayatım boyunca kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana her zaman yol gösterici ve destek olan çalışmaktan büyük bir onur duyduğum değerli danışmanım, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ferhat KARA'ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezimin, Teydep projesi olarak sunulması ve kabul edilmesinde beni cesaretlendiren, tez izlemelerime katılarak yorumları ve fikirleri ile çalışmalarıma her anlamda destek olan Ar-ge koordinatörüm, sevgili hocam Prof. Dr. Alpagut KARA'ya

Tez izlemelerime katılarak beni çalışmalarım hakkında yönlendiren ve her tez izleme sonrasında yeni fikirlerle çalışmama devam etmemi sağlayan, aynı zamanda Teydep projesi hakemim çok değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ'a,

Güler yüzü, daima pozitif yaklaşımları ve tez çalışmalarımdaki değerli katkıları için sevgili hocam Adnan TEZCAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımı yürütmemde bana yardımcı olan sevgili iş arkadaşlarım Mustafa ÇOBANCI, Göksel YILMAZ, Orhan ÇETİN, Erkan SARIN ve isimlerini tek tek sayamadığım tüm SAM çalışanı arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca, desteği ile her zaman yanımda olan canım annem Türkan ÇİĞDEMİR'e, sevgisi ile hayatımı dolduran sevgilim eşim Özmen KORÇ'a ve nefesim olan canım kızım Özgün KORÇ'a sonsuz teşekkürler….

Yaşamak şakaya gelmez,
büyük bir ciddiyetle yaşayacaksın
bir sincap gibi mesela,
yani, yaşamanın dışında ve ötesinde hiçbir şey beklemeden,
yani bütün işin gücün yaşamak olacak.
Yaşamayı ciddiye alacaksın,
yani o derecede, öylesine ki,
mesela, kolların bağlı arkadan, sırtın duvarda,
yahut kocaman gözlüklerin,
beyaz gömleğinle bir laboratuvarda
insanlar için ölebileceksin,
hem de yüzünü bile görmediğin insanlar için,
hem de hiç kimse seni buna zorlamamışken,
hem de en güzel en gerçek şeyin
yaşamak olduğunu bildiğin halde.
Yani, öylesine ciddiye alacaksın ki yaşamayı,
yetmişinde bile, mesela, zeytin dikeceksin,
hem de öyle çocuklara falan kalır diye değil,
ölmekten korktuğun halde ölüme inanmadığın için,
yaşamak yani ağır bastığından.
……..

Nazım Hikmet RAN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalardan bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan "bilimsel intihal tespit programı'yla tarandığını ve hiçbir şekilde "intihal içermediğini" beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

……

İmza

Güneş Ç. KORÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI ……. i

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI …… ii

ÖZET ……. iii

ABSTRACT ……..…… iv

TEŞEKKÜR …… v

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ …… vii

İÇİNDEKİLER …… viii

ÇİZELGELER DİZİNİ …….. xii

ŞEKİLLER DİZİNİ ……...… xiv

GÖRSELLER DİZİNİ ……. xxiii

1. GİRİŞ …….. 1

2. KAPLAMA MALZEMELERİ ……... 3

2.1. Seramik Karolar …… 3

2.1.1. Seramik karoların standart sınıflandırılması ……. 5

2.1.2. Seramik karoların fonksiyonel sınıflandırılması …… 5

2.2. Diğer Kaplama Malzemeleri ….……...…….. 6

2.3. Seramik Kaplama Malzemelerinin Diğer Kaplama Malzemelerine Kıyasla Estetik ve Fonksiyonel Avantaj ve Dezavantajları ……. 7

2.3.1. Geniş ürün yelpazesi ……... 8

2.3.2. Fonksiyonel ve dayanıklı olması ……..... 8

2.3.3. Güvenli kullanım ……..…… 9

2.3.4. Çevreye karşı duyarlılık ……... 10

2.3.5. Termal konfor ……..... 10

3. TERMAL ÖZELLİKLER …….. 12

3.1. Isı Kapasitesi …… 12

3.2. Termal İletkenlik ……. 13

3.2.1. Katılarda termal iletkenlik ……..... 14

3.2.2. Yalıtkanlarda termal iletkenlik …… 14

3.2.3. Yarı iletkenlerde termal iletkenlik ….……..……..... 16

3.2.4. Geleneksel seramik karolarda termal iletkenlik ……..……..... 16
3.3. Termal İletkenlik Ölçüm Metotları ….……..... 20
3.4. Termal Geçirgenlik …….…….... 22
3.5. Isı Transferi …….…….... 23
3.5.1. Vakum izolasyon panellerinde ısı transferi ……..…… 27
3.5.2. Mikro seramik küreciklerile yansıtıcı yalıtım …….…..... 28
4. PORSELEN KARO BÜNYELERİN SİNTERLENME MEKANİZMASI ... 30
4.1. Viskoz Akış Sinterlenmesi (Vitrifikasyon) …… 30
4.1.1. Frenkel modeli ……...…… 31
4.1.2. Mackenzie ve Shuttleworth modeli …….. 33
4.1.3. Scherer modeli …….…..... 34
4.2. Porselen Karo Bünyelerinin Sinterleme Aşamaları ve Gelişen Kimyasal Reaksiyonlar ……..... 35
4.3. Sinterlenme Sırasında Gerçekleşen Reaksiyonlar …… 37
4.4. Sinterlemenin Nihai Mikroyapı ve Por Gelişimine Etkisi …… 39
4.5. Kompozisyon ve Tane Boyutunun Sinterlenme Davranışı Üzerine Etkisi ……. 40
4.6. Gözenek Yapıcı Katkıların Porselen Karo Bünyelerin Sinterlenme Davranışına Etkisi ……... 41
5. POROZ SERAMİK BÜNYELER ……..……..... 47
5.1. Cam Köpükler ……. 47
5.1.1. Cam köpüklerinin üretiminde gözenek yapıcı katkılar ve sinterlenme sırasında gaz oluşum reaksiyonları …… 47
5.2. Poroz Seramik Bünyelerin Geliştirilmesine Yönelik Çalışmalar …… 50
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ……. 65
6.1. Standart Porselen Karo Bünye Reçetelerine Por Yapıcı Katkılar …… 65
6.1.1. Porselen karo parlatma atığı katkısı …… 66
6.1.2. Saf silisyum karbür (SiC) katkısı ……. 68
6.1.3. Seryum oksit (CeO_2) katkısı …….. 68
6.2. Standart Porselen Karo Bünye Reçetelerine SiC Katkıları ……..... 69
6.2.1. Değişen oranlarda ve değişen tane boyutunda SiC katkıları …. 69

6.3. Sinterlenme Sıcaklığı Düşük ve Sinterlenme Hızı Yüksek Olan Porselen Karo Reçetelerine SiC katkıları ……..... 71
6.3.1. Sinterlenme sıcaklığı düşük ve sinterlenme hızı yüksek olan porselen karo reçetelerin geliştirilmesi ….....…… 72
6.3.2. Sinterlenme sıcaklığı düşük ve sinterlenme hızı yüksek olan porselen karo reçetelerine SiC katkıları ……. 73
6.4. Yüksek Mukavemet Değerine Sahip Porselen Karo Bünye Reçetelerine Por Yapıcı Katkılar …….……..... 73
6.4.1. Müllit esaslı mukavemeti yüksek porselen karo reçetelerinin geliştirilmesi ……... 73
6.4.2. Yüksek mukavemet değerine sahip porselen karo reçetelerine SiC Katkıları ……..... 74
6.4.3. Yüksek mukavemet değerine sahip porselen karo reçetelerine SiC ve magnezyum oksiklorit katkıları ……. 75
6.5. Geliştirilen Bünyelere Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları …..... 75
6.5.1. Geliştirilen bünyelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi …… 75
6.5.1.1. Tane boyut ve dağılımı ölçümü ...…… 75
6.5.1.2. Litre ağırlığı ve elek bakiyesi tayini ……..... 75
6.5.1.3. Boyut değişiminin ölçülmesi ……..... 75
6.5.1.4. Su emme …… 76
6.5.1.5. Yoğunluk ve % görünür porozite ölçümü ……..... 76
6.5.1.6. Mukavemet ölçümleri …….. 77
6.5.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi ……... 77
6.5.3. Bünyelerin deformasyon davranışının incelenmesi ...……... 78
6.5.4. Mikroyapı analizi …….. 79
6.5.4. Termal özelliklerin belirlenmesi …….. 79
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA ……. 80
7.1. Standart Porselen Karo Bünye Reçetelerine Por Yapıcı Katkılar ….. 80
7.1.1. Pişirim sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı fiziksel özellikler …. 80
7.1.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi ……... 89
7.1.3. Pişirim sıcaklığı ve katkı miktarına bağlı mikroyapı gelişimi 101

7.1.4. Bünyelerin termal iletkenlik ve effüsivite ölçüm sonuçları ...… 109
7.1.5. Sonuçlar ve tartışma ……..... 110
7.2. Standart Porselen Karo Bünye Reçetelerine SiC katkıları ……... 113
7.2.1. Pişirim sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı fiziksel özellikler ... 115
7.2.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi ……. 131
7.2.3. Pişirim sıcaklığı ve katkı miktarına bağlı mikroyapı gelişimi . 138
7.2.4. Bünyelerin deformasyon davranışlarının incelenmesi ……..... 142
7.2.5. Bünyelerin termal iletkenlik ve effüsivite ölçüm sonuçları …..... 146
7.2.6. Sonuçlar ve tartışma ……... 149
7.3. Sinterlenme Sıcaklığı Düşük ve Sinterlenme Hızı Yüksek Olan Porselen Karo Reçetelerine Por Yapıcı Katkılar …… 150
7.3.1. Pişirim sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı fiziksel özellikler ... 151
7.3.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi …….. 160
7.3.3. Pişirim sıcaklığı ve katkı miktarına bağlı mikroyapı gelişimi .. 164
7.3.4. Bünyelerin deformasyon davranışlarının incelenmesi ……... 172
7.3.5. Bünyelerin termal iletkenlik ve effüsivite ölçüm sonuçları 173
7.3.6. Sonuçlar ve tartışma ……... 174
7.4. Yüksek Mukavet Değerine Sahip Porselen Karo Bünye Reçetelerine Por Yapıcı Katkılar…… 176
7.4.1. Pişirim sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı fiziksel özellikler 179
7.4.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi ……. 190
7.4.3. Pişirim sıcaklığı ve katkı miktarına bağlı mikroyapı gelişimi .. 195
7.4.4. Bünyelerin deformasyon davranışlarının incelenmesi ……... 202
7.4.5. Bünyelerin termal iletkenlik ve effüsivite ölçüm sonuçları 204
7.4.6. Sonuçlar ve tartışma ……..... 205
8. GENEL SONUÇLAR …… 208
9. ÖNERİLER …… 212
KAYNAKÇA …….. 213
ÖZGEÇMİŞ ……... 221

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Granit Seramik ve Diğer Bazı Kaplama Malzemelerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması ……..... 5

Çizelge 2.2. Seramik Karoların Standart Sınıflandırması …… 5

Çizelge 3.1. Bazı Malzemelerin Termal İletkenlik Katsayıları ….…… 14

Çizelge 3.2. Seramik Yer Karoları Yoğunluk Değerleri ……... 17

Çizelge 3.3. Ticari Bir Granit, Porselen Karo ve Yer Karosu Mineralojik Analizi . 18

Çizelge 4.1. Viskoz Akış Sinterlenme Modellerinin Karşılaştırılması ...…….. 34

Çizelge 5.1. Poroz Porselen Karo Numuneleri Fiziksel Ve Mekanik Özellikleri 56

Çizelge 6.1. Standart Sırlı Porselen Karo Bünyesi Kimyasal Analizi ……... 66

Çizelge 6.2. Porselen Karo Parlatma Atığı Kimyasal Analizi …….. 66

Çizelge 6.3. Parlatma Atığı Tane Boyutu ……..... 67

Çizelge 6.4. Saf SiC'ün Tane Boyutu (SiC-1) …….. 68

Çizelge 6.5. Seryum Oksitin (CeO_2) Tane Boyutu ……... 68

Çizelge 6.6. Saf SiC'ün Tane Boyutu (SiC-2) ……..……. 69

Çizelge 6.7. Çalışılan SiC Katkılı Reçeteler ……. 71

Çizelge 6.8. Çalışılan Porselen Karo Bünyeleri Seger Oranları ……..... 72

Çizelge 6.9. Laboratuvar Ölçekli Porselen Karo Bünyeleri Üretim Parametreleri ……..... 73

Çizelge 6.10. Çalışılan Porselen Karo Reçeteleri …...……. 74

Çizelge 6.11. Laboratuvar Ölçekli Porselen Karo Bünye Üretim Parametreleri 74

Çizelge 7.1. Standart Teknik Porselen Karo Bünyenin Fiziksel Özellikleri ….….. 81

Çizelge 7.2. Fiziksel Özelliklere Bağlı Termal Özellikler ……..... 110

Çizelge 7.3. Geliştirilen Porselen Karo Bünyelerinin Fiziksel Test Sonuçlar (Std. Reçete-Sika Katkıları) ……. 116

Çizelge 7.4. Geliştirilen Porselen Karo Bünyelerinin Fiziksel Test Sonuçları (Std. Reçete-UF-15 Katkıları) ……..... 117

Çizelge 7.5. Geliştirilen Porselen Karo Bünyelerinin Fiziksel Test Sonuçları (STD Reçete- SiCLab-9µm) …… 128

Çizelge 7.6. Fiziksel Özelliklere Bağlı Termal Özellikler ……..... 147

Çizelge 7.7. Fiziksel Özelliklere Bağlı Termal Özellikler …… 148

Çizelge 7.8. Fiziksel Özelliklere Bağlı Termal Özellikler …….. 148

Çizelge 7.9. Geliştirilen Porselen Karo Bünyelerinin Fiziksel Test Sonuçları ….. 154

Çizelge 7.10. Fiziksel Özelliklere Bağlı Termal Özellikler …… 174

Çizelge 7.11. Geliştirilen Porselen Karo Bünyelerinin Fiziksel Test Sonuçları 178

Çizelge 7.12. Geliştirilen Porselen Karo Bünyelerinin Fiziksel Test Sonuçları (P3 Reçetesi Sika Katkıları) ……..... 181

Çizelge 7.13. Geliştirilen porselen karo bünyelerinin fiziksel test sonuçları (P3 reçetesi UF-15 ilaveleri) …….. 182

Çizelge 7.14. Geliştirilen Porselen Karo Bünyelerinin Fiziksel Test Sonuçları (P3 Reçetesi Sika+Mağnezyum Oksiklorit) …….……. 189

Çizelge 7.15. Fiziksel Özelliklere Bağlı Termal Özellikler ……..…… 205

Çizelge 7.16. Gözenek oluşum sürecini etkileyen direk ve dolaylı faktörler ….. 207

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Seramik Karoların Fonksiyonel Sınıflandırılması …….. 6

Şekil 3.1. Seramik Yer Karolarının Sıcaklığa Bağlı Termal Geçirgenlik Değişimi . 19

Şekil 3.2. Seramik Yer Karolarının Sıcaklığa Bağlı Spesifik Isı Değişimi (Cp) ….. 19

Şekil 3.3. Seramik Yer Karolarının Oda Sıcaklığında (a) Sıcaklığa ve (b) Yoğunluğa Bağlı Olarak Değişen Termal İletkenlik Değerleri …..... 19

Şekil 3.4. Termal İletkenlik Ölçüm Metotları ……... 22

Şekil 3.5. Temel Isı Transfer Mekanizmaları, (a) Kondüksiyon, Partiküller Arası Temas, (b) Konveksiyon, Akışkan İçerisinde İletim, (c) Işınım, Elektromanyetik Dalgalarla İleti ……..... 24

Şekil 3.6. Gaz Basıncına ve Por Boyutuna Bağlı Termal İletkenlik Değişimi ….. 25

Şekil 3.7. Fiber ve Köpük Bazlı Konvansiyonel Isı Yalıtım Malzemelerinde Isı Transferi Mekanizması ……..... 27

Şekil 3.8. Tipik Bir Vakum İzolasyon Paneli (a) İç Yapısı (b) Dış Görüntüsü …. 28

Şekil 3.9. Mikro Seramik Küreler ve Kaplamalar ……..... 29

Şekil 4.1. Sinterlemenin İlk Aşamalarında Malzeme Taşınım Mekanizmaları …… 31

Şekil 4.2. Sinterlenme Sırasında Boyun Oluşumu ……..... 32

Şekil 4.3. Mackenzie-Shuttleworth Modeline Göre Azalan Zamana Karşı Relatif Yoğunluk Grafiği.(Düz Grafik), Scherer'in Silindir Modeli ……. 34

Şekil 4.4. Porselen Karo Bünyeleri Sinterlenme Aşamaları ……. 37

Şekil 4.5. (a)Vitrifikasyon Diyagramı, (b) İsotermal Dönüşüm Diyagramı ……. 42

Şekil 4.6. Sinterlenme Sırasındaki Boyun Oluşumu ……. 43

Şekil 4.7. Tane Boyutuna Bağlı Yüzey Enerjisindeki Değişim …… 44

Şekil 5.1. Schulz Tarafından Geliştirilen Zaman Ve Sıcaklığa Bağlı Cam Köpükleştirme Aşamaları 48

Şekil 5.2. Deneysel Düzenek 51

Şekil 5.3. %1 Ağr. Si_3N_4 İçeren Bünyelerde CeO_2 Miktarına Bağlı Su Emme ve Yoğunluktaki Değişim: (a) 1220°C; (b) 1240°C 54

Şekil 5.4. CeO Katkısına Bağlı Yoğunluk ve Su Emmedeki Değişim 55

Şekil 5.5. CeO_2 Katkısı İle Köpükleştirme İşleminde (a,b) Sinterlenme Sıcaklığı [(a) %4 CeO_2; (B) %7,4 CeO_2]; (c,d) Sinterlenme Süresi %4 CeO_2 Katkısı; [(c) 1220°c; (D)1240°c] Etkisi 56

Şekil 5.6. Sıcaklığa Bağlı Toplam Porosite ve Açık Porozite Değişimi (STD Ve %0,2 SiC İçeren Porselen Karo) 57

Şekil 5.7. Sıcaklığa Bağlı Toplam Porosite ve Açık Porozite Değişimi (STD ve Farklı Tane Boyutunda SiC Katkılı Bünyeler) 58

Şekil 5.8. Sinterlenme Sıcaklığının SiC Tane Boyutuna Etkisi 59

Şekil 5.9. Sinterlenme Sıcaklığının Por Boyutuna Etkisi (%2 SiC) 60

Şekil 5.10. SiC Miktarına Bağlı Yoğunluktaki Değişim (1220°C, 20dk) 60

Şekil 5.11. SiC Miktarının Por Boyutuna Etkisi (1200°c, 20dk) 61

Şekil 5.12. Sıcaklığa Bağlı Pişmiş Yoğunluk Değişimi 62

Şekil 5.13. %1 ve 2 Oranında SiC Katkılı Bünyelerin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı Yoğunluk Değişimi 63

Şekil 5.14. Farklı Oranlarda MO ve SiC İçeren Bünyelerin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı Yoğunluk Değişimi 63

Şekil 6.1. Parlatma Atığının Minerolojik Analizi 67

Şekil 6.2. Kullanılan SiC Tozları Tane Boyut Dağılımı 70

Şekil 7.1. Porselen Karo Parlatma Atığı Katkılı Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Su Emme Değerleri 82

Şekil 7.2. Porselen Karo Parlatma Atığı Katkılı Bünyelerin İlave Miktarına ve Sıcaklığa Bağlı Yoğunluk Değişimi …….. 82

Şekil 7.3. Porselen Karo Parlatma Atığı Katkılı Bünyelerin İlave Miktarına ve Sıcaklığa Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi ……..... 83

Şekil 7.4. Yoğunluğa Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi (Sıcaklık:1200^{o}C) …….. 84

Şekil 7.5. Porselen Karo Parlatma Atığı Katkı Edilen Bünyelerde Yoğunluğa Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi ……..... 85

Şekil 7.6. Saf SiC Katkılı Bünyelerin Katkı Miktarına ve Sıcaklığa Bağlı Su Emme Değeri ……... 86

Şekil 7.7. Saf SiC Katkılı Bünyelerin Katkı Miktarına ve Sıcaklığa Bağlı Yoğunluğu Değişimi …… 86

Şekil 7.8. Saf SiC Katkılı Bünyelerin Katkı Miktarına ve Sıcaklığa Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi ……... 87

Şekil 7.9. % 6 Oranında CeO_2 Katkılı Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Su Emme Değerleri …….. 88

Şekil 7.10. % 6 Oranında CeO_2 Katkılı Bünyelerin Katkı Miktarına ve Sıcaklığa Bağlı Yoğunluk Değişimi …….. 88

Şekil 7.11. CeO_2 Katkılı Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Mukavemet Değişimi …….. .89

Şekil 7.12. Standart Teknik Porselen Karonun 1215 ve 1225^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi …….…..... 90

Şekil 7.13. % 20 Oranında Parlatma Atığı Katkılı Bünyenin 1205 ve 1215^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……..... 91

Şekil 7.14. % 30 Oranında Parlatma Atığı Katkılı Bünyenin 1205 ve 1215^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……..... 93

Şekil 7.15. % 40 Oranında Parlatma Atığı İlaveli Bünyenin 1215 Ve 1225^{o}c Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi …….. 93

Şekil 7.16. % 20 Ve %30 Oranında Parlatma Atığı Katkılı Bünyelerin 1205^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Eğrilerinin Karşılaştırılması ……..... 94

Şekil 7.17. % 20, 30 Ve 40 Oranında Parlatma Atığı Katkılı Bünyelerin 1215^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Eğrilerinin Karşılaştırılması …..... 95

Şekil 7.18. % 0,1 Oranında Parlatma Atığı Katkılı Bünyenin 1205 ve 1215C^{o} Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi …… 97

Şekil 7.19. % 0,2 Oranında Parlatma Atığı Katkılı Bünyenin 1205 ve 1215^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi …… 97

Şekil 7.20. % 0,3 Oranında Parlatma Atığı Katkılı Bünyenin 1205 ve 1215^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……. 98

Şekil 7.21. % 0,1, 0,2 Ve 0,3 Oranında Parlatma Atığı İlave Edilmiş Bünyelerin 1205^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Eğrilerinin Karşılaştırılması… 98

Şekil 7.22. %0,1, 0,2 ve 0,3 Oranında Parlatma Atığı Katkılı Bünyelerin 1215^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Eğrilerinin Karşılaştırılması …… 99

Şekil 7.23. %30 Oranında Parlatma Atığı Katkılı Bünyelerin ve Standart Bünyenin 1215^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Eğrilerinin Karşılaştırılması …… 100

Şekil 7.24. %6 Oranında CeO_2 Katkılı Bünyenin 1215 ve 1225^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……..…….. 101

Şekil 7.25. Sika ve UF-15 kodlu SiC tozlarının sıcaklığa bağlı TG eğrisi …..... 115

Şekil 7.26. Saf SiC (Sika) İçeren Standart Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değişimi ……. 118

Şekil 7.27. Farklı Sıcaklıklar İçin SiC (Sika) Miktarına Bağlı % Su Emme Değişimi ……..... 119

Şekil 7.28. Saf SiC (Sika) İçeren Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Yoğunluk Değişimi …… 119

Şekil 7.29. Farklı Sıcaklıklar İçin SiC (Sika) Miktarına Bağlı Yoğunluk Değişimi …… 120

Şekil 7.30. Saf SiC İçeren Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Eğme Mukavemetindeki Değişim …….. 121

Şekil 7.31. Farklı Sıcaklıklar İçin SiC (Sika) Miktarına Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi ……..…….. 122

Şekil 7.32. Saf SiC (UF-15) İçeren Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değişimi …… 123

Şekil 7.33. Farklı Sıcaklıklar İçin SiC (UF-15) Miktarına Bağlı % Su Emme Değişimi 123

Şekil 7.34. Saf SiC (UF-15) İçeren Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Yoğunluk Değişimi ……...……. 124

Şekil 7.35. Farklı Sıcaklıklar İçin SiC (UF-15) Miktarına Bağlı Yoğunluk Değişim …… 124

Şekil 7.36. Saf SiC (UF-15) İçeren Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Eğme Mukavemetindeki Değişim …… 125

Şekil 7.37. Farklı Sıcaklıklar İçin SiC (UF-15) Miktarına Bağlı Eğme Mukavemetindeki Değişimi …….. 125

Şekil 7.38. Porozite Hacmine Bağlı Bağıl Yoğunluktaki Değişim ……. 126

Şekil 7.39. Porozite Hacmine Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi ……. 127

Şekil 7.40. Saf SiC (d90:~9µm) İçeren Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değişimi ……. 129

Şekil 7.41. Farklı Sıcaklıklar İçin SiC (d90:~9µm) Miktarına Bağlı % Su Emme Değişimi ……. 129

Şekil 7.42. Saf SiC (~9µm) İçeren Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Yoğunluk Değişimi ……...…….. 130

Şekil 7.43. Farklı Sıcaklıklar İçin SiC (d90:~9µm) Miktarına Bağlı Yoğunluk Değişimi ……..…… 130

Şekil 7.44. Saf SiC (d90:~~9µm) İçeren Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi ……... 131

Şekil 7.45. Farklı Sıcaklıklar İçin SiC (d90:~~9µm) Miktarına Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi ……... 131

Şekil 7.46. Saf SiC (Sika) İçeren Bünyelerin 1210^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi …… 133

Şekil 7.47. Saf SiC (UF-15) İçeren Bünyelerin 1210^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışlarının İncelenmesi ……. 133

Şekil 7.48. Farklı Tane Boyutunda %0,06 Oranında SiC (Sika, UF-15) İçeren Bünyelerin 1210^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışlarının İncelenmesi ……..... 135

Şekil 7.49. Farklı Tane Boyutunda %0,16 Oranında SiC (Sika, UF-15) İçeren Bünyelerin 1210^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi …..... 136

Şekil 7.50. Değişen Oranlarda SiC İçeren Bünyelerin Sinterlenme Aşamaları 136

Şekil 7.51. SiC-Lab. İçeren Bünyelerin 1210^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……. 137

Şekil 7.52. Farklı Tane Boyutunda %0,14 Oranında SiC (Sika, UF-15, SiC Lab.) İçeren Bünyelerin 1210^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……...……..... 138

Şekil 7.53. İki Farklı Kompozisyona Sahip Porselen Karo Bünyenin Deformasyon Eğrisi ……...……. 143

Şekil 7.54. İki Farklı Kompozisyona Sahip Porselen Karo Bünyelerin Zamana Bağlı Deformasyon Hızı Eğrisi ……..... 144

Şekil 7.55. %0,14 Oranında Sika, UF-15 ve SiC-Lab. Kodlu Silisyum Karbür İçeren Bünyelerin Zamana Ve Sıcaklığa Bağlı Deformasyon Davranışı … 145

Şekil 7.56. %0,1 Oranında Sika, UF-15 Ve %0,17 Oranında Sic-Lab. Kodlu Silisyum Karbür İlave Edilen Bünyelerin Zamana Ve Sıcaklığa Bağlı Deformasyon Davranışı ……..... 145

Şekil 7.57. SiC Katkılı Porselen Karo Bünyelerde Yoğunluğa Bağlı Termal İletkenlik Değişimi ……... 146

Şekil 7.58. SiC Katkılı Porselen Karo Bünyelerde Por Hacmine Bağlı Termal İletkenlik Değişimi ……... 147

Şekil 7.59. STD ve SiC Katkılı Standart Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Pişme Küçülmeleri ……..... 155

Şekil 7.60. STD ve SiC Katkılı Standart Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değişimi …… 155

Şekil 7.61. STD ve SiC Katkılı Standart Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Yoğunluk Değişimi …… 156

Şekil 7.62. STD ve SiC Katkılı Standart Bünyelerin Sıcaklığa Eğme Mukavemeti Değişimi …… 156

Şekil 7.63. BM ve SiC Katkılı BM Bünyelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değişimi …… 157

Şekil 7.64. BM ve SiC Katkılı BM bünyelerinin sıcaklığa bağlı yoğunluk Değişimi …… 157

Şekil 7.65. BM ve SiC Katkılı BM Bünyelerinin Sıcaklığa Bağlı Eğme Mukavemeti ……..... 158

Şekil 7.66. D5 ve SiC Katkılı D5 Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Pişme Küçülmeleri …….. 158

Şekil 7.67. D5 ve SiC Katkılı D5 Bünyelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değişimi 159

Şekil 7.68. D5 ve SiC Katkılı D5 Bünyelerinin Sıcaklığa Bağlı Yoğunluk Değişimi ……. 159

Şekil 7.69. D5 ve SiC Katkılı D5 Bünyelerinin Sıcaklığa Bağlı Eğme Mukavemeti ……..... 159

Şekil 7.70. STD ve SiC İçeren STD Bünyenin 1205^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi …….. 161

Şekil 7.71. BM ve SiC İçeren BM Bünyelerinin 1170^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……..... 161

Şekil 7.72. D5 ve SiC İçeren D5 Bünyelerinin 1180^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……. 163

Şekil 7.73. %0,1 Oranında Sika İçeren D5, BM ve STD Bünyelerinin Sinterlenme Davranışının Karşılaştırılması ……... 163

Şekil 7.74. %0,1 Oranında UF15 İçeren D5, BM Ve STD Bünyelerinin Sinterlenme Davranışının Karşılaştırılması ……... 164

Şekil 7.75. %0,1 Oranında Sika ve UF-15 Kodlu SiC Katkılı Bünyelerin Zamana ve Sıcaklığa Bağlı Deformasyon Davranışı ……. 173

Şekil 7.76. STD ve P3 Bünyesi Mineralojik Analizi …….. 179

Şekil 7.77. P3 ve SiC (Sika) Katkılı Bünyelerinin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı Pişme Küçülmeleri (%) ……. 183

Şekil 7.78. P3 ve SiC (UF-15) Katkılı P3 Bünyelerinin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı Pişme Küçülmeleri (%) ……..……..... 183

Şekil 7.79. P3 ve SiC (Sika) Katkılı P3 Bünyelerinin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı (%) Su Emme Değerleri ……..…….. 184

Şekil 7.80. P3 ve SiC (UF-15) Katkılı P3 Bünyelerinin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı(%) Su Emme Değerleri ……..…….. 184

Şekil 7.81. P3 ve SiC (Sika) Katkılı P3 bünyelerinin sinterlenme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerleri ……...……. 185

Şekil 7.82. P3 ve SiC (UF-15) Katkılı P3 Bünyelerinin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı Yoğunluk Değerleri ……..…….……..... 185

Şekil 7.83. P3 ve SiC (Sika) Katkılı P3 Bünyelerinin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi ……..…….…… 186

Şekil 7.84. P3 ve SiC (UF-15) Katkılı P3 Bünyelerinin Sinterlenme Sıcaklığına Bağlı Eğme Mukavemeti Değişimi ……...…… 186

Şekil 7.85. Mağnezyum Oksiklorit (MO) Tozu TG-DSC Eğrisi …… 187

Şekil 7.86. P3 ve Sika Kodlu SiC İçeren P3 Bünyelerinin 1220^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……..…… 191

Şekil 7.87. P3 ve UF-15 Kodlu SiC İçeren P3 Bünyelerinin 1220^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenme Davranışının İncelenmesi ……..……... 192

Şekil 7.88. %0,5 Oranında Sika Ve Uf-15 Kodlu Sic İçeren P3 Bünyeleri Sinterlenme Davranışının Karşılaştırılması ……..... 193

Şekil 7.89. %1 oranında Sika ve UF-15 kodlu SiC içeren P3 bünyeleri sinterlenme davranışının karşılaştırılması ……..…….. 193

Şekil 7.90. %0,1 Oranında Sika Kodlu SiC ve %2, %4 Oranında MO İçeren P3 Bünyeleri Sinterlenme Davranışının Karşılaştırılması …….…..... 195

Şekil 7.91. Geliştirilen P3 ve %0,1UF-15 Katkılı P3 Bünyesinin 1220^{o}C'de Deformasyon Davranışının İncelenmesi ……..……. 203

Şekil 7.92. Geliştirilen BM, D5 ve P3 Bünyelerinin Deformasyon Davranışının STD Porselen Karo Bünye İle Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi … 204

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 3.1. Gaz moleküllerinin porlar içerisindeki ortalama serbest yolu ……..... 27

Görsel 5.1. Amorf Silika Fiberleri SEM Görüntüsü …….……..... 51

Görsel 5.2. STD ve %0,2 SiC (D_{50} :9,3µm) Katkılı Bünyelerin Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……..... 58

Görsel 5.3. Porselen Karo Atığı İçeren Bünyelerin Sinterlenme Sonrası SEM Görüntüleri. (a)1060^{o}C, (b) 1080^{o}C, (c)1120^{o}C, (d) 1160^{o}C ……. 62

Görsel 6.1. Farklı Tane Boyutuna Sahip Saf SiC Tozları Mikroyapı Görüntüleri (a) Sika, (b)UF-15, (c) SiC-Lab …… 70

Görsel 7.1. Farklı Sıcaklıklarda Sinterlenen FP-20 Bünyesi Genel Mikroyapı Görüntüsü (ρ_{1180}:2,28gr/cm^3, ρ_{1190}:2,19gr/cm^3, ρ_{1200}:1,98gr/cm^3) …. 102

Görsel 7.2. Farklı Sıcaklıklarda Sinterlenen FP-30 Bünyesi Genel Mikroyapı Görüntüsü. (ρ_{1180}:2,07gr/cm^3, ρ_{1190}:1,8gr/cm^3, ρ_{1200}:1,54gr/cm^3) …. 103

Görsel 7.3. Farklı Sıcaklıklarda Sinterlenen FP-40 Bünyesi Genel Mikroyapı Görüntüsü. (ρ_{1180}:1,73gr/cm^3, ρ_{1190}:1,39gr/cm^3, $\rho_{120:}$ 1,36gr/cm^3) ….. 103

Görsel 7.4. FP-20 (2,15gr/cm^3), FP-30 (1,8gr/cm^3) ve FP-40 (1,39gr/cm^3) Bünyeleri Genel Mikroyapı Görüntüleri Kıyaslaması …….. 104

Görsel 7.5. FP-20 (1,98gr/cm^3), FP-30 (1,54gr/cm^3) ve FP-40 (1,33gr/cm^3) Bünyeleri Genel Mikroyapı Görüntüleri Kıyaslaması ……..... 104

Görsel 7.6. FS-0.1 (2,24gr/cm^3); FS-0.2 (1,84gr/cm^3), FS-0.3 (1,77gr/cm^3) Bünyeleri …….. 105

Görsel 7.7. FS-0.1 (2,0gr/cm^3); FS-0.2 (1,61gr/cm^3), FS-0.3 (1,67gr/cm^3) Bünyeleri ……..... 106

Görsel 7.8. FS-0.1 (1,82gr/cm^3); FS-0.2 (1,54gr/cm^3), FS-0.3 (1,57gr/cm^3) Bünyeleri ……. 106

Görsel 7.9. FCe Bünyeleri (ρ_{1190}:2,45gr/cm^3, ρ_{1200}:2.42gr/cm^3, $\rho_{1210:}$ 1,81gr/cm^3) ……. 107

Görsel 7.10. FCe Bünyeleri (ρ_{1190}:2,45gr/cm^3, ρ_{1200}:2.42gr/cm^3, $\rho_{1210:}$ 1,81gr/cm^3) …….. 108

Görsel 7.11. FP-30 (1,8gr/cm^3); FP-40 (1,73gr/cm^3), FS-0.1 (1,82gr/cm^3) Bünyeleri Genel Mikroyapı Görüntüleri Kıyaslaması ……..... 109

Görsel 7.12. (a)1210 (ρ:1,86gr/cm^3) ve (b)1220^{o}C'de (ρ:1,57gr/cm^3), Sinterlenen S-0,14-S9 Kodlu Bünyelerin Genel Mikroyapıları ……. 139

Görsel 7.13. (a)1210 (ρ:1,77gr/cm^3) ve (b)1220^{o}C'de (ρ:1,55gr/cm^3), Sinterlenen S-0,15-S9 Kodlu Bünyelerin Genel Mikroyapıları …… 139

Görsel 7.14. 1210 (ρ:1,68gr/cm^3) ve (b)1220^{o}C'de (ρ:1,47gr/cm^3), Sinterlenen S-0,16-S9 Kodlu Bünyelerin Genel Mikroyapıları ….. 140

Görsel 7.15. (a) 1210 (ρ:1,64gr/cm^3) ve (b)1220^{o}C'de (ρ:1,51gr/cm^3), Sinterlenen S-0,17-S9 Kodlu Bünyelerin Genel Mikroyapıları ….... 140

Görsel 7.16. (a)1210 ve (b)1220^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenen S-0,18-S9 Kodlu Bünyelerin Genel Mikroyapıları ……... 140

Görsel 7.17. (a)1210 (ρ:1,67gr/cm^3), ve (b)1220^{o}C'de (ρ:1,64gr/cm^3), Sinterlenen S-0,19-S9 Kodlu Bünyelerin Genel Mikroyapıları …… 141

Görsel 7.18. 1220^{o}C Tepe Sıcaklığında Sinterlenen S-0,15-S9 ve S-0,19-S9 Kodlu Bünyelerinin Sinterlenmeye Bağlı Mikroyapı Gelişimleri ……... 141

Görsel 7.19. STD+0,1 Sika Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi (ρ_{1170}:2,07gr/cm^3, ρ_{1180}:1,8gr/cm^3, ρ_{1190}:1,54gr/cm^3) …… 165

Görsel 7.20. Yüksek büyütmede STD+0,1Sika Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……... 165

Görsel 7.21. STD+0,1UF-15 Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi (ρ_{1170}:2,49gr/cm^3, ρ_{1180}:2,27gr/cm^3, ρ_{1190}:2,13gr/cm^3 ……... 166

Görsel 7.22. Yüksek Büyütmede STD+0,1UF-15 Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi …….…….... 167

Görsel 7.23. BM+0,1Sika Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi (ρ_{1140}:1,97gr/cm^3, ρ_{1150}:2,30gr/cm^3, ρ_{1160}:2,38gr/cm^3) ……..….. 168

Görsel 7.24. Yüksek Büyütmede BM+0,1Sika Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……..……... 168

Görsel 7.25. BM+0,1UF15 Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi (ρ_{1140}:2,51gr/cm^3, ρ_{1150}:2,40gr/cm^3, ρ_{1160}:2,15gr/cm^3) ……. 169

Görsel 7.26. Yüksek Büyütmede BM+0,1UF15 Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……..……..... 169

Görsel 7.27. D5+0,1Sika Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi (ρ_{1150}:2,46gr/cm^3, ρ_{1160}:2,37gr/cm^3, ρ_{1170}:1,91gr/cm^3) ……... 170

Görsel 7.28. Yüksek büyütmede D5+0,1Sika Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……. 171

Görsel 7.29. D5+0,1UF15 Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi (ρ_{1150}:2,49gr/cm^3, ρ_{1160}:2,30gr/cm^3, ρ_{1170}:1,88gr/cm^3) …… 171

Görsel 7.30. Yüksek Büyütmede D5+0,1UF15 Kodlu Karoların Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……. 172

Görsel 7.31. P3 Bünyesinin Farklı Büyütmelerdeki Mikroyapı Görüntüsü …….. 196

Görsel 7.32. %0,5 ve %0,1 Oranında Sika Ve UF-15 Kodlu SiC İlave Edilen Bünyelerin Kesit Görüntüsü …….. 197

Görsel 7.33. %0,5 Sika Katkılı P3 Bünyesinin Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……... 198

Görsel 7.34. %0,5 Sika Katkılı P3 Bünyesinde Por Etrafındaki Müllit Gelişimi (1220^{o}C) ……... 198

Görsel 7.35. %1 Sika Katkılı P3 Bünyesinin Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi…… 199

Görsel 7.36. %0,5 UF-15 Kodlu SiC Katkılı P3 Bünyesinin Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……..…….. 200

Görsel 7.37. %0,5 UF-15 Katkılı P3 Bünyesinin Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……... 201

Görsel 7.38. %1 UF-15 Katkılı P3 Bünyesinin Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi …..... 201

Görsel 7.39. %1 UF-15 Katkılı P3 Bünyesinin Sıcaklığa Bağlı Mikroyapı Gelişimi ……..…… 202

Görsel 7.40. %1 UF-15 Katkılı P3 Bünyesinde Por Etrafındaki Müllit Gelişimi…..……...…..… 202

1. GİRİŞ

Seramik yer ve duvar kaplama malzemelerinin; geniş renk, desen ve şekil yelpazesi ile iç ve dış mekânlarda oldukça fazla kullanım alanı bulunmaktadır. Konutlarda mutfak, banyo ve koridor gibi iç mekân alanların yer ve duvar kaplamasında kullanıldığı gibi; dış kaplama malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Spor tesisleri, büyük ticari tesisler, havalimanları ve tren istasyonları, hastane ve laboratuarlar ve eğitim merkezleri gibi her türlü ticari ve endüstriyel binalarda seramik kaplama malzemelerinin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Bu artış diğer yapı malzemelerine oranla seramik ürünlerin daha fazla talep edildiğini göstermektedir. Ayrıca seramik ürünlerin kullanım alanlarının giderek çeşitlenmesi de talebi olumlu yönde artıracaktır.

Seramik kaplama malzemeleri sektörünün genel olarak hem dünya genelinde hem de Türkiye'de hızla gelişen oldukça dinamik bir yapıya sahip sektör olduğu gözlenmektedir. Ancak sektörün ürün çeşitliliği açısından oldukça homojen bir yapıya sahip olması ve farklı birçok firmanın benzer ürünler ile aynı pazarda olması rekabet şartlarını güçleştirmektedir. Bu nedenle tüm dünyada rekabet edilebilir ürünlerin geliştirilmesine yönelik olarak düşünülen yol haritaları orta ve kısa vadede üretim maliyetlerinin önemli ölçüde düşürülmesi ve uzun vadede ise ürün çeşitliliğine gidilerek ürünlerin kullanım alanlarının artırılmasına yönelik Ar-Ge çalışmalarını kapsamaktadır. Özellikle sağlık, konfor ve enerji anlamında daha fonksiyonel seramik karoların geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu kapsamda ekolojik, akıllı ve enerji verimli binalar gibi tariflemeler gündemdedir. Bu konsepte uygun olarak binalarda kullanılan malzemelerden ilave fonksiyonlar beklenmektedir. Bu fonksiyonlar kendi kendini temizleyen, kir tutmayan, antibakteriyel, ortam nemini düzenleyen, yalıtım özelliği olan, enerji üreten veya depolayan gibi sıralanabilir [1-3].

Hem estetik hem de üstün teknik özellikleri nedeniyle konutlarda, işyerlerinde ve dış mekanlarda kullanılan yer karolarının en büyük dezavantajı çıplak ayak ile basıldığında yerin çok soğuk veya çok sıcak olması nedeniyle verdiği rahatsızlık hissidir. Bu nedenle seramik karolar özellikle iç mekanlara sadece mutfak ve banyo gibi hijyen gerektiren mekanlarda tercih edilirken, oturma alanlarında halı, ahşap ya da polimer esaslı kaplama malzemeleri tercih edilmektedir.

Termal konfor teorisi malzeme içindeki ısı transfer derecesine ve katı yüzeydeki ısı transfer hızı olarak tanımlanan termal efüzyon özelliklerini temel almaktadır. Efüzyon tanımı atmosfer sıcaklığındaki değişime paralel olarak gerçekleşen

malzemedki ısı değişimini göstermektedir. Porosite içeren yapılarda efüzyon, termal iletkenlik ve yoğunluk düşük olmaktadır. Yüzeyden aşınan porselen karo tabakası ve aşındırıcı SiC içeren porselen karo atıklarının bünyelerde kullanılmasıyla yüksek oranda porozite içeren düşük yoğunlukta bünyeler elde etmek mümkündür. Isıl işlem sırasında silisyum karbürün oksijen ile bozunması ile açığa çıkan gazlar bünyenin hacimce genleşmesine neden olarak içeride porosite oluşumuma neden olmaktadır.

Poroz bir porselen bünye geliştirilmesine yönelik proses tasarımında cam köpüklerin üretimine benzer bir yöntemle reçeteye sinterlenme sırasında piroplastik kütlede gaz oluşumuna neden olan köpükleştirici ya da gözenek yapıcı katkıların eklenmesi düşünülebilir. Ancak bu tür katkıların porselen karo bünyelerinin mevcut sinterlenme kinetikleri değiştirdiğinde oldukça kontrollü bir şekilde yapılması gerekmektedir. Katkı miktarı, tane boyutu ve bu parametrelere de bağlı olarak değişen bünyenin sinterlenme hızının optimize edilmesi gerekmektedir. Tez kapsamında, yüksek sıcaklıklarda oksitlenerek CO_2 ve CO gazları açığa çıkaran saf SiC, aşındırıcı SiC taneleri içeren porselen karo parlatma atıkları ve yüksek sıcaklıklarda bozunarak O_2 gazı açığa çıkaran CeO_2 gibi gözenek yapıcı katkılar ile standart bir teknik porselen karo bünyesinin yoğunluk ve termal iletkenlik değeri düşürülmeye çalışılmıştır. Su emme değeri %3'ün altında ve ortalama standart yer karosu mukavemet değerlerine ($150\text{-}300 kg.cm^{-2}$) sahip ancak termal iletkenlik değeri ahşap ürünlerin termal iletkenlik değerlerine (0,3-0,4W/mK) yakın bünyelerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bununla birlikte porselen karo bünyelerde kapalı gözenek oluşturulmasıyla birlikte düşük yoğunlukta daha hafif ürünlerin mevcut üretim konuşlarında üretilmesi söz konusu olacaktır.

2. KAPLAMA MALZEMELERİ

Yer kaplama malzemeleri genel olarak halı, vinil, ahşap, lamine ve seramik karoların yanı sıra diğer mantar ve muşamba gibi malzemeleri kapsar. Seramik kaplama malzemeleri yer ve duvar kaplamasında kullanılan, seramikten yapılmış kaplama malzemeleridir.

Halı neredeyse bütün dünya marketlerinde en çok kullanılan kaplama malzemesi olması ile birlikte 1998 yılından itibaren pazar payında önemli bir düşüş gözlenmiş ve halı yerine ahşap ve lamineler tercih edilmeye başlanmıştır. Geleneksel mutfak ve banyolarda vinil tercih edilirken, günümüzde özellikle bu mekanlarda da seramik karolar kullanılmaya başlanmıştır [1,2].

Ülkelerde kişi başına düşen seramik kaplama malzemeleri tüketimleri, o ülkenin ekonomik kapasitesine, geleneklerine, coğrafi konumuna ve iklim özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genel olarak sıcak iklimin hüküm sürdürdüğü ve nem oranının yüksek olduğu ülkelerde, kişi başına düşen karo tüketimi yüksektir. Ortalama ürün fiyatlarının yüksek olduğu ABD, Fransa, Almanya ve İtalya gibi ülkelerde büyüme sınırlıdır ve genel olarak % 5'in altında seyretmektedir. Dünya seramik karo tüketimi, son beş yıllık dönemde ortalama % 8 artarken, 2008 yılında % 3 oranında artarak 8,3 milyar m^2 olmuştur. Bu artış diğer yapı malzemelerine oranla seramik ürünlerin daha fazla talep edildiğini göstermektedir [3].

2.1. Seramik Karolar

Binaların içinde ve dışındaki zeminlerin kaplanması için kil, kaolen, kuvars, feldispat grubu hammaddelerin belirli reçete ve belirli oranlarda karıştırılarak preslenip genelde 1100^oC'nin üzerinde pişirilmesi ile elde edilen ön yüzü sırlı veya sırsız mamüllere " seramik yer kaplama malzemeleri" denir [4].

Yer karoları, yaygın olarak kuru preslenmiş, sırlı, düşük ve orta derecede su emmeye sahip ve tek pişirim yöntemi ile üretilmiş seramik karolardır. En büyük özellikleri su emmelerinin düşük olması ve sertliklerinin duvar karolarına nazaran daha fazla olmasıdır. Sürtünmeye, aşınmaya ve darbelere karşı daha dayanıklı malzemelerdir. İç mekânlarda kullanılan yer karolarının su emme özelliği %3-6 arasında olabilir ve bu karolarda hava sıcaklığının eksi değerler altına düşmesi halinde bir problemle karşılaşılmaz. Dış mekânlarda kullanılan yer karolarında, dış ortamdaki hava sıcaklığına bağlı olarak, su emme değerinin %3'ten düşük olması istenmektedir. Eğer su emme

değeri %3'ten büyük olursa dış mekânlarda kullanılan yer karolarında kırılma ve çatlamalar meydana gelir [5].

Su emmeleri yer karosundan çok daha yüksek (>%10) olan duvar karoları üretim yöntemi bakımından yer karoları ile benzerlik gösterir. Duvar döşeme malzemesi olması itibariyle daha hafif karolardır. Su emmesi yüksek, kuru presleme yöntemiyle üretilmiş sırlı seramik karolardır. İç mekânlarda kullanıma uygundur. Duvar karoları ISO ve EN UNE standartlarına göre grup BIII (su emmesi yüksek, E > %10) sınıfına dahil karolardır [5].

Müşteriye mat ve parlatılmış olarak sunulan çeşitli renkli taneciklerin karışımıyla oluşan porselen karo (granit) ürünler, sırlı ve sırsız olarak üretilebilirler. Diğer seramik kaplama malzemelerine göre fiziksel dayanımları daha yüksek olduğundan özellikle trafiğin yoğun olduğu zeminler için son derece uygun malzemelerdir. Seramik granit malzemelerin üretim teknolojisi açısından diğer seramik kaplama malzemelerinden önemli bir farkı bulunmamaktadır. İlave olarak pişme işleminden sonra çeşitli aşındırıcılardan oluşan yüzey parlatma işlemi bulunmaktadır [6]. Porselen karolar genellikle % 0,5'ten küçük, bir çok durumda % 0,1'den düşük su emme, mükemmel aşınma direnci ve yüksek kırılma mukavemetleri nedeniyle bir ileri teknoloji ürünüdür. Porselen karolar aynı zamanda kolay temizlenebilme ve kaygan olmayan yüzeylere sahip olarak üretilebilmesinden dolayı hem ticari yerlerde, hem de evlerde rahatlıkla kullanılabilmektedir [7]. Granit seramikler düşük poroziteye sahip olmaları sebebiyle bünyelerine sıvı emmeleri mümkün olmamaktadır. Bu sebeple leke tutmaz. Asit ve bazlara karşı duyarsızdır. Bu nedenle evlerde kullanılan her türlü asidik ve bazik karakterli her türlü temizlik malzemesi, granit seramik temizliğinde rahatça kullanılabilir. Granit seramiklerin donmaya karşı dirençleri diğer seramik karolardan çok daha yüksek olması sebebiyle dış cephe kaplaması olarak ta kullanılırlar.

Mat granit seramikler, kayma tehlikesine karşı en uygun malzemelerdir. Ayrıca, kaymaz diye adlandırılan özel üretim granit seramikler kayma düzeyini en aza indirmek için havuz kenarlarında ve havuzlarda kullanılmak üzere özel havuz seramiği olarak üretilmektedir [6].

Çizelge 2.1. *Granit seramik ve diğer bazı kaplama malzemelerinin özelliklerinin Karşılaştırılması [5].*

	Granit Seramik	Sırlı Yer Seramiği	Doğal Granit	Mermer
Eğilme Dayanımı (kg/cm^2)	400-550	300-350	150-250	150-250
Su Emme (%)	0,05	3	0,5	0,5
Sertlik (Mohs)	7-8	6-7	6-7	3
Derin Aşınma (mm^3)	130	-	150	250-550
Asitlere Dayanım	Dayanıklı	Dayanıklı	Dayanıklı	Etkileniyor
Lekelere Dayanım	Dayanıklı	Dayanıklı	Dayanıklı	Lekeleniyor

2.1.1. Seramik karoların standart sınıflandırılması

Seramik karolar genel olarak şekillendirme metoduna ve su emme değerlerine göre sınıflandırılır. Seramik karolar ekstrüzyon (Kalıptan çekme) yada kuru presleme yöntemleriyle şekillendirilirler. Extrüzyon yöntemiyle şekillendirilen karolar Sınıf A ve kuru presleme yöntemiyle şekillendirilenler ise Sınıf B olarak tanımlanır. Ayrıca karolar yüzeyin sırlı, sırsız yada taşlanmış, parlatılmış olmasına göre sınıflandırılabilir (Çizelge 2.2)[5].

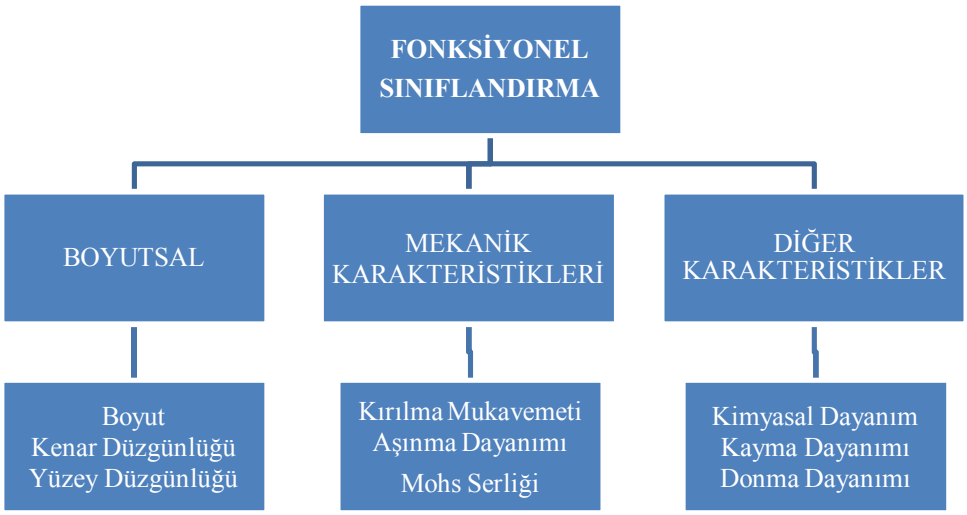
Çizelge 2.2. *Seramik karoların standart sınıflandırması* [5].

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td>Sınıf I
E ≤ %3</td><td>Sınıf IIa
% 3 < E≤ %6</td><td>Sınıf IIb
%6< E≤%10</td><td>Sınıf III
E > 10 %</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Şekillendirme Metodları</td><td>A
Extrüzyon metodu</td><td>Sınıf AI
Düşük Su emme
E≤%3</td><td>Sınıf AIIa
Orta-Düşük Su Emme</td><td>Sınıf AIIb
Orta-Yüksek Su Emme</td><td>Sınıf AIII
Yüksek Su Emme</td></tr>
<tr><td rowspan="2">B
Kuru Presleme</td><td>Sınıf BIa
Çok Düşük Su Emme
(E≤%0.5)</td><td rowspan="2">Sınıf BIIa
Orta-Düşük Su Emme</td><td rowspan="2">Sınıf IIb
Orta-Yüksek Su Emme</td><td rowspan="2">Sınıf BIII
Yüksek
Su emme</td></tr>
<tr><td>Sınıf BIb
Düşük
Su Emme
0.5 <E≤ %3</td></tr>
</table>

2.1.2. Seramik karoların fonksiyonel sınıflandırılması

Seramik karolar sadece daha önce bahsedilen karo türlerine göre değil aynı zamanda kullanılacak mekanda istenilen teknik özellilikleri sağlayıp sağlamamasına bağlı olarak da farklılıklar gösterir. Bu anlamda seramik karolara fonksiyonel

sınıflandırmalar yapılarak çeşitli kodlamalar verilir. Bu şekilde seramik karolar kullanım yerlerine göre tanımlanarak satışa sunulur.



Şekil 2.1. *Seramik karoların fonksiyonel sınıflandırması [5].*

2.2. Diğer Kaplama Malzemeleri

Ürün özelliklerine bağlı olarak daha ucuza mal edilebilen halı esaslı kaplama malzemeleri aynı zamanda döşeme ve değiştirme süreçlerinde kolaylık sağlar. Daha yumuşak ve konforlu bir üründür. Özellikle sentetik malzemelerden yapılmış halılar aşınma direncinin çok düşük olması sebebiyle diğer kaplama malzemelerine kıyasla çok düşük kullanım ömrüne sahiptir. Ayrıca halı kalınlığına bağlı olarak temizlenmesi zor bir malzemedir. Ateşe karşı dayanıklı değildir, dolayısıyla sigara ile dahi yanabilir. Herhangi bir bölgesindeki solma yada bozulmaların tamiri mümkün değildir. Dayanıklılığına ve aşınmasına bağlı olar 5-10 yıl içerisinde değiştirilmesi gerekir [1]. Halılarda binlerce mayt ve onların atıkları bulunur ve yoğun trafiğin olduğu yerlerde halının üzerindeki bu mikroorganizmalar havaya karışabilir [8].

Yumuşak malzemeler olarak da bilinen esnek zemin kaplamaları döşenmesi çok daha kolay ve ucuz malzemelerdir [1]. Esnek kaplama malzemeleri dendiğinde ilk akla gelen ürün vinildir. Vinil kaplamanın en büyük özellikleri, boşluksuz, sürekli bir görüntüsü olması, ahşap gibi emiciliği olmaması ve seramikte olduğu gibi birleşme çizgilerinin oluşmamasıdır. Deri gibi zemini saran yapısı sayesinde kolay bakım yapılır. PVC (Poli Vinil Klorid) zemin kaplamaları diğer kaplama malzemelerinin her birini görünüş olarak taklit edebilir. Baskı teknolojisi bu özelliğin temel nedenidir. PVC

zemin kaplama malzemeleri üst yüzeylerinde bir koruma tabakası bulunmadığından dolayı çevresel etmenlerden kolay etkilenebilirler. Yoğun trafiğin ve aşındırıcıların söz konusu olduğu mekanlarda kullanılması uygun değildir [8].

Ahşap kaplama malzemeleri doğal ve otantik görünümleri ile seramik karolar gibi halının pazar payındaki düşüşle birlikte tercih edilmeye başlamıştır. Döşenmesinin zor olmasının yanı sıra görünümünün bozulmaması için belli araklıklarla zımpara ve parlatma gerektirmesi nedeniyle bakımı zor olan bir malzemedir. En büyük dezavantajı ise darbelere karşı direncinin çok düşük olması sebebiyle insan trafiğinin yoğun olduğu ev ve iş yerlerinde döşendikten kısa bir süre sonra hasar görmeye başlar [1].

Laminantlar ucuz olması ve kolay döşenmesi nedeniyle bir çok ülkede tercih edilen malzemeler arasındadır. Ahşap ve mermer gibi doğal malzemelere benzemesiyle doğal ve dekoratif bir görünüme sahiptir. Güneş ışığına maruz kalması durumunda renkleri solmaz. Genellikle, ses geçirimini engellemek amacıyla başka bir döşemenin üzerine döşenir. Ucuz bir malzeme olması nedeniyle cazip görünse de, yoğun insan trafiğinin bulunduğu mekanlarda ses yankılarına neden olması sebebiyle rahatsız edicidir. Laminat malzemeler taklit ürünlerdir. Birçok ucuz malzemede olduğu gibi darbe ve aşınma dirençleri düşüktür. Bu nedenle özellikle iş yerlerinde kullanımı riskli bir malzemedir [1].

2.3. Seramik Kaplama Malzemelerinin Diğer Kaplama Malzemelerine Kıyasla Estetik Ve Fonksiyonel Avantajları

Konutlarda, işyerlerinde ve dış mekanlarda kullanılan kaplama malzemeleri kullanıldıkları ortamlarda soğuk, sıcak, don, rutubet gibi her türlü hava şartlarıyla, kirli sularla, çeşitli darbe, aşınma gibi fiziksel ve kimyasal etkenlerle karşılaşmaktadır. Bu malzemelerin kullanıldıkları ortamlarda karşılaştıkları yukarıdaki etkenlere dayanıklı olmaları ve aynı zamanda dekoratif görünüm sağlamaları gerekmektedir. Teknik ve estetik gereklilikleri sağlamanın yanında malzemenin kullanımının güvenli ve çevre dostu olması da dikkat edilmesi gereken diğer bir husustur.

Seramik karoların genel olarak yapıya, kompozisyona ve üretim yöntemine bağlı özelliklerine bakıldığında fonksiyonel ve dayanıklı olması nedeniyle teknolojik anlamda diğer malzemelerden daha avantajlıdır. Fiyat / dayanıklılık oranlaması yapıldığında ise uzun vadede maliyet avantajı dikkate değerdir. [10] Seramik karoları geniş ürün

seçeneği, fonksiyonellik ve dayanıklılık, güvenli kullanım ve çevreye karşı duyarlılık özellikleri bakımından aşağıdaki gibi tanımlamak mümkündür.

2.3.1. Geniş ürün seçeneği

Seramik karolar bugün teknolojik gelişmeler sayesinde farklı kişisel zevklere, estetik anlayışa ve dekoratif ihtiyaçlara cevap verebilecek sonsuz renk ve desende üretilebilmektedir. Özellikle sırlı seramikler sınırsız renk çeşidinde üretilebilmesinin yanı sıra, her türlü ayrıntı dizayn pürüzsüz yüzeylere veya yansıtmayan mat yüzeylere uygulanabilmektedir. Resim ve fotoğraf uygulamaları gibi çok daha kompleks ve mimari dizaynlara sahip karolar da mevcut teknolojilerle üretilebilmektedir. Porselen karo gibi sırsız üretilen karolar dahi çok geniş renk ve desen seçenekleri ile tüketiciye sunulmaktadır. Gelişen pres teknolojileri ve ink-jet dekor teknikleri ile karo yüzeylerinde engebeler, girinti ve çıkıntılar oluşturularak değişik şekil ve dekoratif görünümler elde edilebilir. Seramik karolar aynı zamanda çok çeşitli şekil ve boyutlarda üretilebilirler [9].

2.3.2. Fonksiyonellik ve dayanıklılık

Kaplama malzemeleri sert ve yumuşak kaplama malzemeleri olarak sınıflandırılır. Sertlik genel anlamda çizilmelere, sıyrılmalara ve delinmelere karşı malzemenin gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Sert malzemelerin deformasyona dayanıklı olması nedeniyle sertlik kaplama malzemelerinden istenen bir özelliktir. Seramik malzemeler sert olmalarının yanı sıra, basma dayanımları da yüksek olan malzemelerdir. Hatasız döşendiği ve yere sıkıca tutturulduğu taktirde çok ağır ve konsantre yükler (mobilya ayakları vb.) altında dahi bükülmelere yada eğilmelere karşı oldukça dayanıklıdır. Aşırı yüklenme yada ani ağır darbelere maruz kalmaları neticesinde, herhangi bir deformasyona uğramadan aniden kırılan malzemelerdir ve bu nedenle esnek malzemeler sınıfına girmezler. Buna karşın yumuşak malzemeler çok daha kolay deformasyona uğramalarının yanı sıra bükülmelere karşı dayanıklı olmaları nedeniyle esnek malzemeler sınıfına dahildir. Bununla beraber yüzey mekanik özelliklerinin kötü olması sebebiyle esnek malzemeler, kesilmelere, sıyrılmalara, çizilmelere ve aşınmalara karşı çok daha hassas malzemelerdir [9]

Seramik yüzeyler sıvı, gaz, koku yada sigara dumanını absorbe etmezler. Yapısına ve üretim teknolojisine bağlı olarak kimyasal olarak inert malzemeler olması

dolayısıyla, genellikle leke tutmaz ve efektif olarak nemli bezle yada her tür deterjanla kolay temizlenir. Her tür kirletici, özelikle organik malzemelere oldukça zarar veren yanmış sigara izmariti, seramik yüzeylere zarar vermezler. Kuvvetli deterjanlar diğer kaplama malzemelerinde yüzey aşınmasına neden olurken seramikler bu tür maddelere karşı dayanıklıdır [9]

2.3.3. Güvenli kullanım

Seramik karoların çevre kirliğine karşı güvenli bir malzeme olması ve bu anlamdaki üstünlüğü seramik malzemelerin doğasından ve çok yüksek sıcaklıklarda pişirim gerektiren üretim prosesi sayesinde fiziksel ve kimyasal olarak inert bir malzeme olmasından kaynaklanmaktadır. Karo yüzeyinin kompozisyonu ne olursa olsun (özellikle sırlı karolarda, sır kompozisyonu ne olursa olsun) pişme prosesi sonrası elde edilen yapı kirletici maddelerin sızmasını efektif olarak önler. Diğer bir deyişle, malzemeyi meydana getiren kimyasal elementler bünyede çözünmez ve kararlı bileşikler olarak yoğun ve inert yapı içinde hareketsiz olarak bulunurlar. [9].

Seramik malzemeler üretim prosesine bağlı olarak çok çeşitli yüzey özelliklerinde üretilebilirler. Örneğin, marketlerde spesifik olarak dizayn edilmiş kayma direnci yüksek seramik karolar mevcuttur. Karoların kolay ve efektif olarak temizlenebilmesi ve yüzeyde kirlilik tutmaması için yüzeylerinin olabildiğince düzgün ve pürüzsüz olması gerekir; diğer taraftan iyi bir kayma direnci ise yüzeyin pürüzlü olmasını gerektirir. Bu tezatlık kayma direnci yüksek (pürüzlü yada kabartmalı yüzeyler) ve yüksek derecede yüzey sertliğine sahip, kimyasal dayanımı yüksek dolayısıyla her iki gerekliliği de yerine getiren seramik karo üretimi ile çözülmüştür [9]

Seramik malzemeler kimyasal yapıları gereği çok düşük elektrik iletkenline sahip hatta iyi yalıtkan olarak kullanılan malzemelerdir. Bu nedenle seramik kaplama malzemeleri bir çok halı kaplama malzeme türlerinin aksine, statik elektrik yüklerinin yüzeyde birikmesini engeller ve bu sebepten kaynaklanan fiziksel etkenleri ortadan kaldırır [9]

Bu kaplama malzemelerinin tersine, seramikler doğası gereği ateşe karşı inert malzemelerdir ve genellikle çok yüksek sıcaklıklardan dahi kesinlikle etkilenmezler. Seramik yer ve duvar kaplama malzemeleri, ateşle temas ettiğinde herhangi bir bozunuma uğramadıkları gibi ateşin yayılmasını önler ve yangın sırasında ortaya çıkan gazlarda bünye tarafından absorblanmaz [9].

2.3.4. Çevreye karşı duyarlılık

Bir malzemenin çevreye duyarlı olup olmadığını anlamak için, üretim başlangıcı olan hammadde kaynaklarından en son kullanım sonrası durumuna kadar geçen yaşam döngüsünün değerlendirilmesi gerekir. Üretim sürecinde gaz emisyonlarının çevreye dağılması yada bazı geri dönüşümü olmayan önemli kaynakların bilinçsizce tüketimi gibi ürünün yaşam döngüsü analizi ve çevreye etkileri değerlendirilerek ürünün ekolojik kalitesi ölçülebilir.

Seramik üretim sürecinde oluşabilecek tane boyutu çok düşük tozlar ve florin içerikli bileşikler insan sağlığını tehdit eden en önemli kirletici maddelerdir. Bu nedenle bütün seramik fabrikalarında bu toz ve gaz emisyonlarını çevreye dağılmasını önlemek amacıyla arıtma tesisleri bulunmaktadır. Su, üretim sürecinde en çok kullanılan kaynaklardan birisidir. Suyun bir kısmı buharlaşırken, atık su diye tanımlanan suyun ise hemen hemen bütün işletmelerde hem kullanımını azaltmak hem de çevre kirliliğini önlemek amacıyla geri dönüşümü yapılır.

Seramik endüstrisi, kendi üretim sürecinde kendi atık/kalıntı ürünlerini üretim prosesi içinde tekrar geri dönüşümünü sağlayabilen bir endüstridir. Özellikle pişmiş veya ham mamullerin hatalı olanları, çeşitli proseslerden geçirilerek tekrar hammadde kaynağı olarak belirli oranlarda kullanılır ve bu sayede doğal kaynakların israfı önlenir.

2.3.5. Termal konfor

Hem estetik hem de üstün teknik özellikleri nedeniyle konutlarda, işyerlerinde ve dış mekanlarda kullanılan yer karolarının en büyük dezavantajı çıplak ayak ile basıldığında yerin çok soğuk yada çok sıcak olması nedeniyle verdiği rahatsızlık hissidir. Bu nedenle seramik karolar özellikle iç mekanlara sadece mutfak ve banyo gibi hijyen gerektiren mekanlarda tercih edilirken, oturma alanlarında halı, ahşap yada polimer esaslı kaplama malzemeleri tercih edilmektedir.

Konfor en genel olarak, kişinin etrafıyla bir sorunu olmaması hali olarak tanımlanabilir. Bir odadaki hava, odada bulunan kişilerin kendilerini iyi hissetmelerini ve çalışma kapasitelerini önemli ölçüde etkiler. Havanın belli oranlarında, insanların kendilerini çok daha konforlu hissettikleri gözlemlenmiştir. Bu oran “konfor aralığı” olarak bilinmekte ve oda hava sıcaklığı, çevre yüzeylerin sıcaklığı, havanın nemi ve havanın hızı ile karakterize edilmektedir. Bu parametrelerin dışında; havanın temizliği, gürültü seviyesi, havanın ve giyeceklerin 34 elektrostatik yükleri, yaş, cinsiyet,

alışkanlıklar, çalışma şekli gibi diğer parametrelerin de konfora etkisi bulunmaktadır. Bir odanın çevre yüzeylerinin (duvarlar, kapılar, pencereler, tavan, zemin) sıcaklıkları genelde insan vücut yüzey sıcaklığından düşük olduğunda, oda konforsuz olarak algılanır. Bu nedenle çevre yüzeylerin ortalama sıcaklıkları ile oda hava sıcaklığı arasındaki fark ±2˚C'den daha büyük olmamalıdır.

İnsan vücudu yapılan aktiviteye bağlı olarak 100 ile 1000W arasında ısı üreten termal bir makine gibi davranmaktadır. İnsan vücudunun ürettiği fazla ısı çevreye dağılarak vücut sıcaklığı 35-37^{o}C'de sabit kalmaktadır. Termal konfora katkıda bulunacak elementler bireyin çevreye verdiği psikolojik ve psiko-sosyal tepki şiddeti ile karakterize edilmektedir. Relatif nem, rüzgar hızı, hava sıcaklığı ise temel çevresel değişkenlerdir. Bununla birlikte insanlar, örneğin gün boyu güneş ışınlarına maruz kalarak ısınan (havuz kenarları vb.) veya kışın oldukça soğuk olan iç mekan yer karolarına (yatak odaları, mutfaklar) çıplak ayak ile dokunduğunda lokal olarak rahatsızlık hissetmektedirler. Termal algı cilt ile kaplama malzemesi arayüzeyi arasındaki sıcaklık ile ilişkilidir. İki katı arasındaki ısı alış verişini malzemenin termal özellikleri belirlemektedir.

3. TERMAL ÖZELLİKLER

Katıların iç enerjisi; atomların titreşim enerjisi ve serbest elektronların kinetik enerjisinden oluşur. Bu yüzden termal özellikler atomların ve serbest elektronların kinetik enerji değişimlerine bağlıdır. Bir malzemenin termal özellikleri içinden en önemli olanları ısı kapasitesi, termal iletkenlik ve termal difüzivitedir [10].

3.1. Isı Kapasitesi

Bir malzeme kendi çevresinden ısı soğurduğu zaman, sıcaklığı yükselir. Bu bilinen gözlem malzemelerin ana özelliklerinden biri olan ısı kapasitesi (C) olarak nitelendirilir ve

$$Q = \frac{dQ}{dT} \tag{3.1}$$

denklemi ile hesaplanır. Burada dQ, dT sıcaklık değişimi için gerekli enerjidir.

Çevre şartlarına göre bu özelliği ölçmede iki yol vardır. Birincisi; sabit hacimdeki ısı kapasitesi C_v, diğeri sabit basınçta ısı kapasitesi C_p dir. C_p her zaman C_v'den büyüktür. Bu fark oda sıcaklığı ve altında ki sıcaklıkta bulunan çoğu katılar için önemsizdir [11,12]. Isı kapasitesi malzemenin enerjisi ile yakından ilgilidir ve malzemeleri diğer özellikleri içerisinden hassas değişim gösterir. Isı kapasitesinin düşük olmasının anlamı, malzeme boyunca enerji hareketinin az olmasıdır [11-16].

Sabit basınçta ısı kapasitesi üç farklı yöntemle belirlenebilir. Bu yöntemler; adyabatik kalorimetre, DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) ve TMDSC (sıcaklık ayarlı diferansiyel taramalı kalorimetre) olarak bilinmektedir [13]. Adyabatik kalorimetrede; ısı kapasitesi, düşük sıcaklıkta (0-300K) giriş ısısının ölçümü ve numunenin sıcaklık değişiminden belirlenir ve denklem (3.1) kullanılarak hesaplanır. Yayınlanan ısı kapasitesi ölçüm yöntemleri içinden DSC bu zamana kadarki en kesin ve hızlı yöntemdir. Standart DSC'de iki kalorimetredeki bütün noktalardaki artış aynı ısıtma oranı (q) ile olur. Bu, genellikle 5-40K/min. ısıtma oranı ve 100-1000K sıcaklık aralığında olur. Referans ve numune arasındaki sıcaklık farkı (Tr-Ts = ΔT) doğrudan ısı akısına bölünür ve sabit basınçtaki ısı kapasitesi (Cp);

$$C_p = \frac{\Delta T}{q} K \tag{3.2}$$

Denklemi ile hesaplanır. Burada K sabiti kalibrasyondan elde edilir [12,18].

3.2. Termal İletkenlik

Çeşitli malzemelerin ısıyı farklı depoladıkları biliniyor ve Cp özgül ısı kapasitesi malzemelerin termal enerji depolama özelliği olduğu bilinmektedir. Örnek olarak oda sıcaklığındaki su için C_p=4,18 kJ/kg^{o}C, demir için C_p=0,45 kJ/kg^{o}C'dir. Bu şunu gösterir; birim kütle başına su nerdeyse 10 kez daha çok enerji depolar. Tam tersi, termal iletkenlik malzemenin ısıyı iletmesinin ölçüsüdür. Örneğin, oda sıcaklığında su için termal iletkenlik k=0,608 W/mK ve demir için k=80,2 W/mK'dir. Buda demirin neredeyse sudan 100 kat daha iyi ısıyı ilettiğini gösterir [15,16].

Malzemelerin termal iletkenliği birim sıcaklık farkında, birim alanda birim uzunluk boyunca ısı transferinin oranı olarak tanımlanır. Malzemelerin termal iletkenliği malzeme içinde ısının ne kadar hızlı aktığının ölçüsüdür. Yüksek termal iletkenlik değerleri malzemenin iyi ısı iletkeni olduğunu gösterir. Düşük termal iletkenlik değerleri malzemenin yalıtkan olduğunu gösterir. Saf kristaller ve metaller en yüksek termal iletkenliğe sahipken, gazlar ve yalıtkan malzemeler en düşük termal iletkenliğe sahiptir [15,16].

Malzemelerin termal iletkenliği yoğunluğuna ve özgül ısı değerine bağlı olarak değişmektedir. Buna göre ısı iletim katsayısı;

$$k = \alpha . \rho . C_p \tag{3.3}$$

denklemi ile ifade edilmektedir.

k: Termal iletkenlik

α : Isı yayılım katsayısı (termal geçirgenlik değeri)

C_p: Özgül ısı değeri (ısı kapasitesi

Çizelge 3.1. *Bazı malzemelerin termal iletkenlik katsayıları*

Malzeme	K(W/mK)	Malzeme	K(W/mk)
Gümüş	420	Magnezyum	168
Bakır	395	Polystyrene	0,08
Nikel	88	Naylon 6,6	0,24
1025 Çelik	51,9	Polypropylene	0,12
Demir	80	Hafif beton	0,42
Tungsten	138	Taş beton	1,70
Aluminyum	240	Cam yünü	0,04

Termal iletkenlik malzeme boyunca fononlarla ve elektronlarla ısının transferidir. Saf metallerde, elektron katkısı baskındır. Yarıiletkenler ve düzensiz alaşımlarda elektron ve fonon katkısı hemen hemen aynıdır. Yalıtkanlarda, elektron katkısı önemsizdir. Çeşitli malzemeler için termal iletkenlik katsayısı değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir [16].

Termal iletkenlik teorisinde ana problem iki tanedir. Birincisi ısıyı taşıyan şeyin ne olduğunun bilinmesidir. Bilinen mekanizmalardan bir tanesi; metallerde elektron yoluyla, diğeri ise yalıtkanlarda atomların termal titreşimleri yoluyladır. İkinci problem; bu mekanizmaların taşıma kapasitesi sınırının ne olduğunun bulunmasıdır. Bunlardan birincisi için iletim, ikincisi için direnç olduğu söylenebilir [16].

3.2.1. Katılarfa termal iletkenlik

Katılarda termal enerji, örgü titreşimleri (fononlar) ve serbest elektronların taşınımı olmak üzere iki şekilde iletilir. İyi elektriksek iletkenliğe sahip olan metallerde, serbest elektronlar taşıyıcı olarak hizmet ederler. Serbest elektronlar bu özelliğinden dolayı sıcaklığın yüksek olduğu bölgeden, sıcaklığın düşük olduğu bölgeye termal enerjiyi taşırlar.

Metallerin dışındaki katılarda enerji, malzemenin örgü yapısında titreşim enerjisi olarak yayılabilir. Fononun hızı, sesin anlık hızına eşittir fakat birçok çarpışma meydana geldiği için toplam termal iletkenlik metallerinkinden düşüktür. Genel olarak titreşimle enerji transferi elektronla enerji transferi kadar yüksek değildir.

3.2.2. Yalıtkanlarda termal iletkenlik

Seramik malzemelerde veya yalıtkan malzemelerde ısı transferinden örgü titreşimleri veya fononlar sorumludur. Yalıtkanlarda serbest elektronlar olmadığı için ısı

neredeyse sadece fononlar aracılığıyla aktarılır. Katılardaki elastik enerji kuantalanmıştır ve her bir kuantum birimine fonon adı verilir. Fononların taşıdığı enerji,

$$E = \frac{h\omega}{2\pi} \tag{3.4}$$

eşitliği ile verilir; h Planck sabiti ve ω dalga vektorunun frekansıdır. Termal iletkenlik,

$$K = \frac{1}{3\mathrm{C}\nu\mathrm{Vl}} \tag{3.5}$$

denklemiyle verilir. C birim hacimde ısı kapasitesi, v fonon hızı ve l fononun ortalama serbest yoludur. Termal iletkenliğin sıcaklıkla nasıl değiştiği önemlidir. Isı kapasitesi sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterirken fonon hızı (v) sıcaklıktan tamamen bağımsızdır. Genelde ses hızı olarak kabul edilir. Bu durumda sıcaklığa bağlı olarak değişen en önemli eleman ortalama serbest yol l'dir. l fononların iki çarpışma arasında aldıkları ortalama yol miktarıdır ve katılar içindeki çarpışmaların incelenmesiyle bulunabilir. Üç farklı çarpışma söz konusudur:

- Fononun başka fononlarla çarpışması
- Fononun kristal içerisindeki katkılar ve dislokasyonlar gibi kusurlarla çarpışması
- Fononun numunenin sınırlarıyla çarpışması [15].

Bir fonon başka bir fononla karşılaştığında anharmonik etkileşimlerden dolayı birbirlerine çarpar ve saçılırlar. Latis titreşimleri anharmonik karaktere sahiptir. Yani latis içerisindeki dalgalar birbirleriyle etkileşirler, termal genleşme ve atomik yer değiştirme söz konusudur ve elastik katsayılar sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişirler. Bu durumda fonon- fonon çarpışmaları atomik yer değiştirmelerin ve latis dalgalarının genliğinin maksimum seviyeye çıktığı yüksek sıcaklıklarda çok önemli olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ortalama serbest yol ve sıcaklık birbirine ters orantılı olarak değişir. Bunun sebebi çarpışmalara daha çok fononun katılması ve çarpışma olasılığının artmış olmasıdır.

Dislokasyonlar, boşluklar ve katkılar gibi kristal kusurları da fononların periyodik dalga hareketlerini bozduğundan dolayı saçılmalara yol acar. Kristale yapılan katkı

yoğunluğu ne kadar fazlaysa ve katkı kütlesi ne kadar büyükse saçılma da o kadar sıklaşır ve ortalama serbest yol düşer. 10K'nin altı gibi çok düşük sıcaklıklarda fonon-fonon saçılmaları ya da fonon-hata saçılmaları birincil değildir. Çok düşük sıcaklıklardaki birincil saçılma mekanizması fononların numunenin sınırlarından saçılmasıdır ki dalga boyları oldukça büyüdüğünden numune boyutları ile yakın bir değere ulaşırlar. Bu durumda ortalama serbest yol numune çapı D ile orantılıdır ve sıcaklıktan bağımsız bir davranış sergiler. Yüksek sıcaklıklarda ise l, 1/T ile orantılı olarak değişim gösterir [13].

3.2.3. Yarıiletkenlerde termal iletkenlik

Yarı iletkenlerde termal iletkenlik hem fononlar hemde elektronlar ile olur. Yarı iletkenlerin enerji aralığı küçük olduğundan elektronlar kolaylıkla aktive olurlar ve fononların yanında termal iletkenliğe önemli katkıda bulunurlar. Düşük sıcaklıklarda fononlar enerjini ana taşıyıcılarıdır. Ancak yüksek sıcaklıklarda elektronlar küçük enerji aralığında iletim bandına doğru hareket ettiği için termal iletkenlik önemli ölçüde yükselir [10-26].

3.2.4. Geleneksel seramik karolarda termal iletkenlik

Geleneksel seramik malzemelerin termal iletkenliği temel olarak yapıdaki por boyutu, miktarının ve yoğunluğun bir fonksiyonu olarak bilinmektedir. Bunların yanı sıra minerolojik kompozisyon, mikroyapı, nem ve çözünür tuzların varlığı gibi karakteristik özelliklerde termal iletkenliği etkilemektedir [27-30]. Diğer yandan mikroyapıdaki toplam porozite miktarından ziyade por boyut dağılımının ve birbirinden bağımsız por içeriğinin termal iletkenliği belirleyen en önemli parametreler olduğu kabul edilmektedir [31-38].

Geleneksel ürünlerden olan tuğlanın termal iletkenliğini düşürmek ve yalıtım özelliklerini geliştirmek amacıyla tuğla esaslı bünyelerde por yapıcı ilaveler yapılmıştır [32]. Yapılan deneysel çalışmalarda termal iletkenlik-yoğunluk ilişkisinde sapmalar görülmüştür. Termal iletkenlikteki değişimin malzeme yoğunluğunun yanında mikroyapı, mineralojik kompozisyon, nem ve çözünür tuzların yapıdaki varlığına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Statiksel teknikler kullanıldığında bu tür ürünlerde yüksek miktarda kuvars ve kalsiyum esaslı kristallerin termal iletkenliği

artırdığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca por yapıcı ilavelerin tuğla mekanik mukavemetini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür [30-34].

Yapılan bir çalışmada, yer kaplaması olarak kullanılan çeşitli malzemelerin, termal difüzivite, termal iletkenlik ve spesifik ısı değerleri sıcaklığa bağlı olarak lazer-flash yöntemi ile belirlenmiştir [35]. Granit gibi doğal taşların ve su emmesi düşük olan porselen karoların termal iletkenliğinin su emmesi yüksek ve yoğunluğu daha düşük olan yer karolarına ve termal iletkenliği 1W/mK değerinin altında olan vinile göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu anlamda seramik yer karolarının termal iletkenliği artırılarak yerden ısıtmalı sistemlerde kullanılması önerilmektedir. Çizelge 3.2'de çeşitli seramik karolar, doğal taşlar ve plastik grubunda yer alan vinil'in yoğunluk değerleri görülmektedir. Doğal malzemeler içerisinde en yüksek yoğunluk değeri granite ait iken porselen karoların yer ve duvar karolarına göre daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. Yapısında kuvars, feldispar ve mika grubundan muskovit mineralleri içeren doğal granitin düşük poroziteye sahip olduğu bilinmektedir. Seramik karolarda temel fazın kuvars olduğu ve doğal granite göre daha yüksek poroziteye sahip olduğnu bilinmektedir (Çizelge 3.3).

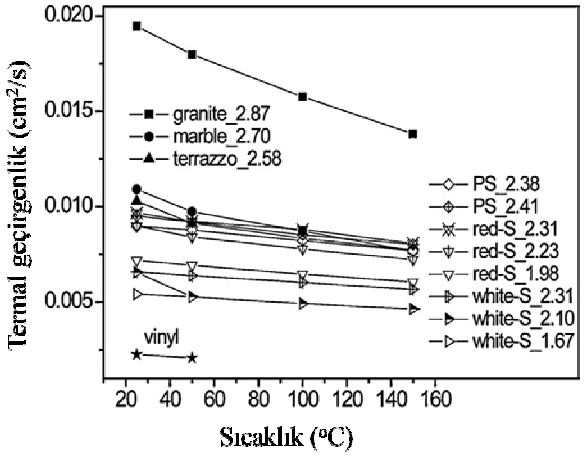
Çizelge 3.2. *Seramik yer karoları yoğunluk değerleri [35].*

Grup	Malzeme	Yoğunluk (gr/cm^3)
Doğal Taş	Pembe mermer	2,70
	Terrazzo	2,58
	Granit	2,87
Plastik	Vinil	1,20
Porselen Karo	Parlatılmış siyah	2,38
	Parlatılmış beyaz	2,41
Kırmızı pişen yer karoları	Poroz	1,98
	Yüksek su emme	2,23
	Düşük su emme	2,31
Beyaz pişen yer karoları	Poroz	2,31
	Yüksek su emme	1,67
	Düşük su emme	2,10

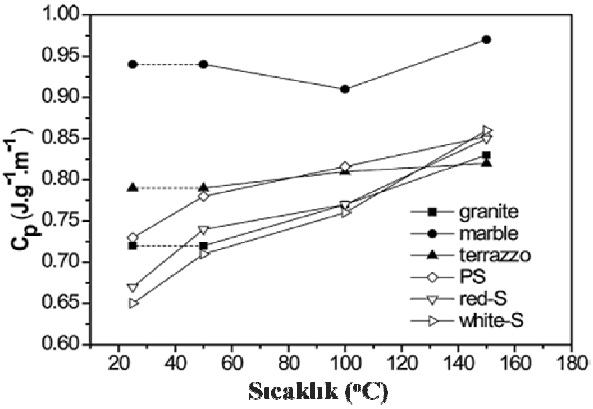
Çizelge 3.3. *Ticari bir granit, porselen karo ve yer karosu mineralojik analizi*

Bileşenler	
Granit	Feldispat:Mikroklin ($KAlSi_3O_8$) Anortit ($CaAl_2O_32SiO_2$) Albit ($NaAlSi_3O_8$) Mika:Muskovit ($H_2KAl_3Si_3O_{12}$) Kuvars (SiO_2)
Proselen karo	Kuvars (SiO_2) Müllit ($3Al_2O_3_2SiO_2$) Feldispat Albite ($NaAlSi_3O_8$)
Beyaz pişen yer karoları	Kuvars (SiO_2) Feldispat: Albit ($NaAlSi_3O_8$)
Kırmızı pişen yer karoları	Kuvars (SiO_2) Hematit (Fe_2O_3)

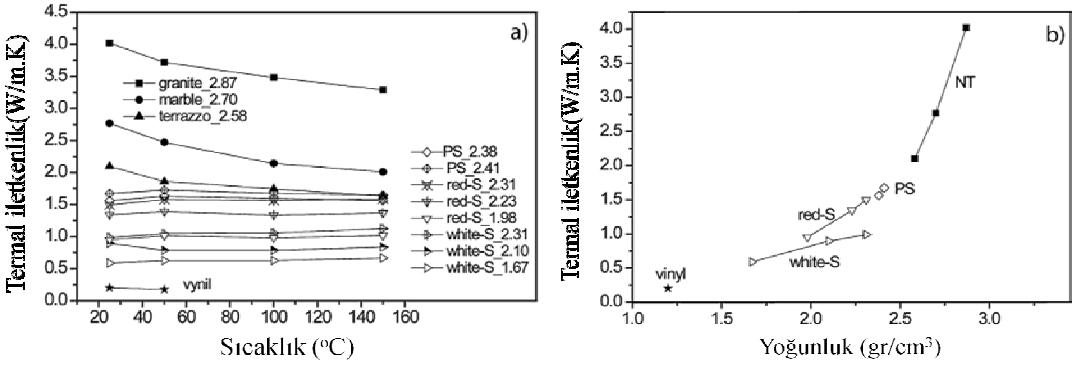
Şekil 3.1'de ticari olarak kullanılan bazı kaplama malzemelerinin sıcaklığa bağlı termal geçirgenlik değişimi görülmektedir. Vinil'in 0,0025cm^2/s değeri ile en düşük termal geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Porselen ve yer karolarının termal geçirgenlik değeri ise 0,005-0,01cm^2/s olup Tablo 3.2'de verilen yoğunluk değerleri ile ilişkili olduğu görülmektedir. Aynı yoğunluk değerlerine sahip olan kırmızı ve beyaz pişen yer karolarındaki farklılığın kırmızı pişen yer karolarının hematit içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Malzemelerin spesifik ısı değerleri 0,65-0,95J/gK aralığındadır (Şekil 3.2). Şekil 3.3'de yoğunluğa bağlı olarak değişen termal iletkenlik değerleri görülmektedir. Çalışma kapsamında incelenen yer karolarının termal iletkenlik değerleri geniş bir aralıkta değişim gösterirken vinil malzemesinin 0,20W/m.K değerinin altında termal iletkenlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Yaklaşık 4W/m.K değeri ile doğal granit en yüksek termal iletkenliğe sahip iken yer karolarında bu değer yoğunluktaki değişime bağlı olarak 0,6-1,7W/m.K aralığında değişim göstermektedir. Kırmızı pişen yer karolarındaki hematit, porselen karo bünyelerindeki müllit (5W/m.K) içeriği termal iletkenlik değerlerini yükseltmektedir [35].



Şekil 3.1. *Seramik yer karolarının sıcaklığa bağlı termal geçirgenlik değişimi [35].*



Şekil 3.2. *Seramik yer karolarının sıcaklığa bağlı spesifik ısı değişimi (C_p) [35].*



Şekil 3.3. *Seramik yer karolarının oda sıcaklığında (a) sıcaklığa ve (b) yoğunluğa bağlı olarak değişen termal iletkenlik değerleri [35].*

Yapılan farklı bir çalışmada, seramik kaplama malzemeleri üretiminde kullanılan kil ve kaolen gibi temel hammaddelerin termal iletkenlik ve spesifik ısı değişimleri sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Seramik karo ürünlerin sinterlenmesi sırasında

enerji tüketimi ve pişirim sürecinin optimize edilebilmesi amacı ile yapılan çalışmada termal işlemler sırasındaki mikroyapı ve por yoğunluğundaki değişimlere paralel olarak termal iletkenlik değerlerinin 1050^{o}C altında 0,3W/m.K değerinde iken bu değerin üstü sıcaklıklarda 3W/m.K değerine kadar ulaştığı görülmüştür. Termal işlemler sırasında porozite miktarı yaklaşık %40'dan %4 oranına düşerken aynı zamanda müllit ve kristobalit fazı oluşumları tabakalı kil yapısının yerini almaktadır. Bu durum metakaolen için ölçülen 1006J/kg.K spesifik ısı değerinin amorf ve krsitalin fazların bir arada bulunduğu yapı için 750J/kg.K değerlerine düşmektedir [36, 37].

3.3. Termal İletkenlik Ölçüm Metotları

Bir malzemenin termal iletkenliği beş farklı metod ile ölçülebilir [38]:

1. Radyal ısı akış metodu
2. Kalorimetre metodu
3. Sıcak tel metodu
4. Koruyucu hot-plate metodu
5. Flash metodu

Bir malzemenin termal iletkenliği, κ, kararlı hal metodları kullanılarak, bir sıcaklık gradyanına (ΔT) bağlı olarak ısı akısının (φ) incelenmesiyle belirlenmektedir. Kararlı hal metodları dışında dinamik ölçüm metotları da mevcuttur. Bu tür ölçümler için numune boyunca sıcaklık dağılımı süreye bağlı olarak değişir.

Radyal ısı akış metodu ile termal iletkenlik ölçümünde eksenel ısı akışının elimine edilmesi dikkat edilmesi gereken bir husustur. Bu akış, numunenin altına ve üstüne koruyucu ısıtıcılar konulması ile minimize edilir.

Kalorimetre metodu radyal ısı akış metoduna göre daha eski bir tekniktir ve termal iletkenlik ölçümü için ASTM standart testlerindendir (C201). Bu metodun güvenirliği çok yüksektir ancak kararlı hal şartlarını sağlamak için uzun saatler hatta günler gerektiğinden, T'ye karşılık κ'yı ölçmek haftalarca sürebilmektedir.

Sıcak tel metodunda ince bir refrakter tel (platin yada nikrom) aynı iki refrakter plaka arasına yerleştirilerek ölçüm yapılır. Sabit bir elektrik gücü, tel vasıtasıyla onu çevreleyen refraktere iletilir ve telin sıcaklığı takip edilir. Eğer refrakter yüksek termal iletkenliğe sahipse, tel sıcaklığı daha düşük olurken, yalıtkanlığı yüksek bir malzeme olması durumunda tel sıcaklığı daha yüksek olacaktır. Koruyucu hot-plate yöntemi, disk

şeklindeki numunelerin termal iletkenliğinin, kararlı hal eksenel ısı akışı ölçümü esasına dayanır. En doğru termal iletkenlik ölçümü tekniklerinden biri olarak kabul edilir (ASTM standardı, C177).

Termal iletkenliğin "Flash" metoduyla ölçülmesi, spesifik ısı ve yoğunluğun bilindiği malzemelerde termal yayılmanın (difüzyonun) ölçülmesi prensibine dayanır. Flash metodu, disk şeklindeki numunenin ön yüzü tarafından absorbe edilen yüksek şiddette enerjiye sahip kısa sinyaller gerektirmektedir. Bu parlak enerji kaynağı (xenon) flash lambası, lazer yada elektron olabilir. Ön yüzey tarafından absorbe edilen enerji arka yüzeye (kondüksiyon ve daha yüksek sıcaklıklarda radyasyon ile) iletilir.

Foto/lazer flaş metodunda termal dengede olan bir kısmı ısıtılır. Isı sinyali numune boyunca hareket edecek ve numunenin arka kısmına ulaşacaktır. Buradaki sıcaklık artışı, zamanın bir fonksiyonu olarak görüntülenir. Sinyalin yada flaşın numuneye penetre olmayan ani ve homojen dağılımı için *th* kalınlığına
sahip arka yüzeyin sıcaklık değişimi, maksimum sıcaklığa (Tmax) bağlı olarak şu şekilde açıklanmaktadır.

$$\frac{T(th,t)}{Tmax(th,t)} = 1 + 2\sum_{n-1}^{\infty}(-1)^{n}\exp-(\frac{n^2\pi^2 at}{th^2}) \tag{3.6}$$

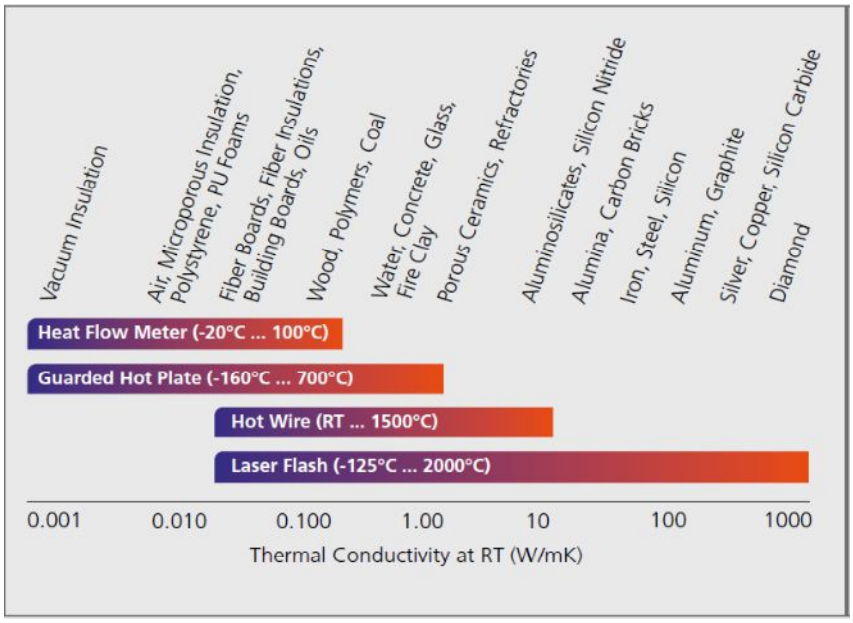
Eğer arka yüzeyin maksimum sıcaklığının yarısına erişme süresi, t½, iki sinyal arasındaki bekleme süresinden (τ) daha uzunsa, termal yayılabilirlik şu denkliğe eşittir:

$$\mathrm{a} = 1.37\frac{\mathrm{th}^2}{\tau^2 \mathrm{t}_{1/2}} \tag{3.7}$$

Bu formül, foto/flaş cihazıyla termal yayılabilirliğin ölçümünde kullanılan temel formüldür. Daha kesin sonuçların elde edilebilmesi için ise, sonlu sinyal zamanı ve ısı kaybı düzeltmeleri uygulanmaktadır.

ASTM standartlarında katıların termal yayılabilirliğinin flaş metodu ile ölçümünde standart test metodu E1461-01 kodu ile açıklanmıştır. Bu metot ile homojen malzemelerin 75-2800K arası sıcaklıkta, 10^{7}—10^{3} m^2/s aralığında termal yayılabilirlikleri yüksek güvenilirlikte ölçülebilmektedir. Özellikle % 100 yoğun malzemelerin ölçümünde uygulanır ancak bazı durumlarda gözenekli numunelerle de

kabul edilebilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Gözeneğin büyüklüğü, şekli ve dağılımı termal yayılabilirliği etkileyeceğinden, böyle malzemelerin ölçümünde daha hassas davranılması gerekmektedir. Ayrıca bu metot, referans malzeme kullanımını gerektirmediği için mutlak ölçüm metodudur. Ancak kullanılan cihazın performansının değerlendirilmesi için, referans malzemelerin de denenmesi tavsiye edilmektedir [39].



Şekil 3.4. *Termal iletkenlik ölçüm metotları [40]*

3.4. Termal Geçirgenlik

Termal difüzivite, malzeme boyunca ısı yayılımının hızlılığının ölçüsüdür. Durgun olmayan durumlarda ısı iletimi içeren bütün problemlerde önemli bir özelliktir. Isı transferi olayında, termal iletkenlik katsayısının ısı kapasitesine oranı önemli bir özellik olup, a termal difüzivite katsayısı olarak adlandırılır.

$$a = \frac{K}{\rho C_p} \tag{3.8}$$

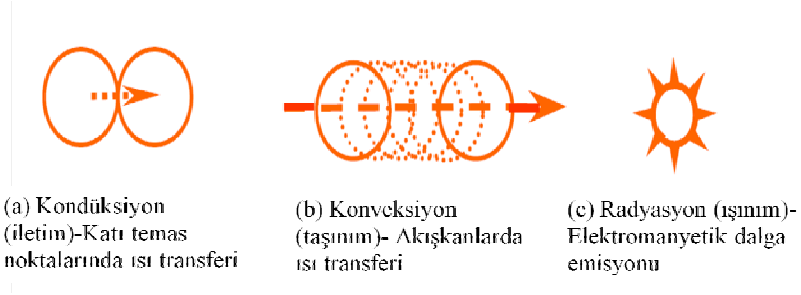
a değeri kısaca malzemenin ısıl enerjiyi iletme yeteneğinin ısıl enerjiyi depolama yeteneğine oranıdır. a değeri büyük olan malzemeler bulundukları ısıl çevredeki değişmelere çabucak cevap verirken küçük a değerine sahip malzemeler daha yavaş cevap verecek, yeni denge haline erişmeleri daha uzun zaman alacaktır. Termal

iletkenlik, termal difüzivite ve ısı kapasitesinin her biri çeşitli yöntemlerle ölçülebilir. Fakat bunların herhangi ikisinin ölçümü, eşitlikte 3.8'deki denklem ile üçüncüsünün bulunmasına sebep olur.

Ayrıca termal difüzivite, ısı transferinin meydana geldiği kararsız durumda sıcaklığın zamanla değişimidir. Dolaylı ölçüm yöntemi ile ve doğrudan ölçüm yöntemi ile hesaplanır. Dolaylı ölçüm yönteminde termal iletkenlik, yoğunluk ve ısı kapasitesi belirlenerek ölçülür. Doğrudan ölçüm yöntemleri de lineer eğri yöntemi ve logaritmik yöntemdir. Bu yöntemlerin uygulandığı cihaz, su banyosu ve numune ile dolu difüzyon tüpünden oluşmaktadır. Numuneler için yüksek termal difüzivite değerine yüksek termal iletkenlik, düşük yoğunluk ve düşük ısı kapasitesi ile ulaşılır [41].

3.5. Isı Transferi

Isı, sıcaklık farkından dolayı hareket halinde olan enerjidir. Sıcaklık farkı olan her ortamda veya ortamlar arasında ısı transferi gerçekleşir. Geleneksel ısı yalıtım malzemelerinin yalıtım kapasitesi ısı transfer mekanizmaları ile kontrol edilmektedir. Kondüksiyon, konveksiyon ve ışınım temel ısı transfer mekanizmalarıdır. Hareketsiz bir ortamda sıcaklık farkı mevcutsa ısı transferi prosesi için kondüksiyon (iletim) terimi kullanılır. Ortam akışkan veya katı olabilir. Kondüksiyon doğrudan temas ile ısı transferidir ve yoğunluk arttıkça artmaktadır. Farklı sıcaklıklarda olan bir yüzey ve hareketli bir akışkan arasında olan ısı transferi prosesi taşınım (konveksiyon) terimi ile tanımlanır. $0^{o}K$ sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa sahip her nesne çevresine bir miktar enerji yayar. Bu yayılan enerji 0.1-100mikron arası dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalar seklinde yayılırlar. Transfer için herhangi ortama gerek yoktur, ısının transferi mükemmel vakum ortamında bile gerçekleşebilir. Sonlu sıcaklığa sahip tüm yüzeyler elektromanyetik dalgalar halinde enerji yayarlar. Farklı sıcaklıklardaki iki yüzey arasında net ısı transferi, yüzeyler arasında engelleyici bir ortam olmadığında gerçekleşir. Bu ısı transferi prosesi ışınım (radyasyon) olarak tanımlanır [42].



Şekil 3.5. *Temel ısı transfer mekanizmaları; (a)Kondüksiyon, partiküller arası temas, (b)Konveksiyon, akışkan içerisinde iletim, (c) Işınım, elektromanyetik dalgalar ile iletim [42].*

Yalıtım malzemeleri gibi poroz malzemelerde ısı akış hızı toplam yoğunluğu 4 farklı ısı transfer prosesi ile açıklanmaktadır: Işınım ile ısı transferi q_r [W/m^2], kondüksiyon (iletim) ile ısı transferi q_{cd} ve malzeme içerisindeki boşluklardaki gaz ile iletim q_g. Boşluklardaki gaz ile ısı iletimi iletim yoluyla ve taşınım yoluyla olmak üzere ikiye ayrılabilir. Isı transfer hızı (q_{tot}) ise belirtilen farklı ısı transfer mekanizmalarının toplamı olacaktır [42].

$$q_{tot} = q_r + q_{cd} + q_g + q_{cv}\left(+q_{coupling}\right) \tag{3.9}$$

$q_{coupling}$ olarak verilen ifade ise toz veya fiber malzemelerdeki toplam ısı transferinin ısı transfer mekanizmaları etkileşiminde dolayı toplamından daha fazla olduğu dikkate alınarak ilave edilmektedir.

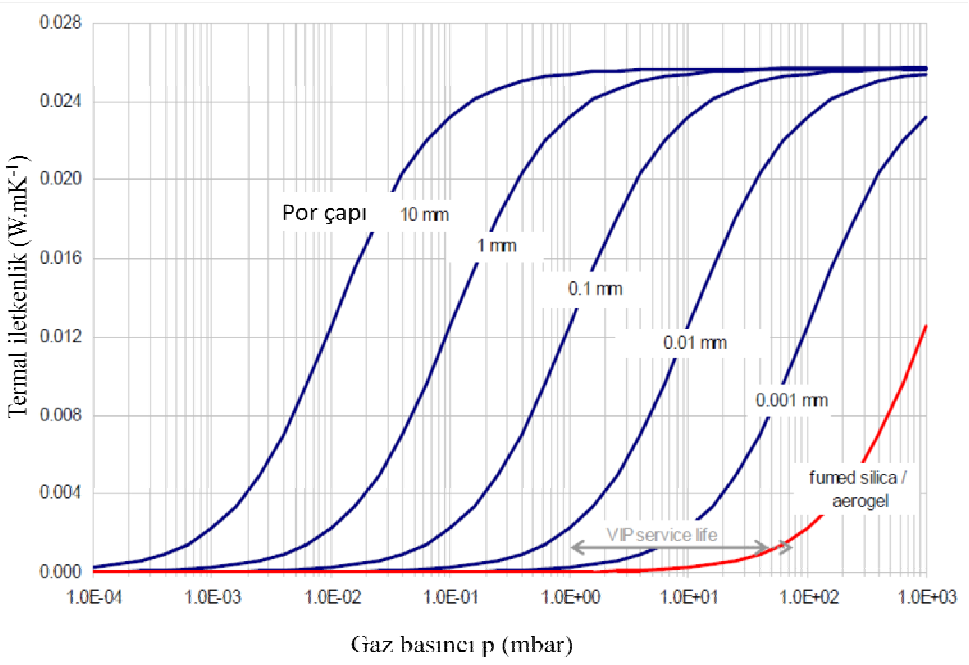
Malzeme içerisindeki ısı farklılıkları nedeniyle gerçekleşen termal ısı transferi malzemenin termal iletkenliği ile belirlenmektedir (λ_{tot}) [W/mK]. Basit bir yaklaşımla toplam ısıl iletkenlik, farklı ısı transfer mekanizmaları ile gerçekleşen iletimin bir toplamıdır ve eşitlik 3.10'da iki tarafın sıcaklığa bağlı türevinin (dT/dx) alınması ile hesaplanır.

$$\lambda_{tot} = \lambda_r + \lambda_{cd} + \lambda_g + \lambda_{cv}\left(+\frac{dx}{dT}q_{coupling}\right) \tag{3.10}$$

λ_r malzeme içerisindeki boşluk yüzeyleri arasında ışınım ile, λ_{cd} katı-katı arasında iletim yolu ile, λ_g boşluk içerisindeki gazın iletimi ve λcv ise boşluk içerisindeki hava ve nemin iletimi olarak tanımlanmaktadır. Bina yalıtım malzemelerinin tasarımında tüm

iletkenlik parametrelerinin en düşük düzeyde tutularak toplam iletkenlik katsayısı düşürülmeye çalışılmaktadır.

Boşluklarda gaz tarafından sağlanan termal iletkenliği (λg) düşürmenin en etkili yolu vakum uygulayarak boşluklardaki gazı uzaklaştırmaktır. Geleneksel yalıtım malzemelerinin bir çoğunda vakum teknolojisi ile termal iletkenlik düşürülmektedir. Vakum uygulamada uygulanan basıncın yanında malzemenin yapısı ve karakteristikleri oldukça önemlidir. Poroz bir yapıda düşük basınçlarda gaz iletkenliği gaz moleküllerinin sayısına (iç basınca ve vakum ortamındaki partikül miktarına bağlı olarak belirlenir ve gazın sıcak-soğuk yönündeki hareket kabiliyetine bağlıdır. Malzeme içerisindeki gaz basıncı düşürülmesi gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu ile malzeme içerisindeki en yüksek por boyutun en az aynı değerde veya daha küçük olmadığı sürece gazın iletkenliğini etkilemeyecektir. Malzemenin por boyutu gaz moleküllerinin ortalama serbest yolundan küçük olması durumunda gaz molekülleri por yüzeylerine çarpar ve enerji transferini gerçekleştiremez (Şekil 3.6 ve Görsel 3.7) [42].



Şekil 3.6. *Gaz basıncına ve por boyutuna bağlı termal iletkenlik değişimi [42-46].*

Por boyutu nanometre seviyelerinde olan aerojel ve silika fume örneğinde görüldüğü gibi gazın iletkenliği atmosfer basıncında (1000mbar) dahi düşüktür. Eşitlik 3.10'da verilen toplam termal iletkenlik denklemi kısaltılabilir.

$$\lambda_{evac} = q_r + \lambda_{cd} \tag{3.11}$$

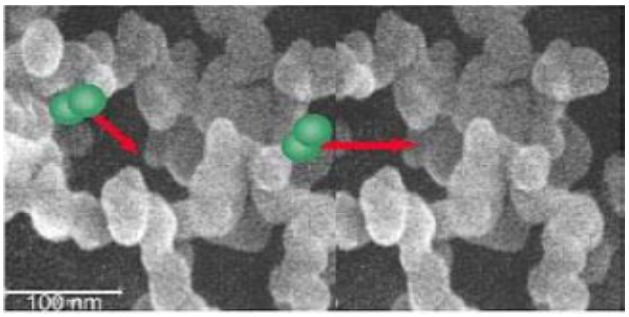
Cam yünü gibi geleneksel ısı yalıtım malzemelerinde termal iletkenliği düşürmek amacıyla gaz basıncı 0,1mbar veya daha altına düşürülmektedir. Ancak çok daha etkin bir yalıtım için nano seviyede poroziteye sahip malzemede vakum uygulanması gerekmektedir. Bu yapıdaki bir malzemenin tam olarak vakumlanması ile gazın termal iletkenliğini λg=0 W/mK değerine kadar düşürmek mümkün olacaktır. Gaz basıncı 10^{-3} bar'a kadar düşürüldüğünde, partikül miktarı 10^{10} m^{-3} ve serbest yol uzunluğu 10^{-4} olmaktadır.

Nanoporoz malzemede gaz basıncı etkisi aşağıdaki eşitlikte analitik olarak ifade edilebilir. Poroz ortamda gaz iletimi eşitliklerde verilmektedir.

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{g,0}}{1 + 2\beta \mathrm{K_n}} \tag{3.12}$$

$$K_n = \frac{\mathrm{l_{mean}}}{\delta} \qquad \text{ve} \qquad I_{mean} = \frac{\mathrm{K_B\,T}}{\sqrt{2}\pi \mathrm{d_g P_g}} \tag{3.13}$$

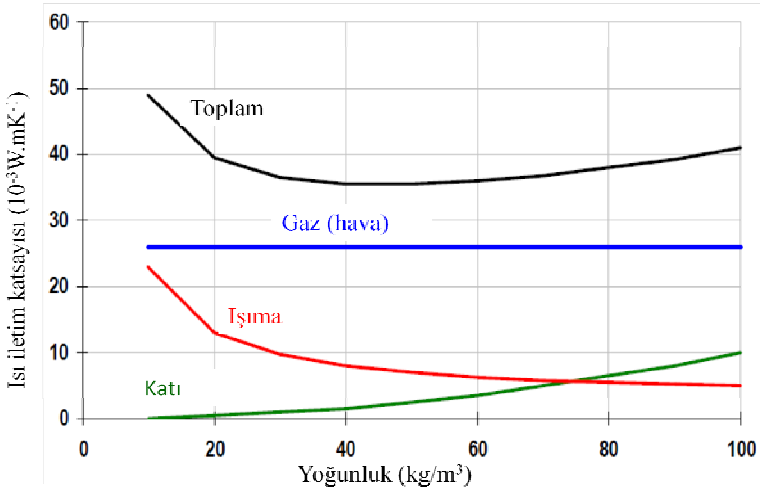
K_n, Knudson sayısı hava moleküllerinin ortalama serbest yolunun (Imean) karakteristik por boyutuna (&) oranı olarak bilinmektedir. Gaz moleküllerinin boyutu ise dg, katı yüzeye çarpan gaz moleküllerinin enerji transfer etkinliği ise 1,5-2 arasında değişen değerler alan β sembolü ile gösterilmiştir. β değeri boşluktaki gazın cinsine, katı malzeme ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Yalıtım malzemelerindeki yüksek porozite nedeniyle gaz iletkenliği atmosfer koşullarındaki efektif termal iletkenliği direk olarak etkilemektedir. Eşitlik 3.12'de verilen serbest havanın iletkenliği λg, por boyutu dar bir aralıkta değişen nano-poroz malzemelerde Knudsen etkisinden dolayı önemli ölçüde düşmektedir [42-46].



Görsel 3.1. *Gaz moleküllerinin porlar içerisindeki ortalama serbest yolu [42].*

3.5.1.Vakum izolasyon panellerinde ısı transferi

Isı yalıtım sistemleri, ısı transferi mekanizmalarını mümkün olabilecek en üst seviyede engelleyecek şekilde geliştirilmektedir. Günümüz teknolojisi ile üretilen fiber ve köpük bazlı ısı yalıtım malzemelerindeki ısı transfer mekanizması incelendiğinde; ısı geçişinin katı malzeme içerisinden iletim yoluyla, boşluklardaki hava içerisinden iletim ve taşınım yoluyla, katı matris yüzeyleri arasındaki ışınım yoluyla gerçekleştiği ve toplam ısı transferinin daha çok gaz ortamda meydana gelen ısı geçişinden etkilendiği görülmektedir (Şekil 3.7). Burada en büyük sorun, genelde (açık ve kapalı) hücreli yapıya sahip olan bu ısı yalıtım malzemelerinde hücreler arasında bulunan ve durağan olarak kabul edilen havanın ısıl geçirgenliğidir [42].

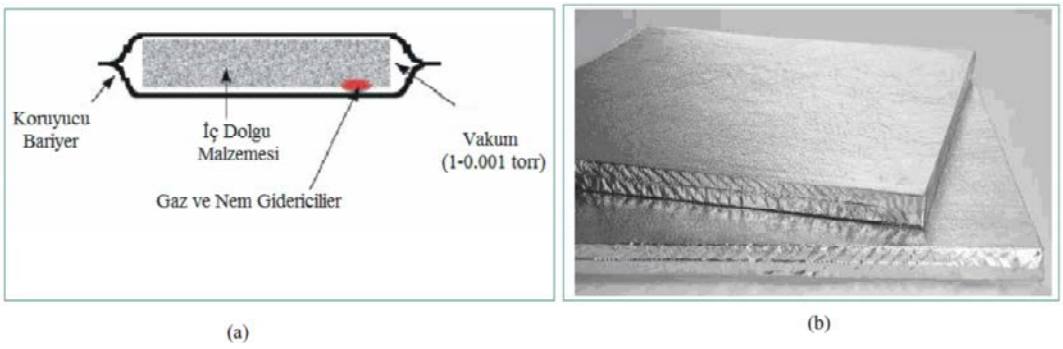


Şekil 3.7. *Fiber ve köpür bazlı konvansiyonel ısı yalıtım malzemelerinde ısı transferi mekanizması.*

Görüldüğü gibi ısı yalıtım malzemelerinde özellikle taşınım ile ısı transferi konusunda büyük bir iyileştirme potansiyeli vardır. Kapalı hücreli ısı yalıtım

malzemelerinde taşınım ile ısı transferini tamamen engellemenin teorik olarak tek bir yolu vardır, oda bu hücrelerdeki havayı vakumla tamamen boşlatmak ve bu bölgede mutlak boşluk yaramaktır. İşte vakum izolasyon panellerinin (VIP) çıkış noktasını da bu düşünce oluşturmuştur [42-46].

Yüksek basınçtaki gaz moleküllerinin ortalama hareket yörüngeleri (mean free path), içerisinde hareket ettikleri gözeneklerin boyutlarından daha küçük hale geldiğinden, gaz molekülleri arasındaki çarpışmalar ısı transfer mekanizmasının çok daha etkin çalışmasını sağlar. Birim hacimdeki gaz taneciklerinin sayısının artması sonucunda oluşan yüksek basınç ortamı, gaz moleküllerinin ortalama hareket yörüngelerini düşürür ve gaz ile oluşan ısı taşınım mekanizması daha etkin hale gelir. VIP'de yapılan ise vakum etkisi sayesinde ortamda bulunan gaz molekülü sayısını düşürmek ve gazın basıncını azaltmaktır. Bu sayede gazın ortalama hareket yörüngesinde bir artış olmaktadır. Birim hacimde serbest olarak hareket eden gazların çarpışma mekanizması etkinliğini yitirmektedir. Gazın hareket ettiği boşluğun hacmi azaldıkça bu mekanizma daha da iyi çalışmaktadır. Bu nedenle VIP içerisinde kullanılan iç dolgu malzemesinde boşlukların bulunduğu gözeneklerin mümkün olan en küçük boyutlarda olması ısı transfer mekanizmasının etkinliğini düşürecektir. Düşük basınç ve küçük gözenekler gazın ısı taşınım mekanizmasını mümkün olan en düşük seviyelere getirmektedir (Şekil 3.9) [42-46].



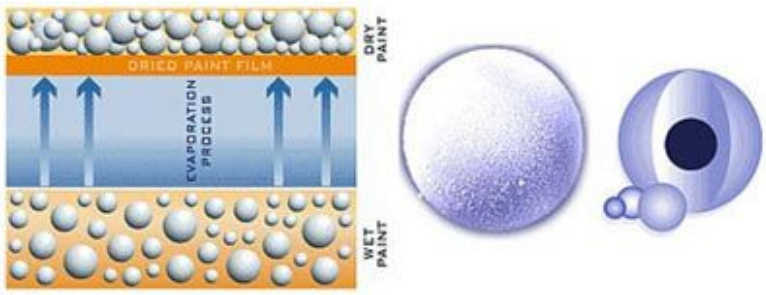
Şekil 3.8. *Tipik bir vakum izolasyon paneli (a) iç yapısı (b) dış görüntüsü [20].*

3.5.2. Mikro seramik kürecikler ile yansıtıcı yalıtım

Hy-Tech Firması'nın ürettiği ürünlerin yalıtımlık açısından esasını teşkil eden ve NASA Teknolojisi ile üretilen katkı maddesi ve bu teknolojinin sivil sektöre transferi aşağıdaki şekilde gelişmiştir. NASA, uzay mekiklerinde ısı yalıtımının sağlanması için,

Ames Research Center'de yaptığı termal araştırmalar sonucu, yüksek performanslı yalıtım sağlayan mikro seramik kürecikler geliştirmiş ve ana maddesi açıklanmayan bu küreciklerden imal ettiği seramik kaplama plakalarını uzay mekiklerinde kullanmıştır. Hy-Tech, boyada kullanılan teknolojik formülleri keşfettikten sonra, bir adım daha öteye giderek NASA,nın mikro seramik küreciklerini özel bir işlemden geçirerek içlerindeki gazın boşaltılmasını sağlamıştır. Bu yolla elde edilen içi vakumlu kürecikler, çok daha etkili bir yalıtım sağlama özelliğine sahiptir. Zira, her türlü yalıtımın sağlanması için metal, ağaç, duvar, kablo v.s gibi her türlü satıhta kullanılacak uygun ürünlerin imalinde kullanılmıştır. Ar-Ge çalışmaları sonucu hemen hemen tüm sektörlere yönelik sonuçlar elde edilmiştir.

İçi boş küçük bir topa benzeyen yapısı ile, çıplak gözle bakıldığında bir un taneciğini andıran küreciğin andıran küreciğin et kalınlığı, kürenin çapının 1/10 u kadardır. Mikro Kürecikler yanmaz, tepkimeye girmez. 280kg./cm^2 basınca dayanır ve yaklaşık 1800^{o}C'de yumuşamaya başlar. Mikro küreciklerin içinde herhangi bir gaz mevcut değildir. Fizik yasalarına göre vakum içerisinde hiç bir madde olmadığından, hiçbir etki iletim yolu ile vakumdan geçemez. Mikro Kürecikler bu özelliği ile boya içerisine karıştırıldığında, birbirlerine daha da yaklaşarak boyadan daha hafif olduklarından yüzeyde bir film şeridi oluşturur. Yüzeyin kuruması ile birlikte içleri vakumlu mikro seramik kürecikler, yapıları sayesinde yüzeydeki ısı transferini minimum düzeye indirir [43].



Şekil 3.9. *Mikro seramik küreler ve kaplama*

4. PORSELEN KARO BÜNYELERİN SİNTERLENME MEKANİZMASI

Sinterlemenin amacı genel olarak yüksek sıcaklık etkisiyle partiküller arası bağların oluşturulması suretiyle mukavim bir yapı kazanmaktır. Sinterlenmiş ürünün özelliklerini etkileyen başlangıç yoğunluğu, partikül boyutu, sinterlemenin yapıldığı atmosfer, sıcaklık, zaman ve ısıtma hızı sinterleme prosesinde sinterleme hızını da etkilemesi bakımından denetlenmesi gereken parametrelerdir.

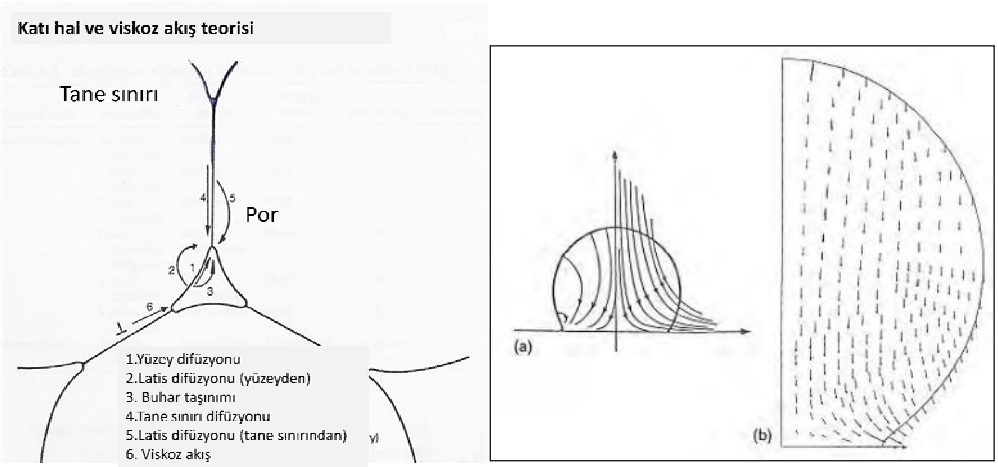
Sinterleme mekanizması üç basamakta incelenebilir. Başlangıç aşamasında partiküllerin temas ettiği noktalarda bağlar oluşmaya başlar (boyun oluşmu). Sinterlemenin ilerleyen safhalarında yeni bağlanma noktaları oluşmaya başlar ve ara aşamada diğer bir deyişle %70-92 arasında teorik yoğunluğa ulaşıldığında ise mikroyapıda sürekli ve açık poroziteler gözlenmeye başlar. Ara safhada sinterlenme hızı por-tane sınırı morfolojisi etkisi altında yavaşlayarak azalma eğilimi gösterir. Daha sonraki bölümde ise yuvarlak ve kapalı izole porların oluşumu ile beraber tane büyümesi gözlenir. Bu noktada kapalı ve isole olmuş porların uzaklaştırılması oldukça zordur. Sinterlemenin son aşamasında ise oluşan yuvarlak ve kapalı porlar boşluk difuzyonu yolu ile tane sınırlarına taşınır. Sinterleme sonucu sağlanacak olan yoğunlaşma ise, oluşan tanelerin boyutuna ve tane sınırına tutunan porlara bağlı olarak değişir ve porlar içinde hapsolan gazlar tarafından engellenir.

Sinterleme esnasında potansiyel kütle taşınım mekanizmalarından yüzey taşınımı ve yığınsal taşınım prosesi etkindir. Yüzey taşınımı partiküller arası bağlanmayı sağlarken yığınsal taşınım yoğunlaşmayı sağlar. Birçok seramik malzemenin sinterlenmesinde ise difuzyon hızını artırmak amacıyla ilave fazlar kullanılır. Bu fazlar istenilen kristal yapının stabilizasyonunu sağlamak ya da sıvı faz oluşturmak suretiyle sinterleme hızını artırmak amacıyla kullanılabilir [47-50].

4.1. Viskoz Akış Sinterlenmesi (Vitrifikasyon)

Çok kristalli malzemelerde malzeme taşınımı belirli bir difüzyon mesafesine difüzyon ile gerçekleşirken, amorf malzemelerde taşınım viskoz akış ile olur. Katı-hal sinterlenmesi ile sinterlenen polikristalin malzemelerde malzeme taşınımı kimyasal potansiyelin yüksek olduğu tane sınırlarından kimyasal potansiyelin düşük olduğu boşluklara (porlara) doğru gerçekleşerek boyun oluşumunu sağlar. Şekil 4.1'de malzeme taşınımını sağlayan altı farklı difuzyon mekanizması görülmektedir [49]. Amorf malzemelerde ise viskoz akış hem boyun oluşumunu hem de yoğunlaşmayı

sağlayan mekanizmadır. Viskoz akışta malzeme taşınımının ne yönde ve ne şekilde olduğu tam olarak tanımlanmış değildir. Şekil 4.1'de malzeme taşınımının gerçekleşmesi mümkün olan iki farklı akış görülmektedir. Malzeme taşınımının dikey olarak gerçekleştiği Şekil 4.1a'daki akışın daha gerçekçi olduğu düşünülmektedir. Viskoz akışta taşınım mesafesinin mümkün olan en kısa mesafe olduğu kabul edilir [49].



Şekil 4.1. *Sinterlemenin ilk aşamalarında malzeme taşınım mekanizmaları [49].*

4.1.1. Frenkel modeli

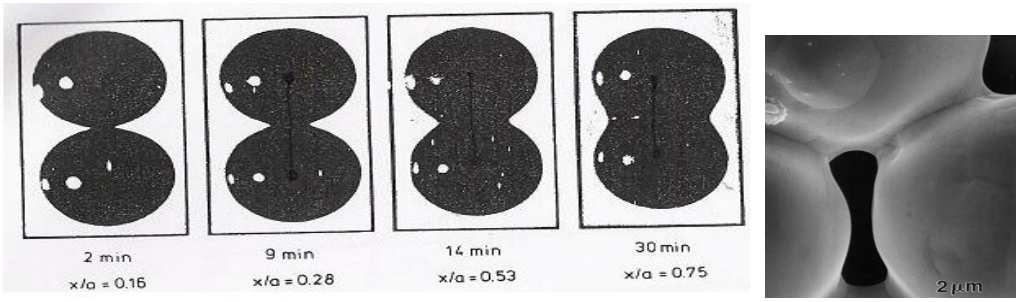
Viskoz akışta, malzeme akışının sistemdeki enerji dengesi tarafından kontrol edildiği Frenkel tarafından ortaya konulmuştur. Frenkel viskoz akışla birlikte sistemde bir enerji kaybının söz konusu olduğunu ve sinterlenme hızının viskoz akıştaki enerji kaybı hızının yüzey alanındaki azalmadan kaynaklanan enerji değişim hızına eşitlemek suretiyle bulunabileceğini belirtmiştir. Diğer bir deyişle, viskoz akışla meydana gelen enerji kaybı, yüzey alanındaki azalmayla kazanılan enerji miktarına eşittir. Enerji denkliği üzerine geliştirilen bu modeller genellikle amorf malzemelerin sinterleme kinetiklerinin açıklanmasında kullanılmaktadır [50-52].

Viskoz akış ile enerji kaybı hızı = Yüzey alanındaki azalma ile enerji kazanım hızı

Frenkel'in küresel iki tane modelinde taneler arasında oluşan boyun çapı arttıkça küreler birbirine yaklaşır. Merkezler arası mesafedeki değişim toz paketindeki çekmeye eşit olduğu kabul edilir (Şekil 4.2). Şekilde görülen geometrinin partikül merkezlerinin

zamana bağlı olarak hareket hızındaki artış nedeniyle tanımlanması güçtür. Ferenkel viskoz akışta malzeme taşınımının Şekil 4.1b'de verilen yönde gerçekleştiğini kabul ederek sinterleme sırasındaki boyun büyümesini açıklamıştır [51].

Frenkel'in viskoz akış modeli sinterlemenin ilk kademelerindeki küresel, tek dağılımlı partikülleri tanımlar ve merkezleri birbirine yakın olan iki eşit partikülün çekme hızının hesaplanmasını sağlar. Frenkel modeli lineer çekmenin ilk %10'luk kısmında geçerlidir [52]. Frenkel'in küresel iki tane modelinde taneler arasında oluşan boyun çapı arttıkça taneler birbirine yaklaşır. Tane merkezleri arası mesafedeki değişimin toz paketindeki çekmeye eşit olduğu kabul edilir [53]. İlk anda temas halinde olan iki partikül (Şekil 4.2) ele alınırsa, ρ ile ifade edilen ($\rho=x^2/4r$) eğriliğin küçük negatif yarıçapında partiküllerin yüzeyleriyle karşılaştırıldığında bir negatif basınç bulunmaktadır. Bu farklılık malzemenin por bölgesine viskoz akısına sebep olur. İlk boyun oluşum hızı aşağıdaki denklikte verilmiştir.



Şekil 4.2. *Sinterlenme sırasında boyun oluşumu [52]*

$$(\frac{X}{a})^2 = \frac{3\gamma t}{2\eta a} \tag{4.1}$$

a:Partikül yarıçapı, η:Viskozite, t: zaman, X: boyun çapı, γ : Taneler arası spesifik yüzey gerilimi

Temas yarıçapındaki artış $t^{1/2}$ ile orantılıdır; partiküller arasındaki alandaki artış direkt olarak zamanla orantılıdır. Bu prosesin hızını belirleyen çok önemli faktörler; yüzey gerilimi, viskozite ve partikül boyutudur. Meydana gelen küçülme partikül merkezlerinin birbirlerine yaklaşmasıyla belirlenir ve eşitlik (4.1)'teki gibi ifade edilir [54, 55]

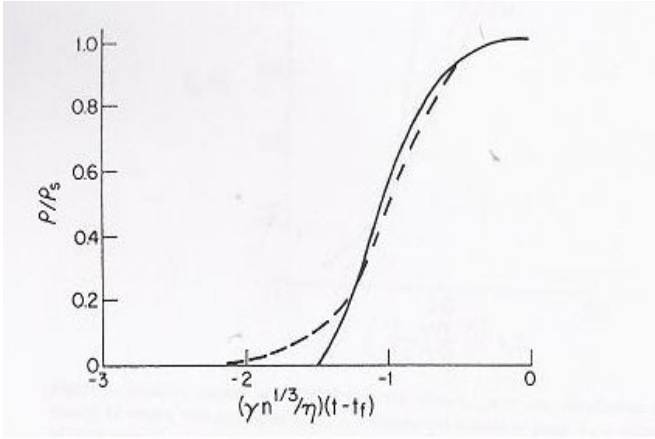
Oluşan boyun çapı düşük olduğunda, boyun çapı ile partiküllerin merkezleri arasındaki mesafe arasında basit bir geometrik eşitlik kullanılmak suretiyle sinterlenme sonrası doğrusal çekme miktarı tespit edilebilir [56].

$$\frac{L(t)}{L(o)} = 1 - 3\gamma t/8\eta a \qquad 4.2$$

Bu eşitlikten görüldüğü gibi küçülmenin ilk hızı yüzey gerilimiyle doğru, viskoziteyle ve partikül boyutuyla ters orantılıdır. Uzun süreler sonrasında oluşan durum bünye içerisinde meydana gelmiş küçük porlar şeklinde tanımlanabilir. Her bir porun iç kısmında bir negatif basınç mevcuttur; bu basınç 2γ/r' ye eşittir. Toz kütlesinin dışında, kütleyi sağlamlaştırmak için bir pozitif basınç bulunmaktadır; bu pozitif basıncın değeri de 2γ/r' ye eşittir [54]

4.1.2. Mackenzie ve Shuttleworth (M-S) modeli

Mackenzie ve Shuttleworth ise Frenkel metodunu kullanarak sinterlenme sırasındaki çekme hızını küresel hücreler kullanarak açıklamışlardır. Bu hücreler küresel porlar içeren bünyenin yoğunlaşmasını temsil etmektedir ve hücre boyutu sinterlenmiş bünyedeki por hacmi eşit olacak şekilde merkezi boşluklar seçilmek suretiyle belirlenmiştir. Sinterlenme sırasındaki hücrelerde meydana gelen çekmeler yüzey alanındaki değişime ve viskoz akış sırasındaki enerji kaybı dikkate alınarak hesaplanabilir. Şekil 4.3'de zamana bağlı relatif yoğunluk görülmektedir. Şekilde ρ yığınsal yoğunluk iken ρ_s katı fazın yoğunluğudur. Zaman ölçeğinde görülen ise boyutsuz değişken (azalan zaman) $\gamma n^{1/3} t / \eta$ eşitliğinde n katı birim hacmindeki por sayısını göstermektedir. Belirli bir relatif yoğunlukta, por sayısı ile por boyutu arasında ters orantılı bir ilişki vardır. Por sayısı azaldıkça por boyutu giderek artmakta ve sinterlenmenin son aşamasında kapalı silindirik izole porlar oluşmaktadır. Şekil 4.3'de kesik çizgi ile görülen silindirik model porların birbirinden bağımsız olduğu sinterlenmenin ara aşamasını tanımlamaktadır [53].



Şekil 4.3. *Mackenzie-Shuttleworth modeline göre azalan zamana karşı relatif yoğunluk grafiği.(Düz grafik), Scherer'in silindir modeli (kesikli grafik) [55].*

4.1.3. Scherer modeli

Tam yoğunluğa ulaşıncaya kadar sinterleme mekanizmasını tanımlayan tek bir model yoktur. Scherer'in silindirik modeli 0,94'e kadar açıklayabilmektedir. Scherer modeli, Frenkel ve M-S modelleri arasındaki boşluğu dolduran bir modeldir. Frenkel iki kürenin sinterlenmesini yüzey alanındaki azalamaya bağlı olan enerji boşalmasını, viskoz akışa bağlı olan enerji dağılımına eşitleyerek analiz etmiştir. Bu enerji dengesi M-S ve Scherer tarafından da kullanılmıştır. M-S modelinde varsayılan geometri küreseldir. Scherer'deki ise silindirlerin kübik olarak düzenlenmesine dayanmaktadır. M-S modeli özellikle sinterlemenin son evresine uygundur. Scherer modeli de özellikle jellerde bulunan yüksek gözenekli morfolojiler için uygundur [55-57].

Çizelge 4.1'de sinterlenmenin üç aşamasında kullanılan farklı modeller ve modellere bağlı etkin parametreler görülmektedir [58]. Tabloda görüldüğü gibi viskoz akışta sinterlenme hızı, oluşan camsı fazın yüzey gerilimi ve viskozitesi ile kontrol edilmektedir.

Çizelge 4.1. *Viskoz akış sinterlenme modellerinin karşılaştırılması*

Aşama	Faktörler	Eşitlik	Model
Başlangıç	γ, η, r	$\Delta L/L_o = 3\,\gamma\,t / 4\eta\,r$	Frenkel
Ara Aşama	γ, η	$T(\text{azalan zaman}) = \gamma n^{1/3}\,(t-t_o) / \eta$	Scherer
Son Aşama	γ, η,r	$d\rho/dt = k\,\gamma n^{1/3} r^{1/3}/n$	M ve S

a:Partikül yarıçapı, η:Viskozite, t:zaman, X:boyun çapı, γ :Taneler arası spesifik yüzey gerilimi

4.2. Porselen Karo Bünyelerinin Sinterleme Aşamaları ve Gelişen Kimyasal Reaksiyonlar

Vitrifikasyon, önemli miktardaki sıvı fazın viskoz akışla taneler arasındaki porları doldurması ile yoğunlaşmanın sağlandığı sıvı faz sinterlemesi olarak tanımlanmaktadır. Vitrifikasyon için itici güç arayüz enerjisindeki azalmadır. Vitrifikasyon silikat sistemler olarak bilinen geleneksel killi seramikler için en genel sinterleme modelidir. Sinterleme prosesi sıvı faz oluşumu, çözüme ve kristallenme gibi fiziksel ve kimyasal değişimlerin yanı sıra çekme ve deformasyon gibi sekil değişikliklerini de içerir. Pişirim sıcaklığında silikat camsı yapı oluşur ve kapiler kuvvetlerin etkisi altında viskoz akışla porları doldurarak yoğunlaşmayı sağlar. Aynı zamanda yapıda bağlayıcılık etkisi yaparak yerçekimi kuvvetine karsı bünyedeki deformasyonu engeller [49, 54].

İstenilen özellikleri verecek bir pişirim işlemi için sıvı fazın miktarı ve viskozitesi yoğunlaşmanın gerçekleştiği sürenin doğru ayarlanması açısından önem taşımaktadır; yoğunlaşma süresi ürünün yerçekimi etkisiyle çökelme veya eğilmesine fırsat vermeyecek şekilde ayarlanmalıdır. Bu iki prosesin yani küçülme ve deformasyonun birbirlerine göre göreceli ve mutlak hızları iyi bir pişirim işlemi için uygun olan sıcaklık ve kompozisyonları önemli ölçüde etkiler [54]

Porselen karo bünyeleri diğer seramik kaplama malzemelerine göre düşük su emme ve yüksek vitrifiye yapısı nedeniyle hızlı tek pişirimle 1200-1220°C gibi yüksek sıcaklıklarda ve 60 dakikadan daha kısa sürelerde, 5-10 dakikalık bekleme zamanlarıyla üretilmektedir. Porselen karo üretiminde, pişirim sırasında kinetik olarak gelişen pek çok reaksiyon termodinamik olarak kısa endüstriyel pişirim zamanlarından dolayı dengeye ulaşamaz. Termodinamik denge ve belirtilen faz ve reaksiyonlar için hesaplanan reaksiyon sıcaklıkları düşünüldüğünde, hızlı pişirim döngüleri oluşan fazların çoğu durumda yarı kararlı halde olmalarına neden olmaktadır. Bu nedenle hızlı pişirim prosesinden dolayı porselen karo bünyeleri dengede olmayan malzemeler olarak da tanımlanmaktadır [57]. Porselen karo üretiminin hızlı pişirim gerektirmesi ve hızlı pişirim süreci sonunda ortaya çıkan değişiklikler, bileşenlerin düşük reaktivite göstermelerine neden olur. Hızlı pişirim sürecinde en etkili olgu camsı faz kaynağı olan feldispatın ergime davranışıdır. Feldispatın ergimesi ve kil ve kuvarsla reaksiyona girmesiyle oluşan camsı fazın viskozitesi sinterleme hızını kontrol eder. Viskozite camsı faz kompozisyonuna ve sıcaklığa bağlıdır [47,59].

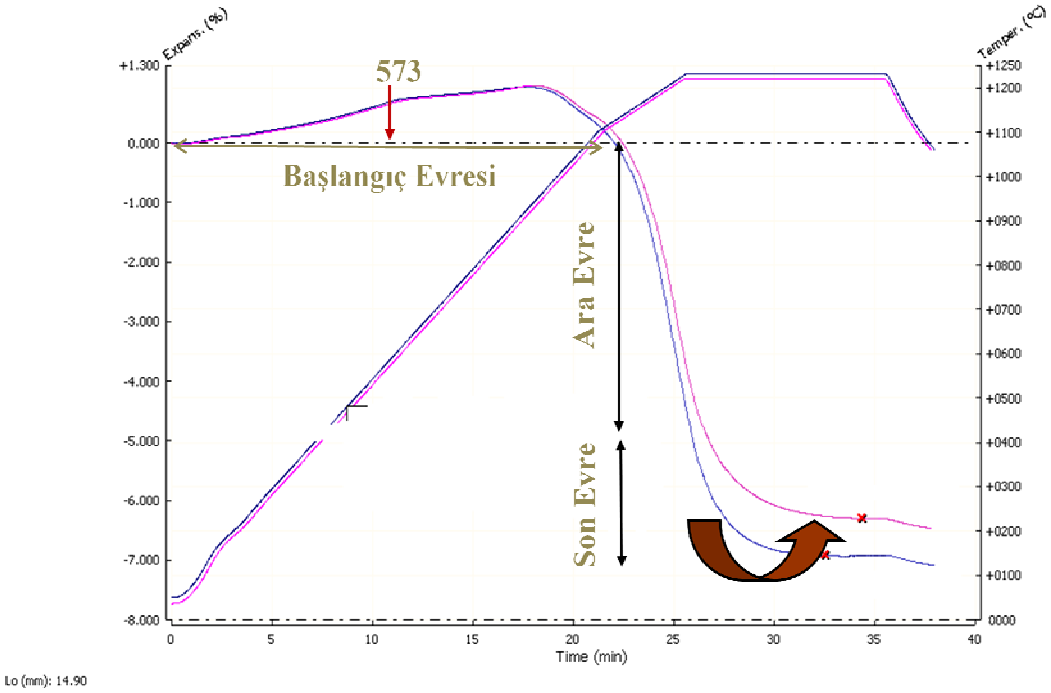
Yapıda pişme homojenliğinin sağlanması için difüzyon mesafesi minimize edilmelidir. Farklı minerolojik bileşenler arasındaki etkileşim sayısını arttırmak, istenilen tepkimenin oluşmasına yardım edecektir. Ortalama tane boyutunun ve dağılımının öneminden başka pişme sırasında oluşan kristal fazların büyüklüğü, sekli, kompozisyonu da başlangıç malzemelerinin karışımı tarafından kontrol edilmektedir [60]. Pişmiş bünyelerin yoğun mikroyapısı, az miktarda por ve amorf camsı faz içinde gömülmüş küçük ve birbirine bağlanmış müllit kristallerinden oluşmaktadır. Bünyenin sahip olduğu aşınma direncini ve sertliğini sağlayan sahip olduğu mikroyapıdır. Bünye kompozisyonu, çalışılan tane boyut dağılımı, sinterleme sıcaklığı ve süresi gibi sinterleme değişkenlerinin uygun şekilde ayarlanması ile istenilen mikroyapı elde edilir [60]. Porselen karolar için temel gereksinim, düşük değerdeki su emme değeridir (< %0.5). Endüstriyel sinterleme prosesinde porselen karo bünyelerinde kalan kapalı porozite (genellikle % 2-8 aralığında) bünyelerden tamamen uzaklaştırılamaz. Bünyede kalan kapalı porozite, <10μm den küçük küresel, gazla dolu olan düzensiz şekilli ve küçük porların birleşmesiyle oluşan 50μm ye kadar olan kaba porlardan oluşmaktadır. Bu da porselen bünyelerin daha fazla geliştirilmesini sınırlayan ana nedendir [47].

Vizkoz akış ile sinterlemede itici güç sıvı haldeki camsı fazın yüzey gerilimidir ve sinterleme hızı camsı fazın viskozitesine bağlı olarak değişir. Hızlı pişirim prosesinde sinterleşme hızını artırmaktaki en önemli faktör camsı fazın viskozitesini düşürerek yüzey gerilimini artırmaktır. Fakat camsı fazın viskozitesini düşürmenin, pişme esnasında mukavemet kaybı sebebiyle deformasyona neden olması ya da bünye içerisinde gaz kabarcıklarının kalması ile bloating denilen hatalara neden olması bakımından birçok dezavantajı beraberinde getirir.

Hızlı pişirim periyodu dizaynında dikkat edilmesi gereken en önemli parametre şişme (bloating) hatasının gerçekleşmediği ve vitrifikasyonun en kısa sürede tamamlandığı maksimum tepe sıcaklığının belirlenmesidir [62]. Porselen karo bünyelerin sinterlenme davranışı üç aşamada karakterize edilebilir.

- Başlangıç aşaması: Yaklaşık olarak 1050-1100^{o}C sıcaklıklara kadar devam eden aşamada belirgin bir boyutsal çekme görülmemektedir.
- Ara aşama: Kompozisyonada bağlı olarak 1100-1200^{o}C sıcaklık aralığında yüksek oranda yoğunlaşmanın gözlendiği aşamadır.
- Son aşama: Kapalı ve isole porların oluşumu ile çekmenin durduğu ve kapalı porların büyümeye başladığı aşama olarak tarif edilebilir.

Şekil 4.4'de yaklaşık olarak sabit bir ısıtma hızında ve farklı tepe sıcaklıklarında sinterlenen bir porselen karo bünyesinin optik dilatometre eğrisi üzerinde sinterlenme basamakları gösterilmiştir [63].



Şekil 4.4. *Porselen karo bünyeleri sinterlenme aşamaları [63].*

Her bir aşamanın gelişimi sırasında killerin dekompozisyonu, kısmi ergime ile feldispat-kuvars ötektik kompozisyonunun oluşumu, müllit kristallerinin çökelmesi ve kuvars partiküllerinin sıvı faz içerisinde çözünmesi şeklinde faz transformasyonları gerçekleşmektedir.

4.3. Sinterlenme Sırasında Gerçekleşen Reaksiyonlar

Porselen karo bünyelerin pişirimi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ve sıcaklıkları bünye kompozisyonuna bağlı olarak değişiklik gösterir. Kil-kuvars-feldispat üçlü sisteminde hazırlanan tipik bir bünyede gelişen reaksiyon basamakları aşağıda sıralanmıştır.

1. Kaolinit kristal yapısı içindeki hidroksil gruplarının dehidrasyonu ile yaklaşık 500-550^{o}C sıcaklık aralığında metakaolin ($Al_2O_3.2SiO_2$) oluşumu gözlenir. Dehidrasyon sıcaklığı ve hızı kaolin yüzey alanı ile doğru orantılı olarak değişiklik

göstermektedir. TG eğrisinde ise dehidrasyon nedeniyle ortaya çıkan kristal su kaybı miktarı görülmektedir [48].

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2 + H_2O \uparrow$$

2. 573^oC'de α-kuvars→β-kuvars faz transformasyonu gerçekleşir. Kuvars kristal yapısının yeniden düzenlenmesi nedeniyle kompozisyondaki kuvars miktarına da bağlı olarak genleşme eğrisinde artış görülmektedir.

3. Kompozisyondaki alkali miktarına ve tipine bağlı olarak değişen sıcaklık aralığında feldispat bileşiklerinde eriyik oluşmaya başlar.

4. Metakaolin ~950-1000^oC'de yarı kararlı spinel yapısına ve serbest amorf silikaya dönüşür.

$$3(Al_2O_3.2SiO_2) \rightarrow 0{,}562Si_8(Al_{10,67}\Theta_{5,33})O_{32} + 3SiO_2$$

5. Metakaolin dekompozisyonu sonucu oluşan amorf silika yüksek reaktiviteye sahiptir ve feldispat ile birlikte reaksiyona girer.

6. K_2O-$Al_2O_3SiO_2$ ve Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 faz diyagramlarına göre K-feldispat kullanılması durumunda yaklaşık 990^oC, Na-feldispat kullanıldığında 1050^oC sıcaklıkta silika ile ötektik reaksiyon gerçekleşerek eriyik oluşumu başlar.

7. Metakaolin dekompozisyonu sonucu oluşan spinel dengede olmayan kararsız bir faz olduğundan 1075^oC üzerinde müllit fazına dönüşür. Yapılan çalışmalarda müllit kristallerinin bu sıcaklıkta oluşumu için atomik düzeyde bir kimyasal homojenliğin gerekli olduğu görülmüştür. Bu sağlanmadığında ise, müllit oluşumu 1300^oC gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi çok daha muhtemeldir. Pişmiş numunedeki müllit oranı başlangıç kompozisyonundaki kaolen miktarına bağlıdır.

8. Yaklaşık 1200^oC'de camsı eriyik kuvarsın çözünürlüğü ile doygun hale gelir ve camsı fazın viskozitesi artmaya başlar.

9. Bünyenin soğuma sırasında piroplastik deformasyon ve camsı faz içindeki gerilmeler cam geçiş sıcaklığına ulaşıncaya kadar içsel gerilmelere neden olur. Cam geçiş sıcaklığının altında ise içsel gerilmeler camsı faz ile kristalin matriks arasındaki termal genleşme farkından kaynaklanır.

10. Soğuma sırasında kuvars tersinir reaksiyonu (573^oC) ile kuvars partiküllerinde yaklaşık %2 oranında bir hacimsel azalmaya neden olur. Soğuma sırasında bu sıcaklığın yavaş geçilmesi oldukça önemlidir. Aksi takdirde kuvars taneleri

ile camsı faz arasındaki gerilmelerin artması nedeniyle bünyede kırılmalar ve çatlamalar görülür [48].

4.4. Sinterlemenin Nihai Mikroyapı ve Por Gelişimine Etkisi

Sinterlemenin temel amacı sertlik, mukavemet, tokluk, elektriksel iletkenlik, termal genleşme, korozyon direnci gibi malzeme özelliklerini geliştirmek ve istenilen performansta malzeme geliştirmektir. Bahsedilen malzeme özelliklerinin çoğunluğu yüksek yoğunlukta bir mikroyapı eldesi ile mümkündür.

Sinterlemenin ara safhasında sinterleme hızını tane sınırı ve por geometrisi kontrol eder. Başlangıç safhasında şekli belirsiz olan porlar tane sınırlarının kesiştiği noktalarda bulunurken ilerleyen safhalarda porlar yoğunlaşmanın etkisiyle küçülerek silindirik bir geometriye sahip olurlar. Por ile tane sınırı etkileşimi üç şekilde olabilir.

- Porlar tane büyümesini yavaşlatırlar
- Tane büyümesi esnasında porlar tane sınırı hareketi ile sürüklenirler
- Tane sınırı sıcaklık artışının etkisiyle porlardan daha hızlı hareket ederek porların tane sınırı içinde kalmasına neden olurlar.

Ara safhada iki çeşit por-tane sınırı konfigürasyonu gözlenebilir. Porlar tane sınırı köşelerinde yada tane sınırı içinde bulunabilirler. Porların tane sınırı köşelerinde bulunduğu durumda toplam tane sınırı alanı daha az olacağından (ve düşük enerji) sistemin enerjisi de daha düşük olacaktır. Por ve tane sınırı birbirinden ayrıldığında ise yeni arayüzeyler oluşacağından sistemin enerjisi artacaktır. Bu nedenle ara safhanın başlangıcında tane sınırı-por ayrılması daha az oranda beklenir.

İlerleyen safhalarda porların tane sınırının içinde kalması ile sınırlı bir nihai yoğunluk elde edilir. Özellikle, tane boyutu ve por boyutunun yüksek olması tane büyümesi esnasında por ve tane sınırının birbirinden uzaklaşmasına neden olur. Büyük porlar doğal olarak sinterlemenin başlangıcında hareketsiz halde tane sınırına tutunarak tane büyümesine engel olurlar. İlerleyen safhalarda ise por miktarı ve por boyutu çekme nedeniyle azalır. Çekme nedeniyle küçülen porlar hareketlilik kazanarak tane sınırı ile beraber hareket ederler. Por boyutu küçüldükçe tane büyümesi engellenemez hale gelir. Bu nedenle yüzey difüzyonunu artırmak suretiyle por hareketliliğinin artırılması gerekli olur [49-51]

4.5. Kompozisyon ve Tane Boyutunun Sinterlenme Davranışı Üzerine Etkisi

İstenilen mekanik özellikte ve düşük maliyette beyaz pişen bünyelerin üretiminde, her bir yığın bileşeninin oluşturduğu fazları ve nihai ürünün mikroyapısını nasıl ve ne şekilde etkilediğini bilmek önemlidir [47]. Ürün performansı nispeten düşük sıcaklıklarda ve hızlı pişirim periyodunda porozite miktarının azaltacak bir camsı matris sağlayacak kompozisyon seçimi yapılarak kazanılabilir. En çok kabul edilebilir ekonomik kombinasyonlardan biri SiO_2 / Al_2O_3 / M_2O üçlü sistemine dayalıdır (M_2O akışkanlaştırıcı alkali oksit). Soda ve potasyum feldispatın akışkanlaştırıcı olarak birlikte kullanımının üçlü beyaz pişen bünyelerde olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü gözlenmiştir [58].

Porselen karo üretiminde kullanılan hammaddeler genellikle çeşitli yüzdelerde kaolen, kaolinitik-illitik killer ile sodyum ve potasyum feldispat içerir. Ergimenin ilk başladığı sıcaklık ve camsı fazın vizkozitesi kullanılan feldispat çeşidine ve alkali oranına bağlı olarak değişir [59]. Feldispat gibi hammadde kompozisyonlarını içeren alkali minerallerinin pişirilmesi, sıcaklık artışıyla viskozitesi düşen çok fazla miktarda sıvı faz oluşumunu sağlar. Böylece sıvı fazın bünye içindeki porlara girmesi, bu porların kapiler kuvvetler etkisiyle elimine edilmesini ve yeni bir kristal faz olan müllit oluşumunu sağlar. Pişmiş ürün müllit ve dağılarak kısmen çözünmemiş kuvars taneleri içeren camsı matristen oluşur [59].

K-Feldispat, silika ile daha düşük sıcaklıklarda ötektik oluşturmasına rağmen yapılan çalışmalarda Na-feldispat içeren kompozisyonlarda daha düşük sıcaklılarda daha yüksek yoğunluklara ulaşılmıştır [61]. Bunun temel nedeni oluşan ergimiş camsı faz viskozitesinin K-feldispat içeren kompozisyonlarda Na-feldispat içeren kompozisyonlara göre daha yüksek olmasıdır. Porselen karo bünyelerin sinterlenmesinde en etkin parametre camsı faz miktarından ziyade, camsı fazın viskozitesidir. Ürünün sinterlenme sırasındaki deformasyonunu azaltması açısından K-feldispat avantajlı görünürken sinterlenme kinetiğinin artırılması bakımdan Na-feldispat daha avantajlı görünmektedir [61].

Porselen karo üretim hızını artırmak ve/veya sinterleme sıcaklıklarını düşürmek amacıyla daha önce gerçekleştirilen çalışmalar literatürde mevcuttur [65-71]. Bu çalışmalarda, frit ve cam gibi kolay ergime sağlayan ilaveler ve magnezyum esaslı (talk gibi) ilavelerin sinterleme üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bahsedilen ilavelerle sıvı fazın vizkozitesini azaltmak veya miktarını artırmak fiziksel olarak kolay olmasına

rağmen, bu yönde yapılan ve iyi bir şekilde kontrol edilemeyen değişimler ürünün sinterlenmesi esnasında sırasında deformasyon veya kabarcıklanma eğilimini artırmaktadır.

Funk ve Dinger [72] ise yaptıkları çalışmalarda tane boyut ve dağılımının porselen karo bünyelerin sinterlenme kinetiği ve reaksiyon basamaklarına olan etkisini araştırmışlardır. Tane boyu dağılımı paketlenmeyi, por boyut ve dağılımını, yüzey alanı ve aglemerasyon derecesi gibi bir çok parametreyi etkilemektedir. Özellikle difüzyon mesafesinin kısaltılması ve partiküller arası temas noktalarının artırılması pişirim esnasındaki homojenizasyonun sağlaması ve reaksiyonların oluşum hızlarının artırılması açısından önemlidir. Scheckler ve Dinger [73] yaptıkları çalışmalarda partikül boyutunun azaltılması ile hem pyroplastik deformasyonun azaltılabileceği hem de pişme sıcaklıklarının yaklaşık 50^{o}C'ye kadar azaltılabileceğini belirtmişlerdir. Partikül tane boyutundaki azalma ile beraber kuvars çözünürlüğü artar ve buna bağlı olarak serbest kuvars miktarının azalır, camsı faz miktarının artarı ise artar [71-73].

4.6. Gözenek Yapıcı Katkıların Porselen Karo Bünyelerin Sinterlenme Davranışına Etkisi

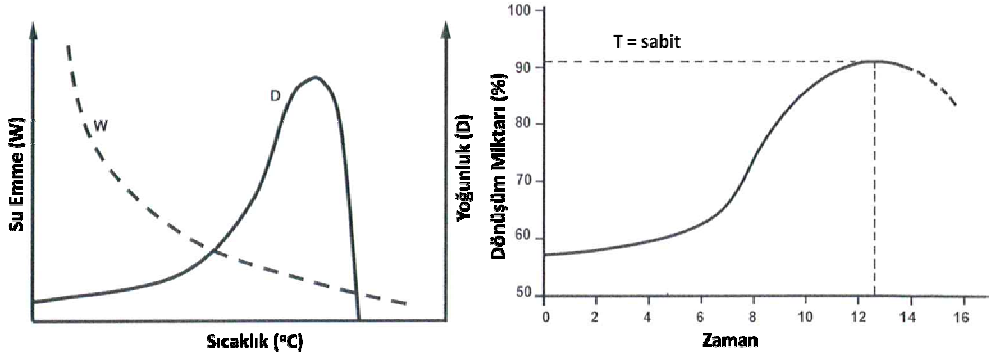
Poroz bir porselen bünye geliştirilmesine yönelik proses dizaynında cam köpüklerin üretimine benzer bir yöntemle reçeteye sinterlenme sırasında piroplastik kütlede gaz oluşumuna neden olan köpükleştirici ya da gözenek yapıcı katkıların eklenmesi düşünülebilir. Köpükleştirme prosesinde oluşturulan gazlar 700-1000^{o}C arasında değişen ısıl işlemler sonucunda karbonat ve sülfatların dekompozisyonu veya Si_3N_4 veya grafit, karbon karası, SiC gibi karbon içeren bileşenlerin oksitlenmesi ile oluşturulmaktadır. Ancak porselen karo bünyelerde köpükleştirme yada gözenek oluşturma prosesi çok daha karmaşıktır. Köpükleştirici elemanların normal sinterlenme koşullarında 1200^{o}C üzerinde aktif olması ve bu sıcaklıklarda renk verici etki göstermemesi gerekmektedir [72].

Düşük termal iletkenliğe ve yoğunluğa sahip malzemeler çeşitli porozite yapıcı katkı maddeleri kullanılarak elde edilebilmektedir. Fakat, yüksek oranda ve homojen olmayan por dağılımı malzeme mukavemetini önemli ölçüde düşürmektedir. Farklı proses teknikleri ve hammaddeler ile poroz ancak mekanik mukavemeti yüksek olan yapıların geliştirilmesi gerekmektedir.

Porselen karo bünyelerin sinterlenme süreci belirli kademelerde gerçekleşen geri dönüşümsüz kimyasal ve fiziksel transformasyonların gerçekleştiği bir süreçtir. Bu kademeler:

- Boyun oluşumu
- Yoğunlaşma ve tane büyümesi aşaması
- Porların kapanması (kapalı porların oluşumu)
- Genleşme aşaması

Bu aşamalar sinterlenme sırasında zamana bağlı yoğunlaşmayı ifade eden bazı klasik grafikler ile ifade edilebilir (Şekil 4.5)

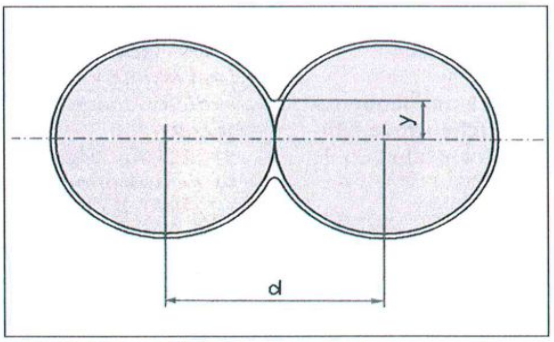


Şekil 4.5. *(a) Vitrifikasyon diyagramı, (b)İzotermal dönüşüm diyagramı [73]*

Grafiklerde incelendiği gibi zamana bağlı yoğunlaşma hızı sabit değildir. İncelenen diyagramlardan şu sonuçlara varmak mümkündür :

- Başlangıç aşamasında boyun oluşumu nedeniyle yoğunlaşma hızı yavaştır.
- Yoğunlaşma aşamasında yoğunlukta hızlı bir artış dikkati çekmektedir.
- Yoğunlaşmaya takiben ara kademede yoğunluk değişim hızı porların kapanması aşamasında tekrar düşmektedir.

Sinterlenmenin başlangıç, ara ve son aşamaları porselen karoların sinterlenme mekanizmaları ile daha önceki bölümlerde anlatılmıştır. Genel olarak özetlemek gerekirse, porselen karo bünyelerin sinterlenmesi sırasında 900-1000^{o}C sıcaklık aralığında oluşan yüksek orandaki sıvı faz tanelerin temas noktalarında kapiler basınç etkisi yaratarak tanelerin bir araya gelmesini, porların kapanması ile de küçülmenin artmasına neden olmaktadır. Newtonian sıvısı olarak niteleyebileceğimiz sıvı faz varlığında boyun oluşumu frenkel modeli ile açıklanabilmektedir [73].



$y = 0{,}866 .(\pi.r.t /\eta)^{1/2}$

y: boyun boyutu

π:sıvı fazın yüzey gerilimi

r: partikül çapı

t: zaman

η : sıvı fazın vizkozitesi

Şekil 4.6. *Boyun oluşumu[73]*

Tanelerin büyüme eğiliminde olmasının ardında sistemin dengeye gelebilmesi için toplam yüzey enerjilerini azaltma durumu vardır.

$$E = \int \sigma_s . dA \tag{4.3}$$

E: Toplam yüzey enerjisi

σ_s: spesifik yüzey enerjisi

dA: yüzey enerjisindeki değişim

Homojen bir katı için spesifik yüzey alanı sabit olduğundan toplam yüzey enerjisi;

$$E = \sigma_s A \tag{4.4}$$

eşitliği ile ifade edilebilmektedir. Seramik bünyenin kütlesi (M) eşitliğe dahil edildiğinde;

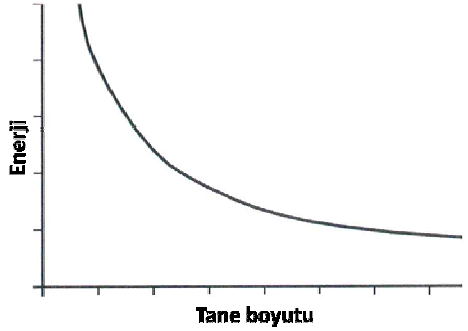
$$E = \sigma_s . M.(A/M) \tag{4.5}$$

(A/M) ifadesi spesifik yüzey alanını ifade etmektedir. A/M= k/d (d: ortalama tane boyutu) olduğundan, toplam yüzey enerjisi;

$$E = k. \sigma_s M/d \tag{4.6}$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Eşitlikten anlaşıldığı gibi yüzey enerjisinin düşmesi için ön koşul tane boyutunun artması olmaktadır. Küçük tanelerden oluşan bir bünyenin sinterlenmesi sırasında taneler bir araya gelerek aglomeraları oluşturmakta ve buna

bağlı olarak yüzey enerjisi azalarak bünye tek bir kütleye dönüşmektedir (Şekil 4.7) [73].



Şekil 4.7. *Tane boyutuna bağlı yüzey enerjisindeki değişim [73]*

Sinterlenmenin ara kademesinde porlar kapanmaya başlar ve bağlı porlar izole olmaya başlar. Son evreye yaklaşıldığında ise içerisinde hava ve hammaddelerin dekompozisyonu sonucu oluşan buharları içeren porlar sistemden izole olmaya başlar. Yüzey alanı düşürme eğilimi nedeniyle dış yüzey alanına göre maksimum hacmin sağlanabilmesi için oluşan porlar yuvarlak bir şekil alır. Sinterlenmenin etkisi ile küçülmeye başlayan por boyutu ve sıcaklığın etkisi ile porlar içerisindeki gaz basıncı artar ve porların küçülmesine engel olmaya başlar.

Yuvarlak şekilli ideal bir gaz boşluğu içerisindeki gazın basıncı (P) için denge durumu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir;

$$P = \frac{2\gamma}{r} \tag{4.7}$$

γ: boşuğun bulunduğu sıvı fazın yüzey gerilimi

r: por çapı

İdeal gaz kanunlarına göre ;

$$P.V = n.R.T \tag{4.8}$$

n: boşuk içerisindeki gazın miktarı (mol)

V: Por hacmi

R: sabit.

T: mutlak sıcaklık (K)

Yuvarlak şekilli bir gaz boşluğunun hacmi V=(4/3).π.r^3 olduğuna göre, denge durumu tekrar yazılırsa;

$$r^2 = \left(\frac{3}{4\mu}\right).\left(\frac{n.R.T}{2\gamma}\right) \tag{4.9}$$

bu durumda denge halinde boşluk içerisindeki gazın hacmi ;

$$V = \left(\frac{4\pi}{3}\right).r^3 = (\frac{3}{4\pi})^{0,5}.(\frac{n.R.T}{2\gamma})^{1.5} \tag{4.10}$$

Eşitlikten anlaşılacağı gibi boşluk içerisindeki gaz basıncı, gaz miktarına, sıcaklığı ve boşluğun bulunduğu sıvı fazın yüzey gerilimine bağlı olarak değişmektedir [73].

Porlar içerisindeki yüksek sıcaklıkta artan gaz basıncı porların duvarlarına basınç (P_g) uygulayarak yoğunlaşmaya engel olmaktadır. Yaklaşık 1200^oC gibi yüksek sıcaklıklarda por duvarlarına etki eden gaz basıncı kapiler basınca karşı koyarak ürünün genleşmesine neden olur. Vizkoz akış ile sinterlenen bu tür malzemelerde sinterlenme hızı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon dt} = \frac{3}{4\eta_s}\left(P_C - P_g\right) \tag{4.11}$$

ve sinterlenmeyi sağlayan kapiler basınç:

$$\mathrm{P_C} = \frac{-2\gamma}{r} \tag{4.12}$$

eşitliği ile gösterilmektedir. Burada ε; porozite, Ηs: efektif vizkozite; P_g: kapalı porlardaki gaz basıncı, P_c: Sıvı fazın yüzey gerilimi (γ) ve por çapına (r) bağlı olarak değişen kapiler basıncı temsil etmektedir [73].

Yapılan literatür çalışmalarında da görüldüğü gibi, yüksek sıcaklıklarda gaz açığa çıkaran gözenek yapıcı ilaveler istenildiği üzere bünyedeki toplam gaz miktarını artırmaktadır. Sinterlenme sırasında açığa çıkan bu gazlar, yüzey alanındaki küçülme ile birlikte yuvarlak ve izole hale gelmektedir. Ancak yüksek miktarda kapalı porlar

içerisindeki gaz basıncı (P_g), sıcaklığın etkisi ile artarak malzemenin genleşmeye başladığı (bloating) sıcaklığı düşürmekte ve genleşmeyi hızlandırmaktadır. Bu nedenle porselen karo bünyelerde gözenek oluşturma prosesi oldukça karmaşıktır. Sinterlenme sırasında piroplastik kütlede dengeli bir por oluşumu için kontrol edilmesi gereken temel parametreler ve değişkenler aşağıdaki şekilde verilebilir:

- Oksitlenme kinetiğini etkileyerek, bünye içerisinde gaz oluşum sıcaklığını ve gaz miktarını belirleyen ilave miktarı ve tane boyutu
- Yüksek sıcaklıkta oluşan sıvı fazın vizkozite, yüzey gerilimini ve yoğunlaşma sıcaklığını etkilemesi bakımından da ilavenin yapılacağı bünye kompozisyonu (Alkali çeşidi ve miktarı vs.)

Bu değişkenlerin yanı sıra, tür ilavelerde sinterlenme sırasında dikkat edilmesi gereken diğer parametreler ise aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür.

- Gözenek yapıcı elemanların normal sinterlenme koşullarında 1200^{o}C üzerinde aktif olması
- Yüksek sıcaklıklarda renk verici etki göstermemesi
- Sinterlenme koşulları (zaman, sıcaklık, süre vs.), ilave miktarı ve tane boyutu optimizasyonu
- Por boyutu, dağılımı ve porlar arası etkileşim
- Piroplastik deformasyon
- Mekanik mukavemet & yoğunluk ilişkisi

5. POROZ SERAMİK BÜNYELER

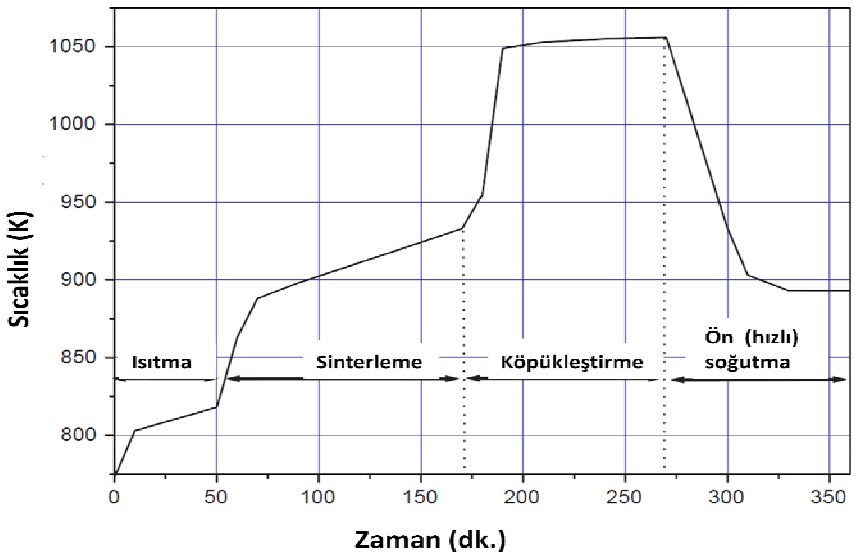
5.1. Cam Köpükler

Porselen karo bünyelerde homojen ve birbirinden bağımsız kapalı por oluşturmaya yönelik proses dizaynında cam köpüklerin üretimine benzer bir yöntemle reçeteye sinterlenme sırasında pyroplastik kütlede oksitlenme reaksiyonları ile gaz oluşumuna neden olan çeşitli katkılar yapılmıştır. Bu kapsamda cam köpüklerin üretim süreçleri incelenmiştir.

5.1.1. Cam köpüklerinin üretiminde gözenek yapıcı ilaveler ve sinterlenme sırasında gaz oluşum reaksiyonları

Geleneksek cam köpüklerin üretimine kullanılacak olan cam kompozisyonlarının birbirinden bağımsız ve sabit fizikokimyasal özelliklere (viskozite, yüzey gerilim, oksidasyon derecesi vs.) sahip olması beklenmektedir. Farklı özelliklerdeki cam kompozisyonları ile köpükleştirme işleminde açığa çıkan gazın cinsi ve gaz oluşum sıcaklığı gibi parametreler analiz edilerek optimum üretim koşulları belirlenmektedir [76,77]

Yalıtım özelliğine sahip yapı malzemesi olarak kullanılan cam köpüklerinin en etkin üretim yöntemi toz prosesi olarak bilinmektedir. Uygun oranlarda hazırlanan cam kompozisyonuna az miktarda köpükleştirici elemanlar ilave edilerek, sinterlenme aşaması ve köpükleştirme aşamalarını içeren bir pişirim uygulanmaktadır. Cam partiküllerinin sinterlenmesi ve kapalı porların oluşumunu içeren sinterlenme aşaması cam geçiş sıcaklığının hemen altında gerçekleştirilmektedir. Soda kireç silika camlarının köpükleştirme ve por gelişimi aşamaları 750-1100^{o}C sıcaklık aralığındadır. Cam kompozisyonuna da bağlı olan gaz oluşum reaksiyonları ve bu reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklık aralığının belirlenmesi ve optimize edilmesi gerekmektedir. Köpükleştirme prosesi iki alt aşamaya ayrılabilir. İlk aşamada önceden sinterlenmiş cam tozları ile köpükleştirici elemanlar arasındaki kimyasal reaksiyonlar ile köpükleştirici gazların oluşumu gerçekleşirken, ikinci aşamada oluşan gaz küreciklerinin sıcaklık artışına bağlı por basıncı artışı ile birlikte fiziksel olarak hacminin artması olarak açıklanmaktadır. Soda-kireç silika camları için köpükleştirme sürecindeki farklı sıcaklık aralıkları Şekil 5.1.'de görülmektedir [78].



Şekil 5.1. *Schulz [78] tarafından geliştirilen zaman ve sıcaklığa bağlı cam köpükleştirme aşamaları*

Cam köpüklerinin üretim sürecine yönelik yapılan bir çalışmada, toz karışımlarının köpükleştirilme işleminde gaz kabarcıkları gelişiminin kontrol edilmesi amacıyla cam kompozisyonunun ve süreç parametrelerinin (ısıtma hızı, başlangıç gaz kabarcığı boyutu vb.) optimize edilebileceği bir modelleme çalışması yapılmıştır. Modelleme çalışmasında camın fizikokimyasal özelliklerine (kompozisyon, gaz salınım potansiyeli (oksitlenme derecesi), cam viskozite ve yüzey gerilimi vb.) ve süreç parametrelerine (ısıtma hızı vs.) bağlı geçici gaz kabarcığı gelişimi hesaplanabilmektedir.

Cam köpüklerin üretiminde homojen gaz kabarcıklarının oluşumu için gerekli ısıtma rejimi, sinterlenen kütlede homojen ısı dağılımının, viskozitenin sağlanacağı şekilde ayarlanması gerekmektedir. Gaz oluşum reaksiyonları sinterlenmenin başlangıcında ve öncesinde oluşmaktadır. Ancak, köpük oluşum süreci cam tane sınırlarının sinterlenmesi ve sinterlenmenin ilerleyen safhalarında kapalı porların oluşumu ile başlamaktadır. Bu gerçekleşmediği takdirde gaz kabarcıkları sistemdeki açık porlardan kolayca uzaklaşabilecektir. Sinterlenme sürecinin ardından gaz oluşum reaksiyonları kinetiğinin artırmak ve köpükleştirme sürecine avantaj sağlayacak cam viskozitesini düşürmek için sıcaklık artış hızı artırılmaktadır. Köpükleştirme sırasında uygulanan maksimum sinterlenme sıcaklığındaki bekleme süresi istenilen cam vizkozitesine bağlı olarak değişmektedir. Köpükleştirme işlemi bittiğinde yapının bozulmaması için hızlı soğutma uygulanmaktadır (Şekil 5.1) [78].

Oluşan gaz kabarcığının aşırı büyümesi cam-por ara yüzeyindeki cam tabakasının incelmesi ve kırılması ile sonuçlanabilmektedir. Ara yüzeydeki bölgesel kırılmalar sonucunda gaz kabarcıkları birleşerek nihai ürünün yalıtım özelliğinin olumsuz etkileyen büyük ve homejen olmayan por oluşumuna neden olmaktadır. Ön soğutma bölgesinin arkasından mevcut kalıntı gerilimlerin giderilmesi amacıyla camın oda sıcaklığına kadar tavlama işlemi yapılmaktadır. Cam köpükleri içerisinde oluşan kalıntı gerilimler, ince yapıdaki cam-por ara yüzeylerinin kırılmasına neden olarak ısı yalıtım özelliğini ve mekanik mukavemeti önemli ölçüde düşürmektedir.

Cam içerisindeki izole gaz kabarcıklarının genleşmesi 3 temel faktöre bağlıdır. Birincisi cam-gaz kabarcığı ara yüzeyindeki gaz oluşum reaksiyonlarına bağlı kabarcık gelişimi, ikincisi camın viskozitesi ve üçüncüsü ise cam içerisindeki çözünmüş gazların cam-kabarcık ara yüzeyine kütle difüzyonudur. Çözünmüş gazlar, örneğin oksijen gibi, cam içerisinde fiziksel veya kimyasal olarak çözünmüş olan gazlardır. Çözünmüş gaz miktarı, camın oksidasyon haline ve içeriğindeki iki değerlikli iyonların miktarına bağlı olarak değişmektedir. Sabit belirli bir kompozisyona sahip camın viskozitesi ise sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bu durumda sabit bir kompozisyonunda, gaz kabarcıkları gelişimi sıcaklığa ve eriyikteki çözünmüş gazlar ile köpükleştirme işlemini sağlayacak olan cam-kabarcık ara yüzeyindeki köpükleştirici elamanlara bağlıdır. Köpükleştirici katkı malzemeleri $CaCO_3$ gibi termal dekompozisyonu sırasında CO_2 açığa çıkaran doğal malzemeler ve C veya SiC gibi kimyasal reaksiyonlar sonucu gaz oluşturan indirgen köpük katkı malzemeleri olabilmektedir. Örneğin köpükleştirici olarak C kullanıldığında, cam kompozisyonundaki çözünmüş oksijen ile reaksiyona girerek CO ve CO_2 gazı açığa çıkarmaktadır. Genel olarak köpükleştirici katkı malzemesinin köpükleştirme sıcaklığı ve açığa çıkan gaz hacmini belirlediğinden köpükleştirme sürecini direk olarak etkilemektedir. $CaCO_3$ dekompozisyonu sonucunda cam-kabarcık ara yüzeyinde oluşan CaO camın viskozitesini veya kristalizasyon davranışını etkilemektedir. Bu nedenle, oksidasyon reaksiyonları sonucunda sadece gaz açığa çıkaran indirgen köpükleştirici katkılar tercih edilmektedir. Karbon gibi indirgen katkıların kullanımının diğer bir avantajı ise çözünmüş oksijene göre daha yüksek oranda buluna karbon 950K sıcaklığı üzerinde Boudouard denklemine göre CO gazı açığa çıkarmaktadır. Bu sayede aynı miktarda çözünmüş oksijen ile oluşan gaz miktarı iki katına çıkmaktadır.

$$C(s) + CO_2\,(g) \rightarrow 2CO(g) \qquad (5.1)$$

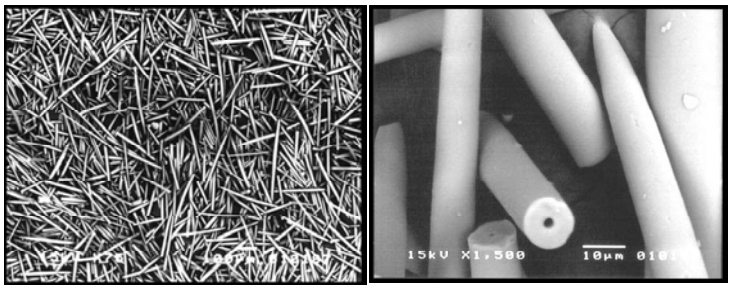
Köpükleştirici katkı malzemesi olara karbon kullanıldığında köpükleştirici reaksiyonlar için gerekli olan oksijen, cam içerisinde fiziksel ve kimyasal olarak çözünmüş oksijen ve köpükleştirme işleminin yapıldığı fırın atmosferinden gelen oksijen olmak üzere iki farklı kaynaktan sağlanmaktadır. İki değerlikli iyonlar içeren cam eriyikte fiziksel oksijen çözünürlüğü kimyasal olarak çözünene göre düşüktür [76]. Örneğin Fe_2O_3 içeren sistemde cam içerisinde yüksek miktarda oksijen çözünebilmektedir.

5.2. Poroz Seramik Karo Bünyelerin Geliştirilmesine Yönelik Çalışmalar

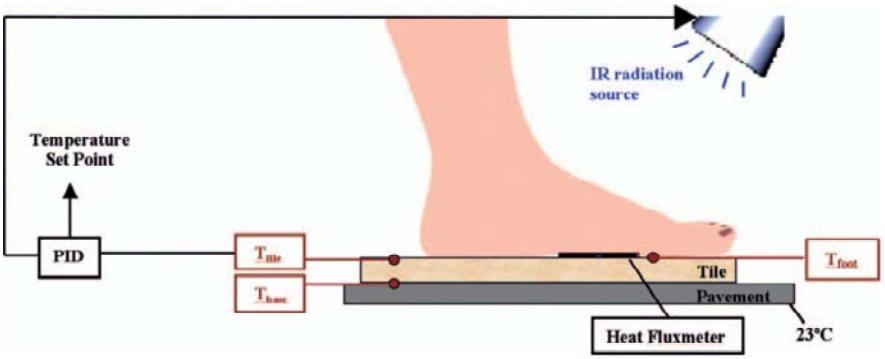
Termal konfor teorisi malzeme içerisindeki ısı transfer derecesine ve katı yüzeydeki ısı transfer hızı olarak tanımlanan termal efüzyon özelliklerini temel almaktadır. Efüzyon tanımı atmosfer sıcaklığındaki değişime paralel olarak gerçekleşen malzeme içerisindeki ısı değişimi ve/veya iki katı cismin birbirleri ile temas sıcaklığı olarak tanımlanabilir. Porosite içeren yapılarda termal efüzyon, termal iletkenlik ve yoğunluk düşük olmaktadır. Yüzeyi pürüzlü bir seramik karo arayüzeyinin ise bu etkiyi azaltacağı düşünülerek bu şekilde daha konforlu seramik yüzeyler elde edilebilir. Bir diğer yol ise bünye içerisinde uygun bir proses ile nihai ürün özelliklerini koruyarak porozite oluşturmaktır. Yüksek oranda kapalı porozite içeren ve dolayısı ile düşük termal iletkenliğe ve yoğunluğa sahip porselen karo bünyeleri çeşitli porozite yapıcı katkı maddeleri kullanılarak elde edilebilmektedir. Fakat, yüksek oranda ve homojen olmayan por dağılımı malzeme mukavemetini önemli ölçüde düşürmektedir. Farklı proses teknikleri ve hammaddeler ile poroz ancak mekanik mukavemeti yüksek olan yapıların geliştirilmesi gerekmektedir [79]. Organik bünyelerin seramik bünyelere ilavesi ve belirli bir ısıl işlem ile uzaklaştırılması ile poroz bünyelerin elde edilmesi akla gelen en temel metotlardan birisidir. Bu şekilde oluşturulacak porozite miktar ve boyutu organik katkı miktarına ve boyutuna bağlı olarak değişmektedir [79].

Effting ve ark. [80] termal konfor sağlayan fonksiyonel yer karolarının geliştirilmesine yönelik olarak yaptıkları çalışmada yer karosu bünyelerine %10-40 arasında değişen oranlarda katkı yapılan silika fiberleri ile poroz seramik yer karoları elde edilmiş ve porozite miktarına bağlı değişen bünye termal özelliklerini incelenmiştir. Numunelere 10-30 MPa arasında değişen pres basınçları uygulanarak

sinterleme yapılmıştır. Seramik yer karolarında por miktarı arttıkça termal efüzivite ve termal iletkenlik değerinin önemli ölçüde düştüğü belirlenmiştir. İlave edilen amorf silika fiberlerinin elektron mikroskobu görüntüleri Görsel 5.1'de görülmektedir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen yer karoları ile çıplak ayak ile basıldığında hissedilen sıcaklığı belirlemek amacıyla bir düzenek geliştirilmiştir (Şekil 5.2). Yer karosu numuneleri yüksek termal iletkenliğe sahip bir pasta ($\lambda \approx 10$ W/mK) kullanılarak tabana kaplanmıştır.



Görsel 5.1. *Amorf silika fiberleri SEM görüntüsü (75X ve 1500X) [80]*



Şekil 5.2. *Deneysel düzenek [80]*

Karonun altına 20mm kalınlığındaki bir kaldırım döşenerek sıcaklığı 23^{o}C'de sabit tutulmuştur. Karonun yüzeyine ise sürekli kızılötesi radyasyon uygulanarak yüzey sıcaklığı sabitlenmiştir. 80 µm kalınlığında tabakalı termokupl aracılığı ile sıcaklık ölçülmüştür. Isı akışının ölçülebilmesi için ise 300 µm kalınlığında dönüştürücüler kullanılmıştır. Seramik karo ile dönüştürücü arasındaki bağlantı için araya 100 µm kalınlığında silikon lastik koyulmuştur. Test için yer karosu yüzeyi bir T sıcaklığına ısıtılarak ayak tabanında hissedilen sıcaklık ve ısı akışı belirlenmiştir. Çalışmada, porozite miktarına bağlı değişen termal efüzivite ve termal iletkenlik değerleri

belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yaklaşık %40 oranında porozite içeren bünyelerde termal iletkenliğin 0,4W/mK değerine kadar düştüğü belirlenmiştir. Elde edilen karoda çıplak ayak tabanında hissedilen sıcaklık farkı ilave yapılmayan karoya göre 4^{o}C olarak ölçülmüştür [80].

Termal effusivite direk olarak termal iletkenlik ve yoğunluk ile ilişkilendirilmektedir. Bununla birlikte, arayüzey sıcaklığı ve arayüzeylerdeki ısı alış veriş kabiliyeti yüzeylerin pürüzlülük değerine de bağlı olarak değişmektedir. Effting ve ark [79,80] yapılan farklı bir çalışmada yer karosu bünyelerde farklı oranlarda kullanılan porselen karo parlatma atıkları ile hem yüzey pürüzlülüğü hem de porozite elde edilmeye çalışılmıştır. Standart bir seramik bünyeye %10-70 arasında değişen oranlarda atık katkısı yapılarak elde edilen bünyelerde porozite miktarı ve buna bağlı olarak termal iletkenlik değişimi incelenmiştir [80]. Değişen oranlarda SiC içeren porselen karo parlatma atıkları ile yüksek oranda porozite içeren bünyelerin geliştirilebileceği, ancak yüksek porosite nedeni ile mekanik mukavemetlerin önemli oranda düştüğü gözlenmiştir.

Silisyum karbür (SiC) yüksek sıcaklık yapı malzemelerinde ve yüksek mukavemet, yüksek termal iletkenlik, yüksek korozyon ve oksitlenme direnci gibi özellikleri nedeniyle refrakter malzemelerde geniş kullanım alanlarına sahiptir. SiC esaslı kompozit malzemelerin endüstriyel uygulamalarında SiC oksitlenmesi oldukça önemlidir. SiC pasif oksidasyonu oksijen molekül veya iyonlarının ince oksit tabakasında difüzyonu ile kontrol edilmektedir [81-85]. 600^{o}C üzerinde, SiC hava ile reaksiyona girerek yüzeyde silikaca zengin bir tabaka oluşturmaktadır. Yapılan birçok çalışmada, 1000^{o}C'nin üzerinde SiC oksitlenmesinin parapolik hız kanununa göre devam etmesi, oksitlenme kinetiğinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir [82-90]. Zheng [90] yaptığı çalışmalarda, oksitlenme reaksiyonları düşük sıcaklıklarda (<1300^{o}C) moleküler oksijenin difüzyonu ile yüksek sıcaklıklarda ise iyonik oksijeninde difüzyona önemli katkısı ile devam ettiğini göstermiştir.

Quanli ve ark. [91] tarafından yapılan çalışmalarda mikro ve nano boyuttaki SiC tozlarının oksidasyon kinetiği farklı sıcaklıklarda termogravimetrik (TG) analiz yöntemi ile incelenmiştir. SiC tozları tane boyutu düştükçe ağırlık ve hız sabitindeki artış SiC oksidasyon kinetiğinin tane boyutuna önemli derecede bağlı olduğunu göstermektedir. Mikro ve nano boyuta sahip SiC tozlarının oksidasyon başlama sıcaklıkları sırası ile 843^{o}C ve 783^{o}C olarak belirlenmiştir. 1100-1200^{o}C sıcaklık üzerindeki ağırlık kazanımı

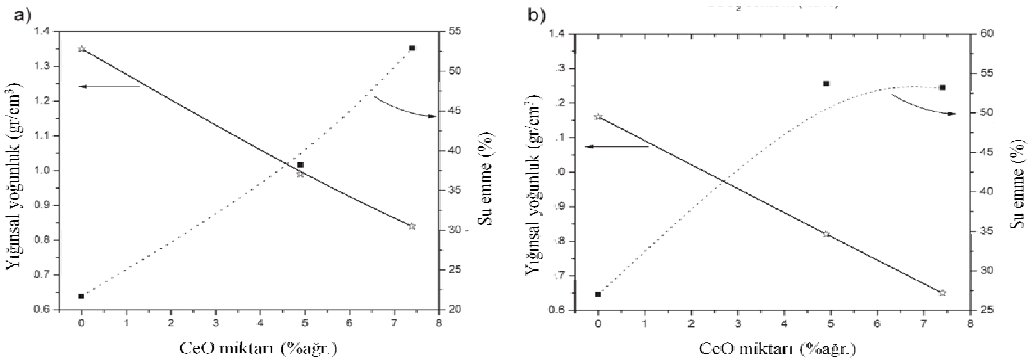
oksidasyon süresi ile parabolik bir ilişki içerisinde gerçekleşmektedir. Mikro ve nano boyutlu SiC tozları oksidasyonu için gerekli aktivasyon enerjisi sırasıyla 110,74 ve 82,64 kJ/mol olarak belirlenmiştir. SiC tozları oksidasyon mekanizması ise moloküler oksijenin difüzyonu ile kontrol edilmektedir.

Bernardo ve ark. [92] tarafından yapılan seryum oksit (CeO_2) katkısı ile hafif porselen karo bünyelerin geliştirilmesine yönelik çalışmada porselen karo yoğunluk değerleri %30 oranında azaltılmış ve %2 oranında su emmeye sahip bünyeler geliştirilmiştir. %0,5'in altında su emmeye sahip ve yoğunluğu yüksek (2,4g/cm^3) olan porselen karo bünyelerde kapalı porozite oluşturmak suretiyle yoğunluğu düşürmeyi ve daha hafif ürünler geliştirmeyi amaçlayan çalışmada farklı oranlarda CeO_2 katkısı yapılarak farklı sıcaklıklarda sinterlenen bünyelerin yoğunluk değişimleri incelenmiştir. Sinterlenme sırasında pyroplastik kütlede gaz oluşumu sağlayan, gözenek yapıcı ilavelerden olabilecek Si_3N_4, oksitlenme reaksiyonları sonucunda nitrojen gazı ve katı matris içerisinde kalan kalıntı silika açığa çıkarmaktadır. Reçetede %1-2 oranında kullanılan Si_3N_4 homojen bir şekilde dağılmaması ve oksitlenme için gerekli preslenmiş toz içerisindeki oksijenin yüksek sıcaklıktaki viskoz sıvı içerisinde yeteri kadar difüze olamaması nedeniyle istenilen düzeyde oksitlenme sağlanamamaktadır. Yeni yapılan çalışmalarda, soda kireç camlarının Si_3N_4 ilavesi ile köpükleştirilmesinde yüksek sıcaklıklarda oksijen açığa çıkaran +2 değerlikli metal oksitleri (MnO_2, Fe_2O, CeO_2) kullanılarak gaz oluşturan ilavelerin oksidasyonu artırılmaya çalışılmıştır. Ancak bu tür oksitleyici katkılar porselen karo bünyelerinde renk değişimine neden olduğundan kullanılması problem yaratmaktadır. Dekompozisyonu sırasında renk verici Ce^{+4} iyonlarının ($2CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + O_2$) renk vermeyen Ce^{+3} iyonlarına dönüşmesi nedeniyle CeO_2 ilavesi porselen karo bünyeler için uygun görünmektedir. Selyum oksitin (CeO_2) tamamıyla indirgenmesi (Ce_2O_3) ile sağlanacak olan Si_3N_4 oksitlenmesi aşağıdaki verilen denklem ile açıklanabilir [92].

$$Si_3N_4 + 12CeO_2 \rightarrow 3SiO_2 + 6Ce_2O_3 + 2N_2 \qquad (5.2)$$

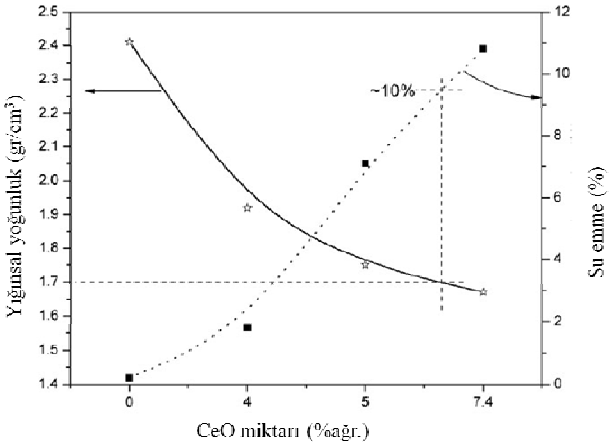
Denkleme göre CeO_2/Si_3N_4 mol oranı 12 olmalıdır. Sistemde tek oksijen kaynağı oksitleyici katkılar olmadığı için fırın atmosferinden gelen oksijende dikkate alınarak çalışmada geliştirilen bünyelerde CeO_2/Si_3N_4 mol oranı 3-4 olarak kullanılmıştır. 1220 ve 1240^oC sinterlenme sıcaklıklarında oksitleyici katkı miktarına bağlı yoğunluk

değişimi Şekil 5.3 (a, b)'da görülmektedir. Tek başına Si_3N_4 kullanımına göre CeO_2 katkılı bünyelerde yoğunluktaki düşüşün %50 oranında arttığı belirlenmiştir. Ancak yoğunluğun %1,7gr/cm^3 değerine ulaşması ile su emme değerleri %2 oranının üzerine çıkmıştır. Köpükleştirici katkı miktarının yüksek olması bünyede çok sayıda birbirinden bağımsız porozite oluştururken yüzeylerde ise açık porozite oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 5.3).



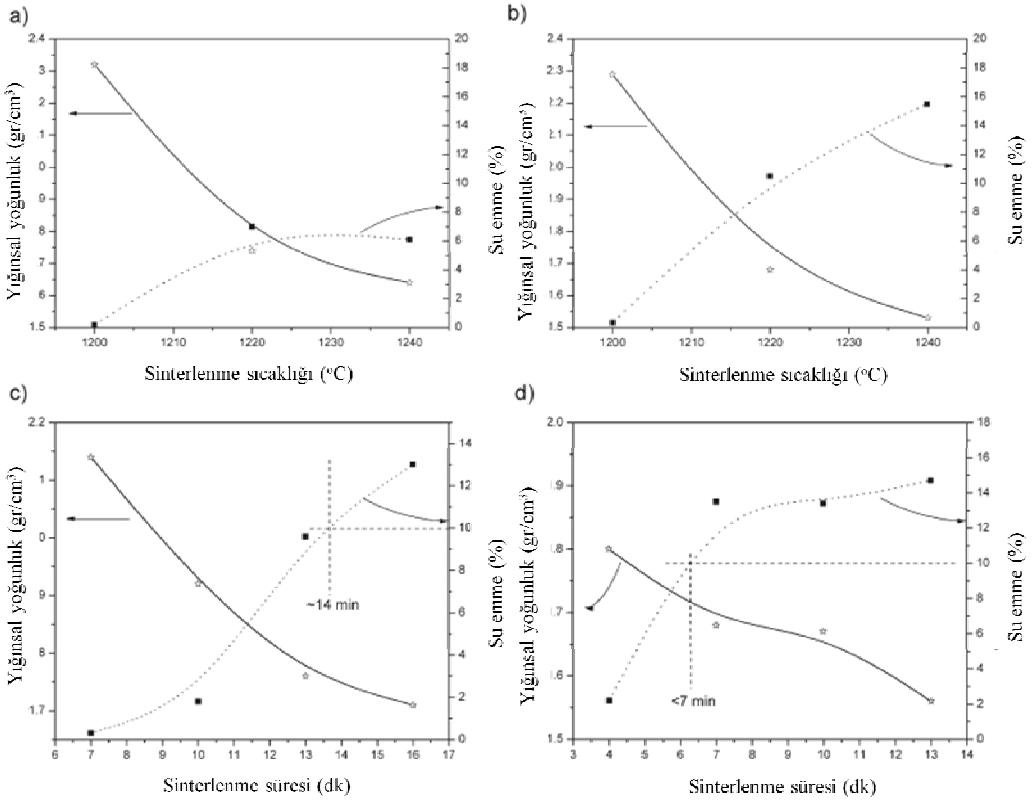
Şekil 5.3. *%1 ağr. Si_3N_4 içeren bünyelerde CeO_2 miktarına bağlı su emme ve yoğunluktaki değişim: (a) 1220^{o}C; (b) 1240^{o}C [92].*

Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonları sonucunda oksijen gazı açığa çıkaran CeO_2 tek başına köpükleştirici olarak kullanılmıştır. Şekil 5.4'de CeO_2 katkısına bağlı olarak yoğunluktaki değişim görülmektedir. Yoğunluk CeO_2 miktarındaki artışa bağlı olarak düşmektedir, ancak Si_3N_4-CeO_2 karışımlarına göre daha yüksek değerlerdedir. %6 oranında CeO_2 katkısı ile istenilen yoğunluk değerine ulaşılmasına rağmen su emme değerlerinin yüksek (≈%10) olduğu gözlenmiştir. Su emmeyi düşürmek amacıyla sinterlenme koşullarında (tepe sıcaklığı, bekleme süresi) değişiklikler yapılarak su emme değerleri düşürülmeye çalışılmıştır. Şekil 5.5'de sinterlenme sıcaklığının ve süresinin yoğunluk ve su emme üzerine etkisi görülmektedir. Diğer denemelere benzer şekilde CeO_2 miktarındaki artışa bağlı olarak yoğunluk azalırken su emme değerleri yükselmektedir [92].



Şekil 5.4. *CeO_2 katkısına bağlı olarak yoğunluk ve su emmedeki değişim.(Numuneler 1220^{o}C'de 10dk bekleme ile sinterlenmiştir.) [92].*

%4 oranında CeO_2 katkısında su emme değerlerinin belirli bir sıcaklıkta sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 5.5a). 1220^{o}C'de sinterlenen sabit %4 oranında CeO_2 katkılı bünyede bekleme süresi etkisinin sabit 10dk bekleme süresinde sinterlenen bünye ile benzer olduğu görülmektedir. Tepe sıcaklığının 1240^{o}C'ye yükseltilmesi ile yüksek su emmelere ulaşılan süreyi kısaltmaktadır (1220^{o}C'de 14dk., 1240^{o}C'de 7dk. bekleme süreleri sonunda, %10 su emme değerine ulaşılmaktadır (Şekil 5.5(c,d)). Ancak 1240^{o}C'de 7dk. bekleme sonrasında ulaşılan su emme değerlerinin dengeye ulaştığı görülmektedir. Su emme değerlerinin 1240^{o}C'de dengeye gelmesi, gazların genleşmesi nedeniyle porların büyümesi (açık porların oluşması) ve bu sıcaklıkta yüksek orandaki viskoz akış nedeniyle özellikle yüzeylerde yapının çökmesinin aynı anda gerçekleşmesine bağlanabilir. CeO_2 katkısı ile yoğunluktaki değişim ve pişirim sıcaklığı etkisi iki farklı faktörün bünyede por oluşumunu etkilediğini göstermektedir: CeO_2 miktarı viskoz kütle içerisindeki porozite oluşturulacak reaktif bölgeleri, sıcaklık ise reaktiviteyi ve gaz oluşumunu etkilenmektedir. Pişme zamanı ise viskoz akış ve porların genleşmesini kontrol etmektedir. Çalışmada düşük su emmeye sahip poroz porselen karo elde edilmesi için pişme zamanının düşürülüp sıcaklığın yükseltilmesinin daha uygun olacağı görülmüştür (Çizelge 5.1) [92].



Şekil 5.5. *CeO_2 katkısı ile köpükleştirme işleminde (a,b) sinterlenme sıcaklığı [(a) %4 CeO_2; (b) %7,4 CeO_2]; (c,d) sinterlenme süresi %4 CeO_2 ilavesi [(c) 1220°C; (d)1240°C] etkisi.*

Çizelge 5.1. *Poroz porselen karo numuneleri fiziksel ve mekanik özellikleri*

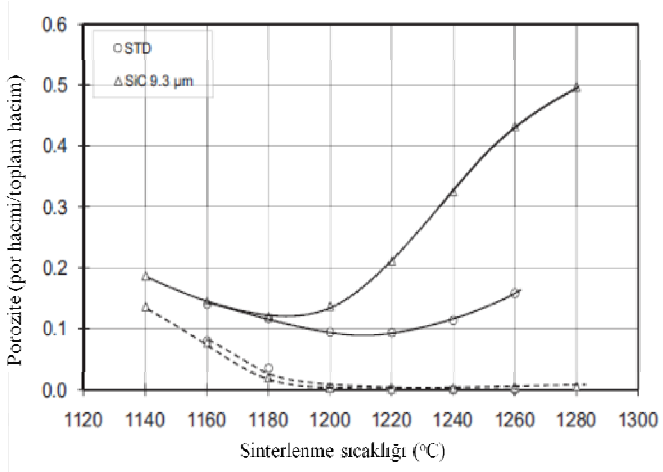
Numune	CeO_2 miktarı (ağ.)	Sinterlenme sıcaklığı (°C)	Süre (dk)	Yığınsal yoğunluk (gr/cm³)	Su emme (%)	Elastik Modülü (GPa)	Eğilme mukv. (MPa)
Homojen köpükleştirme	0,5	1260	4	1,70±0,1	1,5±0,1	33,5±2,1	21,8±1,5
Tabakalı yapı	4 iç kıs.	1220	16	1,7±0,05	2,2±0,1	44,6±1,4 38,6±2,2	25,1±8.1

Çalışma kapsamında [92] geliştirilen poroz bünyelerin mikroyapı incelemelerinde kapalı porların homojen dağıldığı ve birbirinden bağımsız olduğu, numune yüzeyinin ise oldukça yoğun olduğu görülmüştür. Tabakalı şekilde geliştirilen yapıda ise hem su emme hem de mukavemet değerleri istenilen düzeydedir [92].

Seramik karoların hafifletilmesi amacıyla Watanabe ve ark. [93] tarafından yapılan farklı bir çalışmada SiC tozları kullanılarak bünyelerde kapalı porozite elde edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada SiC oksitlenmesi ile oluşan CO_2 gazı bünyenin

genleşmesini sağlarken, sinterlenme sıcaklığındaki artış ile birlikte oluşan porların kontrolsüz bir şekilde anizotropik olarak büyüdüğü belirlenmiştir. Şekillendirme sırasındaki presleme yönüne paralel yöndeki genleşmenin dikey yöndeki genleşmeye göre çok daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durumun, paketleme sonrasındaki oluşan mikroporların presleme sırasında kaolenit partikülleri arasında homojen olarak dağılması ve genleşerek yuvarlak şekle dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışma sonuç kısmında kil minerallerinin preslenmesi sırasında diziliminin kontrol edilmesi ile genleşmenin bünye kalınlığı boyunca kontrol edilebileceği önerilmiştir [93].

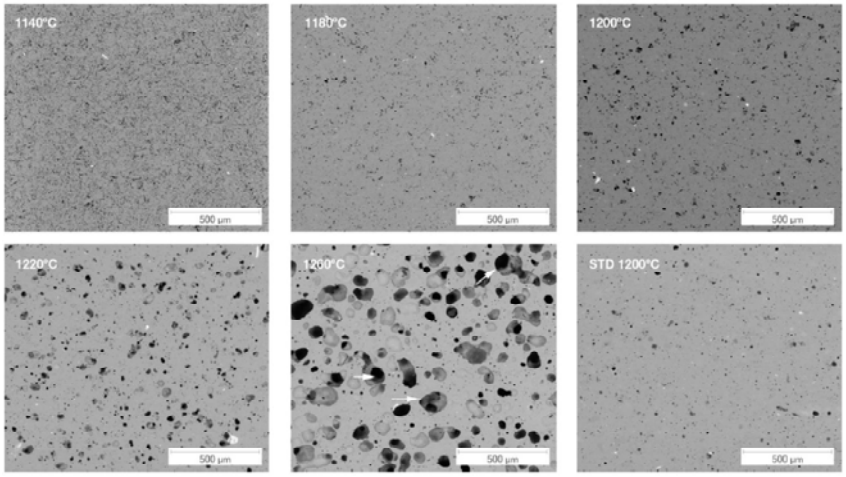
García-Ten ve ark. [94] tarafından yapılan çalışmada ise mekanik özellikler, su emme, porozite ve diğer teknolojik özellikler ile tane boyutu ve kullanılan köpükleştirici (SiC) miktarı arasında ilişki kurulması amaçlanmıştır. Şekil 5.6'da %0,2 oranında 9,3 µm tane boyutuna sahip SiC katkılı porselen karo bünyenin sinterlenme sıcaklığına bağlı porozite miktarındaki değişim görülmektedir. Standart bünye yaklaşık 1200°C'de minimum porozite değerine ulaşarak, 1210°C'den itibaren genleşme eğilimindedir. SiC ilavesinin genleşme sıcaklığını 1190°C'ye düşürdüğü ve bu sıcaklıktan itibaren genleşme hızının standart bünyeye göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.6. *Sıcaklığa bağlı toplam porosite ve açık porozite değişimi (STD ve %0,2 SiC içeren porselen karo) [94].*

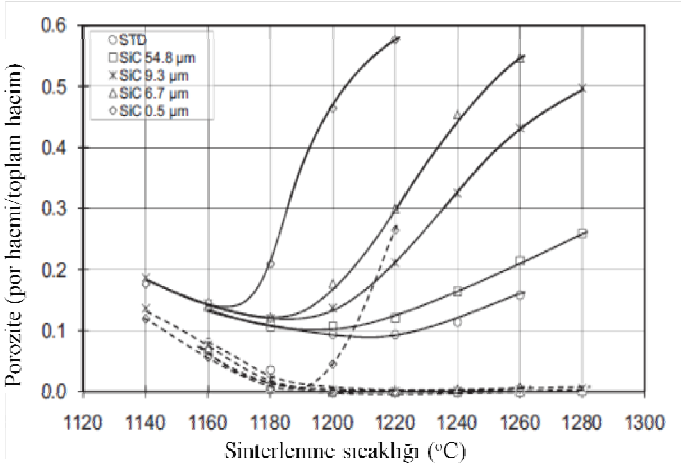
SiC katkılı bünyelerde sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi incelendiğinde 1180°C'den itibaren kalıntı porların bir araya gelerek yada genleşerek büyüdüğü gözlenmektedir.

Özellikle yüksek sıcaklıklarda çok daha geniş por boyut dağılımı dikkati çekmektedir (Görsel 5.2).



Görsel 5.2. *STD ve %0,2 SiC (d_{50} :9,3µm) katkılı bünyelerin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi [94].*

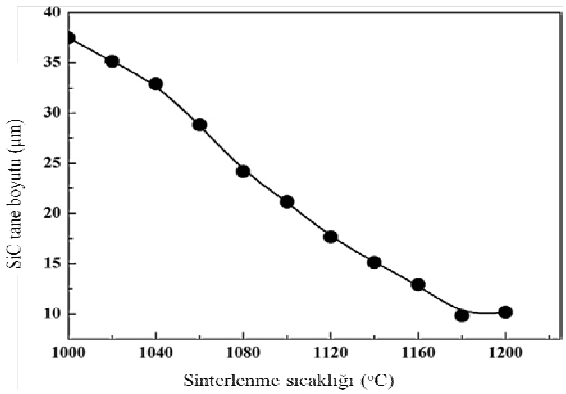
Çalışmada ayrıca SiC tane boyutunun porozite oluşumuna ve miktarına etkisi incelenmiştir [94]. 10µm üzerinde tane boyutuna sahip SiC katkılarının toplam por hacmine önemli bir katkısının olmadığı ancak bu tane boyutunun altında tane boyutu düştükçe por hacminin önemli oranda arttığı görülmüştür (Şekil 5.7). SiC tane boyutundaki azalma ile yüzey alanındaki artış daha etkin bir oksidasyon sağlayarak oluşan gazın hacmini artırdığı belirlenmiştir. Ancak toplam porozite miktarındaki artış ile birlikte açık porozite oluşumu ve su emme değerlerinde artış tespit edilmiştir.



Şekil 5.7. *Sıcaklığa bağlı toplam porosite ve açık porozite değişimi (STD ve farklı tane boyutunda SiC katkılı bünyeler) [94].*

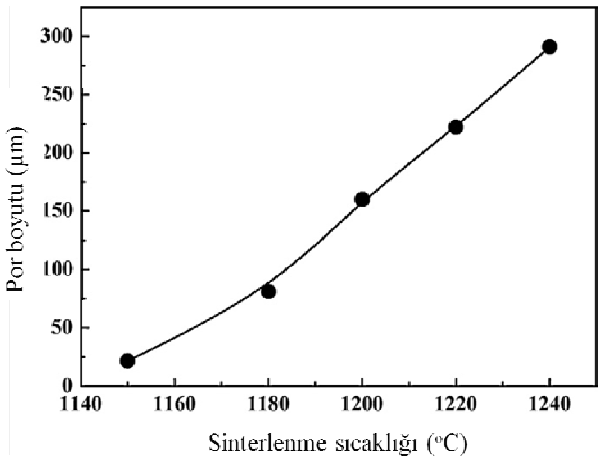
Tane boyutu <10µm altında olan SiC tozları ile uygun mukavemet, ihmal edilebilir su emme ve ağırlıkça %26 oranında hafif karoların üretilmesi mümkün gözükmektedir. Porozite yapıcı katkı miktarına bağlı olarak mekanik mukavemetteki düşüş ve piropilastik deformasyon miktarı bünye ağırlığında sağlanabilecek maksimum düşüşü belirlemektedir [94].

SiC katkılarının porselen karo mikroyapısı ve teknik özelliklerine etkisinin incelendiği farklı bir çalışmada porselen karo bünyelerine ağırlıkça %0-3 oranında SiC ilâve edilerek 1000-1210^{o}C sıcaklık aralığında sinterlenmiştir. SiC miktarının ve sinterlenme sıcaklığının oluşan por boyutuna ve yoğunluğa etkisi incelenmiştir. Benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar paralelinde SiC tane boyutu azaldıkça ve sinterlenme sıcaklığa arttıkça por boyutunun arttığı gözlenmiştir. Deneysel sonuçlar porselen karo bünyelerde az miktarda kullanılan SiC'ün etkin bir por yapıcı olduğunu, por yapıcı özelliğini yüksek sıcaklık ve ergimiş camsı faz içerisinde oksitlenme reaksiyonlarına bağlı olduğunu göstermiştir [95]. SiC tanelerinin oksitlenme reaksiyonlarına bağlı olarak sıcaklık artışı ile birlikte tane boyutundaki değişim incelenmiştir. Başlangıçta 38µm olan SiC tane boyutunun 1000^{o}C'den itibaren düşmeye başladığı ve oksitlenme reaksiyonları sonucunda 1180^{o}C'de yaklaşık 10µm değerine düştüğü görülmektedir (Şekil 5.8). Çalışma sonuçlarına göre, bu tane boyutundaki SiC oksitlenme hızının en yüksek olduğu sıcaklık aralığının 1000-1180^{o}C olduğunu söylemek mümkündür. Ancak bu sıcaklık aralığının SiC tane boyutuna bağlı olarak değişkenlik göstereceği bilinmektedir. Oksitlenmeye bağlı gaz oluşumunu ve genleşme kinetiğini etkilemesi bakımından okstilenmenin aktif olduğu sıcaklık aralığının SiC tane boyutuna bağlı olarak nasıl değiştiğinin belirlenmesi homojen bir por boyut dağılımı elde etmek için gerekli görülmektedir.

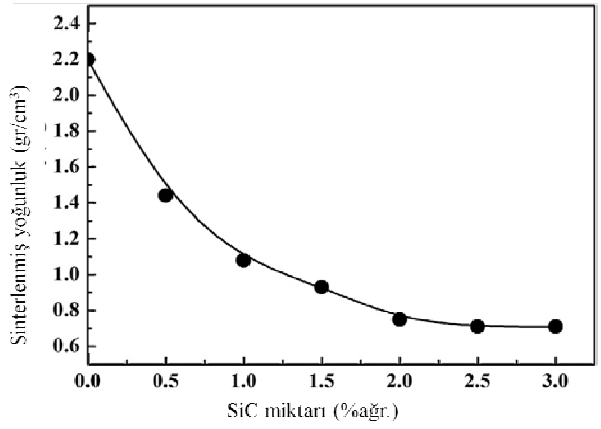


Şekil 5.8. *Sinterlenme sıcaklığının SiC tane boyutuna etkisi [95].*

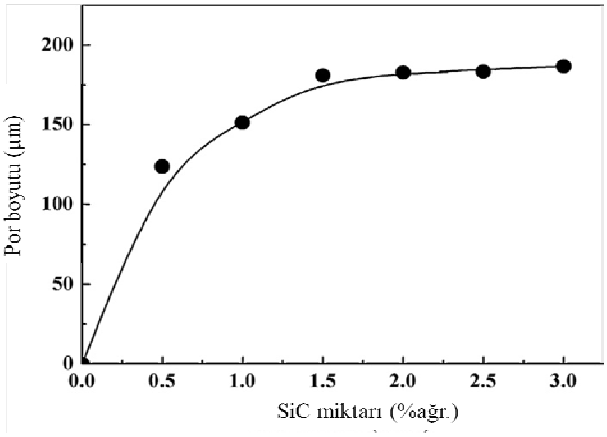
Çalışmada [95] diğer bir değişken olan sinterlenme sıcaklığının, por boyutuna etkisi %2 oranında SiC katkısı yapılan bünyeler için Şekil 5.9'da verilen grafikte incelenmiştir. Sinterlenme sıcaklığındaki artışa paralel olarak por boyutunun arttığı görülmektedir. 1150^{o}C'de 21,5µm olan ortalama por boyutunun 1240^{o}C'de 291µm değerine ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum sinterlenme sırasında oluşan kapalı porların sıcaklık artışı ile birlikte genleşme eğiliminde olduğunu göstermektedir. SiC miktarının sinterlenme yoğunluğuna olan etkisi incelendiğinde, katkı miktarındaki artışa paralel olarak yoğunluğun önemli oranda düştüğü ancak %2 üzerindeki katkılarda belirgin bir yoğunluk düşüşü gözlenmediği belirlenmiştir. %3 oranındaki katkı ile yoğunluğun 2,2gr/cm^3'den 0,71gr/cm^3 değerine kadar düştüğü görülmektedir (Şekil 5.10). Benzer şekilde %2 oranında ilavenin üzerinde por boyutunda da belirgin bir artış gözlenmemektedir (Şekil 5.11).



Şekil 5.9. *Sinterlenme sıcaklığının por boyutuna etkisi (%2 SiC) [95].*

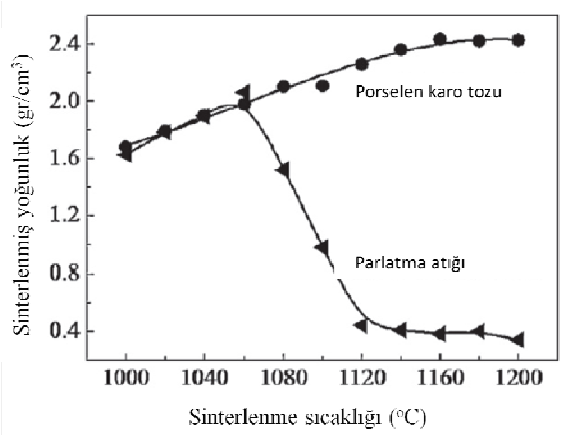


Şekil 5.10. *SiC miktarına bağlı yoğunluktaki değişim (1220^{o}C, 20dk)*



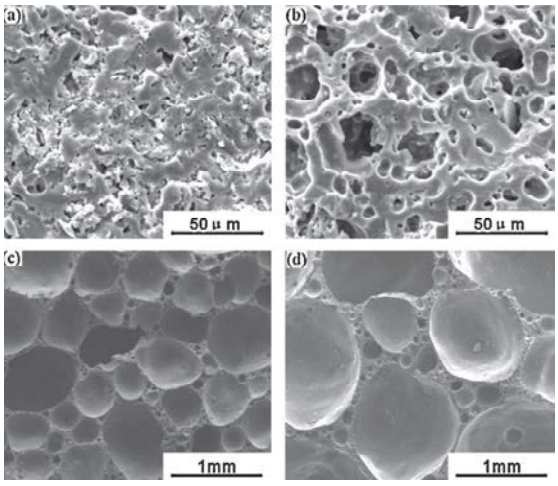
Şekil 5.11. *SiC miktarının por boyutuna etkisi (1200^{o}C, 20dk)*

Xiuan Xi ve ark. [96] tarafından yapılan farklı bir çalışmada, porselen karo toz karışımlarına mağnezyum oksiklorit (MO) ve silisyum karbür katkısı yapılarak hazırlanan ham bünyeler 1000-1200^{o}C sıcaklık aralığında sinterlenmiştir. Parlatılmış porselen karo atıklarının sinterlenme sırasındaki etkisinin belirlenebilmesi amacıyla yapılan katkıların sinterlenme sırasındaki bünyedeki por gelişimine ve mikroyapıya etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar tek başına MO veya SiC katkıları ile karşılaştırıldığında çok düşük miktarda MO ve SiC'ün beraber kullanımının bünyede daha etkili bir por oluşumu sağladığını göstermiştir. Ham porselen karo bünyesinde kullanılan SiC'ün aynı miktarda ve pişirim koşullarında MO katkısına göre por yapıcı etkisinin belirgin derecede yüksek olduğu görülmüştür. Ancak MO ve SiC'ün birlikte kullanımında MO'in por oluşumunun hızlandırdığı belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan parlatma atığı tane boyutu 0,1-25µm aralığında, ortalama boyut ise 3,6µm civarındadır. %4-5 oranında MO ve %1,5-2 oranında SiC içermektedir. Parlatma atığı katkısı yapılan porselen karo bünyelerin sinterlenme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi Şekil 5.12'de verilen grafikte incelenmiştir. Pişme yoğunluğu 1060^{o}C'de maksimum değerine ulaşırken, bu sıcaklıktan itibaren yoğunlukta hızlı bir düşüş gözlenmektedir. 1120-1200^{o}C sıcaklık aralığında ise yoğunluk değerlerinde (0,4g/cm^{3}) önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Porselen karo bünyelerin ise yoğunluk değeri 1200^{o}C'de maksimum değerine (2,4gr/cm^{3}) ulaşmaktadır. Atık katkılı bünyelerde 1200^{o}C'de yoğunluk değerinde %83 oranında bir düşüş görülmüştür.

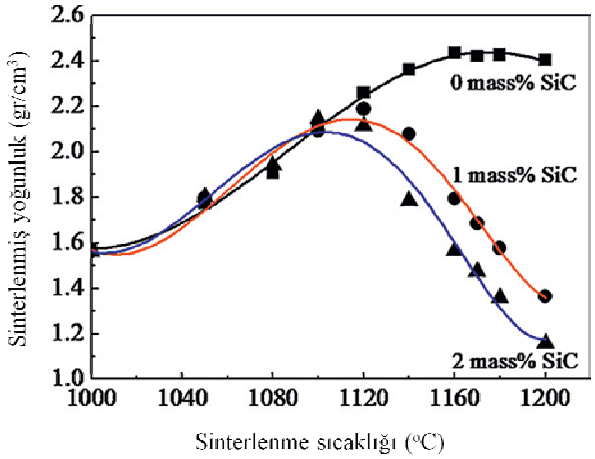


Şekil 5.12. *Sıcaklığa bağlı pişmiş yoğunluk değişimi (5°C/dk, 1000-1200°C-20dk.*

Atık katkısı yapılan bünyelerde por oluşumunun 1080°C'den itibaren görülmeye başladığı ve sinterlenme sıcaklığındaki artışa paralel olarak kapalı por hacminin arttığı gözlenmektedir. 1080°C'de 15 µm olan por boyutunun 1160°C'de 1000 µm değerine ulaştığı gözlenmektedir (Şekil 5.12). Dar bir sıcaklık aralığında por gelişim hızının çok yüksek olduğu dikkati çekmektedir. %1 ve %2 oranında SiC katkılı bünyelerde ise por oluşumunun ve genleşmenin daha yüksek sıcaklıklara (~1120°C) ötelendiği, yoğunluk değerlerindeki düşüşlerin ise daha geniş bir aralıkta ve daha düşük miktarda (%1 ve 2 ilavelerde sırasıyla %42 ve %54) olduğu görülmektedir

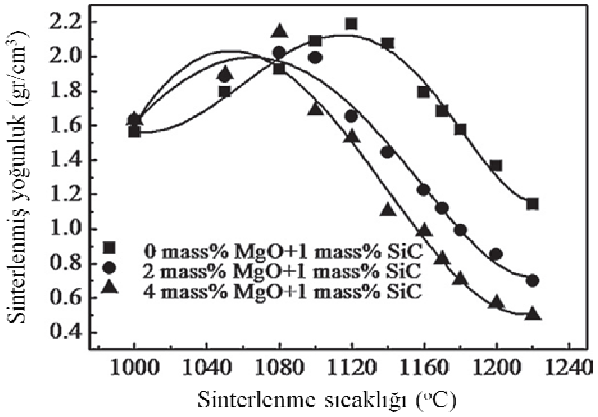


Görsel 5.3. *Porselen karo atığı içeren bünyelerin sinterlenme sonrası SEM görüntüleri. (a) 1060°C, (b) 1080°C), (c) 1120°C, (d)1160°C [96].*



Şekil 5.13. *%1 ve 2 oranında SiC ilave edilmiş bünyelerin sinterlenme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi [96].*

MO içeriği nedeni ile parlatma atığı katkılı bünyelerde por oluşum hızının belirgin derecede yüksek olduğu görülmüştür. MO por oluşum mekanizmasına etkisi ayrı ayrı yapılan katkılarda daha net bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 5.14). Atık ilavelerine benzer şekilde %1 oranında SiC içeren bünyeye %4 oranında MO katkısı ile birlikte yoğunluktaki düşüşün daha erken sıcaklıklarda (1120°C→1060°C) gerçekleştiği görülmektedir. Çalışma sonucunda SiC tozlarının yüksek sıcaklıklarda ve ergimiş alkali ortamda etkin bir por yapıcı olduğu, MO tozlarının ise yüksek sıcaklıklarda ergimiş alkali ortama sağladığı dekompozisyon ürünü MgO ile SiC oksitlenme kinetiğini önemli ölçüde artırarak yüksek oranda kapalı por oluşumuna katkı sağladığı belirlenmiştir [96].



Şekil 5.14. *Farklı oranlarda MO ve SiC içeren bünyelerin sinterlenme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi [96].*

Xiuan Xi ve ark. [97] tarafından yapılan farklı bir çalışmada SiC tane boyutunun ve CaO miktarının porselen karo bünyelerde gözenek oluşturma sürecine etkisi

incelenmiştir. Çalışmada, SiC tane boyutunun sinterlenme sürecinde oluşan gözeneklerin miktarı, boyutu ve biribiri ile bağlantılı gözenek oluşumu üzerinde etkili olduğu ve bu etkinin özellikle tane boyutu düştükçe belirgin olduğu gözlenmiştir. Düşük miktardaki CaO katkılarının gözenek oluşum sürecini hızlandırdığı ancak artan miktarlarda kullanımı durumunda anortit fazı oluşumu nedeni ile bu etkinin azaldığı belirtilmiştir [97].

Novais M.R. ve arkadaşlarının uygun kalınlıklarda yoğun ve poroz tabakalar olamak üzere iki tabakalı seramik karo bünyelerinin geliştirilmesi amacıyla yaptığı çalışmalarda, porselen karo reçetelerinde polipropilen (PP), polimetil metakrilat (PMMA) gibi polimer esaslı por yapıcı katkılar yapılmıştır. Üst tabakada standart proselen karo granülleri, alt tabakada ise por yapıcı katkıların olduğu granüller çift pres teknolojisi ile geliştirilmiştir. Polimerle hızlı pişirim koşullarında hızlı ve tam yanması sonucu ara tabakada sağlanan gözeneklilik ile porselen karo bünyeleri daha hafif olarak geliştirilmiştir [98].

Porselen karo bünyelerinin mevcut fiziksel özelliklerinin yanında termal konfor sağlaması açısından iletkenliği daha düşük ve nakliye ve uygulama kolaylığı sağlaması açısından daha hafif olarak üretilebilmesi amacıyla kapalı gözenekli bünyelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar ilgili literatürden incelenmiştir. Mevcut literatür çalışmalarının tamamında por yapıcı katkı miktarının ve tane boyutunun sinterlenme sürecindeki gözenek oluşum sürecine, bünye sinterlenme davranışına, fiziksel özelliklerine ve mikroyapı gelişimi üzerine etkisi incelenmiştir. Tez kapsamında katkı tane boyutunun ve miktarının önemi dikkate alınarak, değişen tane boyutunda ve değişen miktarlarda daha hassas bir şekilde yapılan por yapıcı katkıların mevcut bünyelerin fiziksel özellileri, sinterlenme davranışı, mikroyapı gelişimi ve termal özellikleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca mevcut literatürde yer almayan mevcut bünye sinterlenme davranışı, camsı faz miktarı ve vizkozitesinin sinterlenme sırasındaki gözenek oluşumu üzerine etkisi farklı bünye kompozisyonlar üzerinden araştırılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmaların ilk bölümünde, por yapıcı bileşenler olarak kullanılması muhtemel olan SiC ve MO (Mağnezyum oksiklorit) içeren porselen karo parlatma atıkları, saf SiC ve seryum oksit (CeO_2) katkılarının endüstride kullanılan mevcut bir porselen karo bünyesinin fiziksel özellikleri, sinterlenme davranışı ve mikroyapı gelişimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Devam eden çalışmalarda katkı tane boyutunun ve miktarının önemi dikkate alınarak, değişen tane boyutunda ve değişen miktarlarda daha hassas bir şekilde yapılan saf SiC katkılarının mevcut bünyelerin fiziksel özellileri, sinterlenme davranışı, mikroyapı gelişimi ve termal özellikleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Çalışmalarda porselen karo ve/veya yer karosu standartlarını sağlayan ancak poroz bünyelerin geliştirilmesi için gerekli olan optimum katkı tane boyutu ve miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmaların devamında ise mevcut bünye sinterlenme davranışı, camsı faz miktarı ve vizkozitesinin sinterlenme sırasındaki por oluşumunu önemli derecede etkilediği düşünülerek farklı bünye kompozisyonları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla sinterlenme sıcaklığı düşük ve sinterlenme hızı yüksek olan bünyeler ile sinterlenme sıcaklığı ve pişme mukavemeti yüksek olan farklı bünyelere değişen oranlarda ve tane boyutunda yapılan por yapıcı katkıların fiziksel özellikler, sinterlenme davranışı, mikroyapı gelişimi ve termal özellikler üzerine olan etkisi incelenmiştir.

6.1. Standart Porselen Karo Bünye Reçetelerine Por Yapıcı Katkılar

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında kullanılması muhtemel por yapıcı katkıların, endüstriyel olarak kullanılan standart bir porselen karo bünyesinin fiziksel özellikleri, sinterlenme davranışı ve mikroyapı gelişimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla temin edilen teknik porselen karo (STD-PK) ham bünyesinin kimyasal analizi Çizelge 6.1'de verilmektedir. Kaolenitik-illitik kil, kuvars ve sodyum feldispat ve düşük oranda zirkon içerikli olan standart bünye granülleri katı/sıvı oranı 66/34 olacak şekilde suda açılarak çamur hazırlanmıştır. Çamur içerisine önceden öğütülerek istenilen tane boyutuna indirilen por yapıcı hammaddeler (porselen karo parlatma atıkları, saf SiC ve seryum oksit (CeO_2)) ilâve edilerek karıştırıcıda 15dk. süre ile karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan por yapıcı bileşenlerin başlangıç katkı miktarı yapılan literatür araştırmaları sonucunda tane boyutuna bağlı olarak belirlenmiştir. Daha sonra hazırlanan çamur 110^oC'lik etüvde kurutulup, bir havanla toz haline

getirilmiştir. Bu tozlar, püskürtme ile kontrollü bir şekilde nemlendirilerek preslemeye hazır granül elde edilmiştir. Elde edilen granüller 10x5cm boyutlarında dikdörtgen peletler şeklinde 450 kg/cm^2 basınçta tek yönlü presleme işleminden sonra, hızlı pişirim fırınında farklı tepe sıcaklıklarında sinterlenerek fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Ham bünyelerin sinterlenme davranışı optik dilatometre, sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimleri ise elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

Çizelge 6.1. *Standart sırlı porselen karo bünyesi kimyasal analizi*

%	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	ZrO_2
STD -PK	62,96	20,53	0,38	0,44	1,59	0,68	5,46	0,74	0,38	1,45

Ateş Zaiyatı (A.Z.) = % 5,69

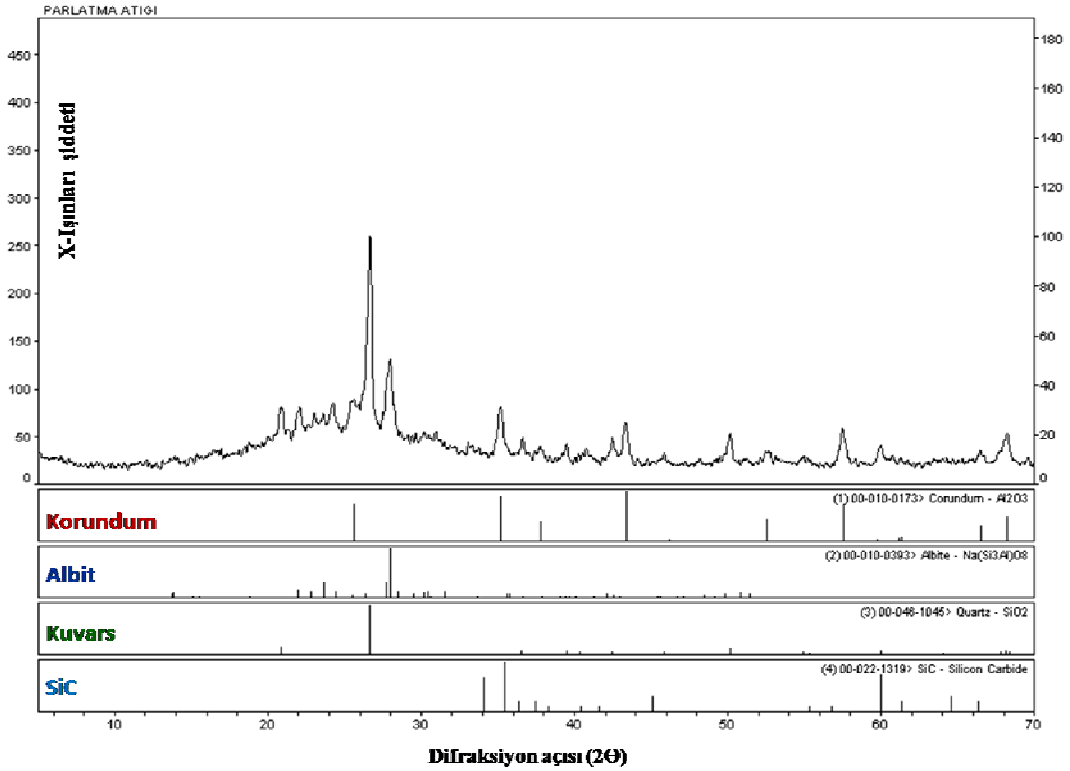
6.1.1. Porselen karo parlatma atığı katkısı

Pişmiş porselen karo bünyeleri yüzeyleri çimento bağlı SiC, reçine bağlı SiC fırça ve reçine bağlı elmas oluklu aşındırıcılar kullanılarak parlatılmaktadır. Parlatma prosesinden elde edilen endüstriyel atıklar pişmiş bünye yüzeyinde aşınan parçalar ile aşındırıcı SiC içermektedir. Graniser Granit Seramik firmasından temin edilen porselen karo parlatma atığının kimyasal analizi Çizelge 6.2'de verilmektedir. Yapılan minerolojik analiz sonucunda, parlatma atığının korundum, albit, kuvars içerdiği görülmektedir (Şekil 6.1). SiC miktarının düşük olması ve şiddeti yüksek piklerinin korundum ve kuvars gibi baskın pikler ile çakışması nedeniyle parlatma atığı içeriğindeki SiC belirgin olarak tespit edilememiştir. Ancak, parlatma atığının %4-5 oranında MO ve %1,5-2 oranında SiC içerdiği bilinmektedir.

Çizelge 6.2. *Porselen karo parlatma atığı kimyasal analizi*

Hammadde	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Parlatma atığı	62,13	27,29	0,35	0,61	0,88	0,67	7,18	0,89

Bilyalı değirmenlerde tane boyutu yaklaşık 5 µm altına düşürülen patlatma atığının öğütme öncesi ve sonrası tane boyutu değerleri Çizelge 6.3'de görülmektedir.



Şekil 6.1. *Parlatma atığının minerolojik analizi*

Çizelge 6.3. *Parlatma atığı tane boyutu*

Tane Boyutu	Öğütme öncesi (µ)			Öğütme sonrası (µ)		
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
Parlatma atığı	7,06	46,66	232,75	0,83	2,20	5,30

Standart teknik porselen karo bünye çamurlarına %20, %30 ve %40 oranında tane boyutu düşürülmüş olan parlatma atığı katkıları yapılmıştır. Bölüm 6.1'de verilen standart çamur hazırlama süreçleri uygulanmıştır. Hazırlanan çamurdan elde edilen granüller preslenerek etüvde kurutulmuş ve hızlı pişirim koşullarında 1180, 1190, 1200^{o}C tepe sıcaklıklarında 5 dk. bekletilmesi suretiyle sinterlenmiştir. Pişmiş bünyelerin sıcaklığa bağlı % küçülme, su emme, bağıl yoğunluk ve eğme mukavemeti değişimleri incelenmiştir. Ayrıca numunelerin kırık yüzeylerinin mikroyapısı taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiştir. %20, 30 ve 40 olmak üzere değişen

oranlarda parlatma atığı katkılı bünyeler sırasıyla FP-20, FP-30 ve FP-40 şeklinde kodlandırılmıştır.

6.1.2. Saf SiC katkısı

Standart teknik porselen karo çamuruna ağırlıkça %0.1, %0.2 ve %0.3 oranında saf SiC katkısı yapılmıştır. Saint-Gobain firmasından temin edilen Sika kodlu saf SiC'ün tane boyutu Çizelge 6.4'de görülmektedir. Standart çamur hazırlama süreçlerine göre farklı oranlarda SiC içeren bünye çamurları hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurdan elde edilen granüller preslenerek etüvde kurutulmuş ve bünyeler hızlı pişirim koşullarında standart bünyenin pişirim sıcaklığına yakın olan 1180, 1190, 1200^{o}C tepe sıcaklıklarında 5dk. bekletilmek suretiyle sinterlenmiştir. %0.1, 0.2 ve 0.3 olmak üzere değişen oranlarda saf SiC katkılı bünyeler sırasıyla FS-0.1, FS-0.2 ve FS-0.3 şeklinde kodlandırılmıştır.

Çizelge 6.4. *Saf SiC'ün tane boyutu (SiC-1)*

Tane boyutu	μ (mikron)		
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
SiC	0,75	1,91	4,62

6.1.3. CeO_2 katkısı

Standart teknik porselen karo çamuruna %6 oranında saf CeO_2 katkısı yapılmıştır. Kullanılan saf CeO_2'ün tane boyutu Çizelge 6.5'de görülmektedir. Standart çamur hazırlama süreçlerine göre hazırlanan çamurdan elde edilen granüller preslenerek etüvde kurutulmuş ve bünyeler hızlı pişirim koşullarında 1190, 1200, 1210^{o}C tepe sıcaklıklarında 5 dk. bekletilmek suretiyle sinterlenmiştir.

Çizelge 6.5. *Seryum oksitin (CeO_2) tane boyutu*

Tane Boyutu	μ (mikron)		
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
CeO_2	0,06	0,12	0,79

6.2. Standart Porselen Karo Bünye Reçetelerine SiC Katkıları

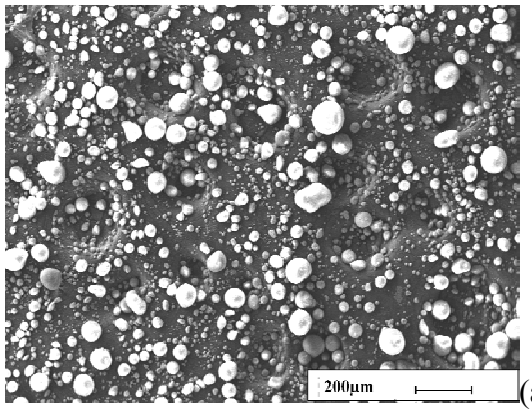
Bölüm 6.1.'de geniş bir aralıkta SiC katkıları yapılan bünyelerin sonuçları değerlendirildiğinde SiC miktarının ve tane boyutunun oksitlenme kinetiğini ve bünye sinterlenme davranışını önemli derecede etkilediği görülmüştür. Bu sebeple devam eden bu bölümde daha hassas ve farklı tane boyutunda SiC katkıları standart porselen karo bünye reçetelerine yapılmıştır.

6.2.1. Değişen oranlarda ve değişen tane boyutunda SiC katkıları

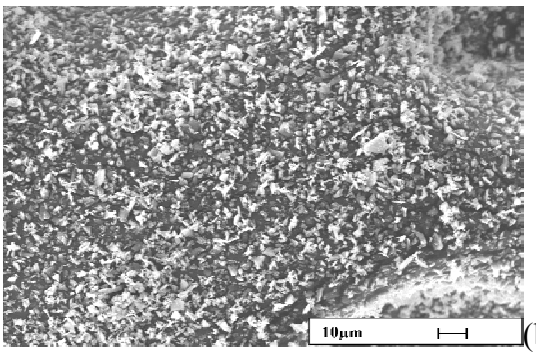
Deneysel çalışmalarda standart bünyeye Saint Gobain firmasından temin edilen Sika ve HC Starck firmasından temin edilen UF-15 kodlu farklı tane boyutuna sahip ticari saf SiC tozları katkısı yapılmıştır. Kullanılan SiC tozları tane boyutu ve yüzey alanı değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir. SiC lab. kodlu SiC tozları ise refrakter sanayisinde kullanılan çok daha iri tozların öğütülmesi ile laboratuvarda elde edilmiştir. Sika ve UF-15 tozlarına göre daha yüksek tane boyutunda ve daha geniş bir tane boyut aralığına sahiptir (Görsel 6.1 ve Şekil 6.2). Deneysel kapsamda çalışılan reçetelerin kodları ve katkı miktarları Çizelge 6.7'de görülmektedir.

Çizelge 6.6. *Saf SiC'ün tane boyutu (SiC-2)*

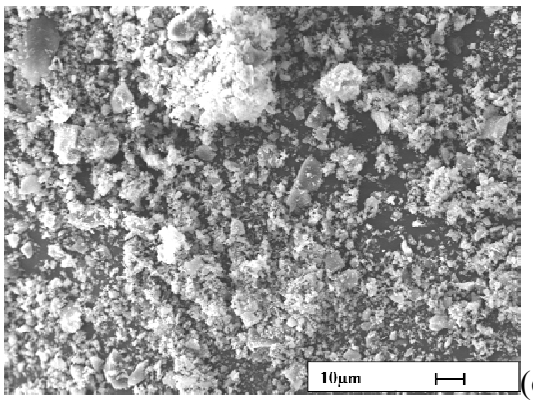
Tane boyutu	μ (mikron)			BET YüzeyAlanı (m^2/gr)
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	
SiC (Sika)	0,56	1,16	2,33	9-11
SiC (UF-15)	0,33	0,73	1,47	14-16
SiC Lab.	0,83	2,56	9,44	4-6



(a)

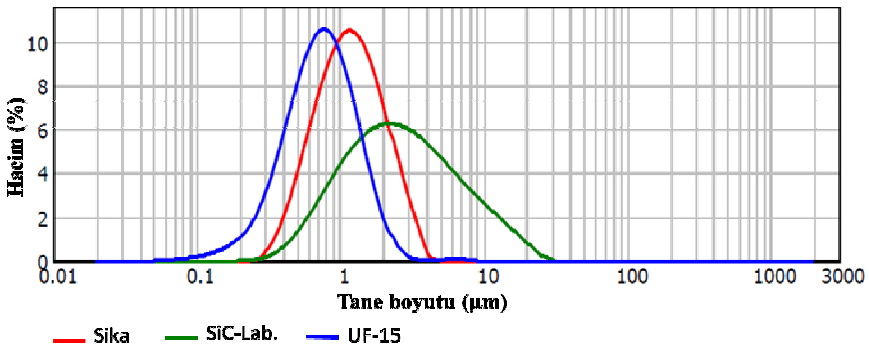


(b)



(c)

Görsel 6.1. *Farklı tane boyutuna sahip saf SiC tozları mikroyapı görüntüleri (a) Sika, (b)UF-15, (c) SiC-Lab.*



Şekil 6.2. *Kullanılan SiC tozları tane boyut dağılımı*

Çizelge 6.7. *Çalışılan SiC katkılı reçeteler*

REÇETELER						
Reçete kodları	S-0,06S	S-0,08S	S-0,10S	S-0,12S	S-0,14S	S-0,16S
SiC (Sika) (%)	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
Reçete kodları	S-0,06U	S-0,08U	S-0,10U	S-0,12U	S-0,14U	S-0,16U
SiC (UF15) (%)	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16
Reçete kodları	S-0,1-S9		S-0,14-S9	S-0,18-S9	S-0,20-S9	
SiC Lab. (%)	0,1		0,14	0,18	0,20	
Reçete kodları	S-0,14-S9	S-0,15-S9	S-0,16-S9	S-0,17-S9	S-0,18-S9	S-0,19-S9
SiC Lab. (%)	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19

6.3. Sinterlenme Sıcaklığı Düşük ve Sinterlenme Hızı Yüksek Olan Porselen Karo Reçetelerine SiC Katkıları

Standart bir porselen karo bünye içerisinde düşük oranlarda kullanılan SiC tanelerinin oksitlenme sıcaklığı ve hızının büyük ölçüde tane boyutuna bağlı olduğu bilinmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında tane boyutunun SiC oksitlenme sıcaklığı ve oksitlenme hızına etkisi incelenmiştir. Yapılan birçok çalışmada SiC tane boyutunun düşürülmesi ile oksitlenme sıcaklığının düştüğü ve oksitlenme hızının önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Porselen karo bünye içerisindeki SiC tanelerinin daha erken sıcaklıkta oksitlenmeye başlaması ile daha erken sıcaklıklarda por oluşumu gözlenmesi beklenmektedir. Bu durum sonucunda, por oluşumunun ve por kabalaşmasının sinterlenmenin önüne geçeceği düşünülmektedir. Bu nedenle bünye daha erken sıcaklık ve sürelerde genleşme eğiliminde olması muhtemeldir. Bünyenin erken sıcaklık ve sürelerde genleşme eğiliminde olması açık porozitelerin kapanmasını engelleyerek su emme değerlerinde artışlara sebep olacağı öngörülmektedir. SiC tane boyutu oksitlenme kinetiğini etkileyerek erken sıcaklık ve/veya sürelerde gözenek oluşumuna imkân sağlarken, sinterlenme sıcaklığı oluşan gözenek boyutunu ve por kabalaşmasını etkileyen önemli bir parametredir. Por kabalaşmasını etkileyen diğer bir parametrenin sinterlenme hızını ve sıcaklığını da belirleyen ve kompozisyona bağlı olarak değişen

camsı fazın vizkozitesi ve yüzey gerilimi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle SiC por yapıcı katkıların kullanıldığı bünye kompozisyonu sinterlenme sıcaklığı ne kadar düşük olursa, oksitlenme sonucu oluşan porların boyut artışının belirli bir seviyede kalacağı düşünülmüştür.

6.3.1. Sinterlenme sıcaklığı düşük ve sinterlenme hızı yüksek olan porselen karo reçetelerinin geliştirilmesi

Porselen karo bünyelerin sinterlenme sıcaklıklarının düşürülmesi ve/veya pişirim sürelerinin azaltılması amacıyla yapılan kompozisyon-sinterleme davranışı ilişkileri üzerine yapılan çalışmalarda MgO, CaO, LiO ve Borik asit gibi aktif ergiticilerin camsı fazın vizkozitesini düşürerek daha düşük zaman ve sıcaklıklarda sinterlenmeye imkan sağladığı görülmüştür [65-71]. Yapılan bir tez çalışmasında, düşük yumuşama sıcaklığına ve viskozitesine sahip camsı faz kompozisyonları üzerinden geliştirilen bünye kompozisyonlarında özellikle artan Li_2O ve optimum MgO/CaO oranının sağlanması halinde sinterleme sırasında gelişen camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesi belirgin bir şekilde düşürülerek bünyelerin sinterlenme hızı artırılmış, böylece bünyelerin daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde pişirilmesi mümkün olmuştur [65]. Tez kapsamında, öngörülen nedenlerden dolayı düşük sinterlenme sıcaklığına sahip, sinterlenme kinetiği yüksek BM ve D5 kodlu porselen karo bünye reçeteleri belirtilen tez çalışmasından alınarak laboratuvar koşullarında üretilmiştir. Bünye reçetelerine farklı tane boyutlarına sahip UF15 ve Sika kodlu SiC tozları %0,1 oranında ilâve edilmiştir.

Çalışılan standart, BM ve D5 kodlu porselen karo bünyeleri seger değer ve oranları Çizelge 6.8'de, laboratuvar koşullarındaki üretim parametreleri ise Çizelge 6.9'de verilmektedir.

Çizelge 6.8. *Çalışılan porselen karo bünyeleri seger değer ve oranları*

Hammaddeler (%)	Na_2O/K_2O	MgO/CaO	Na_2O+K_2O	MgO+CaO	$R_2O_3+RO_2$	Na_2O/LiO_2
STD	3,666	0,802	0,87	0,13	10,23	-
BM	2,499	0,736	0,51	0,49	10,228	6,36
D5	5,020	1,319	0,51	0,49	7,901	-

Çizelge 6.9. *Laboratuvar ölçekli porselen karo bünyeleri üretim parametreleri*

	Öğütme Süresi (dk)	Litre Ağırlığı (g/L)	Vizkozite (Sn)	Elek Bakiye (63µm) %wt.	Pişirme Süresi (dk)
STD	60	1693	20	1,47	40
BM	60	1693	27	1,51	40
D5	60	1690	19	1,49	40

6.3.2. Sinterlenme sıcaklığı düşük ve sinterlenme hızı yüksek olan porselen karo reçetelerine SiC katkıları

BM ve D5 kodlu düşük sıcaklıkta sinterlenen porselen karo bünyelerine ve geliştirilen standart porselen karo çamurlarına %0,1 oranında Sika ve UF 15 kodlu saf SiC katkıları yapılmıştır. SiC katkıları tane boyutu Çizelge 6.6'da verilmiştir. Hazırlanan çamurdan elde edilen granüller preslenerek etüvde kurutulmuş ve bünyeler hızlı pişirim koşullarında 1140-1190^{o}C tepe sıcaklıklarında 5dk. bekletilmek suretiyle sinterlenmiştir. Sika ve UF-15 kodlu SiC katkılı bünyeler sırasıyla BM-S, BM-U ve D5-S, D5-U şeklinde kodlandırılmıştır.

6.4. Yüksek Mukavemet Değerine sahip Porselen Karo Bünye Reçetelerine Por Yapıcı Katkılar

Yapılan mevcut çalışmalarda porselen karo bünyelerin sinterlenmesi sırasında oluşturulan kapalı ve açık porların pişmiş mukavemetleri önemli derecede düşürdüğü görülmüştür. Porselen karoların mekanik özellikleri ve bünyelerin mukavemetleri çeşitli hipotezlerle açıklanmaktadır. Bunlar: Matris güçlendirme hipotezi, müllit hipotezi ve dağılan faz yardımıyla mukavemet sağlama hipotezleridir. Porselen karolarda oluşan müllit kristallerinin mukavemet üzerine etkileri oldukça önemlidir [99-101].

Pişmiş mukavemet ve sinterlenme sırasında bünye deformasyon direncini artırmak amacıyla müllit oluşumunu artırıcı yönde reçete kompozisyonları çalışılmıştır. Müllit fazı ve dolayısı ile kristal/amorf faz oranı yüksek porselen karo reçeteleri geliştirilmiştir

6.4.1. Müllit esaslı mukavemeti yüksek porselen karo reçetelerinin geliştirilmesi

Spodümen içeren porselen karo bünyeleri mekanik karakteristikler açısından incelendiğinde, düşük viskozitedeki sıvı faz oluşumu ürünlerin sinterlenme

performansını geliştirerek, gözenekliliği düşürdüğü ve kristalizasyonun daha uzun iğnemsi müllit kristalleri seklinde gerçekleşmesini sağlayarak bünyelerin mekanik karakteristiklerini geliştirdiği bilinmektedir. Kuvarsın eriyik içerisindeki çözünürlük hızını ve müllit oluşumunu belirleyen sıvı faz viskozitesi güçlü bir ergitici olan spodümen ile düşürülmesinin mümkün olduğu daha önce yapılan çalışmalarda görülmüştür [100,101].

Reçete kompozisyonlarında müllit fazını artırmaya yönelik olarak aluminası yüksek olan K-2 kodlu kaolen değişen oranlarda kullanılmıştır. Ayrıca tane boyutu 10µm'nin altında ve ortalama tane boyutu 5µm olan filtre kuvars kullanılarak sinterlenme sırasında kuvars çözünürlüğü artırılmak istenmiştir. Çizelge 6.10 ve 6.11'de çalışılan porselen karo reçeteleri ve üretim parametreleri verilmiştir.

Çizelge 6.10. *Çalışılan porselen karo reçeteleri*

%	P1	P2	P3
K-2 Kaolen	20	25	30
Ukrayna Kili	32	32	32
Filtre kuvars	15	14	13
Na-Feldispat	30	25	20
Spodümen	3	4	5
Toplam	100	100	100

Çizelge 6.11. *Laboratuvar ölçekli porselen karo bünyeleri üretim parametreleri*

	Öğütme Süresi (dk)	Litre Ağırlığı (g/L)	Vizkozite (Sn)	Elek Bakiye (63µm %wt.)	Pişirme Süresi (dk)
P1	53	1682	20	1,47	40
P2	53	1680	21	1,22	40
P3	53	1675	20	1,08	40

6.4.2. Yüksek mukavemet değerlerine sahip porselen karo reçetelerine SiC katkıları

Geliştirilen bünyelerin sinterlenme sonrasında sıcaklığa bağlı fiziksel özellikleri incelenerek kısmen daha düşük sıcaklıkta sinterlenen P3 reçetesi ile çalışmalara devam edilmesine karar verilmiştir (Çizelge 6.10). P3 reçetesi çamuruna %0,1-1 arasında değişen oranlarda Sika ve UF-15 kodlu SiC katkıları yapılmıştır. Hazırlanan çamurdan

elde edilen granüller preslenerek etüvde kurutulmuş ve bünyeler hızlı pişirim koşullarında 1200-1240^{o}C tepe sıcaklıklarında 5dk. bekletilmek suretiyle sinterlenmiştir.

6.4.3. Yüksek mukavemet değerlerine sahip porselen karo reçetelerine SiC ve magnezyum oksiklorit katkıları

SiC ilaveli P3 reçetelerinin oksitlenme kinetiğini artırmak amacıyla reçetelere %2 ve %4 oranında mağnezyum oksiklorit ilaveleri yapılmıştır.

6.5. Geliştirilen Bünyelere Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları

6.5.1. Geliştirilen bünyelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

6.5.1.1. *Tane boyut ve dağılımı ölçümü*

Poroz bünyelerin geliştirilmesi amacı ile değişen oranlarda kullanılan por yapıcı ilavelerin tane boyut analizleri lazer difraksiyon tekniği kullanılarak yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında lazer difraksiyon yöntemi ile ölçüm yapan Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılmıştır.

6.5.1.2. *Litre ağırlığı ve elek bakiyesi tayini*

Bünye çamurlarının litre ağırlığı piknometre cihazı ile ölçülmüş, elek bakiyesi için 45 μm'luk elek kullanılmıştır.

6.5.1.3. *Boyut değişiminin ölçülmesi*

Kaplama malzemelerinin üretim süreçlerinde pişme sonrası küçülme değerlerinin bilinmesi, kuruma ve pişme sırasında malzemenin istenen boyutlarda olabilmesi için kalıp boyutlarının bu küçülmelere göre ayarlanmasına imkan sağlar. Seramik bünyelerin kurutulduklarında bünyelerinin küçülmesi, şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaşması ile açıklanabilir. Hammadde tanecikleri arasındaki su sıcaklık ile bünyeden uzaklaşınca taneler birbirine yaklaşarak küçülme olur. Küçülme genellikle yüzde olarak ifade edilirse de doğrusal, alansal veya hacimsel olarak ayrı ayrı belirlenebilir.

Deneysel çalışmalar kapsamında hazırlanan 50x100 mm ebatlarındaki karoların ham, kuru ve pişmiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş ve Denklem (6.1) ile her bir

numunenin % pişme küçülme değeri hesaplanmıştır. Bünye kompozisyonlarının sinterlendiği her sıcaklık için 5 adet numune hazırlanmış ve boyut ölçümleri 5 adet numunenin ortalaması alınmıştır.

$$\left(\text{Pişme küçülmesi } = \frac{L1 - L2}{L1}\right) \times 100 \tag{6.1}$$

L_1: Kuru numunenin boyu

L_2: Pişmiş numune boyu

6.5.1.4. *Su emme*

Laboratuvar ölçekli hızlı pişirim fırınında sinterlenen karolara su emme testi TS EN ISO 1545-3 su emme tayinine göre; numunelerin kaynatma cihazına yerleştirilmesi ve suyun kaynamasından itibaren 2 saat süresince kaynatılması ve 4 saat bekletilmesiyle yapılmış ve belirtilen denklem (6.2) ile su emme değerleri hesaplanmıştır.

$$\%Su\ emme = \left(\frac{W - D}{D}\right) \times 100 \tag{6.2}$$

D: Kuru ağırlık

W:Su emdirilmiş ağırlık

6.5.1.5. *Yoğunluk ve % görünür porozite ölçümü*

Sinterlenen numunelerin Archimed prensibine göre yığınsal ve görünen yoğunlukları ile % görünür gözenekleri Denklem (6.3), (6.4) ve (6.5) ile hesaplanmıştır (Richerson 1982).

$$\text{Yığınsal Yoğunluk}: B = \left(\frac{Wa}{Wc - Wb}\right) x D_{H2O} \tag{6.3}$$

$$\text{Görünür yoğunluk}: \mathrm{T} = \left(\frac{\mathrm{Wa}}{\mathrm{Wa} - \mathrm{Wb}}\right) x\ D_{H2O} \tag{6.4}$$

$$\%\text{Görünür gözenek}: \ P = \left(\frac{Wc - Wa}{Wc - Wb}\right) x100 \qquad (6.5)$$

D : Kuru ağırlık
W: Su emdirilmiş ağırlık
S : Su içindeki ağırlık
Numune hacmi : V=W-S

6.5.1.6. Mukavemet ölçümleri

Numunelerin pişmiş mukavemeti TS EN ISO 10545-4 standardına göre üç noktalı eğme testi ile belirlenmiştir. Cihazın destek ayakları üzerine yerleştirilen karoya giderek artan yükle kırılıncaya kadar basınç uygulanmış ve Denklem (6.6) kullanılarak pişmiş mukavemet belirlenmiştir.

$$\sigma = \left(\frac{3xPxL}{2xbxd^2}\right) \mathrm{N/mm^2} \qquad (6.6)$$

P: Kırılma yükü
L:Destekler arası uzaklık (mm)
b: Numunenin kırılan yüzeyinin eni 8mm)
d: Numunenin kırılan yüzeyindeki yükseklik

6.5.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi

Bünyelere uygulanan pişme periyodu, prosesin en önemli kademelerinden biridir ve özellikle hassas bünyelerde takibi ve kontrolü oldukça zor olan bir prosestir. Özellikle hızlı pişirim periyodunda sinterleşen bünyelerde pişme esnasında ürün kontrolü oldukça önemlidir. Değişen kompozisyonlar için uygulanacak maksimum pişme sıcaklığı ve süresi nihai ürünün mikroyapısından mekanik özelliklerine kadar bütün üretim kademelerini etkilemesi bakımından optimum sıcaklıkların ve bu sıcaklıklarda bekleme sürelerinin saptanması hayati bir önem taşır. Tez kapsamında geliştirilmeye çalışılan poroz bünyelerde optimum por boyut ve dağılımın sağlanabilmesi ve aynı zamanda sinterlenmenin tamamlanabilmesi için gerekli olan sıcaklık ve sürelerin mevcut bünyelere göre daha hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Çalışılan sistemlerde yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan gazlar ve por oluşumu nedeni ile sinterlenme aralığının dar olması muhtemeldir.

Optik dilatometre cihazı ile seramik bünyerin pişme periyodu esnasında, sinterleşme davranışlarının incelenmesi ve transformasyon sıcaklıklarının belirlenmesi mümkündür. Özellikle yeni ürün geliştirmede ya da kompozisyonlarda yapılan her türlü değişiklikde bünyelerin sinterleşme davranışları kontrol edilerek optimum pişme periyodları önceden belirlenebilir. Tez kapsamında, preslenmiş ham karoların 15x5x5 mm boyutunda kesilerek hazırlanması ile elde edilen numunelerin sinterlenme davranışı Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Cihaz 80°C/dk. gibi yüksek ısıtma hızlarında çalışabildiğinden endüstriyel pişirim rejimlerinde analiz yapmayı mümkün kılmaktadır. Bunun yanısıra, bu cihazda geleneksel dilatometre cihazlarından farklı olarak numune üzerine herhangi bir mekanik yük etki etmemektedir. Dolayısıyla yapılan ölçümlerin hassasiyeti yüksektir. Yapılan ölçümlerde endüstride uygulanan yaklaşık ısıtma hızlarında (50^oC/dk→1100^oC ve 30^oC/dk→Tepe sıcaklığı-5dk. bekletme) pişirim periyodu uygulanmıştır. Sinterlenmenin başlangıç, orta ve son aşamalarının sıcaklığa bağlı boyutsal değişimler ile izlenebildiği optik dilatometre ölçümlerinde, por yapıcı katkıların bünye sinterlenme davranışına etkisi incelenmiştir. Farklı kompozisyonlar için yapılan ölçümlerde elde edilen sinterlenme eğrileri karşılaştırılarak zamana ve sıcaklığa bağlı oksitlenme kinetiği ve sinterlenme sırasındaki por kabalaşması izlenebilmiştir. Sinterlenme eğrileri ve bünye fiziksel özellikleri incelenerek her iki sonuca göre değerlendirmeler yapılmıştır.

6.5.3. Bünyelerin deformasyon davranışının incelenmesi

Mukavemet ve deformasyon direnci geliştirilen bünyelerin sıcaklığa bağlı deformasyon davranışı Misura ODLT Flex 1400/30 marka ve model deformasyon cihazında incelenmiştir. 86 mm uzunluk ve 6 mm kalınlığında hazırlanan ham bünyeler iki alumina destek üzerine yerleştirilerek orta noktaları kameralar aracılığı ısıl işlem süresi boyunca takip edilmiştir. Ortalama bir ısıtma hızında (+) ve (-) yönde gelişen deformasyonları incelenmiştir. Geliştirilen farklı kompozisyonların deformasyon davranışı, deformasyon hızı ve por gelişiminin deformasyon davranışına etkisi belirlenmiştir.

6.5.4. Mikroyapı analizi

Mikroyapı incelemeleri enerji saçılımlı X-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskoplarıyla 20kV'da yapılmıştır. Mikroyapı görüntülerinin elde edilmesinde numune kırık yüzeyleri incelenmiştir. Hazırlanan kırık yüzeylerde yüzey iletkenliğini sağlamak, böylece elektronların yüzeye şarjını engellemek amacıyla tüm numuneler vakum ortamı altında altın-paladyum karışımı ince bir tabakayla kaplanmıştır.

6.5.5. Termal özelliklerin belirlenmesi

Elde edilen karoların termal iletkenlik, termal efüzyon ve termal difüzivite ölçümleri C-Therm TCi marka ve model termal iletkenlik cihazında yapılmıştır. Termal iletkenlik ölçüm cihazı modifiye edilmiş geçici düzlem kaynaklı (modified transient plane source) teknolojiye sahip olup, alınan modüllere bağlı olarak, 0-10 W/mK arasında ısıl iletkenlik ölçümü yapabilmelidir. Cihaz oda sıcaklığına kısa sürede ölçüm yapabilen pratik bir cihaz olması nedeni ile tercih edilmiştir.

Modifiye edilmiş geçici düzlem kaynaklı teknolojide numune arayüzeyine anlık ve sürekli bir ısı kaynağı uygulayan sensör kullanılmaktadır. Hem termal iletkenlik hem de termal effüzivite ölçümleri direk olarak yapılarak numunenin diğer termal karakteristikleri hesaplanabilmektedir.

$$\text{Termal effüsivite } = \sqrt{k \times \rho \times Cp} \tag{6.6}$$

K: Termal iletkenlik (W/m.K)
ρ: yoğunluk (kg/m^3)
Cp: Isı kapasitesi (J.Kg/K)

Geleneksel seramik malzemelerin termal iletkenliği temel olarak yapıdaki por boyutu, miktarı ve yoğunluğun bir fonksiyonu olarak bilinmektedir. Por yapıcı ilavelerin yoğunluğa bağlı olarak değişen termal özellikleri incelenmiştir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

7.1. Mevcut Porselen Karo Bünye Reçetelerine Por Yapıcı Katkılar

Endüstriyel olarak kullanılan standart porselen karo bünyesine, SiC ile birlikte mağnezyum oksiklorit içeren parlatma atığı, saf SiC ve CeO_2 katkı malzemelerinin değişen oranlarda kullanımı ile geliştirilen bünyelerin fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, sıcaklığa ve katkı miktarına bağlı mikroyapı gelişimi, sinterlenme davranışı incelenmiştir.

7.1.1. Pişirim sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı fiziksel özellikler

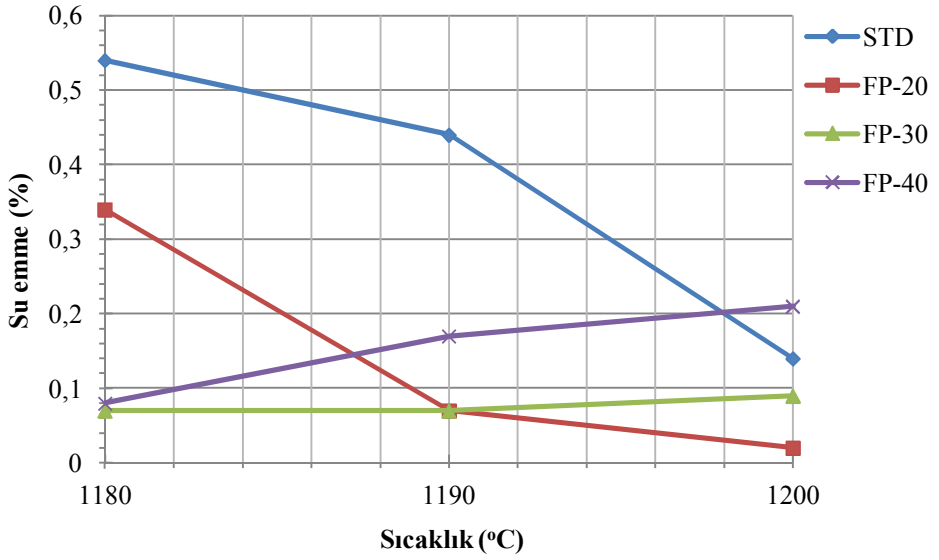
Standart porselen karo bünyenin sıcaklığa bağlı su emme ve yoğunluk değişimi ve diğer fiziksel özellikleri Çizelge 7.1'de görülmektedir. Standart sırlı porselen karonun 1210^{o}C'de su emme değeri yaklaşık sıfırdır. % 20, 30 ve 40 oranında porselen karo parlatma atığı katkılı bünyelerin değişen sıcaklıklardaki su emme ve yoğunluk değerleri Şekil 7.1 ve 7.2'de görülmektedir. Hızlı pişirim koşullarında vizkoz akış mekanizmasi ile sinterlenen standart bir porselen karoda, sıcaklık artışına paralel olarak camsı fazın vizkozitesindeki düşüş ile birlikte yoğunlaşma gerçekleşmekte, sistemdeki açık poroziteler kapanmakta ve su emme değerleri sıcaklık artışı ile birlikte düşmektedir. Parlatma atığı katkılarının kimyasal kompozisyonu incelendiğinde yüksek oranda alkali/toprak alkali (Na_2O, K_2O, MgO ve CaO) içerdiği görülmektedir (Çizelge 6.2). Tane boyutu 5μm altına düşürülen parlatma atıklarının standart porselen karo bünyelere değişen oranlarda yapılan katkılarında, tüm sıcaklıklarda % su emme değerlerinin standarda göre daha düşük olduğu gözlenmektedir. Sinterlemeyi hızlandırıcı olarak kullanılan magnezyum silikatların, porselen karo bünyelerin teknolojik davranışlarına olan etkisi üzerine daha önce yapılan çalışmalarda, magnezyumca zengin olan bünyelerin daha reaktif olduğu, magnezyumun sinterlemeyi hızlandırarak olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü ve porozite miktarını azaltırken bünyenin pişme aralığını daralttığı belirlenmiştir [65-71]. Bu nedenle parlatma atığının yüksek alkali içermesi ve aktif bir ergitici olan MgO içermesi nedeni ile standart bünyenin sinterlenme kinetiğini artırdığı görülmektedir. Bununla beraber mağnezyum bakımından zengin bünyelerin sinterlenme aralığının dar olduğu ve deformasyon hassasiyetinin yüksek olduğu bilinmektedir [65-71].

%20 oranında katkı içeren FP-20 kodlu karonun su emme değeri sıcaklık artışı ile azalmaktadır. 1190^{o}C'de yaklaşık sıfır değerine ulaşmaktadır. Ancak %30 ve %40 oranındaki ilavelerde su emme değerlerinin sıcaklık artışı ile artma eğiliminde olduğu ancak 1200^{o}C'de hala %0,5 değerinin altında olduğu görülmektedir.

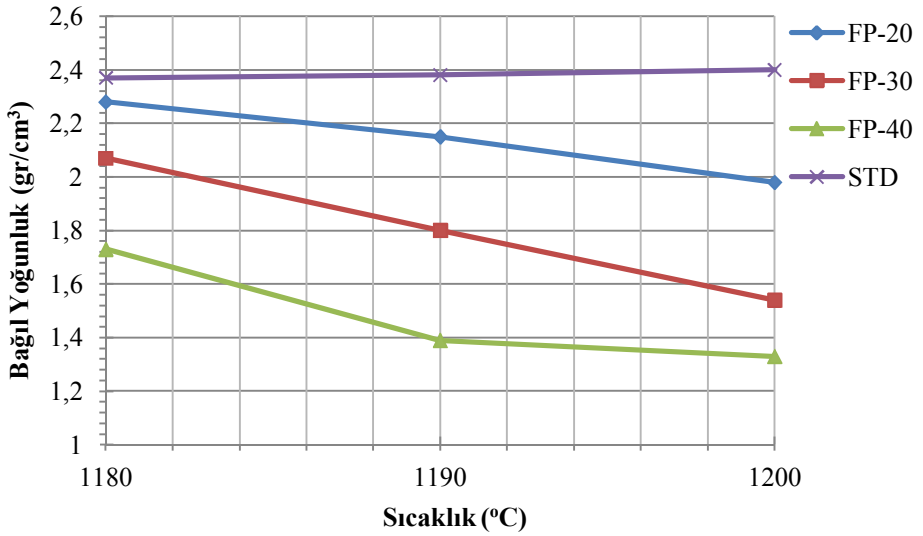
Çizelge 7.1. *Standart teknik porselen karo bünyenin fiziksel özellikleri*

Numuneler	**Mukavemet (Kg/cm^2)**	**Su emme (%)**	**Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)**	**Görünen gözeneklilik (%)**
STD-1200	665	0,16	2,37	0,39
STD -1210	748	0,05	2,38	0,12

%20 ve %30 oranında parlatma atığı katkısı yapılan ve standart bünyeye göre sinterlenme kinetiği artan bünyelerde 1180^{o}C tepe sıcaklığında standart bünye ile kıyaslandığında daha düşük su emme değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Bununla birlikte aynı sıcaklıkta özellikle %40 oranındaki katkıda yoğunluk değerlerindeki belirgin derecedeki düşüş, sistemde düşük sıcaklıktan itibaren belirgin bir kapalı porozite oluşumunu göstermektedir. 1180^{o}C'den itibaren parlatma atığından gelen SiC'ün oksitlenmesi nedeni ile oluşan kapalı porların genleşmeye başladığını ve bu durumun sinterlenme süresine de bağlı olarak açık porozitelerin oluşumuna neden olduğunu söylemek mümkündür. Dolayısı ile su emme değerleri özellikle %40 oranındaki katkılarda sıcaklık artışına paralel olarak düşük miktarda artış göstermektedir (Şekil 7.1) Ancak yapılan tüm parlatma atığı katkılarında, su emme değerlerinin 1180-1200^{o}C aralığındaki tepe sıcaklıklarında %0,5'in altında olduğu görülmektedir. %Su emme değerlerinde katkı miktarına bağlı önemli bir değişkenlik gözlenmezken, yoğunluk değerlerinde sıcaklık artışına bağlı olarak yüksek oranda düşüş görülmesi bünyede yüksek miktarda kapalı porozide oluştuğunu göstermektedir. 1200^{o}C tepe sıcaklığında %30 ve %40 oranındaki katkılarda yoğunluğun sırasıyla 1,54gr/cm^3 ve 1,33gr/cm^3 değerlerine düştüğü görülmektedir (Şekil 7.2).

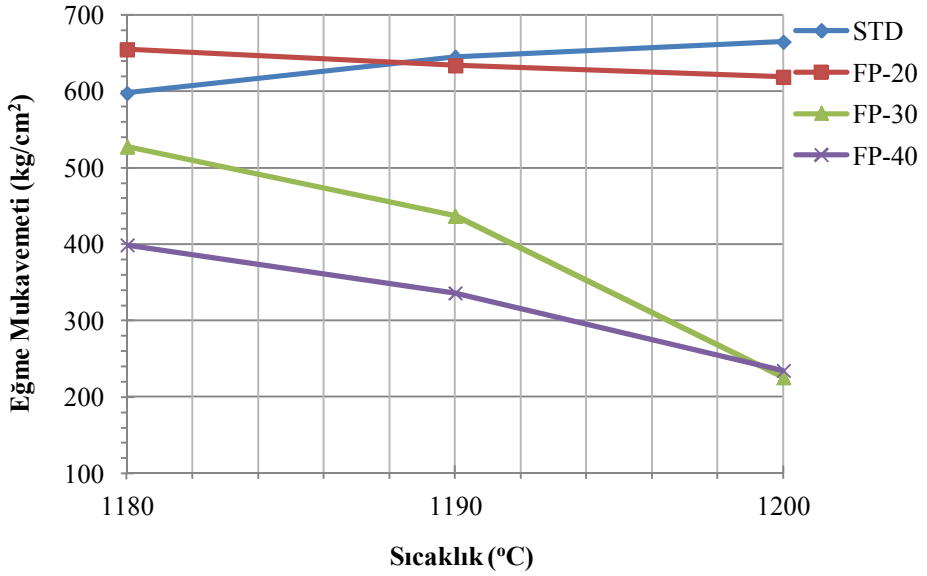


Şekil 7.1. *Porselen karo parlatma atığı katkılı bünyelerin sıcaklığa bağlı su emme değerleri*



Şekil 7.2. *Porselen karo parlatma atığı katkılı bünyelerin katkı miktarına ve sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi.*

Üretilmesi planlanan ısıl konforlu sırlı yer karolarının pişmiş mukavemet değerlerinin TS EN-10545 standardına göre yer karoları için verilen minumum 270kg/cm^2 aralığında ve su emme değerinin %3'ün altında olması hedeflenmektedir. Porselen karo parlatma atığı katkılı standart porselen karo bünyelerde katkı miktarına ve sıcaklığa bağlı eğme mukavemeti değişimi Şekil 7.3'de görülmektedir.



Şekil 7.3. *Porselen karo parlatma atığı katkılı bünyelerin katkı miktarına ve sıcaklığa bağlı eğme mukavemeti değişimi*

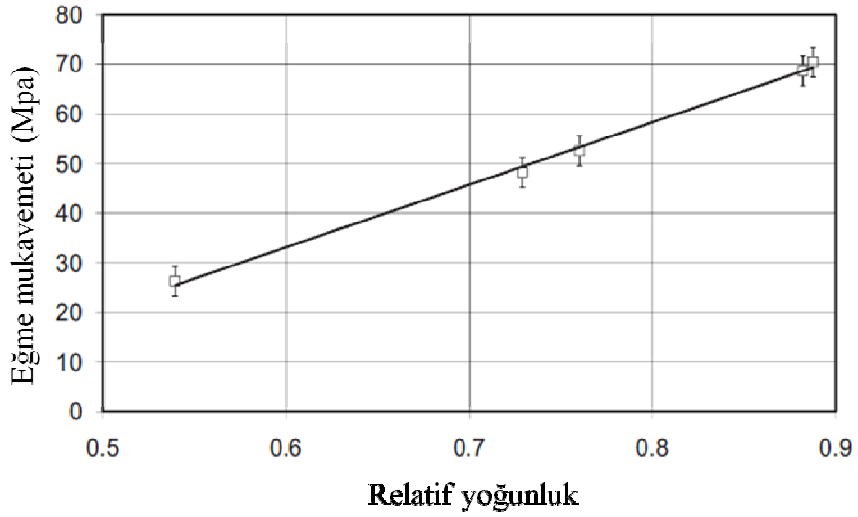
Standart porselen karonun yaklaşık %0,14 su emme değerindeki mukavemeti 665 kg/cm^2 olarak belirlenmiştir. Değişen oranlarda porselen karo parlatma atığı katkılı porselen karo bünyelerinin mukavemet değerleri katkı miktarı ve pişme sıcaklığı artışına bağlı olarak azalmaktadır (Şekil 7.3). Katkı miktarındaki artış kapalı porozite miktarının artmasına neden olurken sıcaklıktaki artış kapalı porlar içerisindeki gazların yüksek oranda genleşmesine ve por boyutunun artmasına neden olmaktadır. %40 oranında porselen karo atığı katkılı bünyelerin mukavemeti 1190^{o}C ve üzeri sıcaklıklarda 226 kg/cm^2 değerine düşmektedir. Ancak %30 katkılı bünyenin pişmiş mukavemetinin 1190^{o}C'de hala 300kg/cm^2 değerinin üzerinde olduğu görülmektedir

Gibson ve Ashby [102] tarafından hücresel yapıdaki katılarda basma mukavemeti (σ_{cr}) için geliştirilen klasik modelde, mukavemetin katı fazın eğme mukavemetine (σ_{fs}) boşluklu hücrenin geometrisine ve bunların yanında relatif yoğunluğa (ρ_r) bağlı olarak değiştiği aşağıda verilen eşitlikte görülmektedir [102].

$$\frac{\sigma cr}{\sigma fs} = \frac{C(\varphi \cdot \rho r)3}{2} + (1 - \varphi) \cdot \rho r \qquad (7.1)$$

Verilen eşitliğe göre mekanik mukavemetin relatif yoğunluğa ve hücrede bulunan katı oranını ve açık gözenekliliğin derecesini tanımlayan bir düzeltme faktörüne bağlı

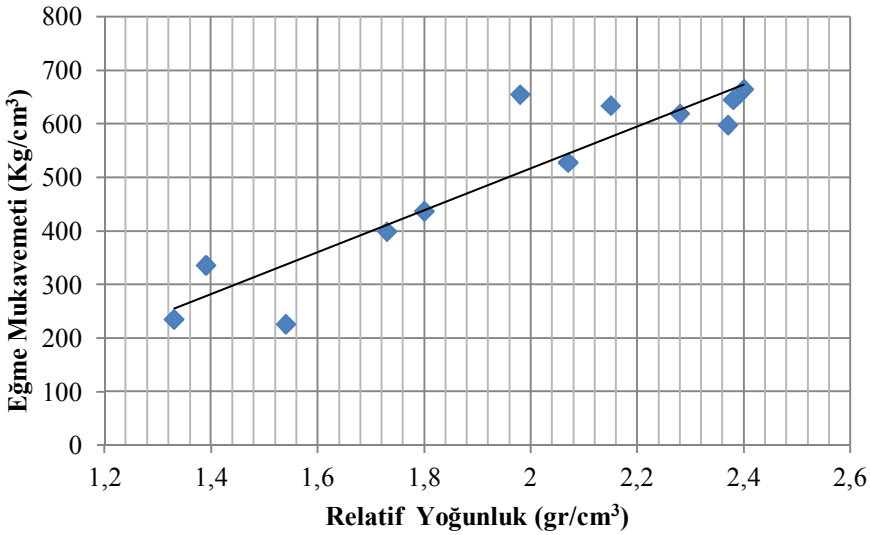
olduğu görülmektedir. Tamamen açık hücreli köpük malzemelerdeki porların birbiri ile bağlantılı olduğu dikkate alındığında yapıdaki katı oranından bahsedilemez ve $(1 - \varphi)$ faktörü 0 kabul edilebilir. Kapalı porozite içeren sistemlerde ise bu faktörün değeri 1 olarak kabul edildiğinden mekanik mukavemet ile relatif yoğunluk ilişkisinin Şekil 7.4'de olduğu gibi doğrusal olduğu görülmektedir.



Şekil 7.4. *Yoğunluğa bağlı eğme mukavemeti değişimi (Sıcaklık:1200°C) [102].*

%20, %30 ve %40 oranında porselen karo parlatma atığı katkılı standart porselen karo bünyelerde yoğunluk değerlerine karşılık ölçülen eğme mukavemeti değerleri şekil 7.5'de görülmektedir. Relatif yoğunluk-eğme mukavemeti ilişkisi incelendiğinde, yoğunluk değerlerindeki azalmaya bağlı olarak mekanik mukavemetin düştüğü, ancak doğrusallıktan sapmalar olduğu gözlenmektedir. Öncelikle, porselen karo parlatma atığı katkı miktarındaki artış ile birlikte bünyedeki toplam gözenek hacmi artmaktadır. Oluşturulan gözeneklerin sıcaklık artışına bağlı olarak gelişimi sırasında birbirleri ile etkileşimi de doğal olarak artmaktadır. Bu durum birbirinden bağımsız porlar yerine birbiri ile bağlantılı porların oluşmasına neden olmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte kontrol edilemeyen por gelişimi ve por bağlantısı mekanik mukavemet değerlerinde çok daha radikal düşüşlere neden olabilmektedir. Dolayısı ile benzer por hacmine ve relatif yoğunluğa sahip olmasına rağmen por çapı, şekli, dağılımı ve bağlantılı por miktarı gibi kontrol edilemeyen farklılıklar relatif yoğunluk-mukavemet ilişkisinde doğrusallıktan sapmaya neden olan faktörlerdir. Bununla birlikte, porselen karo parlatma atığının kullanıldığı bünyelerde sinterlenme kinetiğinin de katkı miktarına bağlı olarak artması

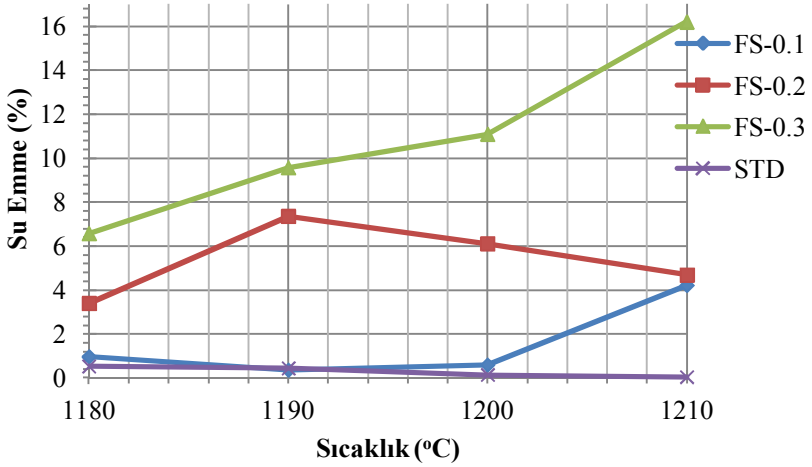
ile yüksek oranda kapalı porozite oluşumu sağlanmıştır. Ancak, özellikle yüksek oranda katkılarda sıcaklığa bağlı por büyüme hızının kontrol edilememesi ve birbiri ile bağlantılı porların oluşumu nedeni ile istenilen mukavemet değerleri sağlanamamıştır. Yer karosu bünyeler için istenilen mukavemet değerlerinin sağlanabilmesi için yoğunluk değerlerini yaklaşık 1,6gr/cm^3 değerinin üzerinde olması gerektiği görülmektedir.



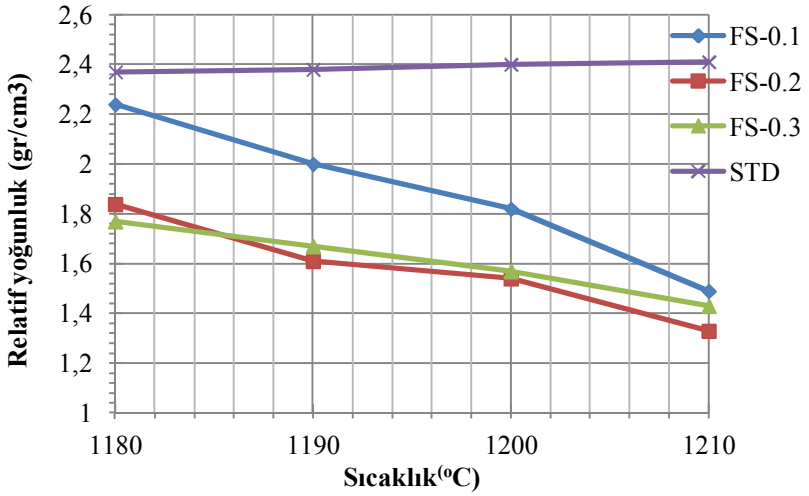
Şekil 7.5. *Porselen karo parlatma atığı katkılı bünyelerde yoğunluğa bağlı eğme mukavemeti değişimi (Sinterlenme sıcaklığı: 1180, 1190, 1200°C)*

Standart teknik porselen karo çamuruna %0.1, %0.2 ve %0.3 oranında saf SiC katkısı yapılan standart porselen karo bünyelerinin fiziksel özellikleri benzer grafikler üzerinden incelenmiştir. D_{90} değeri 4,6µm olan saf SiC ilavesi ile bünyelerde sinterlenme kinetiğinin ve oksitlenme reaksiyonlarının parlatma atığı katkılarına göre daha kontrollü olacağı öngörülmüştür. SiC katkı miktarına ve sıcaklığa bağlı %su emme değerlerindeki değişim Şekil 7.6'da görülmektedir. Su emme sonuçları incelendiğinde, %0,1 oranındaki katkıda 1190°C'de yaklaşık %0,4 değerinde belirlenen su emme değerinin bu sıcaklıktan itibaren artmaya başladığı ve özellikle 1200-1210°C sıcaklık aralığında hızlı bir artış göstererek yaklaşık %4 su emme değerine ulaştığı görülmektedir. %0,2 ve %0,3 oranındaki katkılarda ise bünyelerin genleşmeye başladıkları sıcaklıkların düşmeye başladığını, dolayısı ile düşük sıcaklıklarda su emme değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. %0,2 ve %0,3 oranında SiC içeren bünyelerin 1180°C'deki su emme değerleri sırasıyla %3,5 ve %6,7 değerindedir ve sıcaklık artışı ile artmaya devam etmektedir. Katkı miktarındaki artışa paralel olarak

oksitlenen SiC miktarı artmaktadır, dolayısı ile toplam porozite miktarında artış olduğu açıktır. Por miktarının yüksek olması nedeniyle mevcut porların genleşme hızının sinterlenme hızının önüne geçtiğini ve bünyelerin yoğunlaşmadan genleşme eğiliminde olduğunu söylemek mümkündür. Bununla birlikte açık porozite miktarının da artması ile su emme değerleri sıcaklık artışı ile yükselmektedir (Şekil 7.6, 7.7). D_{90} değeri 4,6µm civarındaki saf SiC katkılarının %0,1'den düşük olması gerektiği görülmektedir. SiC katkı miktarına ve sıcaklık artışına paralel olarak bünye yoğunluk değerleri düşmektedir. %0,1 katkı miktarında 1200°C'de %0,6 su emme değerinde bünye yoğunluğunun 1,8gr/cm^3 değerine kadar düşürülebildiği görülmektedir.

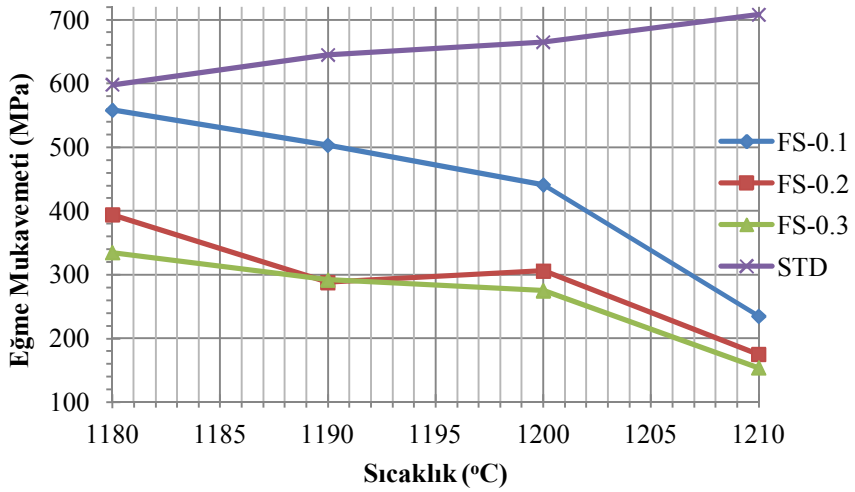


Şekil 7.6. *Saf SiC katkılı bünyelerin katkı miktarına ve sıcaklığa bağlı su emme değerleri.*



Şekil 7.7. *Saf SiC katkılı bünyelerin katkı miktarına ve sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi*

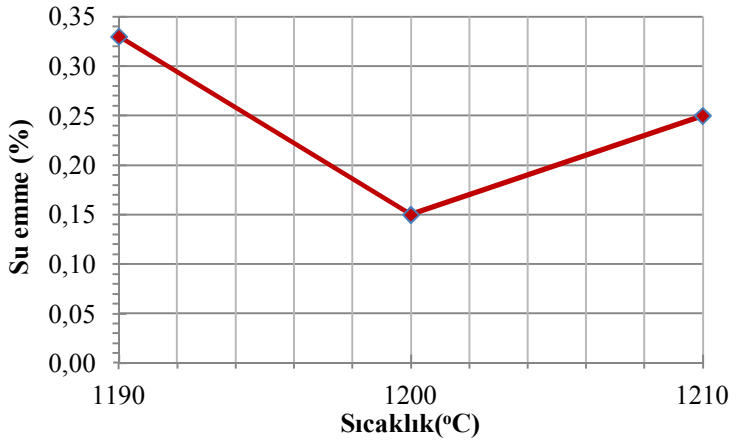
Değişen oranlarda saf SiC içeren bünyelerinde sıcaklık ve katkı miktarı artışına bağlı olarak mukavemet değerleri düşmektedir. %0,3 katkı ile 1210°C'de maksimum yoğunluk (1,3gr/cm^3) düşüşü sağlanırken mukavemet değerlerinin 200kg/cm^2 değerinin altına düştüğü görülmüştür. %0,1 oranında katkıda ise mukavemet ve su emme değerleri kabul edilebilir düzeyde 1,8gr/cm^3 yoğunlukta bünyelerin elde edilebildiği görülmektedir. Katkı miktarına bağlı por hacmindeki artış ve sıcaklık artışına bağlı por büyümesi ve buna bağlı por hacmindeki artışın mukavemete etkisinin farklı olması beklenmektedir. Nitekim, %0,3 oranında yapılan SiC katkısında 1200°C'deki yoğunluk değeri, %0,1 katkıda 1210°C'de yaklaşık aynıdır. Ancak mukavemet değeri, yüksek sıcaklıkta por genleşmesi ile sağlanan por hacmi nedeniyle %0,1 oranındaki katkıda daha düşüktür. Bu nedenle SiC'ün oksitlenmeye başladığı sıcaklıktan itibaren oluşan porların, dar bir sıcaklık aralığında hızlı genleşme göstermesinin, mukavemet açısından sakıncalı olduğu görülmektedir. Bu nedenle bünyelerin düşük sıcaklıklarda sinterlenmesinin tamamlanması ve %3 altında su emmeye ulaşması avantajlı olacağı öngörülmüştür.



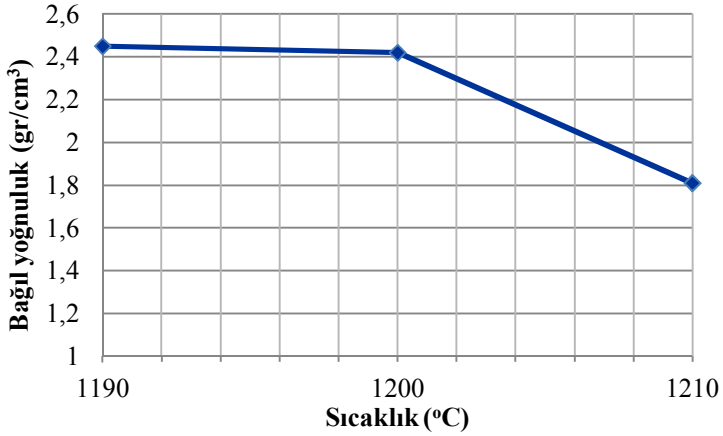
Şekil 7.8. *Saf SiC katkılı bünyelerin katkı miktarına ve sıcaklığa bağlı eğme mukavemeti değişimi.*

%6 oranında CeO_2 katkılı bünyelerin sıcaklığa bağlı su emme ve yoğunluk değişimleri Şekil 7.9 ve 7.10'da incelenmiştir. Bünye 1200°C'ye kadar yoğunlaşmaya devam etmektedir. Bu sıcaklıktan itibaren hızlı bir şekilde yoğunlukta düşüş ve su emme değerlerinde artış görülmektedir. 1210°C'de % su emme değeri kabul edilebilir

seviyede ve yoğunluğu 1,8gr/cm^3 değerinde porselen karo bünyesi elde edilmektedir. CeO_2, SiC tozlarından farklı olarak tane boyutuna da bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklarda oksitlenme reaksiyonları sonucunda oksijen gazı açığa çıkarmaktadır. CeO_2 katkılarında bünyelerin daha yüksek sıcaklıklarda genleşme göstermesi bir avantajdır. Sinterlenme reaksiyonlarının 1200^{o}C tepe sıcaklığına kadar normal devam ettiği su emme düşerken, yoğunluk değerlerinin arttığı gözlenmiştir. CeO_2 kaynaklı oksitlenme reaksiyonlarının bünyede sinterlenme tamamlandıktan sonra başlaması ile birlikte 1200^o'den itibaren yoğunluk düşüşü, su emme artışı tespit edilmektedir. Ancak dar bir aralıkta gerçekleşen oksitlenme ve buna bağlı gözenek oluşumu ve kabalaşması sonucu yoğunluk değerlerinde istenilen düzeyde bir düşüş gözlenmemektedir.



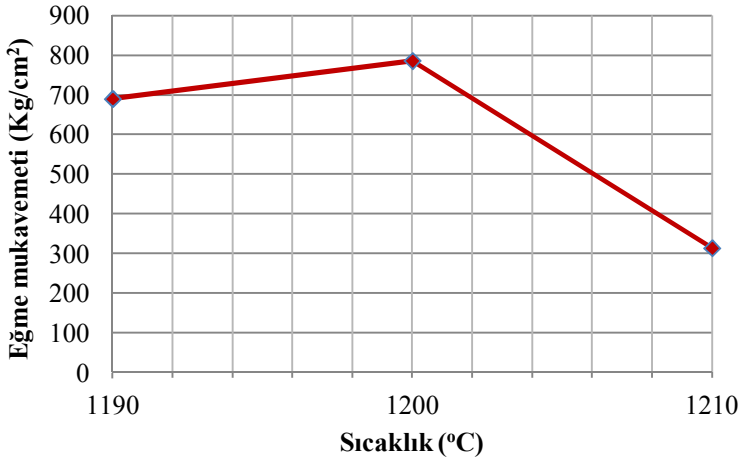
Şekil 7.9. *%6 oranında CeO_2 katkılı bünyelerin sıcaklığa bağlı su emme değerleri*



Şekil 7.10. *%6 oranında CeO_2 katkılı bünyelerin katkı miktarına ve sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi*

%6 oranında CeO_2 içeren bünye mukavemetleri özellikle 1200-1210^{o}C sıcaklık aralığında önemli ölçüde düşmektedir. %6 oranındaki katkıda CeO_2'in 1200^{o}C'nin

üzerinde aktif olduğu görülmektedir. Yoğunluk ve mukavemetteki düşüş bu sıcaklığın üzerinde hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 7.11).



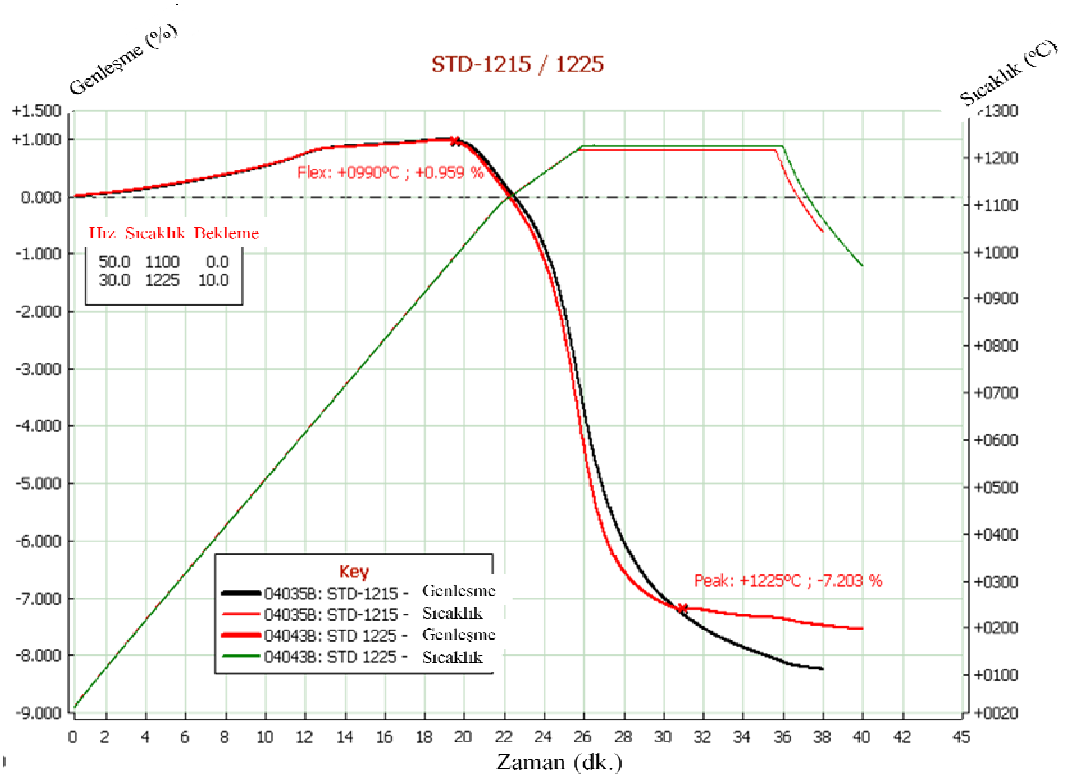
Şekil 7.11. *CeO_2 katkılı bünyelerin sıcaklığa bağlı mukavemetteki değişimi*

7.1.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi

SiC'ün standart porselen karo bünyelerin sinterlenme davranışına etkisi optik dilatometre cihazı ile incelenmiştir. Sinterlenmenin başlangıç, ara ve son evreleri zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişimler ile elde edilen grafikler üzerinden yorumlanmıştır.

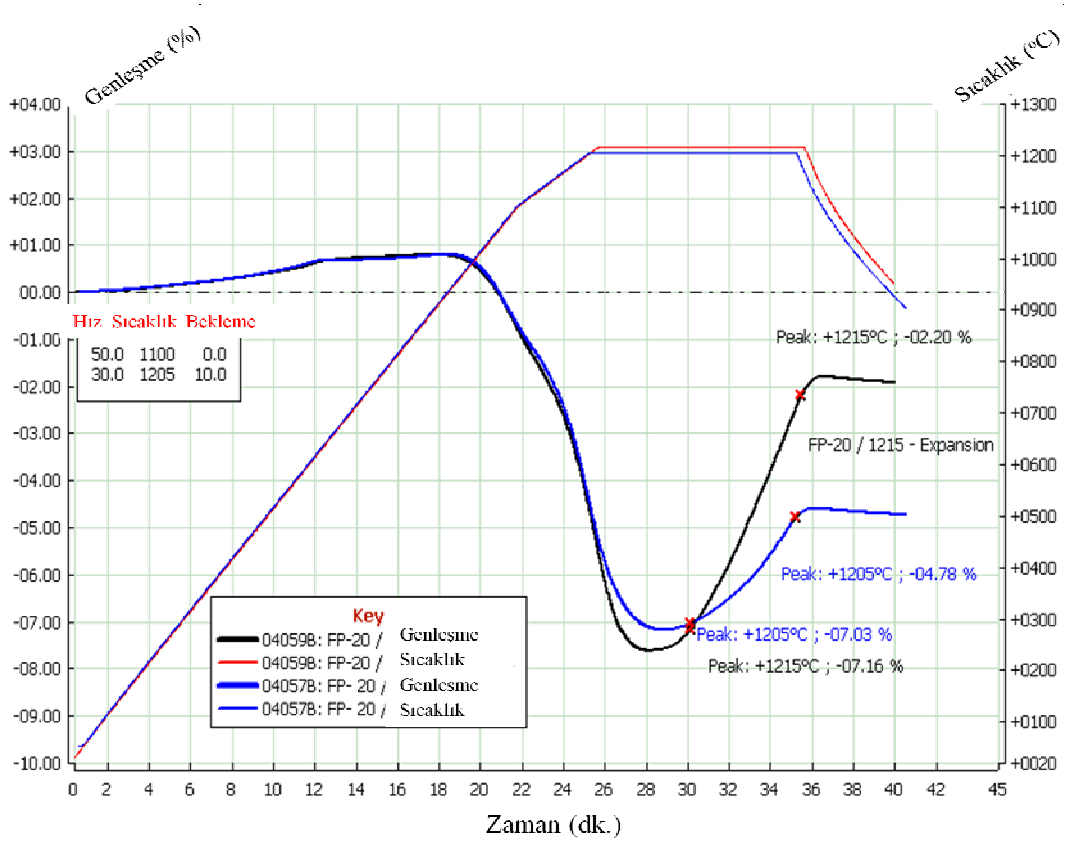
Yapılan ölçümlerde endüstride uygulanan benzer ısıtma hızlarında (50°C/dk→1100°C ve 30°C/dk→Tepe sıcaklığı-5dk. bekletme) pişirim periyodu uygulanmıştır. Şekil 7.12'de bir STD teknik porselen karo bünyesinin 1215 ve 1225°C tepe sıcaklıklarında endüstriyel pişirim periyodundaki sinterleme davranışı görülmektedir. Şekilde bünyenin zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi verilmiştir. Farklı iki tepe sıcaklığında aynı grafik üzerinde incelenen sinterlenme eğrileri incelendiğinde, 1215°C tepe sıcaklığında 10 dk. bekletilmesi sonucunda bünyenin kararlı hale gelmediği ve çekmeye devam ettiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta bünyenin yaklaşık sıfır su emme değerine ulaşabilmesi ve sinterlenmenin tamamlanabilmesi için bu sıcaklıkta bekletme süresinin daha uzun olması gerekmektedir. 1225°C'de 5dk. bekletme sonrasında ise bünyenin küçülmesi durmakta ve sinterlenme tamamlanmaktadır. Standart porselen bünyenin sinterlenmesi için en uygun tepe sıcaklığı ve bekletme süresi 1225°C'de 5 dk. olarak belirlenmiştir. Bünye bu

sıcaklıkta 5 dk. bekletilmesi sonrasında %7,2 oranında çekme göstermektedir. Soğuma sırasında küçülme göstereceği dikkate alınırsa bünyenin toplam küçülmesi %7,5-8 arasında değişmektedir (Şekil 7.12).



Şekil 7.12. *Standart teknik porselen karonun 1215 ve 1225°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi.*

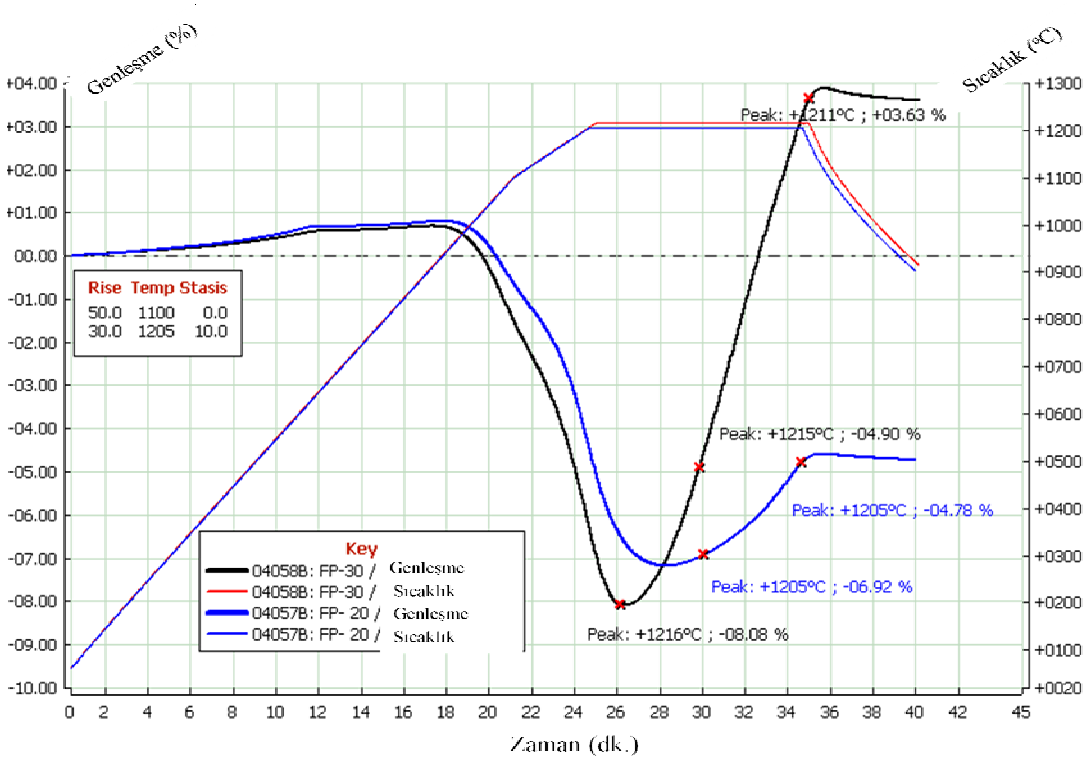
Parlatma atığı ilave edilen bünyelerin sinterlenme davranışı 1205 ve 1215°C olmak üzere iki tepe sıcaklığında 10 dk. bekletmek suretiyle incelenmiştir (Şeki 7.13-7.14). %20, 30 ve 40 oranında parlatma atığı katkılı porselen karo bünyelerin kimyasal kompozisyonunda özellikle alkali oranları önemli ölçüde yükselmiştir. Bu nedenle standart bünye için 1225°C olan optimum sinterlenme sıcaklığının katkılar ile birlikte yaklaşık 10-20°C düştüğü görülmektedir. Ayrıca, parlatma atığı ilave edilen bünyelerde camsı faz miktarının yüksek ve sıcaklığa bağlı vizkozitenin daha düşük olması nedeni ile sinterlenmenin ara kademesinden itibaren sinterlenme hızının standart bünyeye göre yüksek olduğunu söylemek mümkündür. Sinterlenme eğrileri incelendiğinde tepe sıcaklığına ulaşıldığı anda bünyelerin yaklaşık %6-8 oranında küçülme gösterdiği görülmektedir.



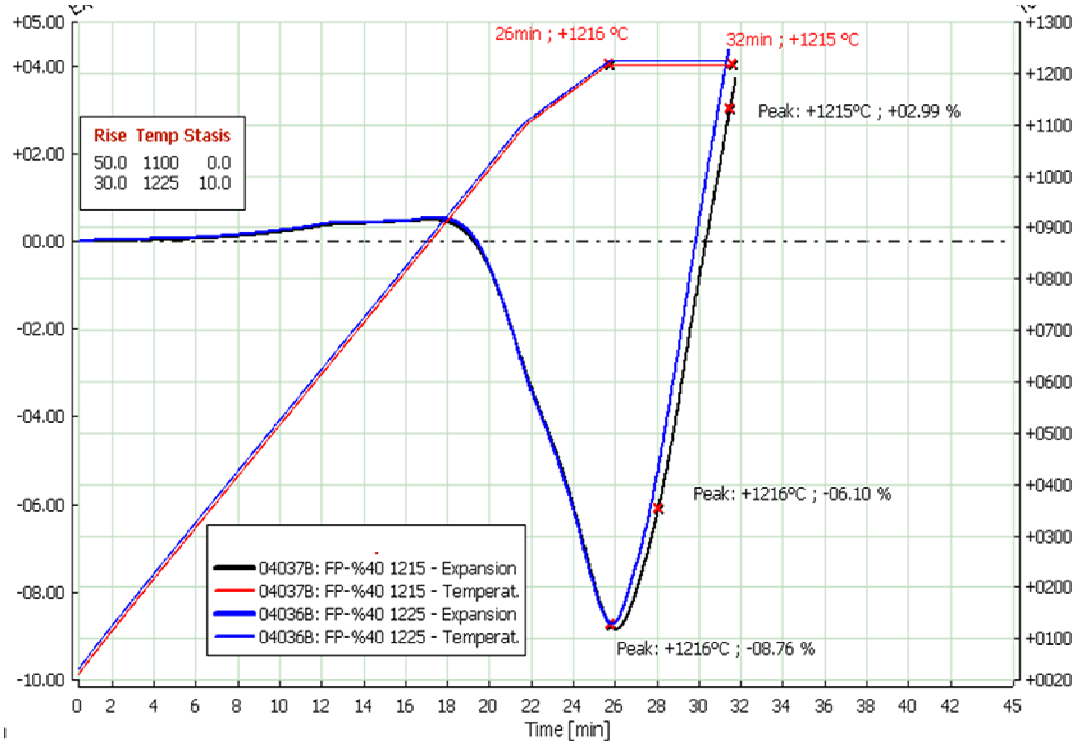
Şekil 7.13. *%20 oranında parlatma atığı katkılı bünyenin 1205 ve 1215°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi.*

Standart bir porselen karonun sinterlenmesi sırasında >1100°C üzerinde oluşan yüksek orandaki sıvı faz tanelerin temas noktalarında kapiler basınç etkisi yaratarak tanelerin bir araya gelmesini ve boşlukların dolmasını sağlamaktadır. Bu sıcaklıktan itibaren, sinterlenmenin ara kademesinde porlar kapanmaya ve bağlı porların izole olmaya başladığı bilinmektedir. Bu aşamada sinterlenme hızı kapiler basınç (P_c), mevcut porlar içerisindeki gaz basıncı (P_g) ve sıcaklığa bağlı değişen efektif vizkozite parametreleri ile kontrol edilmektedir (Eşitlik 4.11, 4.12). Parlatma atığı ilave edilen bünyelerin aynı sinterlenme koşullarında benzer sürelerde daha yüksek oranda küçülme gösterdiği ve dolayısı ile zamana bağlı olarak daha yüksek hızda sinterlendiği görülmektedir. Ara kademede sinterlenme hızının yüksek olması, parlatma atığı ilaveli kompozisyonlarda sinterlenme için gerekli itici gücün (P_c) daha yüksek, aynı sıcaklıkta efektif vizkositenin ise standart kompozisyona göre daha düşük olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, atık içerisindeki SiC'ün yaklaşık 800°C'den itibaren okstilenmeye başladığı ve buna bağlı ilave gözenek oluşuma rağmen, bu kademede sıcaklığın düşük olması ve oksidasyonun minumum seviyede olması nedeniyle

gözenekler içerisindeki gaz basıncının sinterlenmeyi durdurucu etki yapmadığını söylemek mümkündür. Özetle, bünyelerin tepe sıcaklığına kadar daha yüksek bir sinterlenme hızında, ancak standart bünye ile benzer oranda küçülme gösterdiği görülmektedir. Tepe sıcaklığında beklemeye başladığı anda porların tepe sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı olarak farklı hızlarda genleşme gösterdiği görülmektedir. Tepe sıcaklığı 10^{o}C artırıldığında genleşme hızının arttığı görülmektedir. %20 oranındaki ilavede genleşme (bloating) miktarı özellikle tepe sıcaklığında 5 dk. bekleme sonrasında düşüktür. 1205 ve 1215^{o}C'de 10dk bekleme sonrasında ise sırasıyla %2 ve %5 oranında genleşme göstermektedirler (Şekil 7.13). Parlatma atığı katkı miktarı arttıkça hem sinterlenme kinetiğinin arttığını hem de genleşme hızının ve miktarının arttığını söylemek mümkündür. %20 ve %30 oranında yapılan katkılarda 1215^{o}C'de 5dk. bekleme sonrasında önemli oranda bir genleşme görünmezken, bekleme süresindeki artış ile birlikte %30 katkılı bünyenin %20 katkılı bünyeye göre daha hızlı ve daha yüksek miktarda genleştiği gözlenmektedir. Katkı miktarı artışının oksitlenmeye bağlı gözenek miktarını ve yüksek sıcaklıklardaki gözenekler içerisindeki gaz basıncı nedeni ile genleşme kinetiğinin arttığını söylemek mümkündür. %40 oranında yapılan katkılarda 1215^{o}C'de 5dk. bekleme sonrasında ise %5,8 oranında genleşme göstermektedir. Sinterlenme kinetiğinin katkı miktarına bağlı olarak artması parlatma atığı kimyasal kompozisyonunda alkali oksit oranlarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. %40 katkılı bünye kompozisyonuna yaklaşık %3,8 oranında alkali oksit getirmektedir. Alkali oksit miktarındaki artış sinterlenme sırasında camsı faz miktarını artırırken camsı faz vizkozitesinin düşmesini sağlamaktadır ve dolayısı ile sinterlenme hızını artırmaktadır. Genleşme hızı ise sinterlenme sıcaklığı ve katkı miktarı artışına bağlı olarak artmaktadır. Sinterlenme sıcaklığı porlar içerisindeki gaz basıncındaki artışa paralel olarak, katkı miktarı ise toplam por hacmindeki artışa paralel olarak piroplastik ürünün genleşme hızını belirlemektedir.

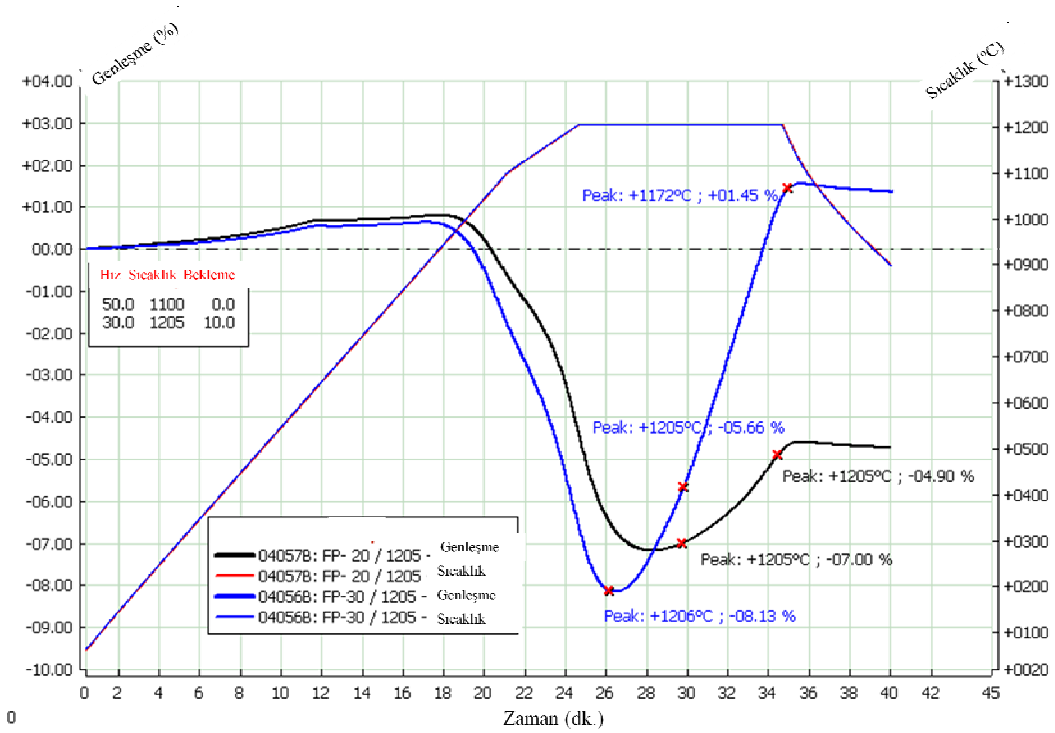


Şekil 7.14. *%30 oranında parlatma atığı katkılı bünyenin 1205 ve 1215°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*

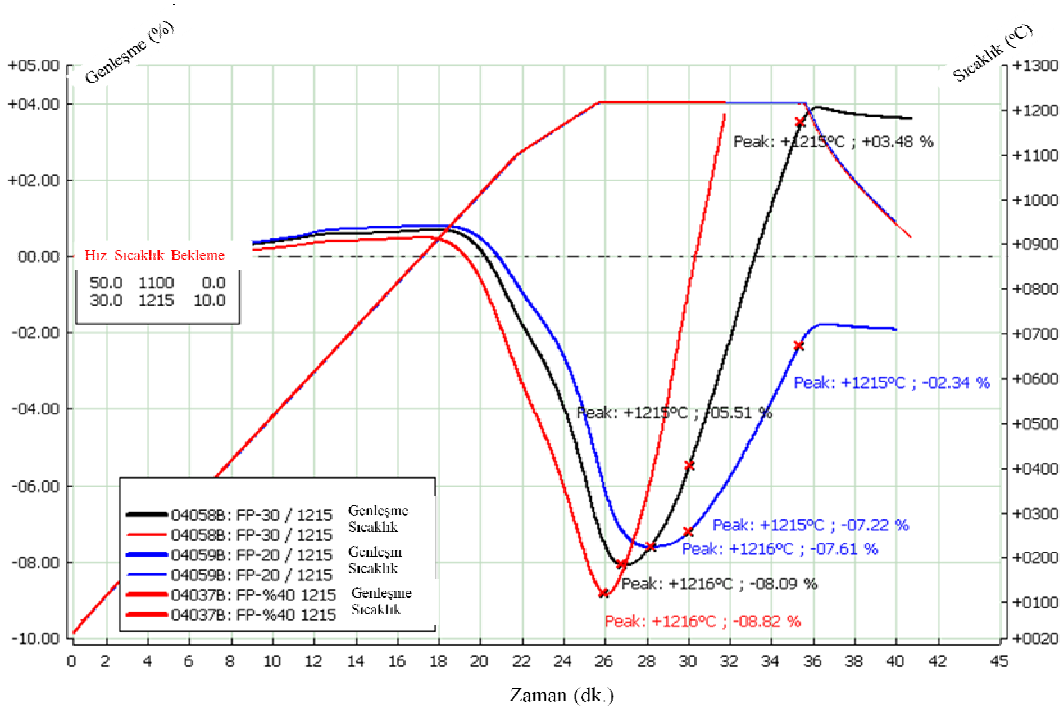


Şekil 7.15. *%40 oranında parlatma atığı katkılı bünyenin 1215 ve 1225°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*

Sinterlenme sıcaklığının sinterlenmenin son aşamasındaki por genleşmesine etkisi özellikle %20 ve %30 katkılarda belirgin bir şekilde görülmektedir. Katkı miktarındaki artışın bünyelerin genleşmeye başladığı sıcaklıkların düşmesine neden olmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek hızda bir por kabalaşması dikkati çekmektedir. Ancak, %40 katkılı bünyede 1215 ve 1225°C tepe sıcaklıklarında yapılan sinterlenme analizinde elde edilen sinterlenme eğrilerinde önemli bir fark olmadığı görülmektedir (Şekil 7.15). Bu durum por büyüme hızında limit bir değere ulaşıldığını göstermektedir.



Şekil 7.16. *%20 ve %30 oranında parlatma atığı katkılı bünyelerin 1205°C tepe sıcaklığında sinterlenme eğrilerinin karşılaştırılması*



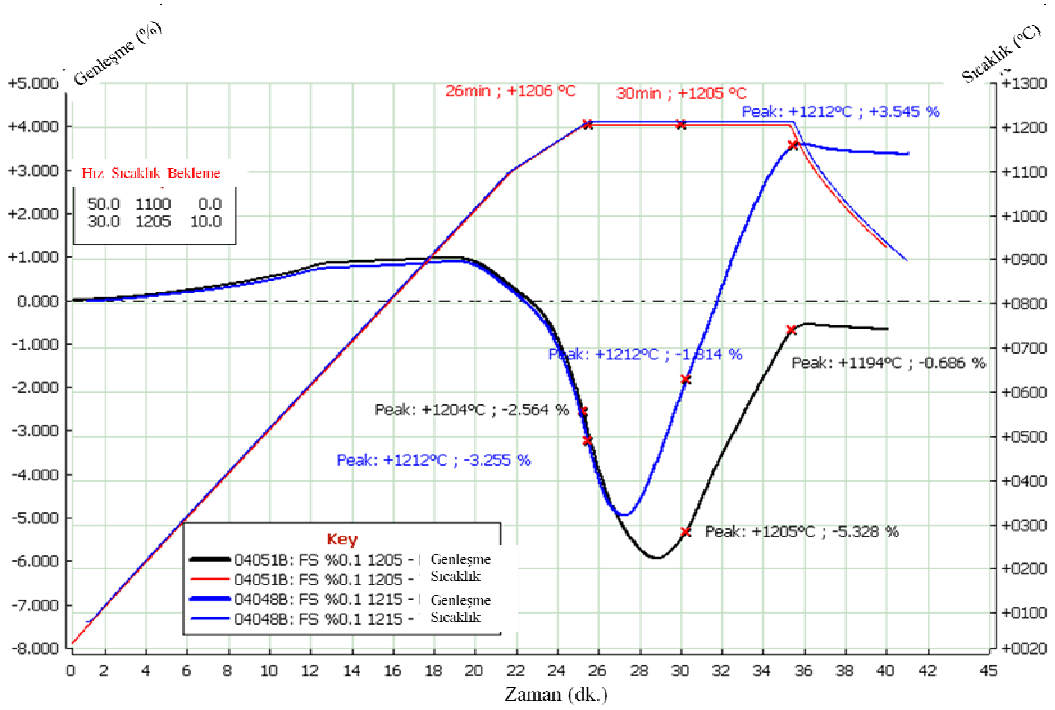
Şekil 7.17. *%20, 30 ve 40 oranında parlatma atığı katkılı bünyelerin 1215°C tepe sıcaklığında sinterlenme eğrilerinin karşılaştırılması*

Tane boyutu düşürülmüş saf SiC (D_{50}:1µm) içeren bünyelerin sinterlenme davranışları porselen karo parlatma atığı katkılı bünyelerden oldukça farklıdır (Şekil 7.18-7.22). Bünyelerin tepe sıcaklığına ulaştıktan 1-2 dk. sonra genleşme eğiliminde olduğu dikkati çekmektedir. %0,1 oranındaki ilavede dahi bu durum görülmektedir. 1205°C'de 3dk. bekleme sonrasında %6 oranında çekme gösteren bünye 3.dk'dan itibaren genleşmeye başlamaktadır. Sıcaklık 1215°C'ye yükseltildiğinde ise 1-2 dk bekleme yaklaşık % 4,9 oranında çekme göstermektedir. Bu durum saf SiC içeren bünyelerin su emme değerlerinin yüksek olmasını açıklamaktadır. Bünyenin yoğunlaşması tamamlanmadan genleşmeye başlaması mevcut porların kapanmasına engel olmaktadır. Parlatma atığı katkılarında ise bünye genleşmeye başlamadan önce tüm kalıntı poroziteler uzaklaştırılmaktadır. Tepe sıcaklığına ulaşıldığında açık porozite miktarı ve dolayısı ile su emme değerleri düşüktür. Bu durum parlatma atığı ilaveleri ile camsı faz miktarının yüksek olmasından kaynaklanabildiği gibi parlatma atığının tane boyutundan kaynaklanabilir. Sıvı faz miktarının yüksek olması sinterlenme hızını artırmaktadır. Diğer taraftan parlatma atığı içerisindeki SiC tanelerinin tane boyutu 5-6µm civarında iken, saf SiC taneler 1µm olması tanelerin oksitlenme kinetiklerini değiştirmektedir. Bünye kompozisyonunda kullanılan SiC'ün tane boyutunun

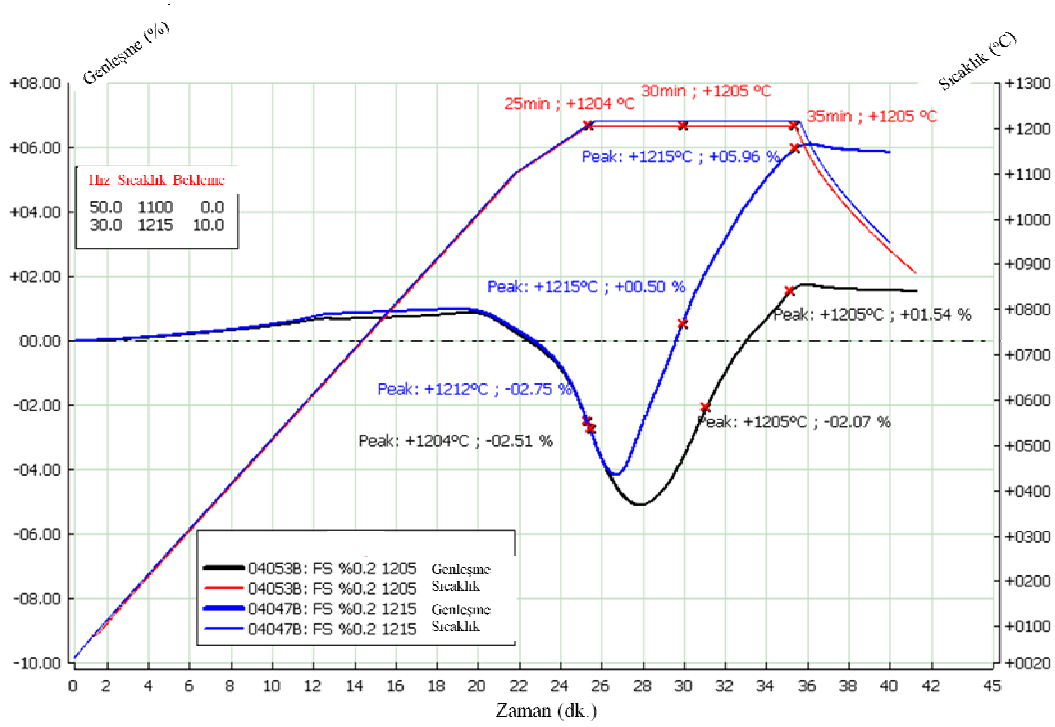
düşürülmesi, %0.1, 0.2, 0,3 olmak üzere tüm katkılarda bünyelerin genleşmeye başladığı sıcaklıkların düşmesine neden olmaktadır. Bu durum SiC oksitlenme reaksiyonlarının yüzeyden tane içine doğru gerçekleştiğinin ve dolayısı ile oksitlenme hızının tanelerin yüzey alanı ile doğrudan bağlantılı olduğunu göstermektedir.

SiC tanelerinin hava atmosferinde oksitlenmesi sırasında SiC tane yüzeyleri etrafında silika koruyucu tabakası oksijen difüzyonuna engel olarak tanenin oksitlenmeye karşı direnç göstermesine neden olmaktadır. Silika koruyucu tabakası yüksek sıcaklıklarda ergimiş alkali oksitler ile reaksiyona girerek bozunmakta ve oksijen difüzyon hızının tekrar artmasını sağlamaktadır. Tanelere ulaşan oksijenin artması ile tanelerin kimyasal reaksiyon kabiliyeti ve dolayısıyla oksidasyon ile CO_2 gazı çıkışı artmaktadır. Sinterlenme sıcaklığı yükseldiğinde SiC oksitlenme reaksiyonları artmakta ve yüksek oranda CO_2 ve CO gazları açığa çıkmaktadır. Diğer bir deyişle sinterlenme sıcaklığının artması oksitlenme sonucu açığa çıkan ve genleşme eğiliminde olan gazların miktarını artırmaktadır.

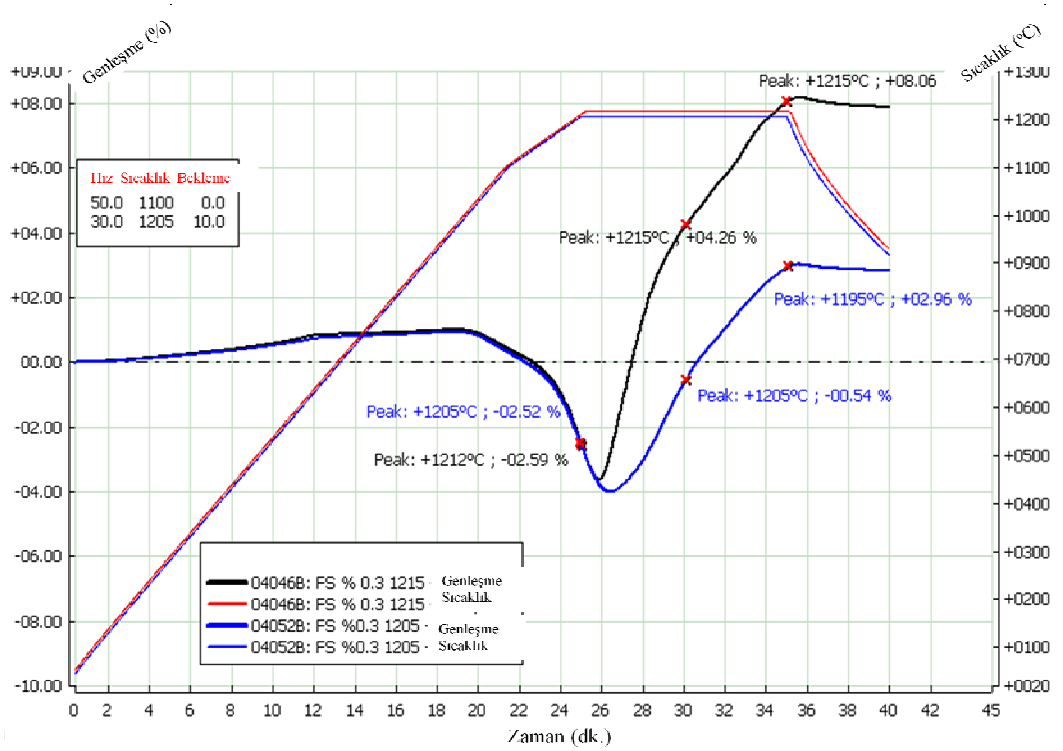
Şekil 7.21 ve 7.22'de farklı oranlarda Saf SiC içeren bünyelerin 1205 ve 1215^{o}C tepe sıcaklığında bekletilmesi ile elde edilen sinterlenme eğrileri karşılaştırılmıştır. Hem katkı miktarındaki, hem de tepe sıcaklığındaki artışının bünyelerin genleşme hızını artırdığı belirgin olarak görülmektedir. Ancak saf SiC katkılarında farklı olarak, bünyelerin genleşmeye başladığı sıcaklıklardaki küçülme değerlerinin çok düşük olduğu dikkati çekmektedir. Mevcut porlar ve oksitlenme reaksiyonları ile oluşturulan porların içerisinde ki gaz basıncının, sinterlemede itici güç olan kapiler basıncın üzerinde olduğu ve bu nedenle por kabalaşmasının sinterlenmenin ara kademelerinden itibaren sinterlenme hızını belirleyen etkin parametre olduğunu söylemek mümkündür. Sıcaklık ve katkı miktarındaki artışa paralel olarak porlar içerisindeki gaz basıncının etkinliği artmaktadır. Bu nedenle bünyede mevcut porlar kapanmadan ve sinterlenmenin son aşamasına gelinmeden por kabalaşması görülmektedir.



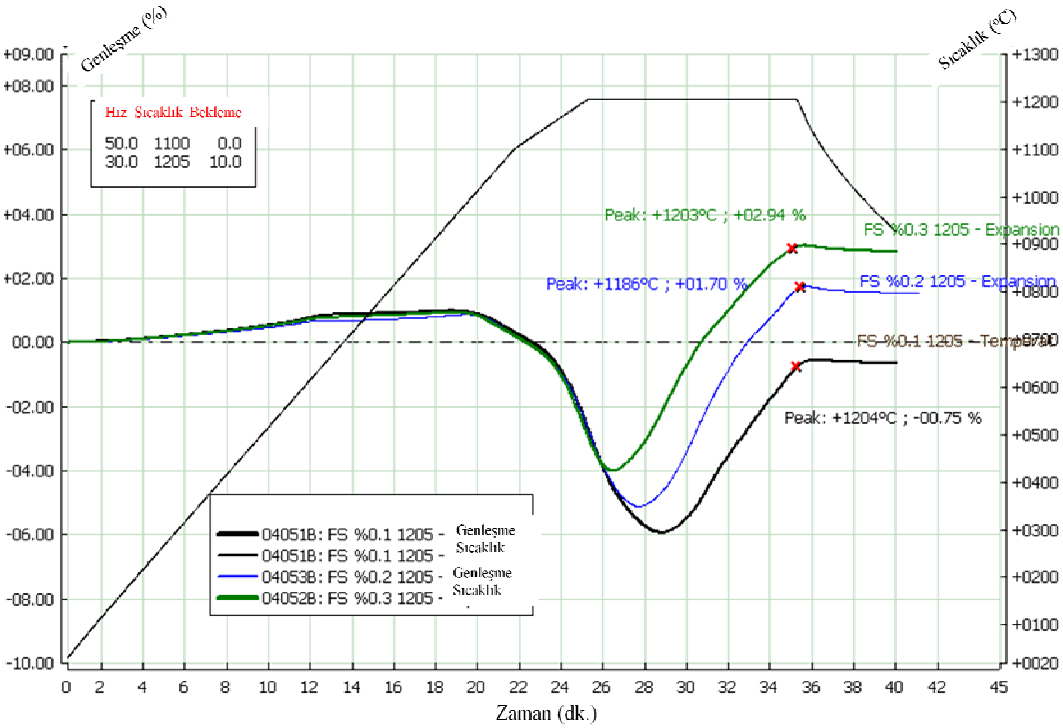
Şekil 7.18. *%0,1 oranında saf SiC ilave edilmiş bünyenin 1205 ve 1215°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*



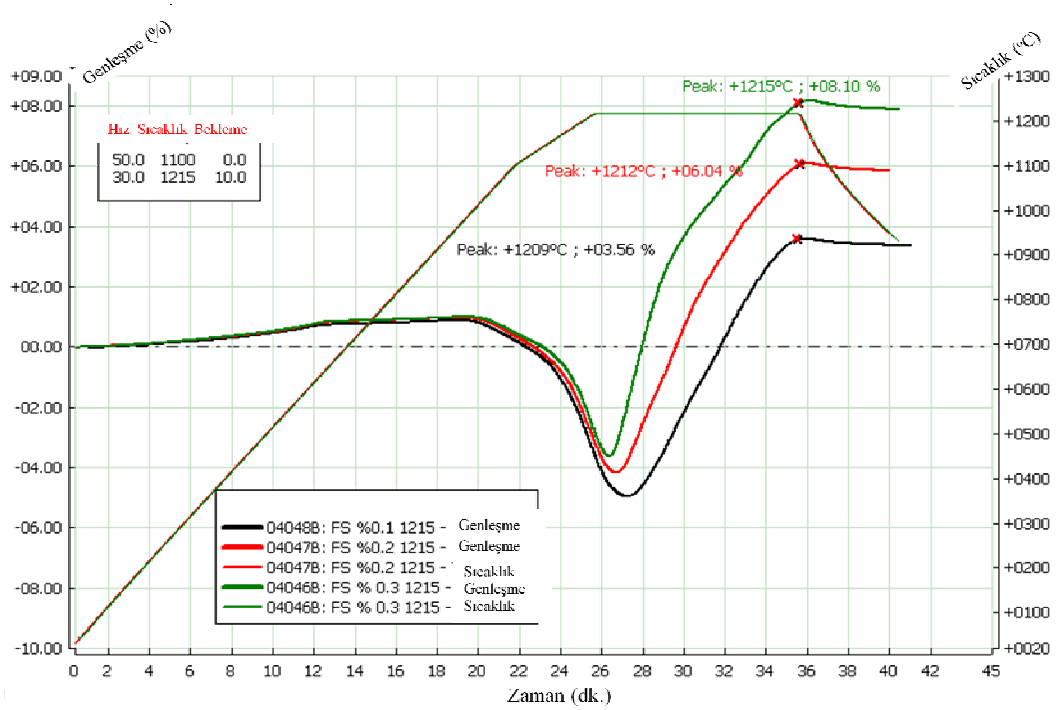
Şekil 7.19. *%0,2 oranında saf SiC katkılı bünyenin 1205 ve 1215°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi.*



Şekil 7.20. *%0,3 oranında saf SiC katkılı bünyenin 1205 ve 1215°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*



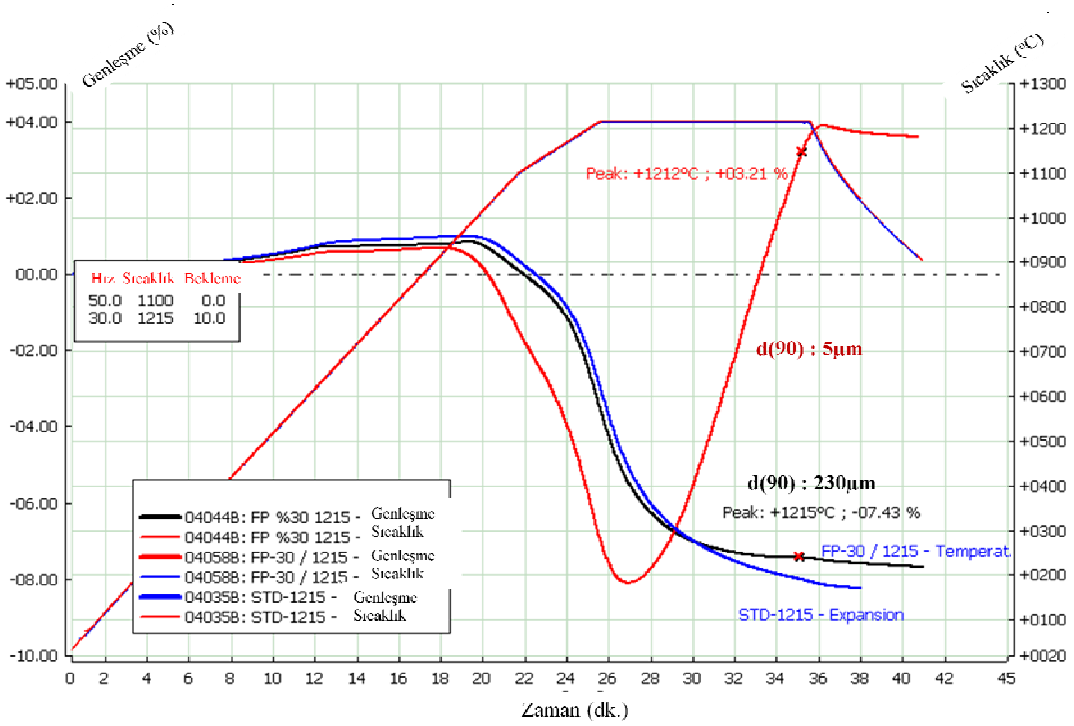
Şekil 7.21. *% 0,1, 0,2 ve 0,3 oranında saf SiC katkılı bünyelerin 1205°C tepe sıcaklığında sinterlenme eğrilerinin karşılaştırılması*



Şekil 7.22. *%0,1, 0,2 ve 0,3 oranında saf SiC katkılı bünyelerin 1215°C tepe sıcaklığında sinterlenme eğrilerinin karşılaştırılması.*

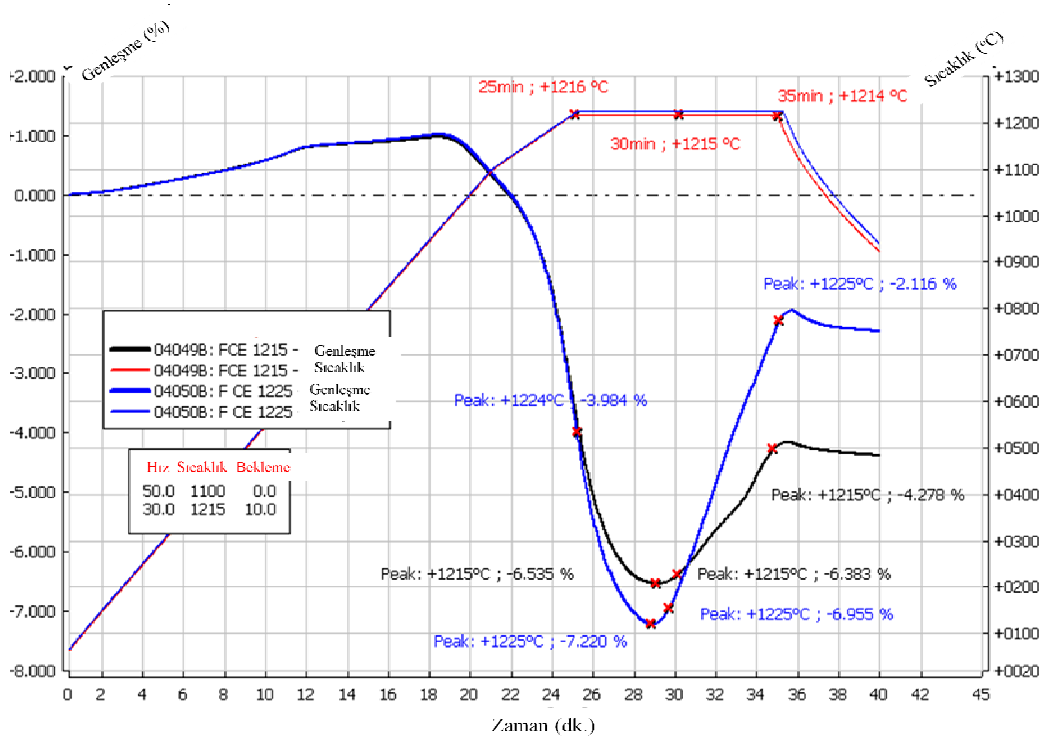
Por yapıcı SiC katkı miktarının yüksek olması bünyede por hacmini artırırken yüzeylerde ise açık porozite oluşumuna neden olmaktadır. Bu durum bünyelerdeki yüksek su emme değerlerini açıklamaktadır (Şekil 7.6).

Tane boyutu etkisini daha net bir şekilde görebilmek amacıyla hazırlanan bir başka bünyede 230µm başlangıç tane boyutundaki porselen karo parlatma atıkları %30 oranında standart porselen karo bünyeye ilâve edilmiştir. %30 oranında 5µm tane boyutundaki parlatma atığı katkılı bünyenin sinterlenme eğrisi ile karşılaştırılmıştır (Şekil 7.23). Parlatma atığının katkı tane boyutu yüksek olduğunda, bünye 1215°C tepe sıcaklığına kadar küçülmeye ve yoğunlaşmaya devam etmektedir. Bu sıcaklıkta yaklaşık 7-8dk. bekleme sonrasında sinterlenme tamamlanmaktadır. Bünye bu sıcaklık ve sürelerde herhangi bir genleşme göstermemektedir. Tane boyutu düşürülen katkılarda ise, aynı sıcaklıkta bekleme süresi boyunca bünye sabit bir hızda genleşme göstermektedir. Bu davranış tane boyutunun azalması ile yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan SiC tanelerinin çok daha efektif bir oksitlenme ve gaz oluşumu gösterdiğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.23. *%30 oranında farklı tane boyutuna sahip parlatma atığı katkılı bünyelerin ve standart bünyenin 1215°C tepe sıcaklığında sinterlenme eğrilerinin karşılaştırılması*

Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonları sonucunda oksijen gazı açığa çıkaran CeO_2'in tek başına por yapıcı olarak kullanıldığı ,%6 oranında CeO_2 katkılı bünyenin 1215 ve 1225°C tepe sıcaklığında 10dk. bekleme süresi boyunca sinterlenme davranışı incelenmiştir. Bünyenin tepe sıcaklığına ulaşıldığında dahi küçülmeye devam ettiği gözlenmektedir. Yaklaşık 3dk. bekleme süresi sonunda bünye yaklaşık %6-7 oranında küçülme göstermektedir. Her iki tepe sıcaklığında da 3dk. bekleme süresinin ardından bünyenin farklı hızlarda genleşmeye başladığı görülmektedir. Diğer katkılarda da gözlendiği gibi tepe sıcaklığı yükseldiğinde genleşme kinetiğinin arttığı görülmektedir (Şekil 7.24). CeO_2 katkısı ile 1210°C'de dahi istenilen su emme değerlerinin yakalanması ile birlikte, minumun 1,8gr/cm^3 yoğunluk değerine ulaşılabilmiştir. Tek başına SiC katkıları ile karşılaştırıldığında, CeO_2 katkısında bünye sinterlenme ve genleşme davranışını kontrol etmenin daha kolay olacağı görülmektedir. CeO_2'in SiC'e göre çok daha yüksek sıcaklıklarda redüksiyon reaksiyonları göstermesi bünyelerin sinterlenmenin ara kademesini tamamlamasına ve dolayı ile açık porozitelerin kapanmasına imkan sağlamaktadır. Ancak, tepe sıcaklığındaki bekleme süresinin uzatılmasının yoğunluk değerlerinde daha keskin düşüşe ve tekrar açık porozite oluşumuna neden olması da muhtemeldir.



Şekil 7.24. *%6 oranında CeO_2 ilaveli bünyenin 1215 ve 1225°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*

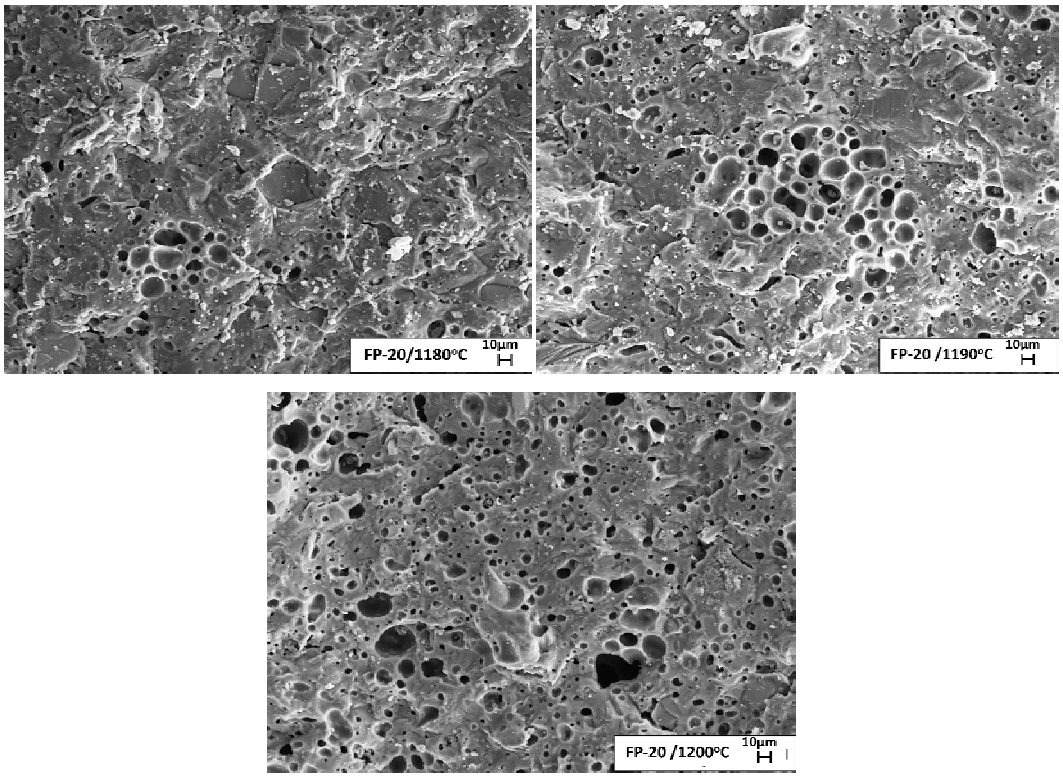
7.1.3. Pişirim sıcaklığı ve katkı miktarına bağlı mikroyapı gelişimi

Por yapıcı katkılar içeren bünyelerin katkı miktarına ve pişirim sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı gelişimi taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Değişen oranlarda ve tane boyutunda por yapıcı katkılar ile yoğunlukların önemli ölçüde düşürülebildiği ancak pişmiş mukavemetlerin de önemli ölçüde düştüğü gözlenmiştir. Özellikle pişmiş mukavemetleri yer karosu için kabul edilebilir seviyede ve aynı zamanda yoğunluğu düşük ürün geliştirmek ancak mükemmel bir mikroyapı tasarımı ile mümkündür. Mikroyapıda dikkat edilmesi gereken nokta ise porların homojen dağıtılıp dağıtılmadığı, por boyutu ve birbirinden bağımsız por miktarının yüksek olup olmadığıdır. Porların sıcaklık etkisinde aşırı kabalaşması hem boyutsal kararlılığı hem de mukavemeti olumsuz yönde etkilemektedir. Mikroyapı görüntüleri bu bilgiler ışığında incelenmiştir.

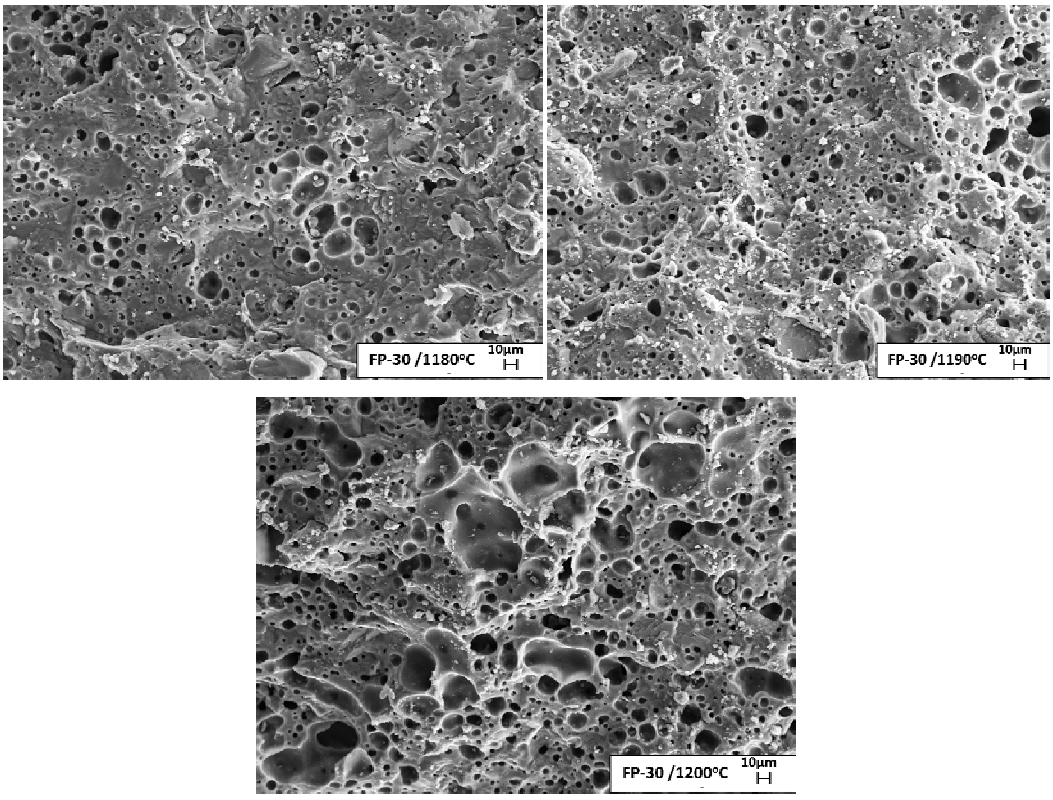
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen porselen karo parlatma atığı katkılı bünyelerin kırık yüzeylerinden alınan ikincil elektron görüntüleri Görsel 7.1–7.5'de görülmektedir. Tüm sıcaklıklarda katkı miktarındaki artışa paralel olarak por miktarının arttığı görülmektedir. 1180°C'de %20 oranındaki parlatma atığı katkılı bünyenin

mikroyapısında porozite miktarının düşük olduğu ve yoğun bir yapı olduğu dikkati çekmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte por hacminde belirgin bir artış olmasına rağmen, dağılımın homojen olmadığı dikkati çekmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda por kablaşmasına bağlı olarak bölgesel birbirine bağlı porların geliştiği görülmektedir.

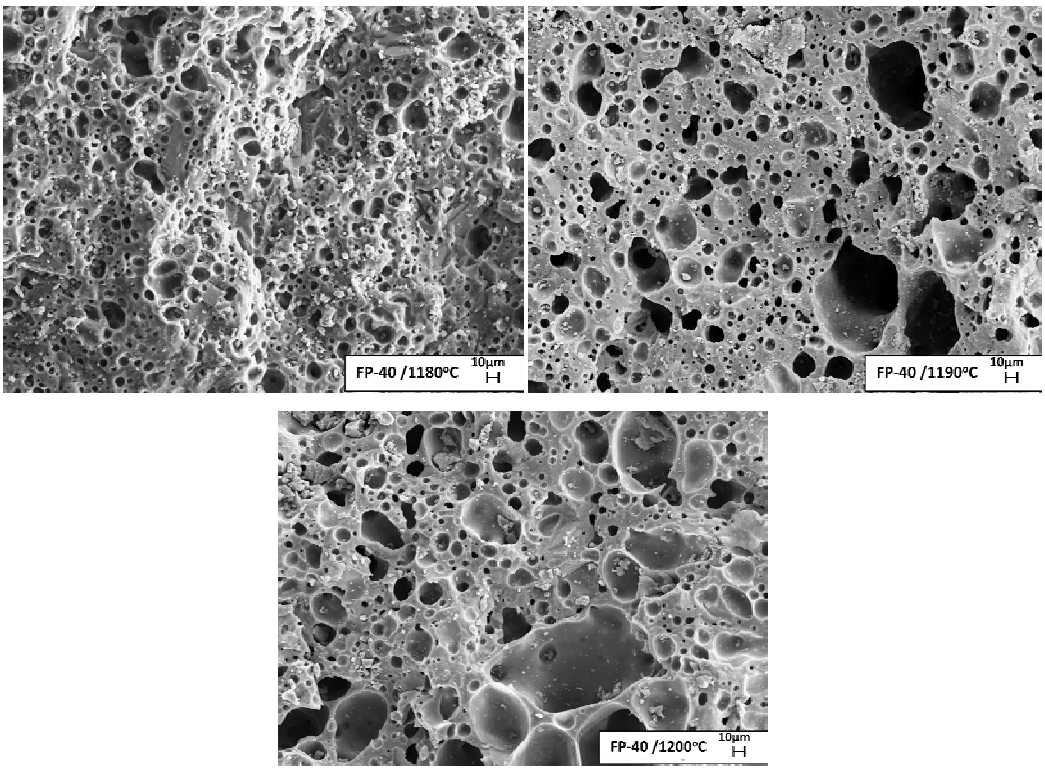
Katkı miktarındaki artış por miktarını artırmaktadır. Sıcaklıktaki artış porlar içerisindeki gaz basıncını artırarak porların genleşmesine ve por boyutlarının artmasına neden olmaktadır. Katkı miktarındaki artış ile por yoğunluğu yüksek olması, yüksek sıcaklıklarda por hacminin giderek artması ve porların bir süre sonra birleşmesi nedeniyle normal dışı büyük porlar dikkati çekmektedir. Bünye için maksimum yoğunlaşmanın sağlanacağı tepe sıcaklığında porların genleşme hızının sinterlenme hızının önüne geçmesi istenmemektedir. Aksi taktirde mikroyapıda homojen olmayan por boyut dağılımının görülmesi ve üründe porların aşırı büyümesi nedeniyle piroplastik deformasyonların oluşması kaçınılmazdır. Çalışmanın mikroyapı tasarımında, porselen karo bünyelerinin sinterlenme kinetikleri değiştirilerek por miktarının yoğun ancak por boyutlarının daha küçük ve homojen dağılımı sağlanmaya çalışılacaktır.



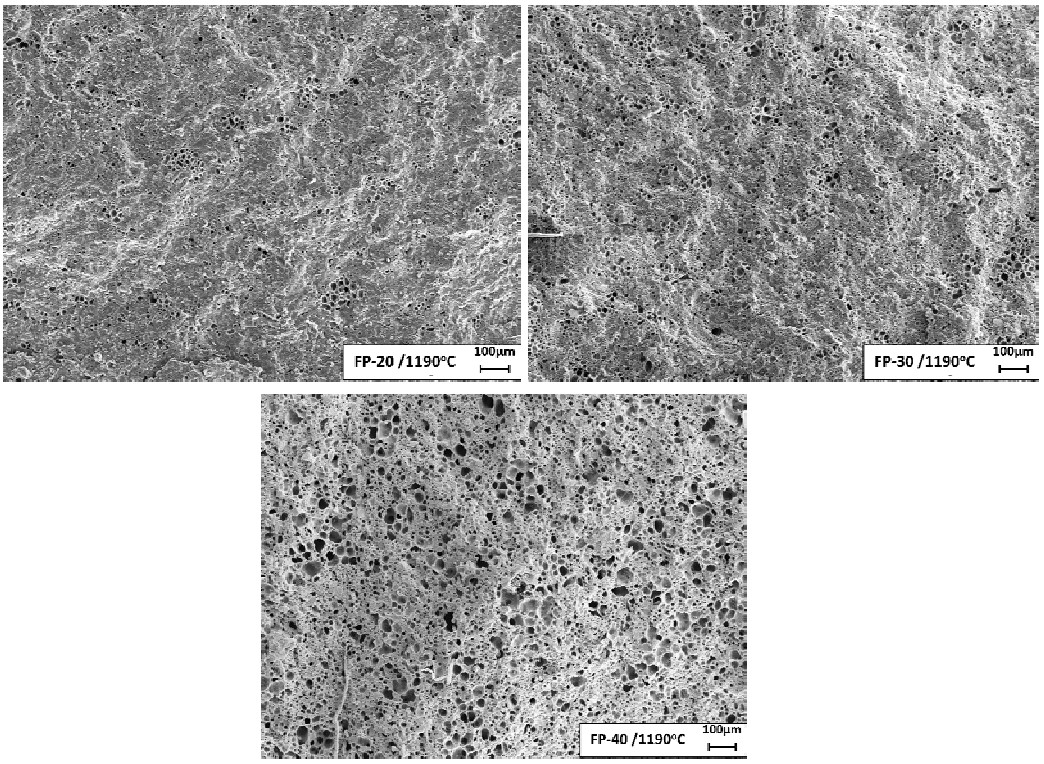
Görsel 7.1. *Farklı sıcaklıklarda sinterlenen FP-20 bünyesi genel mikroyapı görüntüsü (ρ_{1180}:2,28gr/cm^3, ρ_{1190}:2,19gr/cm^3, ρ_{1200}:1,98gr/cm^3)*



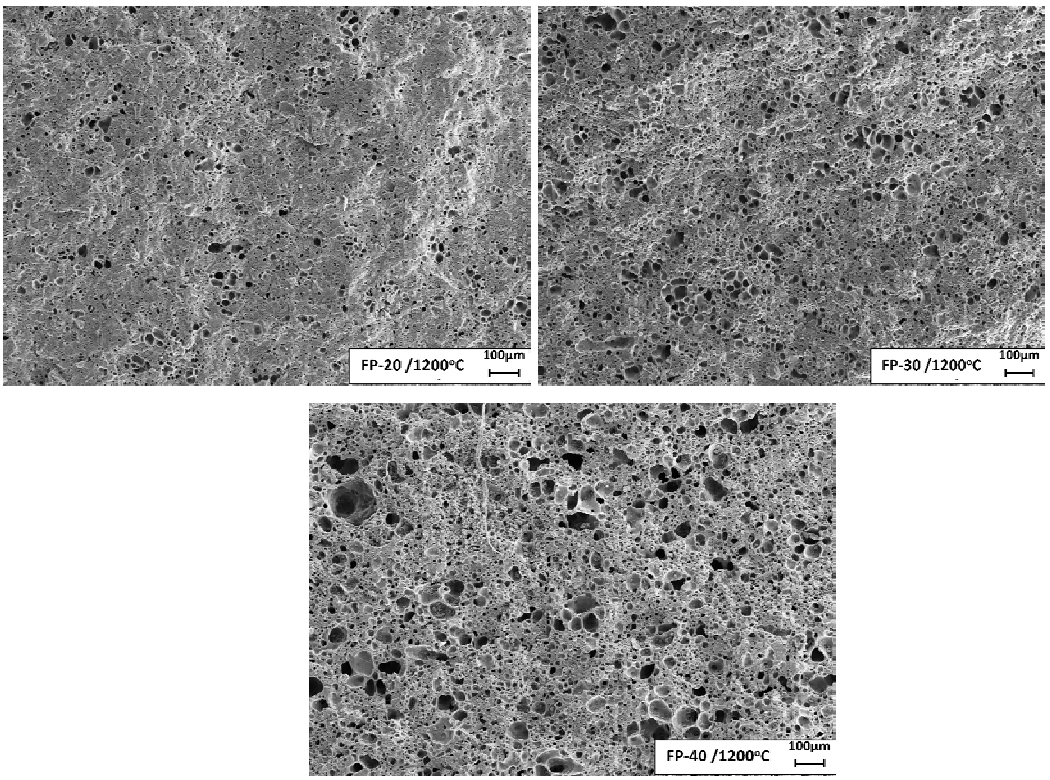
Görsel 7.2. *Farklı sıcaklıklarda sinterlenen FP-30 bünyesi genel mikroyapı görüntüsü. (ρ_{1180}:2,07gr/cm^3, ρ_{1190}:1,8gr/cm^3, ρ_{1200}:1,54gr/cm^3)*



Görsel 7.3. *Farklı sıcaklıklarda sinterlenen FP-40 bünyesi genel mikroyapı görüntüsü. (ρ_{1180}:1,73gr/cm^3, ρ_{1190}:1,39gr/cm^3, $\rho_{120:}$ 1,36gr/cm^3)*

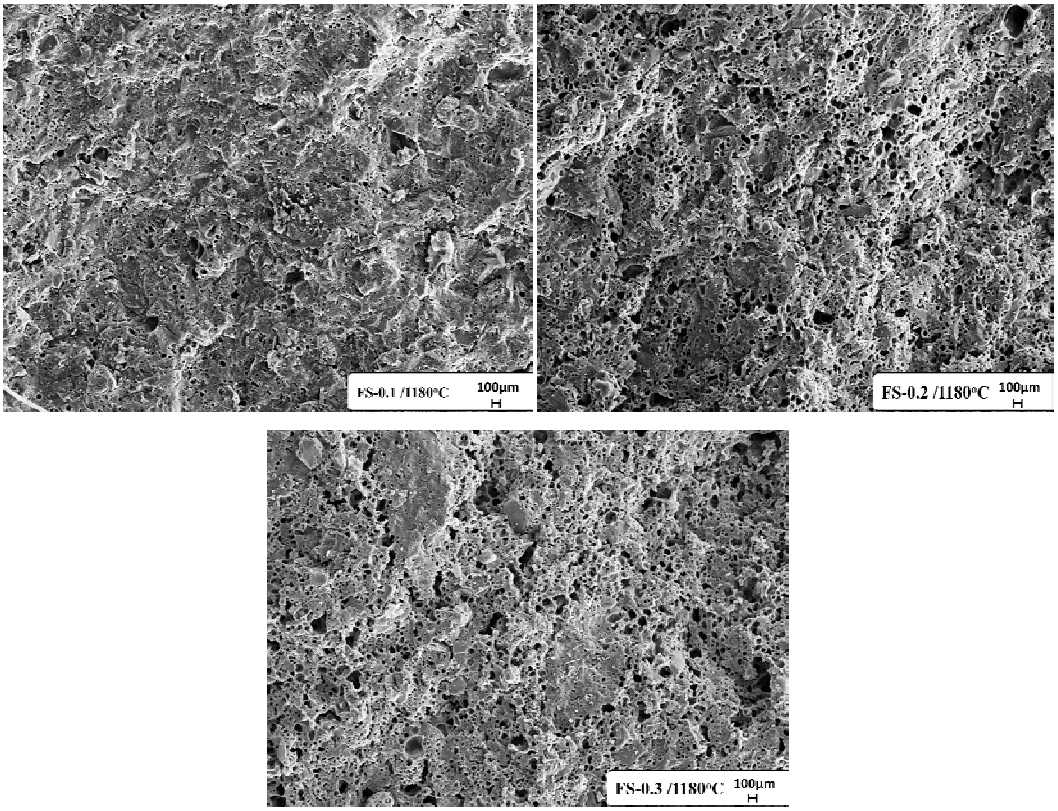


Görsel 7.4. *FP-20 (2,15gr/cm3), FP-30 (1,8gr/cm^3) ve FP-40 (1,39gr/cm^3) bünyeleri genel mikroyapı görüntüleri kıyaslaması.*

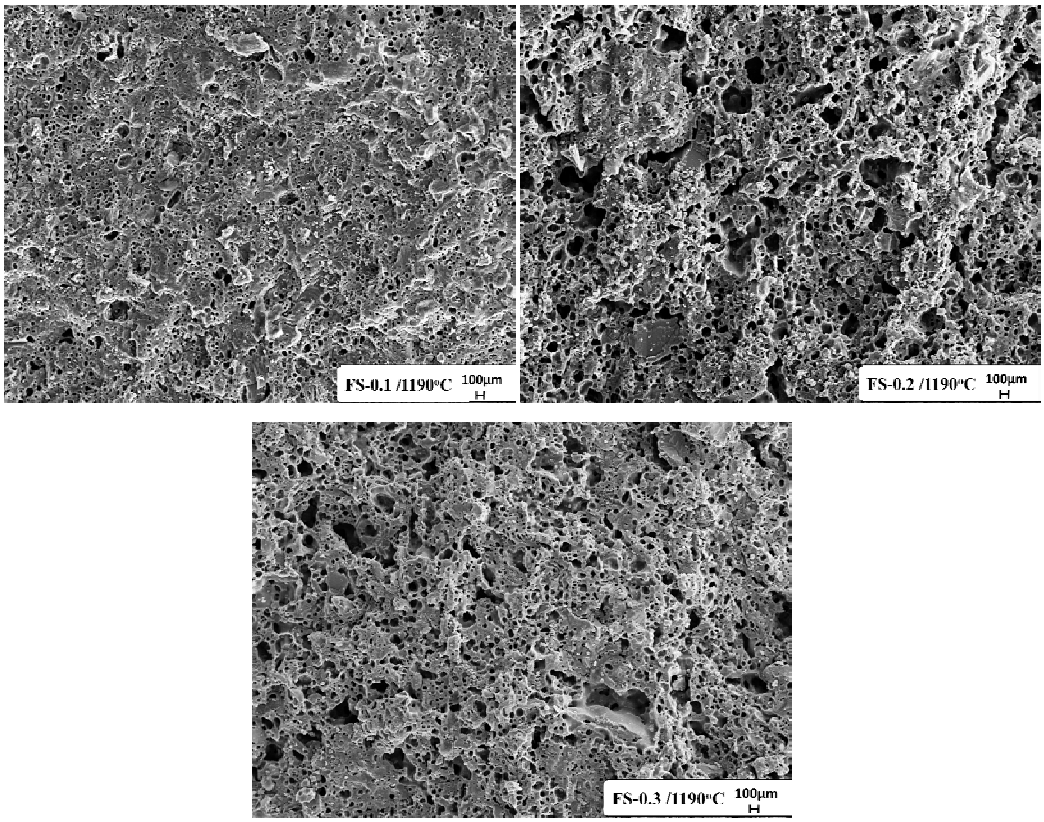


Görsel 7.5. *FP-20 (1,98gr/cm^3), FP-30 (1,54gr/cm^3) ve FP-40 (1,33gr/cm^3) bünyeleri genel mikroyapı görüntüleri kıyaslaması*

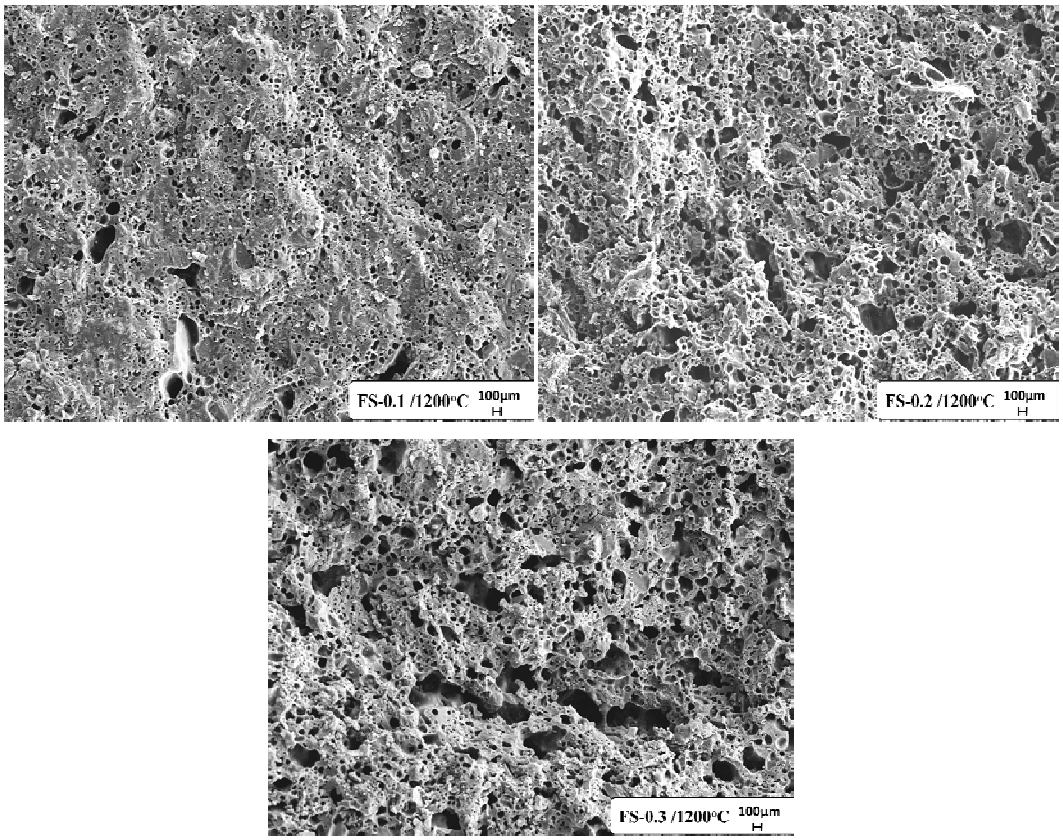
%0.1, 0.2 ve 0.3 oranında Saf SiC katkılı bünyelerin kırık yüzeylerinden alınan ikincil elektron görüntüleri Şekil 7.6- 7.9'da görülmektedir. Tane boyutu yaklaşık 1μm'a düşürülmüş olan SiC taneleri ile oluşan porlar mikroyapılarda görülmektedir. Toplam por hacminin özellikle %0,1 katkıda düşük olduğu görülmektedir. Katkı miktarındaki artış ile birlikte por miktarı artmaktadır. Parlatma atığı katkılarına göre por boyutlarının daha düşük olduğu ancak porların yuvarlak değil daha yassı şekilli olduğu dikkati çekmektedir. Düşük tane boyutuna sahip SiC tanelerinin daha kolay reaksiyona girdiği ve bünyenin yoğunlaşmasına izin vermeden porların gelişme eğiliminde olduğundan dolayı bu tip por morfolojisi görülmektedir. Özellikle %0,3 oranındaki katkıda su emme değerlerinin yüksek olması da bu tezi doğrulamaktadır. Yüzeydeki açık porlar kapanmadan yapıdaki SiC taneleri reaksiyona girmekte ve bünyenin sinterlenme hızını düşürmektedir.



Görsel 7.6. *FS-0.1 (2,24gr/cm^3); FS-0.2 (1,84gr/cm^3), FS-0.3 (1,77gr/cm^3) bünyeleri*

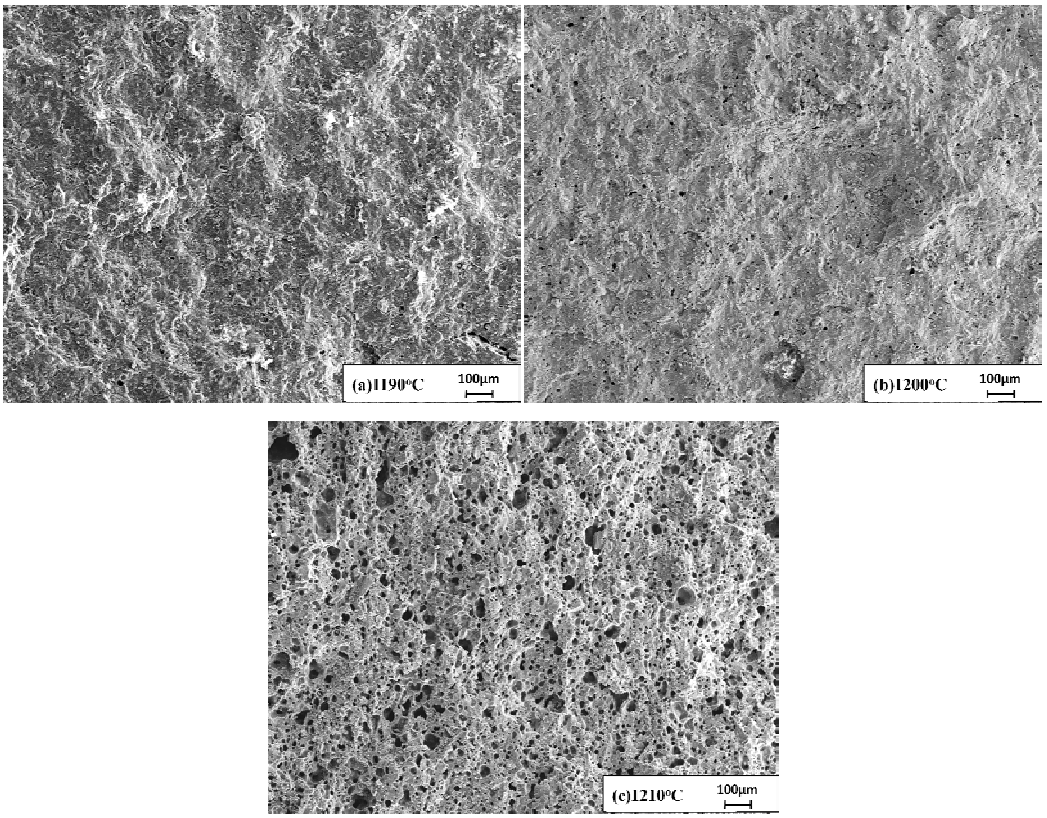


Görsel 7.7. *FS-0.1 (2,0gr/cm^3); FS-0.2 (1,61gr/cm^3), FS-0.3 (1,67gr/cm^3) bünyeleri*

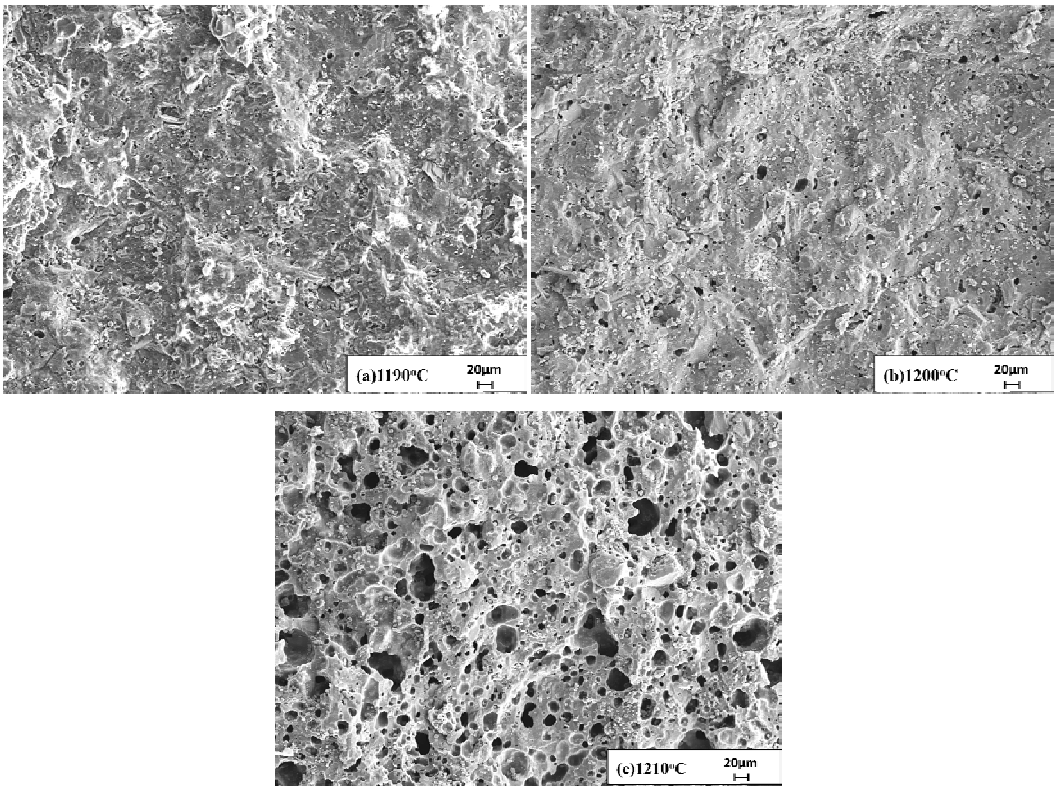


Görsel 7.8. *FS-0.1 (1,82gr/cm^3); FS-0.2 (1,54gr/cm^3), FS-0.3 (1,57gr/cm^3) bünyeleri*

%0,6 oranında CeO_2 içeren bünyelerin değişen sıcaklıklarda 200X ve 500X büyütmedeki görüntüleri Şekil 7.9- 7.10'da görülmektedir. 1200^oC tepe sıcaklığına kadar bünyede belirgin bir porozite artışı görülmemektedir. CeO_2 taneleri 1200^oC'nin üzerinde reaktivite göstererek dekompoze olmaktadır. 1200-1210^oC gibi dar bir sıcaklık aralığında porozite hacminde önemli bir artış dikkati çekmektedir. Genel olarak homojen ve birbirinden bağımsız olduğu görülen porların boyutları yaklaşık 10-20 µm arasında değişmektedir.



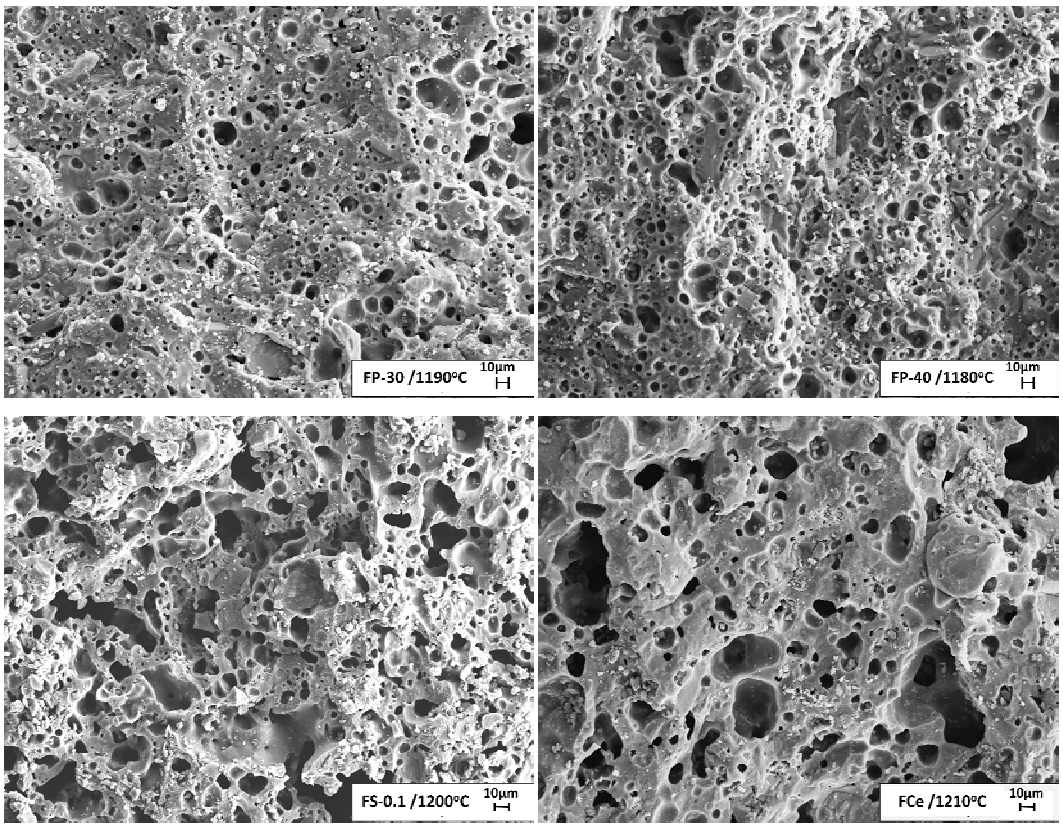
Şekil 7.9. *FCe bünyeleri (ρ_{1190}:2,45gr/cm^3, ρ_{1200}:2.42gr/cm^3, ρ_{1210}: 1,81gr/cm^3)*



Şekil 7.10. *FCe bünyeleri (ρ_{1190}:2,45gr/cm^3, ρ_{1200}:2.42gr/cm^3, ρ_{1210}: 1,81gr/cm^3)*

Değişen oranlarda parlatma atığı, saf SiC ve CeO_2 katkısı yapılan bünyelerin değişen sinterlenme sıcaklıklarında benzer yoğunluk ve <%3 su emme değerini yakalayanların genel mikroyapı görüntüleri Şekil 7.11'de görülmektedir. 1190 ve 1180^{o}C tepe sıcaklıklarında sinterlenmiş yaklaşık 1,75-1,85gr/cm^3 aralığında yığınsal yoğunluğa sahip ve su emme değeri %3'ün altında olan FP-30, FP-40 ve 1200^{o}C' sinterlenmiş FS-0.1 ve 1210^{o}C'de sinterlenmiş FCe bünyelerinin eğme mukavemetleri sırasıyla 437, 399, 441 ve 314kg/cm^2 olarak belirlenmiştir. Benzer yoğunluk değerlerinde benzer kapalı por hacmine sahip olan bünyelerin gözenek şekil ve boyutlarının birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Mikroyapı incelemelerinde CeO_2 katkılı bünyede gözenek boyutunun en yüksek olduğu, birbirine yakın sinterlenme sıcaklığına sahip FP-30 ve FP-40 bünyelerinde benzer olduğu görülmektedir. Saf SiC katkılı 1200^{o}C'de sinterlenen ve kısmen daha yüksek su emme değerine sahip olan FS-0.1 bünyesinde ise oksitlenme kaynaklı gözenek oluşumunun yanı sıra sinterlenmenin tamamlanmamasından kaynaklanan mevcut gözenekler nedeni ile daha şekilsiz ve birbiri ile bağlantılı olduğu görülmektedir (Şekil 7.11). Mikroyapı incelemeleri ergimiş sodyum aluminasilikat camsı fazı içerisinde por yapıcı ilaveler ile gelişen gözenek boyutunda ilave cinsi ve miktarından ziyade tepe sıcaklığının etkili olduğunu

göstermektedir. Bununla birlikte benzer yoğunlukta en düşük mukavemete sahip olan bünyenin gözenek boyutu en yüksek olan FCe bünyesi olması nedeni ile benzer gözenek hacminde boyutun artmasının mukavemet üzerinde oldukça etkili olduğunu söylemek mümkündür. Bu durum literatür bilgileri ışığında değerlendirildiğinde de, istenilen yoğunluk seviyelerinin düşük gözenek boyutu ile sağlanmasının mukavemet değerleri açısından oldukça önemli olduğu görülmektedir. Bu nedenle por yapıcı ilaveler ile yoğunluğu düşürülmeye çalışılan bünyenin daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen bir bünye olmasının avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 7.11. *FP-30 (1,8gr/cm^3); FP-40 (1,73gr/cm^3), FS-0.1 (1,82gr/cm^3) bünyeleri genel mikroyapı görüntüleri kıyaslaması*

7.1.4. Bünyelerin termal iletkenlik ve efüsivite ölçüm değerleri

Geleneksel seramik malzemelerin termal iletkenliği temel olarak yapıdaki por boyutu, miktarı ve yoğunluğun bir fonksiyonu olarak bilinmektedir. Yoğunluğu ve buna bağlı olarak termal iletkenliği en düşük olan bünyenin %40 oranında porselen karo parlatma atığı ilave edilen ve 1200^{o}C'de sinterlenen bünye olduğu görülmüştür. Aynı

zamanda bünyenin %0,21 oranında düşük su emme değerine sahip olması da bir avantajdır.

%0,1 oranında saf SiC içeren bünyede 1200°C'de istenilen su emme değeri elde edilmiş ancak beklenen yoğunluk düşüşü sağlanamamıştır. %0,2 ve %0,3 ilavelerde ise yoğunluk değerleri düşmesine rağmen açık poroziteler nedeni ile su emme değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir.

Diğer yandan mikroyapıdaki toplam porozite miktarından ziyade por boyut dağılımının ve birbirinden bağımsız por içeriğinin termal iletkenliği belirleyen en önemli parametreler olduğu kabul edilmektedir. %6 oranında CeO_2 ilavesi ile 1200°C'nin üzerinden önemli ölçüde por oluşumu gözlenmesine rağmen yoğunluk değerlerinde istenilen düzeyde bir düşüş gözlenmemiştir. Sinterlenme sıcaklık ve sürelerinin istenilen por oluşmu için yeterli gelmediğini söylemek mümkündür.

Çizelge 7.2. *Fiziksek Özelliklere Bağlı Termal özellikler*

	Yoğunluk (gr/cm^3)	Su emme (%)	Termal effüsivite ($Ws^{1/2}/m^2K$)	Termal iletkenlik (W/mK
STD/1200°C	2,37	0,16	1815	1,723
FP-40/1200	1,33	0,21	886	0,531
FS-0,1/1200	1,82	0,6	1356	1,06
FS-0,2/1200	1,54	6,11	1176	0,836
FS-0,3/1200	1,57	11,09	1122	0,77
FCe-1210	1,81	0,25	1253	0,92

7.1.5. Sonuçlar ve tartışma

Yüzeyden aşınan porselen karo tabakası ve aşındırıcı SiC içeren porselen karo atıklarının bünyelerde kullanılması ile yüksek oranda porozite içeren düşük yoğunlukta bünyeler elde etmek mümkündür.

Literatür bilgileri ışığında parlatma atığından gelen SiC ile birlikte MO (mağnezyum oksiklorit) ve saf SiC ilaveleri vitrifikasyon sırasında özellikle tane boyutuna bağlı olarak yaklaşık 1000°C'nin üzerinde aşağıda eşitlikte görüldüğü şekilde oksitlenerek CO_2 ve CO gazları açığa çıkarmaktadır [103-105].

$$SiC \rightarrow SiO_2 + CO_2 \quad (7.1)$$

$$SiC + O_2 \rightarrow SiO + CO \quad (7.2)$$

Vitrifikasyon sırasında ergimiş camsı faz içerisinde por oluşturabilmemizi sağlayan diğer ilave CeO_2 yaklaşık 1200^oC üzerinde aşağıdaki eşitliğe göre indirgenmektedir.

$$2CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + O_2 \quad (7.3)$$

Poroz bir porselen bünye geliştirilmesine yönelik proses tasarımında reçeteye sinterlenme sırasında piroplastik kütlede gaz oluşumuna neden olan köpükleştirici ya da gözenek yapıcı ilavelerin eklenmesi ile yoğunluğun yaklaşık %40 oranında düşürülebildiği görülmüştür. Porselen karo atıkları içerisindeki SiC ve saf SiC içerikli bünyelerde SiC tanelerinin hava atmosferinden oksitlenmesi ile açığa çıkarılan gazların oluşturduğu kapalı porozite ile yoğunluk düşürülmüştür. CeO_2 ilavelerinde ise CeO_2 tanelerin yüksek sıcaklıklarda indirgenmesi sonucu açığa çıkardığı oksijen gazı ile yapıda kapalı porozite oluşturulmuştur.

Gaz yapıcı ilavelerin aktif olduğu sıcaklıklar ilave tane boyutuna ve mevcut standart bünyenin sinterlenme kinetiğine bağlı olarak değişmektedir. Standart bünyeye saf SiC katkılarında açık gözeneklilik ve dolayısıyla su emme değerlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Yaklaşık 800^oC'den itibaren başlayan oksitlenme reaksiyonlarına bağlı oluşan gazların sıcaklık artışı ile genleşmesi, sinterlenme kinetiğini yavaşlamasına neden olmaktadır. Genleşme hızının sinterlenme hızının önüne geçmesi sonucunda por kabalaşması ve açık porozite miktarı artmakta ve su emme değerleri yükselmektedir.

Porselen karo parlatma atığı ilavesi ile bünye kompozisyonunda alkali oksit miktarı arttırılmış ve dolayısıyla standart bünyenin sinterlenme kinetiği değiştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda oluşan düşük vizkoziteli camsı fazın miktar olarak artması bünyenin küçülmesini, yoğunlaşmasını ve açık porozitelerinin kapanmasını sağlamıştır. Porselen karo bünyede yüksek sıcaklıklarda alkali alumina silikat camı içerisinde oksitlenme reaksiyonları sonucu ortaya çıkan CO ve CO_2 gazları ile oluşturulan yuvarlak şekilli, izole gözeneklerin içerisindeki gazın basıncı, Eşitlik 4.7-4.10 arasında verilen denklemlerde görüldüğü gibi gazın miktarına, proses sıcaklığına, ve gazın içerisinde bulunduğu camsı fazın yüzey gerilimine bağlı olarak değişmektedir. Parlatma

atığından gelen yüksek orandaki alkali oksit sinterlenme sırasında camsı faz miktarını artırırken camsı faz vizkozitesinin düşmesini sağlamaktadır ve dolayısı ile sinterlenme hızını artırmaktadır. Sinterlenme sırasında bünye içerisinde yüzeye yakın SiC taneleri oksijeni direk fırın atmosferinden alırken, iç kısımlardaki oksitlenme reaksiyonları oksijen difüzyonuna bağlı olarak gerçekleşmektedir. Porselen karo parlatma atığından gelen alkalice zengin düşük viskozitedeki camsı faz, sinterlenme için gerekli itici kuvveti sağlamaktadır. Bununla birlikte yine parlatma atığından gelen magnezyum oksikloritin dekompozisyonu sonucu ortaya çıkan oksijen SiC oksitlenme hızını ve kapalı gözenekliliğin oluşumunu desteklemektedir. Genleşme hızı ise, sinterlenme sıcaklığı ve katkı miktarı artışına bağlı olarak artmaktadır. Sinterlenme sıcaklığı, porlar içerisindeki gaz basıncındaki artışa paralel olarak, katkı miktarı ise toplam por hacmindeki artışa paralel olarak piroplastik ürünün genleşme hızını belirlemektedir. Ancak tepe sıcaklığında hızlı bir şekilde gelişen por genleşmesi, bünyenin piroplastik deformasyonuna neden olmaktadır. %40 parlatma atığı katkısında yaklaşık sıfır su emme ile yoğunluk değeri 1,33 gr/cm^3 değeri sağlanmıştır.

Geleneksel kaplama malzemeleri reçete maliyetleri dikkate alındığında endüstriyel olarak pahalı bir toz olan CeO_2 tozunun, 1200^{o}C'nin üzerinde indirgenme reaksiyonları sonucunda oksijen gazı açığa çıkarması nedeni ile bünye sinterlenme davranışının tamamlanması açısından avantaj sağlayacağı düşünülmüştür. Literatür çalışmalarından yola çıkılarak bünyelerde %6 oranında köpükleştirici olarak kullanılmıştır. %6 oranında CeO_2 ilavesi ile 1210^{o}C tepe sıcaklığında istenilen su emme ve mukavemet değerlerine daha düşük yoğunlukta ulaşılmaktadır. CeO_2 ilavelerinde bünyelerin daha yüksek sıcaklıklarda genleşme göstermesi bir avantajdır. Ancak 1210^{o}C'de yoğunluk ve buna bağlı mukavemet değerlerindeki düşüş çok yüksek ve dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. CeO_2 ilavesi ile, yer karosu bünyelerinde standart mukavemet ve su emme değerlerinde, ancak %20 daha hafif yer karosu bünyelerinin geliştirilmesinin mümkün olduğu görülmektedir. Ancak toz maliyetinin yüksek olması bu noktada ciddi bir dezavantajdır ve reçetelerde kullanımı bu anlamda uygulanabilir görülmemektedir.

Tez kapsamında geliştirilmesi planlanan daha hafif ve/veya termal iletkenliği düşük ısıl konfor sağlayan kapalı gözenekli sırlı yer karolarının pişmiş mukavemet değerlerinin, TS EN-10545 standardına göre yer karoları için verilen minumum 270kg/cm^2 aralığında ve su emme değerinin %3'ün altında olması gerekmektedir. Tezin

bu bölümünde bahsedilen hedefler doğrultusunda farklı por yapıcı ilaveleri ile yer karosu standartlarının sağlanabildiği en düşük yoğunluk değerleri elde edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca, por yapıcı ilaveler ile elde edilecek kapalı gözenekli sinterlenmiş bünye mikroyapısında homojen ve birbirinden bağımsız gözenekliliğin elde edilmesi hedeflenmiştir. Parlatma atığı, saf SiC ve CeO_2 tozları ilavesi ile çalışılan farklı bünye sistemleri kıyaslandığında yer karosu standartlarının sağlandığı kapalı gözenekli, yoğunluğu 1,7-1,8gr/cm^3 aralığında değişen ve dolayısı ile yer karosu mevcut bünyelere göre %10-30 oranında daha hafif bünyelerin geliştirilebilmesi mümkündür. Ancak, artan gözenek hacmi ve mevcut gözeneklerin sıcaklığın etkisi ile genleşmesinin kontrol edilememesi nedeni ile ısıl konforlu karoların geliştirilmesine yönelik daha düşük yoğunlukta (1,3-1,5gr/cm^3) bünyelerde istenilen fiziksel özellikler ve mikroyapı elde edilememiştir.

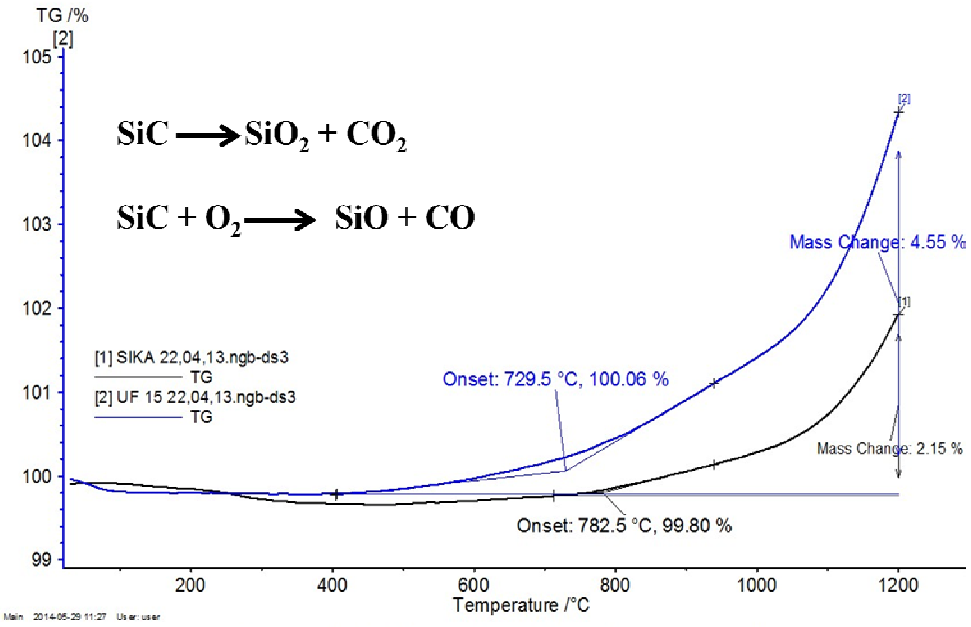
Tezin ilgili bölümü kapsamında, vizkoz akış ile sinterlenen karo bünye sistemlerinde por yapıcı ilavelerin kullanıldığı bünyenin sinterlenme davranışına da bağlı olarak daha hassas ve kontrollü olarak yapılması gerektiği görülmüştür. Bu nedenle devam eden çalışmalarda, kompozisyonundaki SiC ve alkali oranı kontrol edilemeyen parlatma atıkları, hem pahalı olması hem de istenilen yoğunluk düşüşünün sağlanamadığı CeO_2 tozları yerine farklı tane boyutuna sahip SiC tozları por yapıcı ilaveler olarak kullanılmıştır.

7.2. Standart Porselen Karo Bünye Reçetelerine SiC Katkıları

Porselen karo bünyeler için parlatma atığı, saf SiC ve seryum oksit gibi mümkün olan por yapıcı katkılar ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda özellikle SiC ve SiC içeren parlatma atığı ilaveli bünyelerde sinterlenme sırasında oksitlenmeye bağlı etkin bir gözenek oluşumu gözlenmiştir. Gözenek oluşum sürecinin kontrollü bir şekilde gerçekleşmesi, istenilen fiziksel özelliklerin sağlanmasında ve ürün deformasyon direncinin artırılmasında oldukça önemlidir. Tez kapsamında bir önceki bölümde yapılan deneysel çalışmalar, SiC ilave miktarı, tane boyutu ve çalışılan porselen karo kompozisyonunun oksitlenme kinetiğini ve özellikle yüksek sıcaklıklarda ürün deformasyon direncini önemli oranda etkilediğini göstermiştir. Bu sebeple, devam eden bu bölümde, ilave miktarının etkisi dikkate alınarak standart porselen karo bünyelere farklı tane boyutuna ve yüzey alanına sahip fakat daha düşük oranda saf SiC ilaveleri sistematik bir şekilde yapılmıştır.

SiC pasif oksidasyonunun oksijen molekül veya iyonlarının silika tabakasındaki difüzyonu ile kontrol edildiği bilinmektedir. Yaklaşık, 600^{o}C üzerinde, SiC hava ile reaksiyona girerek yüzeyde silikaca zengin bir tabaka oluşturmaktadır. Oksitlenme reaksiyonları düşük sıcaklıklarda (<1300^{o}C) moleküler oksijenin difüzyonu ile olur iken, yüksek sıcaklıklarda iyonik oksijen difüzyonunun önemli katkısı olduğu belirtilmiştir [81]. Ayrıca, SiC oksitlenme kinetiğinin tane boyutuna önemli derecede bağlı olduğu bilinmektedir. Bu kapsamda, deneysel çalışmalarda kullanılan farklı tane boyutuna sahip Sika ve UF-15 kodlu tozların sıcaklığa bağlı ağırlık değişimleri TG-DTA analizi ile belirlenmiştir (Şekil 7.2.1). Sika (d_{90}:2,33 µm, S:~10m^2/gr) ve UF-15 (d_{90}: 1,5µm, S:15m^2/gr) kodlu SiC tozlarının oksitlenmeye başlama sıcaklıkları sırası ile 782^{o}C ve 729^{o}C olarak belirlenmiştir. Ancak oksitlenmeye bağlı ağırlık kazanımları tane boyutuna ve yüzey alanına bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. 1100-1200^{o}C sıcaklık üzerindeki ağırlık kazanımı oksidasyon süresi ile parabolik bir ilişki içerisinde gerçekleşmektedir. SiC tozlarının oksidasyon kinetiği büyük oranda tane boyutuna bağlıdır ve tane boyutu düştükçe artan yüzey alanından dolayı oksidasyon kinetiği ve ağırlık kazanımı artmaktadır. Bu nedenledir ki vizkoz akış ile sinterlenen porselen karo bünyelerde kapalı porozite oluşturmak amacı ile kullanılacak olan SiC tozları tane boyutunun ve tane boyut aralığının değişken olmaması ve kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Tezin bu bölümünde yapılan deneysel çalışmalarda, Sika (d_{90}:2,33 µm) ve UF-15 (d_{90}: 1,5µm) kodlu SiC ilaveleri ile hazırlanan bünyeler sırasıyla S-0,06S-0,16S ve S-0,06U-S-0,16U şeklinde kodlandırılmıştır. Ayrıca, tane boyutu 10µm'nin üzerinde ve tane boyut aralığı daha geniş olan SiC-Lab. kodlu ilaveleri ile benzer şekilde standart porselen karo bünyeleri hazırlanmıştır. İlave miktarının ve tane boyutunun porselen karo bünyelerin sinterlenme sürecine ve fiziksel özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada daha düşük miktarlarda SiC ilaveleri ile ürün sinterlenme sürecini ya da bir başka ifade ile oksitlenme sonucunda ortaya çıkan gazların genleşmesini kontrol altında tutarak ürünün sinterlenmesini sağlamak (su emme <%3) ve piroplastik deformasyon direncini artırmak hedeflenmiştir. Ayrıca tane boyutu daha düşük olan SiC tozlarının düşük por boyutuna sahip bünye elde edilmesine imkan sağlayacağı düşünülmüştür.



Şekil 7.25. *Sika ve UF-15 kodlu SiC tozlarının sıcaklığa bağlı TG eğrisi*

7.2.1. Pişirim sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı fiziksel özellikler

Sika (d_{90}:2,33 µm) ve UF-15 (d_{90}: 1,5µm) kodlu SiC ilavesi yapılan standart porselen karo bünyelerin pişirim sıcaklığına ve ilave miktarına bağlı fiziksel özelliklerindeki değişim Çizelge 7.3 ve 7.4'de verilmiştir. Ayrıca sonuçlar grafikler üzerinde sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir.

Su emme, bağıl yoğunluk ve pişme mukavemeti değerleri sıcaklığa ve SiC miktarına bağlı olarak grafikler üzerinde incelenmiştir. Yurtbay Seramik firmasından temin edilen standart porselen karo bünyeleri laboratuar koşullarında SiC ilaveli bünyeler ile benzer koşullarda hazırlanarak hızlı pişirim fırınında farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Standart bünyede tepe sıcaklığında artışa bağlı olarak % su emme değerlerinde azalma ve yoğunlukta artış olduğu gözlenmektedir. Porselen karo bünyede sıfıra yakın su emme için hızlı pişirim koşullarında 1200-1210^{o}C tepe sıcaklığının uygun olduğunu söylemek mümkündür. Standart bünye, yaklaşık 2,4gr/cm^{3} yoğunluk değerinde 650-720kg/cm^{2} mukavemet değerine sahiptir. Çok düşük oranda yapılan SiC ilavelerinin standart porselen fiziksel özelliklere etkisi sıcaklığa ve ilave miktarına bağlı olarak incelendiğinde çok düşük ilavelerde dahi bünyenin sinterlenme sırasında beklenen küçülme değerlerini göstermediği, özellikle 1200^{o}C tepe sıcaklığında itibaren bünyenin önemli oranda genleşme gösterdiği görülmektedir.

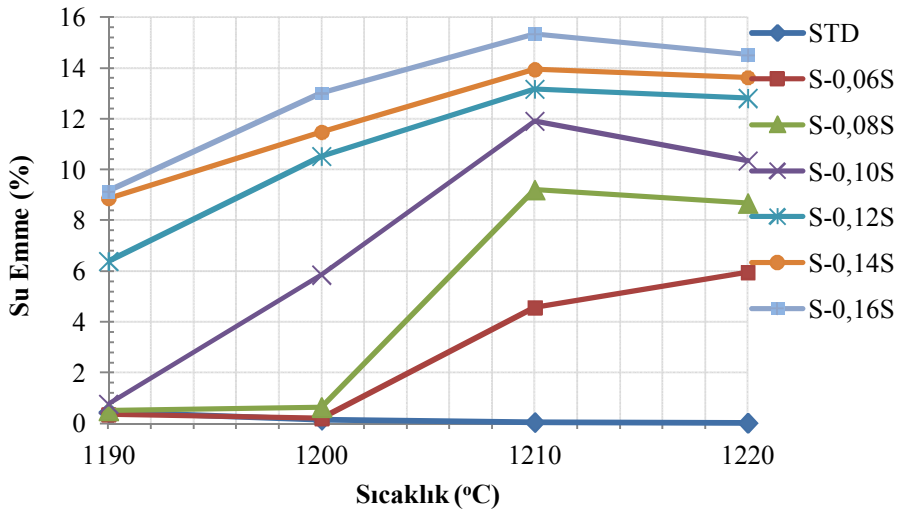
Çizelge 7.3. *Geliştirilen porselen karo bünyelerinin fiziksel test sonuçları(STD reçete- Sika katkıları)*

PK Bünyeleri	Sıcaklık (^oC)	Pişme küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Görünen Gözeneklilik (%)	Pişmiş Mukavemet (Kg/cm^2)
STD	1190	7,15	0,44	2,38	1,04	548
	1200	7,50	0,14	2,38	0,35	649
	1210	7,60	0,05	2,40	0,11	720
S-0,06 Sika	1190	5,25	0,35	2,20	0,75	498
	1200	2,71	0,20	1,93	0,38	436
	1210	-	4,57	1,75	7,42	266
	1220	-	8,67	1,59	12,18	186
S-0,08 Sika	1190	4,85	0,51	2,18	1,09	497
	1200	1,38	0,64	1,93	1,22	407
	1210	-	9,20	1,91	14,95	257
	1220	-	5,96	1,49	8,17	175
S-0,1 Sika	1190	2,86	0,77	2,03	1,54	436
	1200	0,95	10,52	2,1	18,1	322
	1210	-	11,92	1,85	18,07	238
	1220	-	10,35	1,48	13,27	159
S-0,12 Sika	1190	0,98	6,39	2,08	11,66	368
	1200	-1,18	5,85	1,89	9,94	313
	1210	-	13,18	1,88	19,82	231
	1220	-	14,52	1,51	17,82	168
S-0,14 Sika	1190	0,36	8,87	2,16	16,04	374
	1200	-1,89	11,48	2,03	18,94	294
	1210	-	13,94	1,78	19,87	195
	1220	-	13,63	1,50	17,04	160
S-0,16 Sika	1190	0,1	9,15	2,14	16,34	344
	1200	-2,3	13,01	2,02	20,84	266
	1210	-	15,35	1,82	21,85	199
	1220	-	12,81	1,47	15,84	143

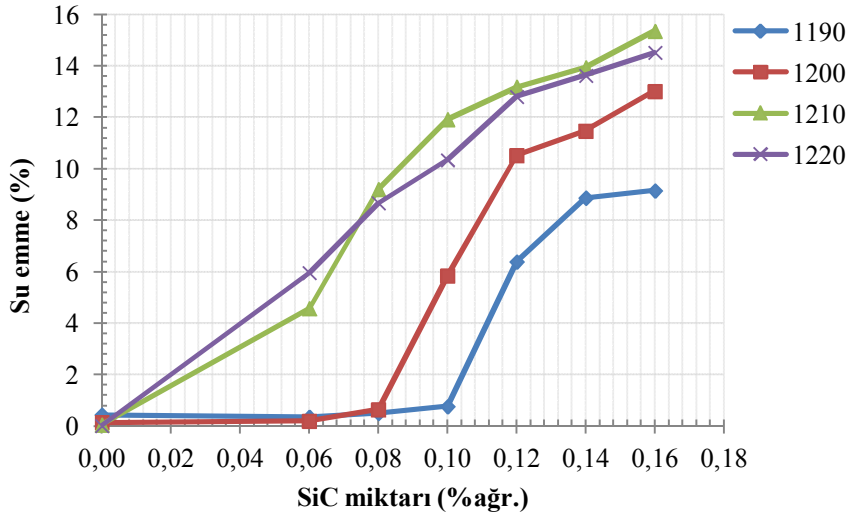
Çizelge 7.4. *Geliştirilen porselen karo bünyelerinin fiziksel test sonuçları(STD reçete- UF-15 katkıları)*

PK Bünyeleri	Sıcaklık (^oC)	Pişme küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Görünen Gözeneklilik (%)	Pişmiş Mukavemet (Kg/cm^2)
STD	1190	7,15	0,44	2,38	1,04	548
	1200	7,50	0,14	2,38	0,35	649
	1210	7,60	0,05	2,40	0,11	720
	1220	8,5	0,02	2,41	0,10	729
S-0,06/UF-15	1190	4,87	0,19	2,15	0,41	494
	1200	2,00	1,53	1,90	0,42	378
	1210	-	10,73	1,81	16,31	204
	1220	-	14,47	1,72	19,92	159
S-0,08/UF-15	1190	4,30	0,54	2,14	1,15	398
	1200	0,55	7,47	2,01	13,03	267
	1210	-	10,88	1,86	16,83	239
	1220	-	9,78	1,55	13,18	151
S-0,1/UF-15	1190	0,84	6,75	2,11	13,35	315
	1200	-1,36	9,34	1,99	15,69	274
	1210	-	13,07	1,83	19,33	201
	1220	-	13,40	1,48	16,54	137
S-0,12/ UF-15	1190	0,50	7,92	2,10	14,26	302
	1200	-1,72	12,32	1,99	19,68	276
	1210	-	14,38	1,81	20,65	193
	1220	-	18,18	1,52	21,57	154
S-0,14/UF-15	1190	-0,16	10,2	2,12	17,74	332
	1200	-2,20	13,11	1,98	20,62	253
	1210	-	15,51	1,78	21,67	191
	1220	-	16,59	1,49	19,76	140
S-0,16/UF-15	1190	-0,64	11,20	2,10	19,02	305
	1200	-2,30	13,64	1,96	21,05	234
	1210	-	15,51	1,77	21,49	186
	1220	-	16,36	1,42	17,46	141

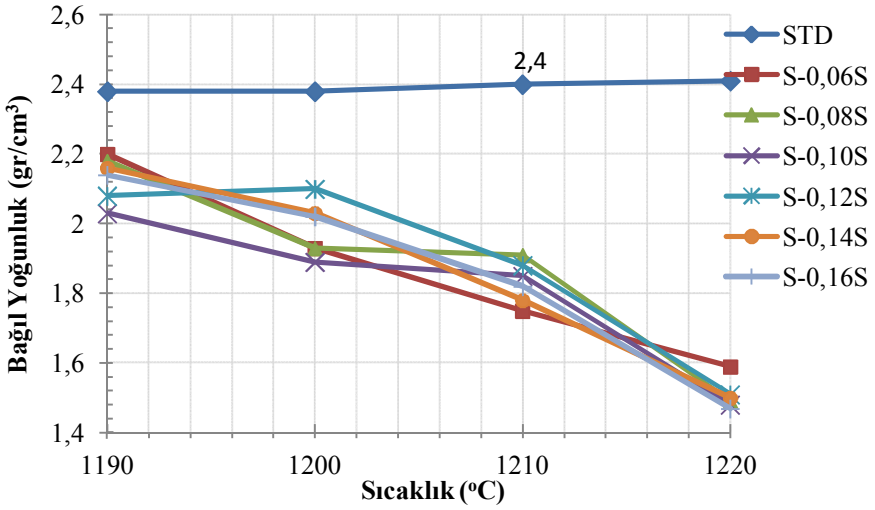
Değişen oranlarda Sika (d_{90}:2,33 µm) içeren porselen karo bünyelerinin sıcaklığa ve katkı miktarına bağlı su emme değerleri incelediğinde, 1190°C sıcaklıktan itibaren ilave miktarına bağlı olarak su emme değerlerinin arttığı görülmektedir. %0,06 ve %0,08 oranındaki ilâvelerde bünyelerin (S-0,06S, S-0,08S) küçülme değerlerinin düşük olması sin terlenme sırasında önemli oranda genleşme gösterdiklerini ancak bu genleşmeye rağmen sırasıyla %0,2 ve %0,64 gibi düşük su emme değerlerinin elde edilebildiği görülmektedir. Tepe sıcaklığındaki 10°C'lik bir artışın % su emme değerinde keskin bir artışa neden olduğu ve sinterlenme aralığının oksitlenmenin hızına bağlı olarak çok dar olduğunu söylemek mümkündür. Katkı miktarındaki artış ile birlikte su emme değerleri ise artmıştır. 1190°C tepe sıcaklığında %3 'ün altında su emme değerleri maksimum %0,1 oranında SiC katkısı ile elde edilebilmektedir. Ancak, sıcaklık ya da katkı miktarındaki artış su emme değerlerinin yüksek oranda artmasına neden olmaktadır (Şekil 7.26-7.27). D_{50} değeri yaklaşık 1µm civarında olan SiC'ün oksitlenme kinetiği sıcaklığa bağlı olarak hızlı bir artış göstermektedir. Oksitlenme hızının SiC tane boyutuna ve sıcaklığa bağlı olduğu bilinmektedir. Belirtilen tane boyutunda, bünyelerin genleşme hızının yüksek olduğunu ve buna bağlı olarak bünyelerin sinterlenme tamamlanmadan şişme eğiliminde olduğunu söylemek mümkündür. %0,16 oranında ve üzerindeki ilavelerde su emme değerlerinin 1190°C'den itibaren yüksek olduğu dikkati çekmektedir.



Şekil 7.26. *Saf SiC (Sika) içeren standart bünyelerin sıcaklığa bağlı % su emme değişimi*



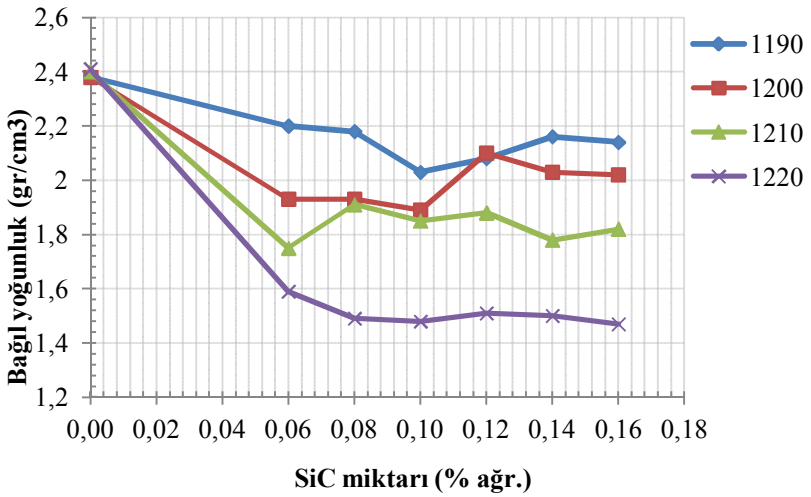
Şekil 7.27. *Farklı sıcaklıklar için SiC (Sika) miktarına bağlı % su emme değişimi*



Şekil 7.28. *Saf SiC (Sika) içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı yoğunluk değerlerindeki değişim*

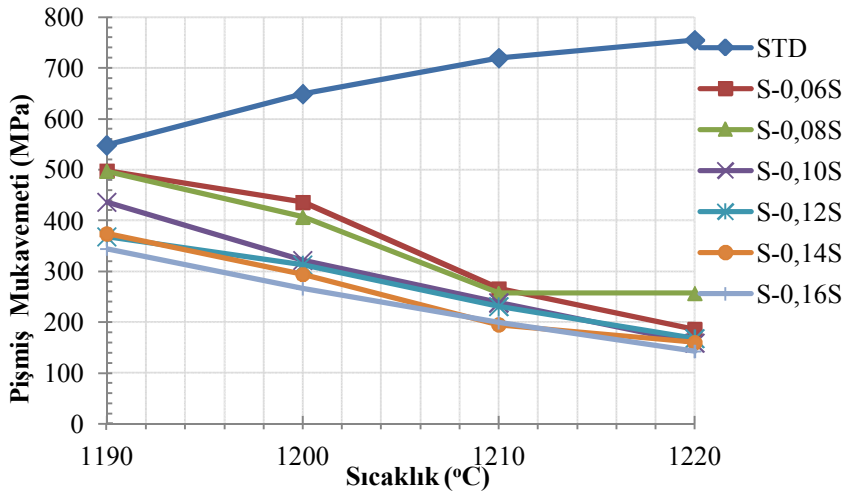
Sıcaklığa ve katkı miktarındaki artışa bağlı olarak artan toplam por hacmi ile beklenildiği gibi yoğunluk değerleri düşmektedir. Katkı miktarına bağlı su emme değerlerinde önemli değişimler var olmasına rağmen yoğunluk değerlerindeki düşüşün katkı miktarına bağlı önemli bir değişiklik göstermediği dikkati çekmektedir. Özellikle, sıcaklık artışına bağlı olarak açık gözenek hacminin arttığı kapalı gözenek hacminde ise benzer bir artışın olduğunu söylemek mümkündür. İncelenen tüm sıcaklıklarda yoğunluktaki düşüşün belli bir katkı miktarının üzerinde sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 7.29).

Dar bir aralıkta yapılan SiC katkılarında, belirli bir sıcaklıkta %0,06 oranının üzerinde tüm katkılarda yoğunluk değerinin sabit kalması, katkı miktarına bağlı olarak gözeneklilikteki artma eğiliminin durduğunu, gözenek hacminin ise sıcaklığa bağlı olarak arttığını göstermektedir. Yoğunluğun sabit kaldığı ilave miktarının, SiC'ün tane boyutuna bağlı olarak değişiklik göstermesi beklenmektedir. SiC miktarındaki artış ile SiC partiküllerinin oksitlenme reaksiyonları sonucunda oluşan CO_2 ve CO gazları artmakta ve daha fazla gözeneklilik elde edilmektedir. Ancak, por miktarının artması sonucu porların bir araya gelmesi ve birbirine bağlanması büyük porların oluşmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, sinterlenme sırasında yaklaşık 1200^{o}C'nin üzerinde sıvı faz miktarındaki artış, oksitlenme reaksiyonlarının devamı için gerekli oksijenin içeriye olan difüzyonunu engellediği düşünülmektedir. Bu nedenle çalışılan tane boyutu aralığında %0,06 ve %0,08 üzerindeki ilave miktarının bünye içerisinde etkin ve homojen bir gözenek oluşturma sürecine katkı sağlamayacağı belirlenmiştir. Oluşturulan porların sıcaklığın etkisi ile yüksek oranda genleşmesi ve birbirine bağlanması ile elde edilen yoğunluk düşüşü hem bünyelerin deformasyon direncini düşürmekte, hem de eğme mukavemetini olumsuz yönde etkilemektedir. Deneysel çalışmalarda, katkı miktarındaki artış ile yoğunlukta istenilen düşüşler sağlanamadığı gibi oluşturulan gözeneklerin bir araya gelmesi ve genleşmesi nedeniyle açık gözeneklilikte ve dolayısı ile su emme değerlerinde keskin artışlar tespit edilmiştir. SiC miktarına bağlı olarak oluşturulacak belirli miktardaki gözenekliliğin sıcaklığın etkisi ile düşük miktarda genleşmesi ve bu sayede birbirinden bağımsız kapalı por hacminin artırılması gerek ve şart olarak görülmektedir.



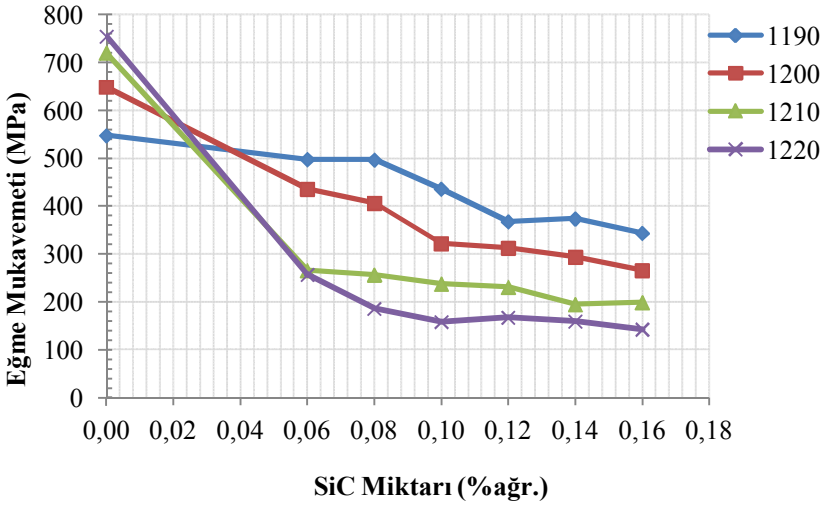
Şekil 7.29. *Farklı sıcaklıklar için SiC (Sika) miktarına bağlı yoğunluktaki değişim*

Değişen oranlarda SiC (Sika) içeren bünyelerin mukavemet değişimi sıcaklığa ve katkı miktarına bağlı olarak incelediğinde 1190°C'den itibaren sıcaklık artışına paralel olarak mukavemet değerlerinin düştüğü görülmektedir (Şekil 7.30). Sıcaklık artışının, mukavemet düşüşünde katkı miktarına kıyasla daha etkili olduğu dikkati çekmektedir. 1200°C'nin üzerinde tüm katkılarda istenilen minimum eğme mukavemeti değerlerinin altında sonuçlar elde edilmiştir. 1200°C'de katkı miktarına bağlı olarak yaklaşık 300-450MPa aralığında değişen eğme mukavemeti değerleri sıcaklığın 10°C artırılması ile ~%66 oranında düşmektedir. Bu nedenle tüm fiziksel özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimleri incelendiğinde SiC katkılı reçetelerin sıcaklık hassasiyetini yüksek olduğunu söylemek mümkündür.



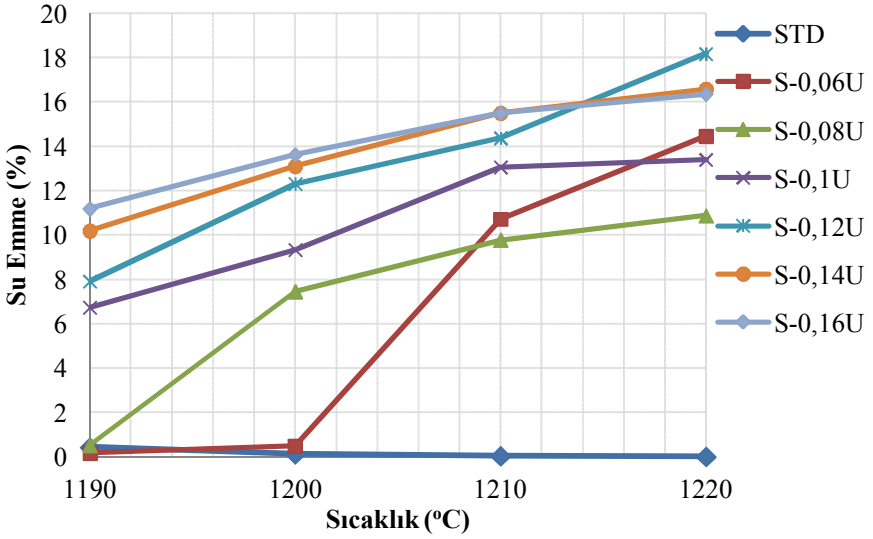
Şekil 7.30. *Saf SiC içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı eğme mukavemetindeki değişim*

Eğme mukavemetinin katkı miktarına bağlı değişimi beklenildiği üzere yoğunluğun katkı miktarına bağlı değişimi ile benzerlik göstermektedir. Mukavemet değerlerindeki düşüş katkı miktarı artışı ile birlikte azalma eğilimindedir, hatta 1220°C'de %0,08 üzerindeki katkılarda mukavemet değerleri sabit kalmaktadır. Belirli bir katkı miktarının üzerinde maksimum kapalı por hacmine ulaşıldığı ve devamında açık porozite miktarında ve su emme değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Bu nedenle belirtilen SiC tane boyutunda, artan katkı miktarının etkili olmadığını söylemek mümkündür.

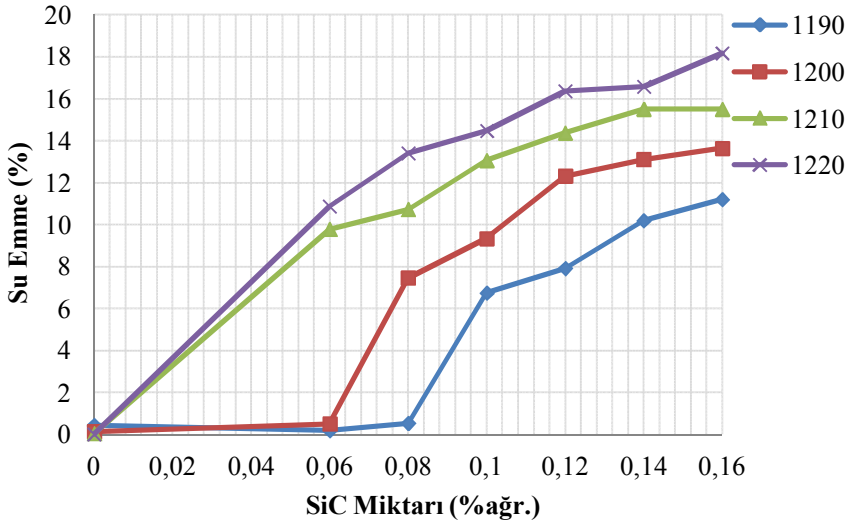


Şekil 7.31. *Farklı sıcaklıklar için SiC (Sika) miktarına bağlı eğme mukavemetindeki değişim*

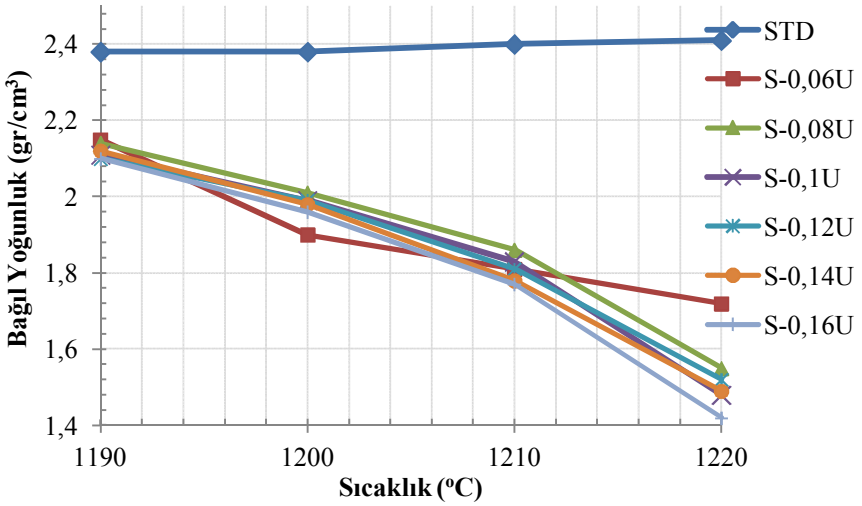
Daha düşük tane boyutuna sahip saf SiC (UF-15) katkılı standart porselen karo bünyelerin fiziksel özellikleri sıcaklığa ve katkı miktarına bağlı olarak incelendiğinde fiziksel özelliklerdeki değişimlerin, Sika kodlu SiC katkıları ile benzer eğilimde olduğu gözlenmektedir. Ancak, tane boyutundaki düşme ile birlikte su emme, yoğunluk ve mukavemet değişimlerinin daha belirgin olduğu dikkati çekmektedir (Çizelge 7.4). UF-15 kodlu SiC katkılarında katkı miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak su emme değerlerinin %20'ye kadar yükseldiği görülmektedir (Şekil 7.32). Bununla birlikte 1210^{o}C'de tüm katkılarda ~1,8gr/cm^{3} yoğunluk değeri elde edilirken, ancak 1220^{o}C'de istenilen yoğunluk değerlerinin (<1,6gr/cm^{3}) yakalandığı görülmektedir. 1210-1220^{o}C tepe sıcaklıklarında sinterlenen bünyelerde deformasyonun yüksek olması nedeni ile pişme küçülme veya genleşme miktarları tespit edilememiştir. Bununla birlikte, belirtilen sıcaklıklarda su emme değerleri beklenilenin çok üzerindedir. Yoğunluk değerlerinin katkı miktarına ve sıcaklıktaki artışa paralel olara düştüğü görülmekle birlikte, ~%0,08 üzerinde tüm sıcaklıklarda katkı miktarındaki artışa rağmen yoğunluğun sabit kaldığı dikkati çekmektedir.



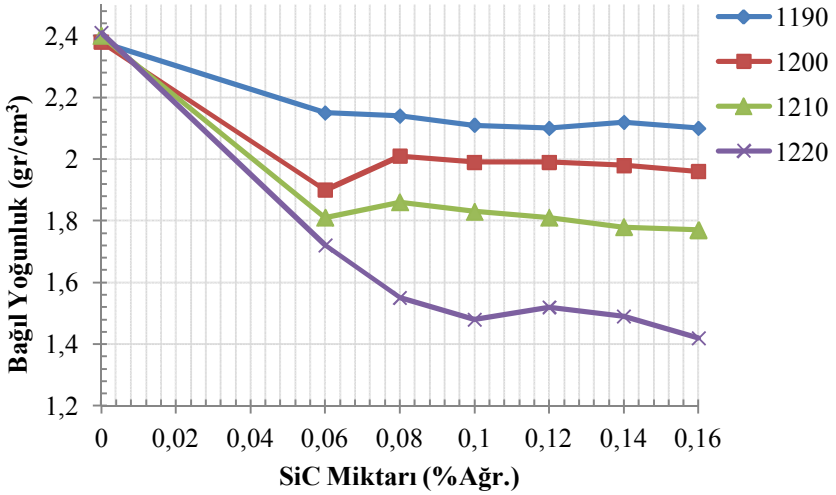
Şekil 7.32. *Saf SiC (UF-15) içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı % su emme değişimi*



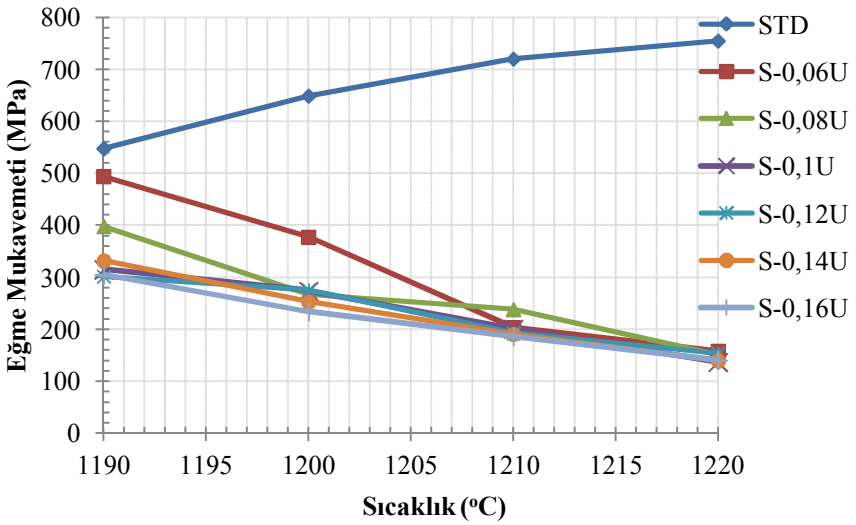
Şekil 7.33. *Farklı sıcaklıklar için SiC (UF-15) miktarına bağlı % su emme değişimi*



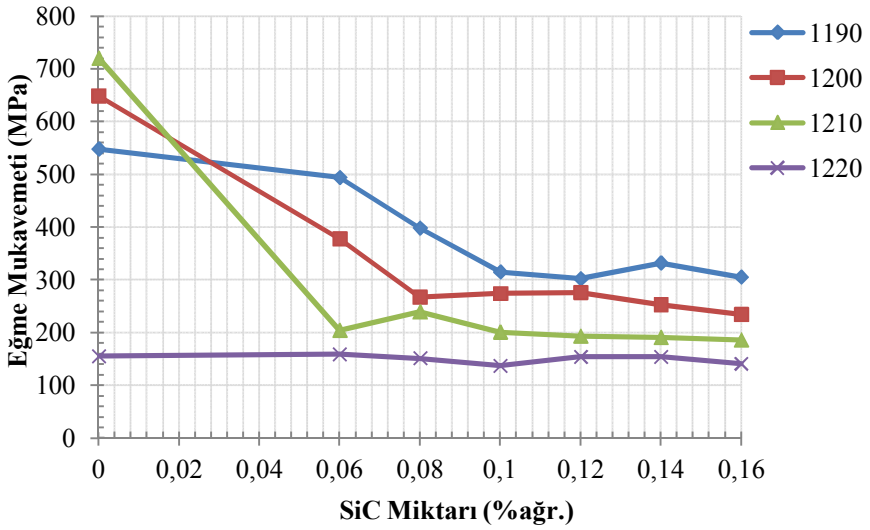
Şekil 7.34. *Saf SiC (UF-15) içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı yoğunluk değerlerindeki değişim*



Şekil 7.35. *Farklı sıcaklıklar için SiC (UF-15) miktarına bağlı yoğunluktaki değişim*



Şekil 7.36. *Saf SiC (UF-15) içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı eğme mukavemetindeki değişim*



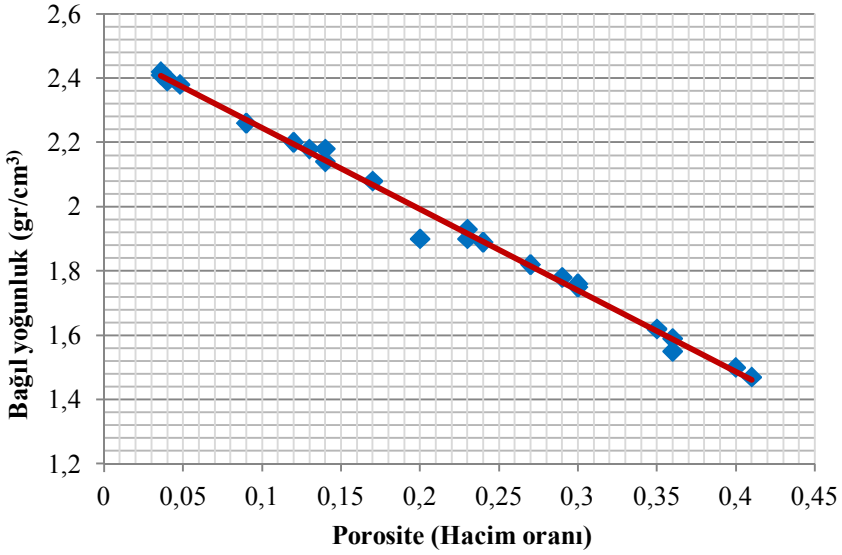
Şekil 7.37. *Farklı sıcaklıklar için SiC (UF-15) miktarına bağlı eğme mukavemetindeki değişim*

Farklı tane boyutuna sahip SiC katkıları sonucunda elde edilen bünyelerin toplam porozite-yoğunluk ilişkisi Şekil 7.38'da verilen grafik üzerinde incelenmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında standart porselen karo bünyelere helyum piknometresi ile yapılan ölçümlerde teorik yoğunluk değeri 2,5-2,6gr/cm^3 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ölçülen terik yoğunluk ve Arşimed yöntemi ile belirlenen yığınsal yoğunluk değerleri kullanılarak farklı katkı miktarlarında hazırlanarak değişen sıcaklılarda sinterlenen bünyeler için kapalı porların miktarı hesaplanmıştır.

$$P_{Toplam} = \left(1 - \frac{D_b}{D_t}\right).100 \qquad (7.4)$$

P_T : Toplam por hacmi, D_b : Yığınsal yoğunluk, D_t : Teorik yoğunluk

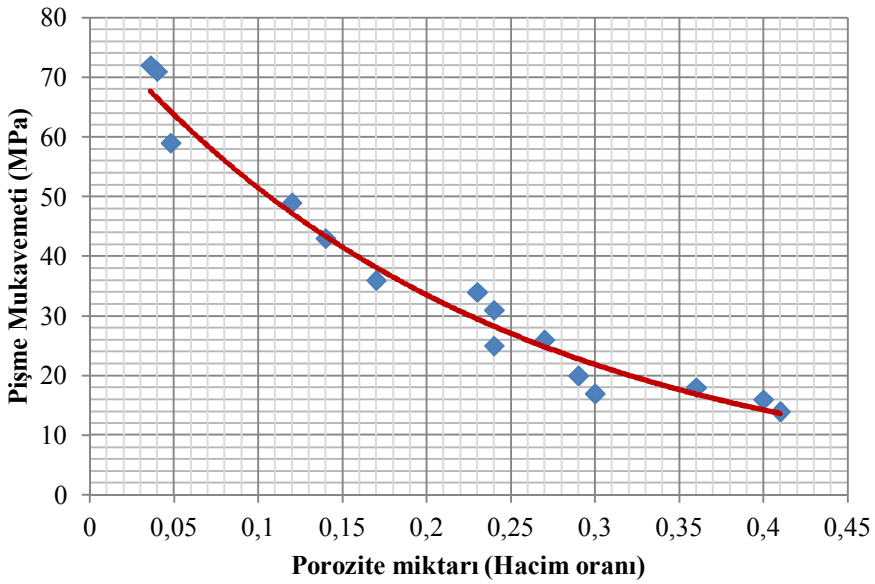
Hesaplanan sonuçlara göre yoğunluk değerlerinin por hacim oranındaki artışa paralel olarak, çok düşük miktarda sapmalar ile doğrusal olarak azaldığı görülmüştür. Sonuçlara göre istenilen yoğunluk değerlerinin (~1,5gr/cm^3) elde edilebilmesi için bünyenin sahip olması gereken toplam por hacminin en az %35-40 oranında olması gerektiği görülmektedir.



Şekil 7.38. *Porozite hacmine bağlı bağıl yoğunluktaki değişim*

Toplam por hacminin mukavemet üzerindeki etkisi incelendiğinde %35-40 oranında por hacminin sağlanması durumunda eğme mukavemeti değerlerinin 15-20MPa aralığında olması beklenmektedir (Şekil 7.39). Elde edilen verilerden Sika ve UF-15 kodlu SiC tozları tane boyutunun mevcut bünyede homojen ve etkili bir porozite elde edilebilmesi için uygun olmadığı görülmektedir. Tane boyutunun düşük olması oksitlenme kinetiğini artırarak sinterlenme sırasında yüksek miktarda CO_2 ve CO gazları oluşumuna ve sıcaklık artışı ile birlikte por kabalaşmasına neden olmaktadır. Açık gözenekliliğin sıcaklığa bağlı olarak önemli ölçüde artması su emme değerlerin yükselmesine neden olurken, kapalı porların birbirine bağlanması nedeni ile mukavemet değerlerinin istenilen minumum değerleri sağlamadığı görülmektedir.

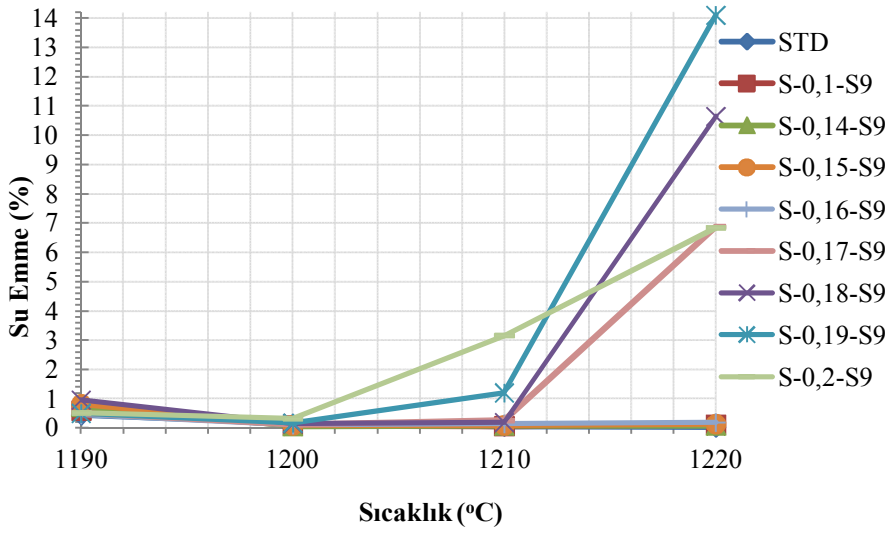
Sika ve UF-15 tozlarına göre daha yüksek tane boyutunda ve daha geniş bir tane boyut aralığına sahip SiC tozlarının değişen oranlarda ilâve edilmesi ile hazırlanan porselen karo bünyelerin fiziksel özellikleri ilâve miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Daha geniş bir tane boyutuna sahip olması nedeni ile farklı oksitlenme hızına sahip $SiC_{Lab.}$ tozları ile sıcaklığa bağlı por kabalaşmasının önüne geçilmesi hedeflenmiştir. Benzer oranlarda yapılan katkılar sonucunda su emme değerleri istenilen düzeyde bünyeler elde edilmiştir (Çizelge 7.5). Tüm ilavelerde su emme değerlerinin 1210^{o}C'üzerinde artma eğiliminde olduğu görülmektedir. SiC tane boyutu arttıkça oksitlenme hızı düşerken, oksitlenmeye başladığı sıcaklıklar da yükselmektedir. Bu nedenle D_{50} ve D_{90} değeri yaklaşık ~2,5 ve 9,5µm arasında olan SiC tozları ile elde edilen bünyelerde oksitlenmeye bağlı olarak gelişen, gözenek oluşumu ve gözeneklerin sıcaklığın etkisi ile büyümesi süreçlerinin daha yavaş ve kontrollü bir şekilde geçilmesinin sağlandığı görülmektedir. Özellikle %0,14-0,16 aralığında yapılan katkılarda sıfıra yakın su emme değerleri ile yaklaşık 1,47 ve 1,55gr/cm^3 gibi düşük yoğunluk değerlerinin sağlandığı görülmektedir. Ancak, bu aralıkta eğme mukavemetinin 200-250kg/cm^2 aralığında değiştiği gözlenmektedir. Yapılan bu çalışmalarda, geniş tane boyut aralığına sahip SiC tozları katkısı ile elde edilen bünyelerin sinterlenmesi ile istenilen kapalı por hacmine ve dolayısı ile yoğunluk değerlerine sıfıra yakın su emme ile ulaşılabildiği görülmüştür (Şekil 7.40-7.45).



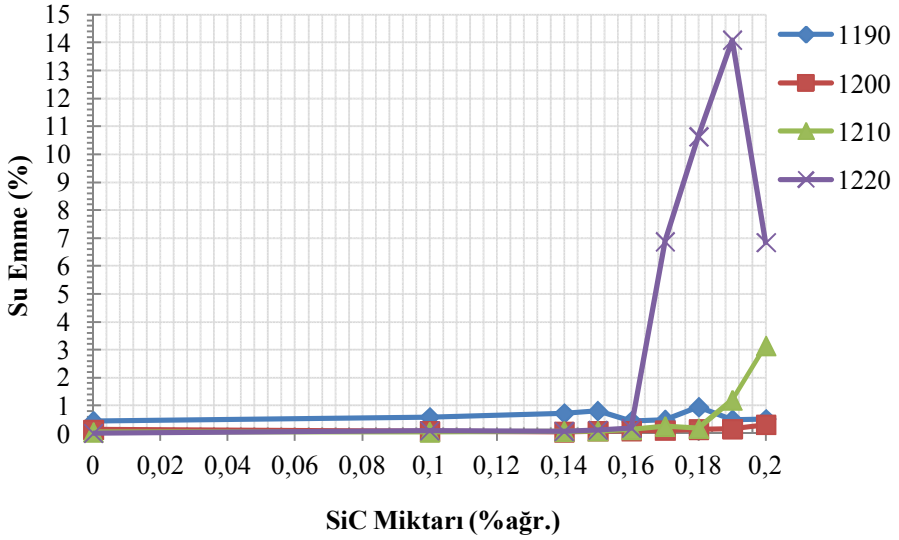
Şekil 7.39. *Gözenek hacmine bağlı eğme mukavemeti değişimi*

Çizelge 7.5. *Geliştirilen porselen karo bünyelerinin fiziksel test sonuçları(STD reçete- SiC-9µm)*

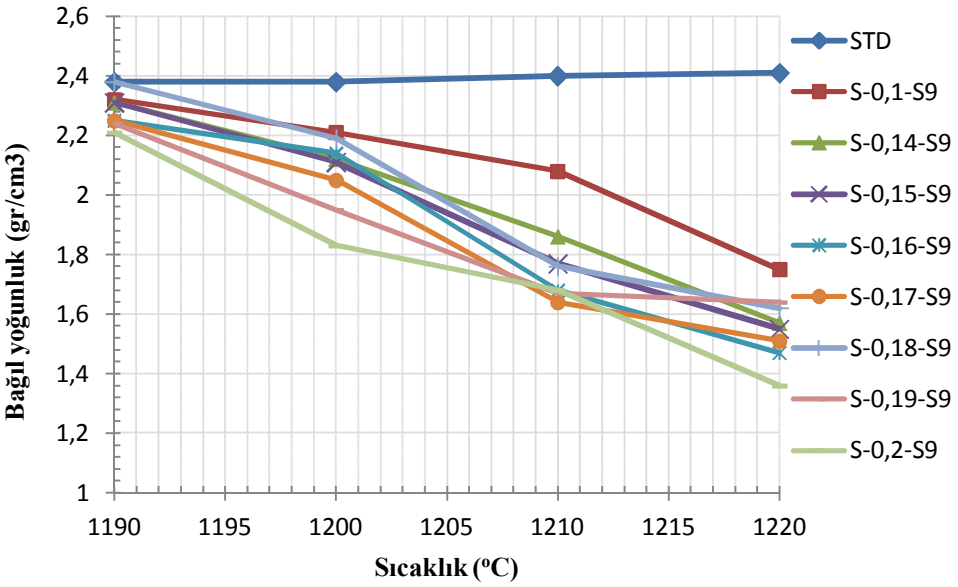
PK Bünyeleri	Sıcaklık (^oC)	Pişme küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Görünen Gözeneklilik (%)	Pişmiş Mukavemet (Kg/cm^2)
STD	1190	7,15	0,44	2,38	1,04	548
	1200	7,50	0,14	2,38	0,35	649
	1210	7,60	0,05	2,40	0,11	720
	1220	8,5	0,02	2,41	0,10	729
S-0,10-S9	1190	6,19	0,59	2,32	1,35	519
	1200	5,27	0,08	2,21	0,17	585
	1210	3,61	0,06	2,08	0,13	511
	1220	-1,01	0,11	1,75	0,18	312
S-0,14-S9	1190	5,89	0,73	2,31	1,65	511
	1200	4,08	0,06	2,12	0,12	505
	1210	2,68	0,08	1,86	0,16	477
	1220	-2,10	0,08	1,57	0,13	239
S-0,15-S9	1190	5,68	0,81	2,31	1,84	509
	1200	3,86	2,09	2,11	0,19	510
	1210	1,63	0,09	1,77	0,17	344
	1220	-3,28	0,13	1,55	0,19	242
S-0,16-S9	1190	5,56	0,45	2,25	0,99	476
	1200	3,02	0,10	2,14	0,21	507
	1210	-0,86	0,15	1,68	0,35	425
	1220	-4,32	0,19	1,47	0,29	206
S-0,17-S9	1190	5,44	0,49	2,25	1,11	512
	1200	2,45	0,11	2,05	0,22	538
	1210	-1,62	0,26	1,64	0,42	282
	1220	-5,81	6,88	1,51	7,81	151
S-0,18-S9	1190	5,28	0,95	2,38	2,12	509
	1200	1,43	0,15	2,19	0,30	489
	1210	-2,71	0,19	1,76	0,34	334
	1220	-6,56	10,64	1,62	14,71	162
S-0,19-S9	1190	5,05	0,50	2,24	1,12	487
	1200	1,22	0,17	1,95	0,34	421
	1210	-3,85	1,20	1,67	1,97	248
	1220	-7,56	14,1	1,64	14,1	158
S-0,20-S9	1190	4,96	0,52	2,21	1,14	479
	1200	0,25	0,32	1,83	0,57	395
	1210	-4,56	6,84	1,68	4,12	236
	1220	-8,06	3,15	1,36	10,3	164



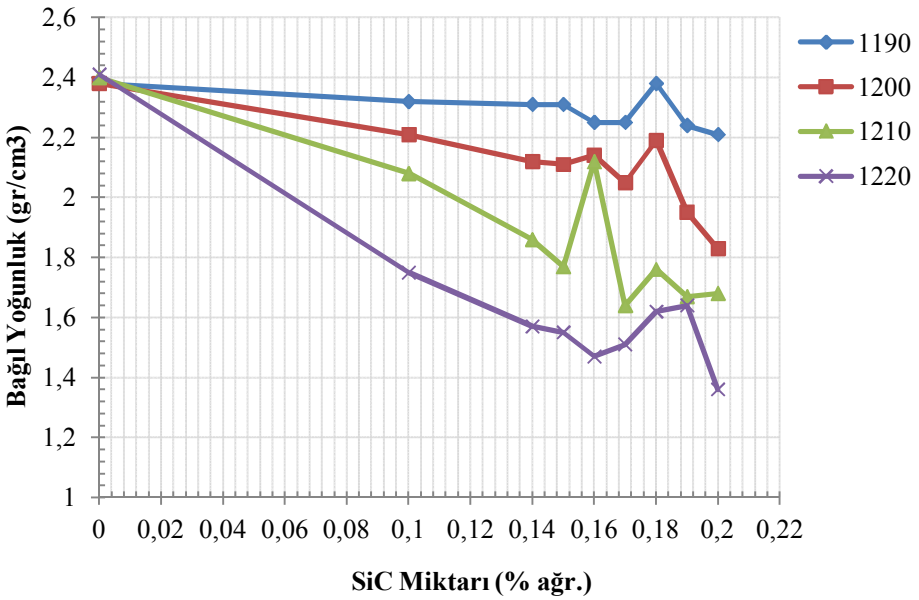
Şekil 7.40. *Saf SiC (d_{90}: ~9 µm) içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı % su emme değişimi*



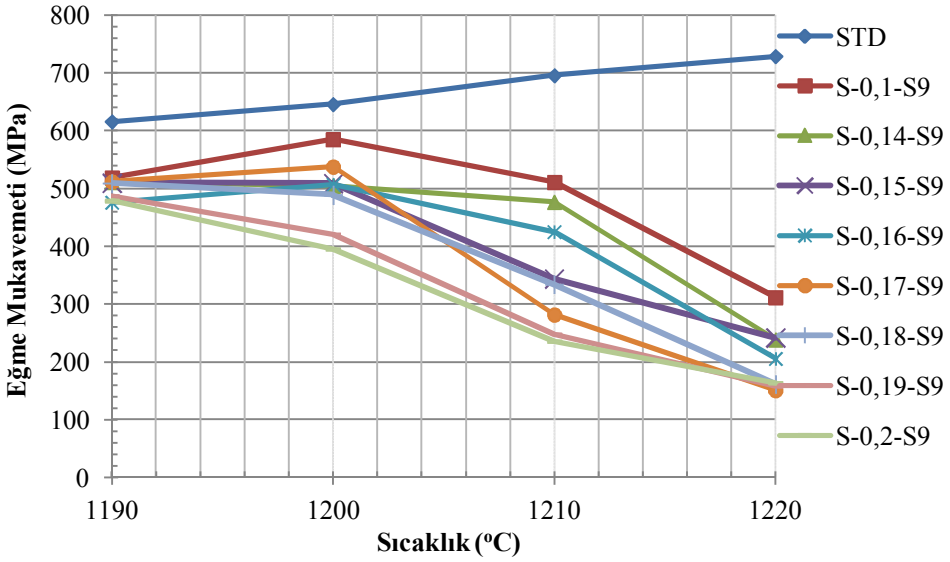
Şekil 7.41. *Farklı sıcaklıklar için SiC (d_{90}: ~9 µm) miktarına bağlı % su emme değişimi*



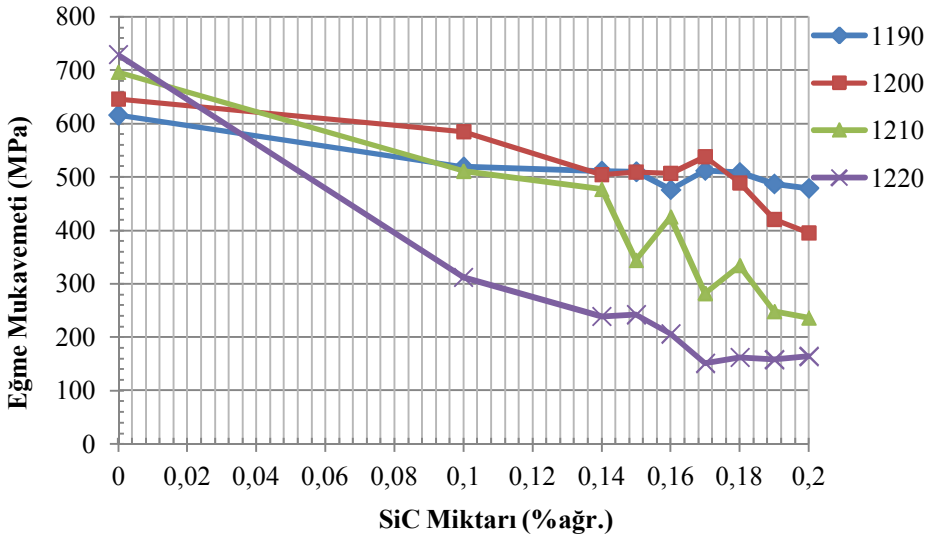
Şekil 7.42. *Saf SiC (d_{90}: ~9 µm) içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı yoğunluk değerlerindeki değişim*



Şekil 7.43. *Farklı sıcaklıklar için SiC (d90: ~9 µm) miktarına bağlı yoğunluktaki değişim*



Şekil 7.44. *Saf SiC (d_{90}: ~9 µm) içeren bünyelerin sıcaklığa bağlı eğme mukavemetindeki değişim*



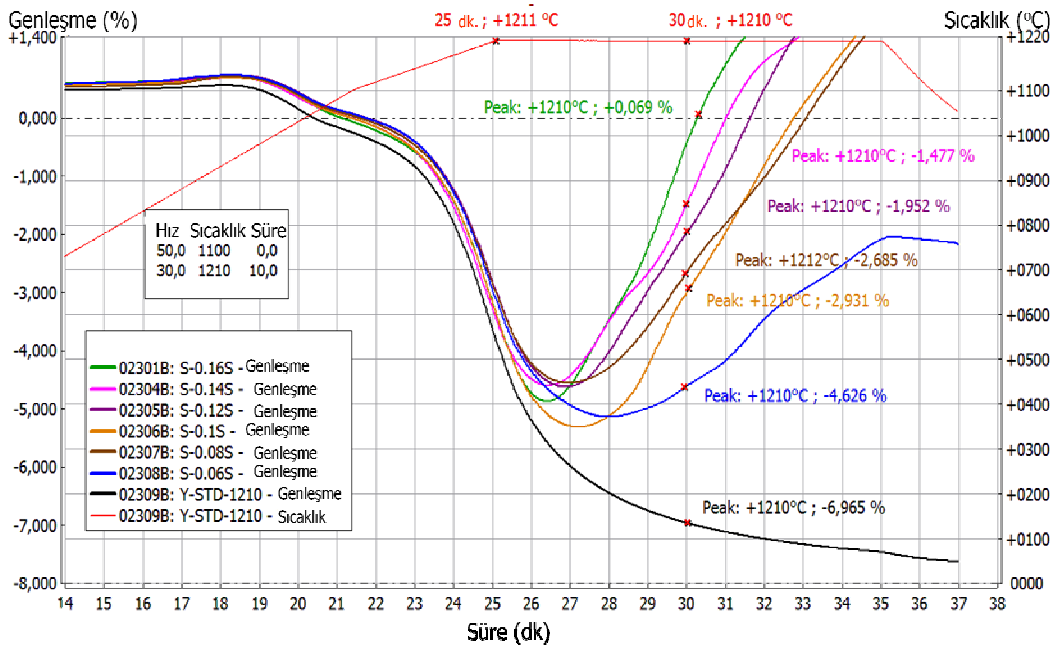
Şekil 7.45. *Farklı sıcaklıklar için SiC (d_{90}: ~9 µm) miktarına bağlı eğme mukavemetindeki değişim*

7.2.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi

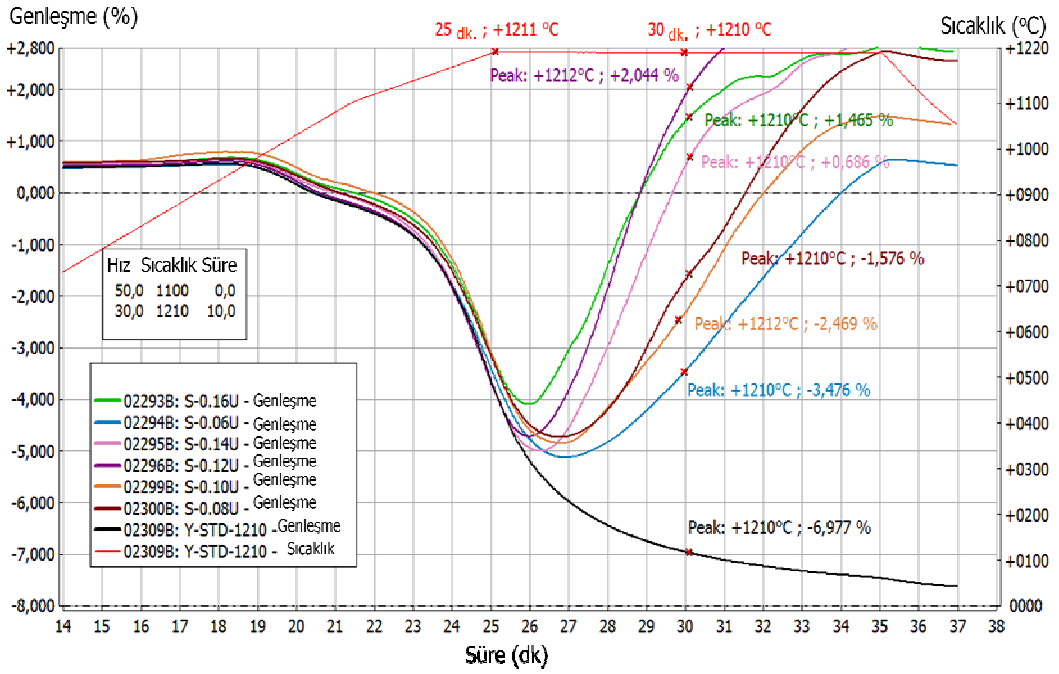
SiC tozları tane boyutundaki çok küçük değişikliklerin katkı yapılan bünyelerin fiziksel özellikleri üzerinde belirgin farklılıklar yarattığı daha önce elde edilen deneysel sonuçlarda görülmüştür. Deneysel çalışmalarda tek değişken olan SiC tozları tane boyutunun katkı yapılan bünyelerin sinterlenme davranışına olan etkileri optik

dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. Sika (d_{90}:2,5µm), UF-15 (d_{90} :1,5µm) ve SiC Lab.(d_{90} :9µm) olacak şekilde farklı tane boyutundaki SiC katkılarının standart porselen karo bünyelere benzer oranda yapılması ile elde edilen bünyelerin sinterlenme davranışı zamana ve sıcaklığa bağlı olarak aşağıda verilen grafikler üzerinde incelenmiştir.

Şekil 7.46-7.49'da farklı oranlarda Sika ve UF-15 katkılı standart porselen karo bünyelerin sinterlenme davranışı standart porselen karo bünyesi ile birlikte aynı grafik üzerinde görülmektedir. 1210^{o}C tepe sıcaklığında 10 dk. bekleme süresi boyunca yapılan ölçümlerde por yapıcı katkının oksitlenme reaksiyonlarının başladığı ~800^{o}C'den itibaren sinterlenmenin her aşamasında etkili olduğunu söylemek mümkündür. Nitekim, SiC ilave edilen bünye eğrilerinin 900^{o}C'den itibaren daha fazla oranda genleştiğini ve dolayısı ile sinterlenme davranışının zamana bağlı olarak bir miktar ötelendiği görülmektedir. Ancak, sinterlenme davranışındaki çok daha belirgin etki sinterlenme sürecinin son evresinde dikkati çekmektedir. Sinterlenme eğrilerinde bünyelerin tepe sıcaklığında bekleme sırasındaki genleşmeye başladığı sürelerin ve genleşme hızlarının katkı miktarına bağlı olarak önemli oranda değiştiği gözlenmektedir. Porselen karo bünyenin katkı miktarındaki artışa bağlı olarak daha kısa sürede genleşmeye başladığı ve genleşme hızının katkı miktarındaki artışa paralel olarak arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, katkı miktarına bağlı diğer değişkenin ise genleşmeye başlamadan önceki bünyenin % küçülme değerleridir. Katkı miktarındaki artış aynı zamanda bünyelerin genleşmeye başlamadan önceki toplam % küçülme değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. Bu durum katkı miktarındaki artış ile birlikte sinterlenme hızının yavaşladığını göstermektedir.



Şekil 7.46. *Saf SiC (Sika) içeren bünyelerin 1210°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi.*



Şekil 7.47. *Saf SiC (UF-15) içeren bünyelerin 1210°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışlarının incelenmesi*

Sinterlenme davranışındaki bu değişikliklerin, porselen karo matrisi içerisindeki SiC tozlarının oksitlenme kinetiğine ve katkı miktarına bağlı olduğu görülmektedir. Porselen karo bünyelerinde sinterlenme sonrasında başta kuvars olmak üzere, az

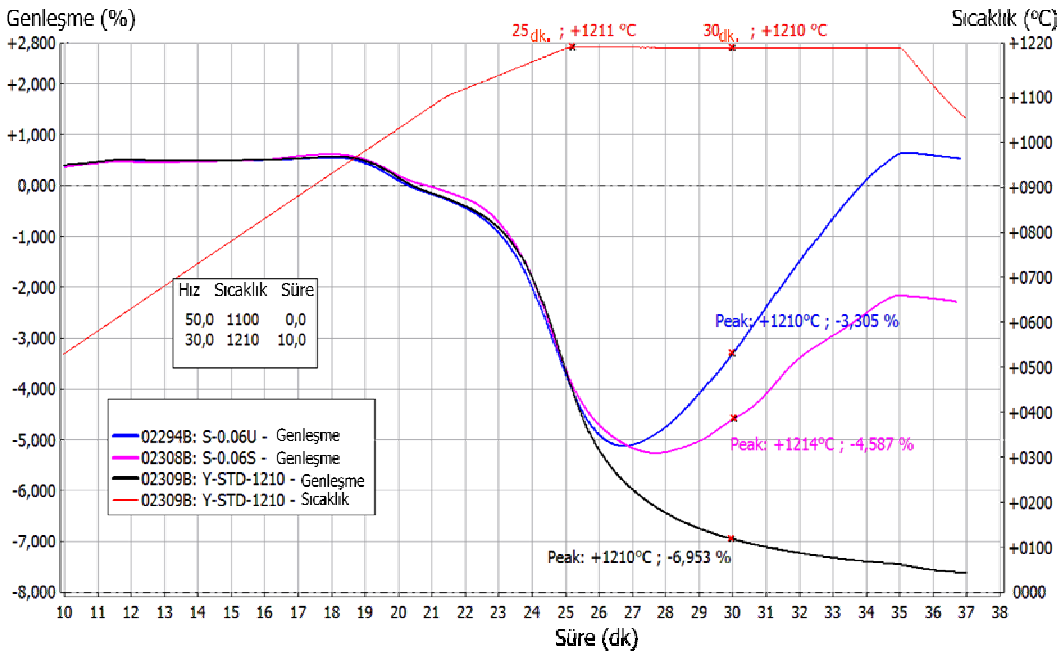
miktarda müllit ve kalıntı feldispatik kristalin fazları, K_20, Na_2O ve MgO gibi alkali ve toprak alkali içeren silikaca zengin camsı faz içerisinde gömülmüş haldedir. Daha öncede belirtildiği gibi, bu oksitler, oksitlenme sonrasında SiC partikülleri yüzeyinde oluşan silikaca zengin koruyucu tabaka üzerinde ciddi anlamda korozif etkiye sahiptir ki SiC ve oksijen arasındaki kimyasal reaksiyonların tekrar artmasına yol açmaktadır. Bu nedenle bünye içerisinde özellikle 900-1100^oC sıcaklık aralığında yüksek miktarda CO ve CO_2 gazları oluşmaktadır. Porselen karo bünyelerinde 1100^oC'nin üzerinde yüksek oranda oluşan sıvı faz nedeni ile oluşan gazların dışarı atılması da giderek zorlaşmaktadır. Sinterlenme sırasında sıvı faz içerisinde kalan gazlar ile birlikte sistemde kapalı porlar artmakta ve yoğunluk değerleri düşmektedir. Oksitlenme reaksiyonları sırasında SiC tozları yüzeyinde oluşan koruyucu tabakanın kararlılığı büyük ölçüde SiC tozu tane boyutuna bağlıdır. İnce tane boyutuna sahip tozlar kullanıldığında, yüzeyde oluşan koruyucu tabaka kalınlığı korozyona engel olamamaktadır. Daha iri tane boyutuna sahip SiC tozları yüzeyinde oluşan koruyucu tabakanın kalınlığı ve dolayısı ile korozyon direnci daha yüksektir. Bu nedenle porselen bünye ile SiC tozları arasındaki reaksiyonlar için difüzyon bariyeri görevi görmektedir [103-105]. Daha ince tane boyutuna sahip SiC tozlarının oksitlenmeye başladığı sıcaklıkların daha yüksek tane boyutuna sahip tozlara göre daha düşük olduğunu gösteren benzer sonuçlar He ve Ponton'nun çalışmalarında da görülmektedir [105]. Mikron ve nano boyuttaki SiC tozları oksitlenme sıcaklıklarında düşük miktarda bir değişkenlik gözlenmektedir. Ancak, oksitlenme reaksiyon kinetiğinin efektif yüzey alanı ile ilgili olduğu bilinmektedir. Tane boyutu farklı olan Sika ve UF-15 kodlu tozların %0,06 ve %0,16 oranında standart porselen karo bünyelere ilâve edilmesi ile elde edilen bünyelerin sinterlenme eğrileri şekil 7.48 ve 7.49'da verilen grafiklerde incelenmiştir. Kısmen daha ince tane boyutuna sahip UF-15 tozları ile hazırlanan bünyenin tepe sıcaklığında daha erken bir sürede, daha düşük % küçülme değerine ulaşarak genleşmeye başladığı ve genleşme hızının daha yüksek olduğu görülmektedir. %0,016 katkı miktarında ise yaklaşık aynı sürede, daha düşük %küçülme değeri ile hızlı bir genleşme davranışı göstermektedir. Standart bünyenin optimum sinterlenme koşullarında tepe sıcaklığında 5 dk. bekleme sonrasında ~%6,9 oranında küçülme gösterdiği görülmektedir. Sinterlenmenin ara kademesinde sıvı fazın partikülleri ıslatması ile başlayan küçülmenin, SiC katkılı bünyelerde max. %4-5 oranlarına kadar düştüğü görülmektedir. Bu durum oksitlenme reaksiyonları sonucunda oluşan porlar

içerisindeki gaz basıncının sıcaklığın etkisi ile artması ve sinterlenmedeki itici güç olan kapiler basınç ile yarışır duruma gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bir başka deyişle, sinterlenmenin ara kademesinde kritik belirli bir gaz hacmi sağlandıktan sonra birbirine tersi yönde çalışan iki mekanizma devreye girmektedir. Bununla birlikte sıcaklıkta en küçük artış efektif viskozite değerlerinin düşmesine ve dolayısı ile porselen karo bünyenin deformasyona uğramasına neden olmaktadır. Diğer taraftan porlar içerisindeki gaz basıncı (Pg) sıcaklığın etkisi ile artarak sinterlenme için gerekli olan kapiler basıncın (Pc) üzerine çıkmaktadır. Bu durum porselen karo bünyelerdeki por kabalaşmasını ve yoğunluk değerlerindeki belirgin düşüşü açıklamaktadır. Bu tip malzemeler için sinterleme hızı aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [107].

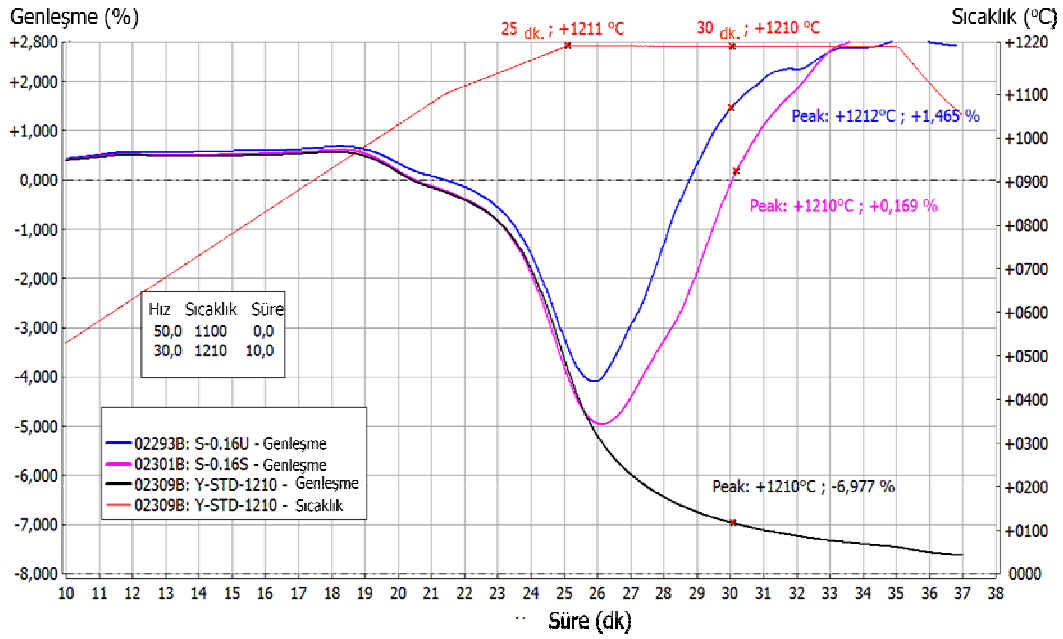
$$-\frac{d\varepsilon}{\varepsilon dt} = \frac{3}{4\eta_s}\left(P_c - P_g\right) \tag{7.5}$$

ε: porozite; η_s: efektif viskozite P_g : Gaz basıncı; P_c : Kapiler basınç, P_c: 2γ/r

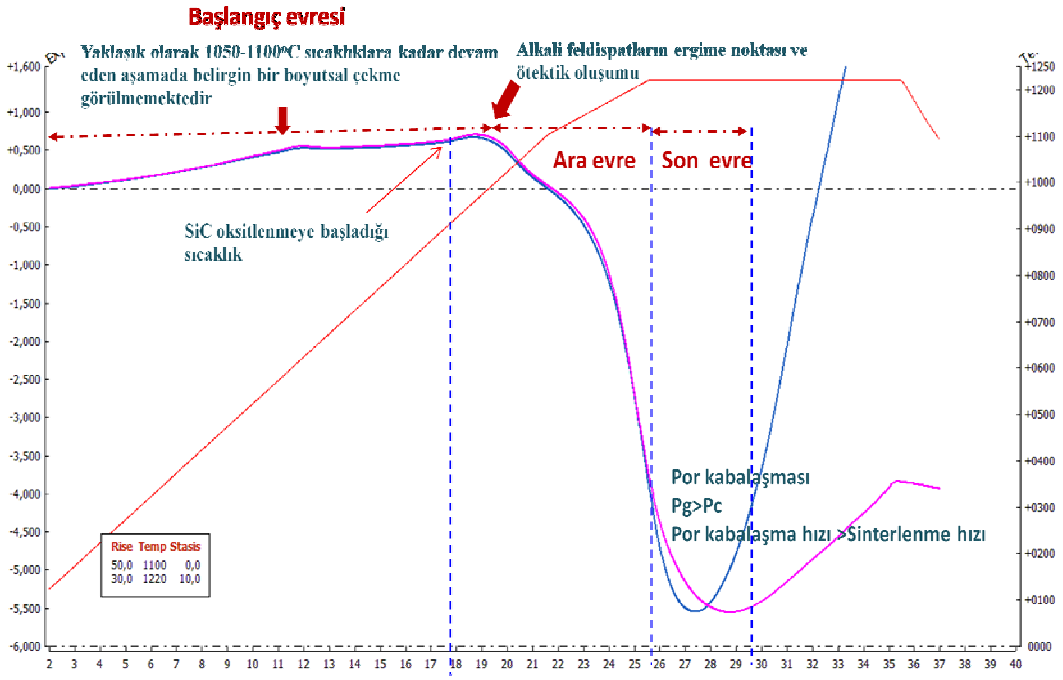
SiC katkılı bünyelerin sinterlenme aşamaları ve oksitlenme reaksiyonlarının sinterlenmenin hangi aşamalarında etkin olduğu şekil 7.61'de verilen sinterlenme eğrileri üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 7.48. *Farklı tane boyutunda %0,06 oranında SiC (Sika, UF-15) içeren bünyelerin 1210°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışlarının incelenmesi*



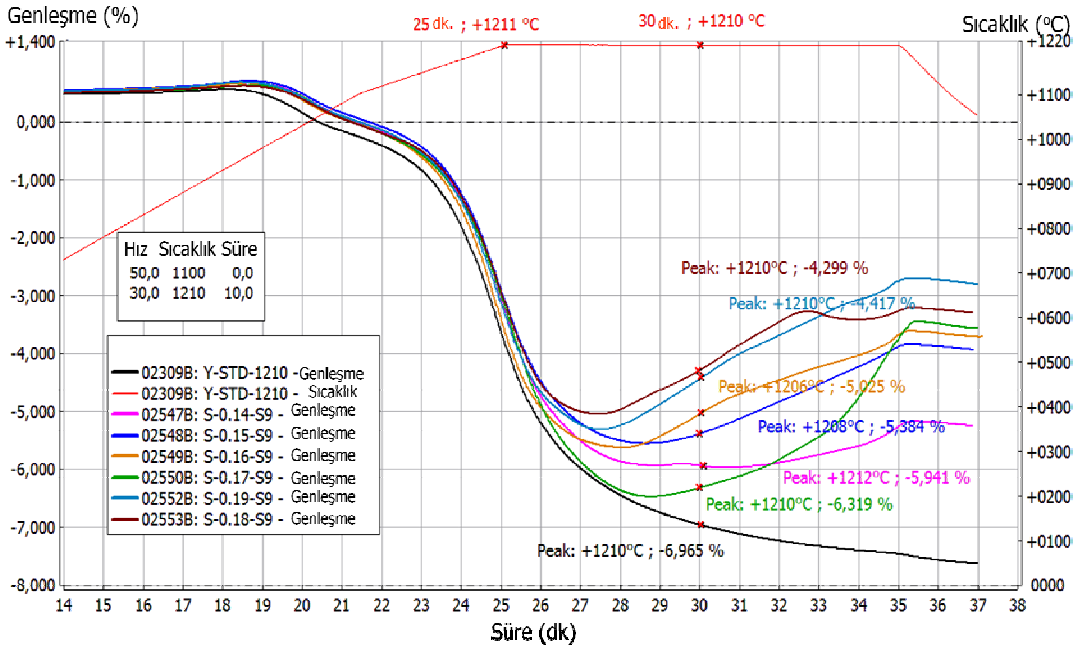
Şekil 7.49. *Farklı tane boyutunda %0,16 oranında SiC (Sika, UF-15) içeren bünyelerin 1210°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*



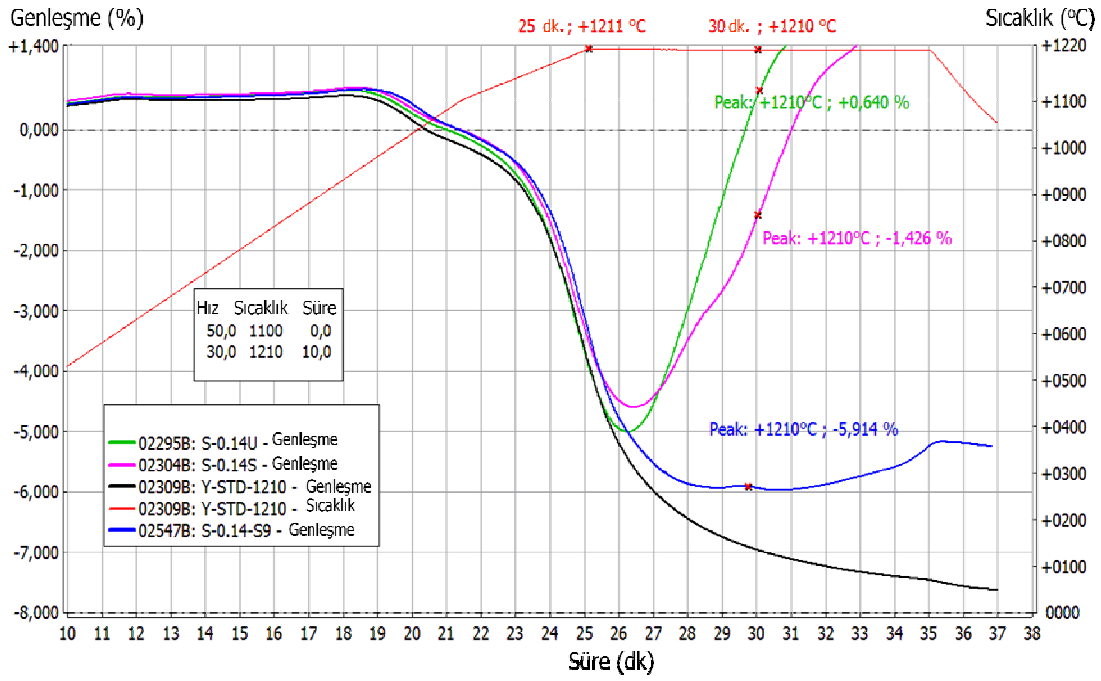
Şekil 7.50. *Değişen oranlarda SiC ilave edilen bünyelerin sinterlenme aşamaları*

SiC tane boyutunun düşürülmesi ve/veya katkı miktarındaki artışlara paralel olarak genleşme hızının ve dolayısı ile benzer sürelerdeki genleşme miktarının arttığı

yapılan sinterlenme analizlerinde görülmüştür. Sinterlenmenin son aşamasında, özellikle ürün deformasyon davranışını olumsuz yönde etkileyen ve açık gözenekliliğe neden olan genleşme hızı, tane boyutu daha yüksek ve geniş aralıkta değişen SiC-Lab. kodlu ilaveler ile kontrol edilmeye çalışılmıştır. Nitekim, sinterlenme analizi sonuçlarında yapılan tüm katkılarda genleşme hızının belirgin bir şekilde düştüğü görülmektedir (Şekil 7.51). Sika (S-0,14S), UF-15 (S-0,14U) ve SiC-Lab (S-0,14-S9) kodlu silisyum karbür katkısı yapılan bünyelerin sinterlenme davranışı benzer sıcaklık ve sürelerde incelendiğinde, SiC-Lab tozları ile hazırlanan bünyelerdeki por kabalaşmasının ve genleşmenin çok daha geniş bir aralıkta ve düşük hızda gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 7.52). Sinterlenme davranışında sağlanan bu değişiklik sayesinde sıfıra yakın su emme değerleri ile minimum 1,47gr/cm^3 yoğunluk değerine sahip bünyeler geliştirilmiştir.



Şekil 7.51. *Saf SiC (SiC-lab.) içeren bünyelerin 1210°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi.*



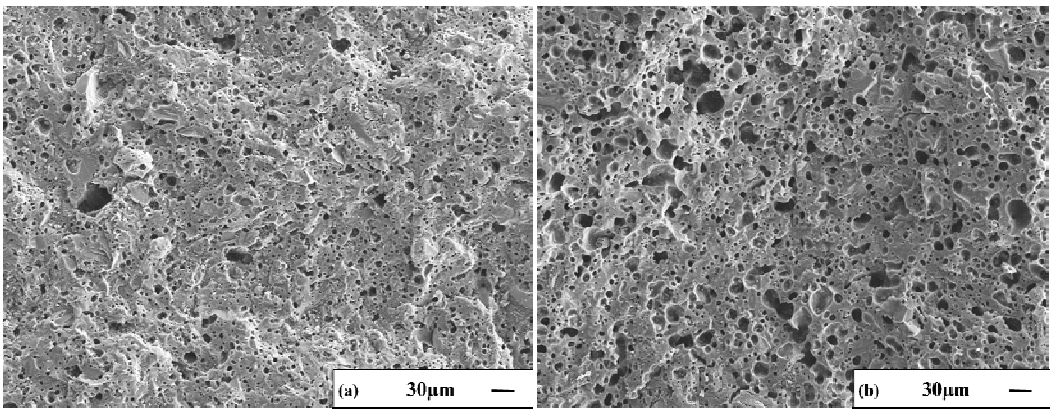
Şekil 7.52. *Farklı tane boyutunda %0,14 oranında SiC (Sika, UF-15, SiC lab.) içeren bünyelerin 1210°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*

7.2.3. Pişirim sıcaklığı ve katkı miktarına bağlı mikroyapı gelişimi

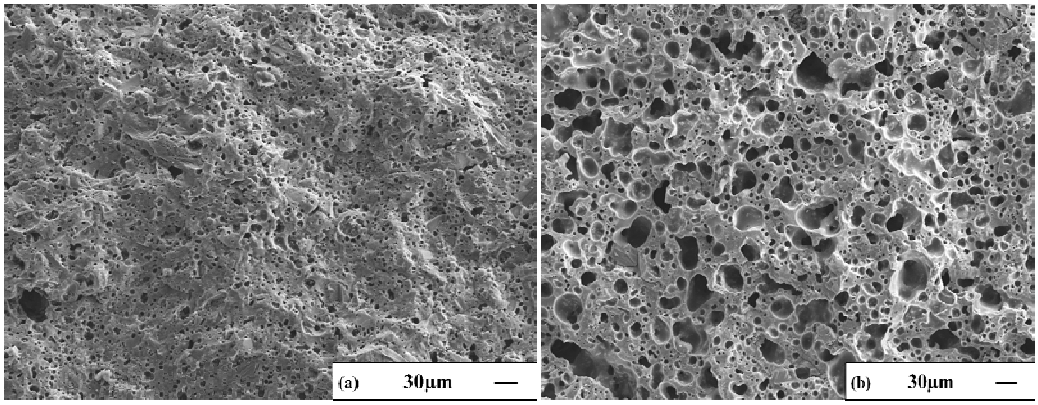
İstenilen kapalı porozite ve yoğunluk değerlerinin sağlandığı SiC-Lab. kodlu silisyum karbür tozları ile hazırlanan bünyelerin mikroyapı görüntüleri pişirim sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı olarak incelenmiştir. Daha geniş tane boyut aralığında SiC tozları kullanılarak oksitlenme kinetiği kontrol edilmeye çalışılmıştır. D_{50} ve D_{90} değerleri sırasıyla 2,5µm ve 9,5µm tane boyutuna sahip SiC tozlarının kısmen farklı oksitlenme derecelerine sahip olması sinterlenmenin değişik kademelerinde CO_2 ve CO gazlarının oluşumunu sağlamaktadır. Bu durum değişen boyutlarda por oluşumuna ve dolayısı ile farklı por basıncının da etkisi ile sinterlenmenin son aşamasında farklı genleşme hızına sahip porların oluşumunu sağlamıştır. Bu sayede toplam genleşme hızı düşmektedir. Nitekim mikroyapı incelemelerinde özellikle düşük sıcaklıklarda por boyutlarının oldukça değişken olduğu görülmektedir (Şekil 7.12-7.17). Katkı miktarındaki artış ile por hacminin ve por boyutunun arttığı gözlenmektedir. Por boyutundaki artışın por hacmindeki artışa paralel olarak porların bir araya gelmesinden kaynaklanan fiziksel bir olay olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, sinterlenme sıcaklığındaki 10°C'lik bir artış ile por

boyutundaki değişimin ve dolayısı ile por hacmindeki artış mikroyapı incelemelerinde bariz bir şekilde görülmektedir.

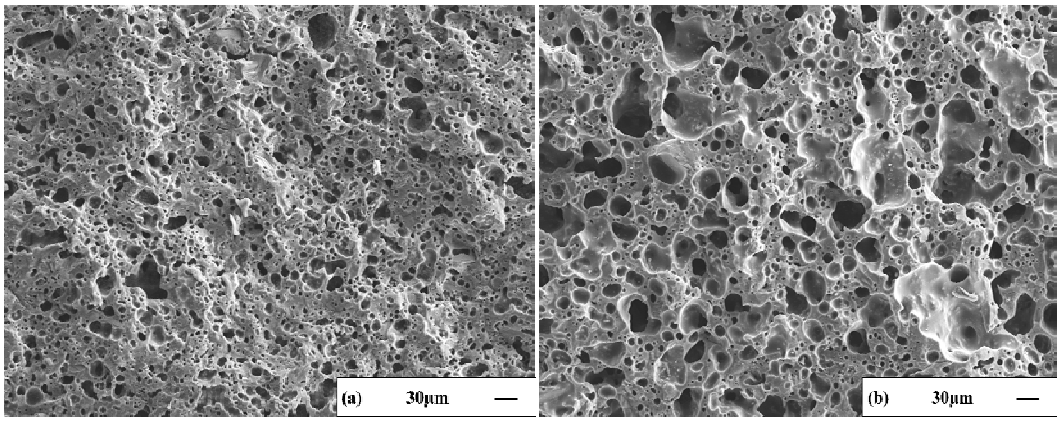
%0,16 katkıya kadar oluşan porların büyük bir kısmının yuvarlak şekilde, kapalı ve birbirinden kısmen daha bağımsız olduğunu söylemek mümkündür. Ancak, %0,16 üzerindeki katkılarda özellikle 1220^{o}C'de porların önemli oranda birbirine bağlı, büyük ve şekilsiz olduğu görülmektedir. Por hacmindeki artışın mekanik mukavemet değerlerini düşüreceği beklenmektedir. Ancak, mikroyapıda gözlenen porların bir araya gelerek büyük ve şekilsiz bir por dağılımı göstermesi mukavemetteki düşüşü önemli oranda artırmaktadır. Genleşme hızı kısmen kontrol edilerek su emme ve yoğunluk gibi ürün fiziksel özellikleri kontrol altına alınsa dahi, istenilen mikroyapı sağlanamamaktadır. Nitekim, düşük eğme mukavemeti bunun bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır. %0,15 ve %0,19 oranında SiC-Lab. katkılı bünyelerin sinterlenmeye bağlı mikroyapı gelişimi Görsel 7.18'de görülmektedir.



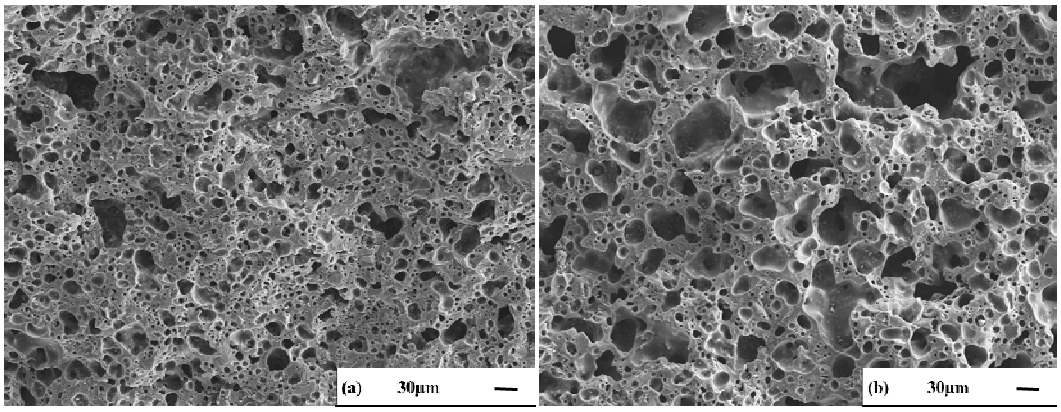
Görsel 7.12. *(a)1210 (ρ:1,86gr/cm^3), ve (b)1220^{o}C (ρ:1,57gr/cm^3), tepe sıcaklığında sinterlenen S-0,14-S9 kodlu bünyelerin genel mikroyapıları*



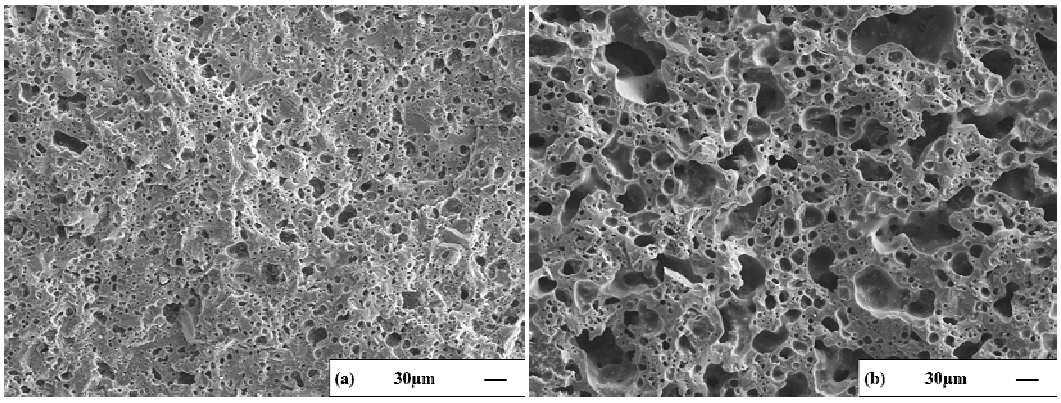
Görsel 7.13. *(a)1210 (ρ:1,77gr/cm^3), ve (b)1220^{o}C (ρ:1,55gr/cm^3), tepe sıcaklığında sinterlenen S-0,15-S9 kodlu bünyelerin genel mikroyapıları*



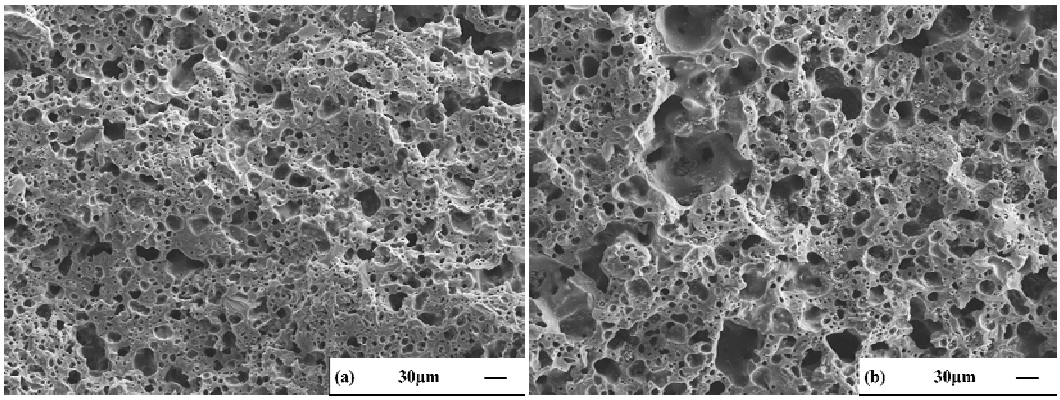
Görsel 7.14. *(a)1210 (ρ:1,68gr/cm^3), ve (b)1220^{o}C (ρ:1,47gr/cm^3), tepe sıcaklığında sinterlenen S-0,16-S9 kodlu bünyelerin genel mikroyapıları*



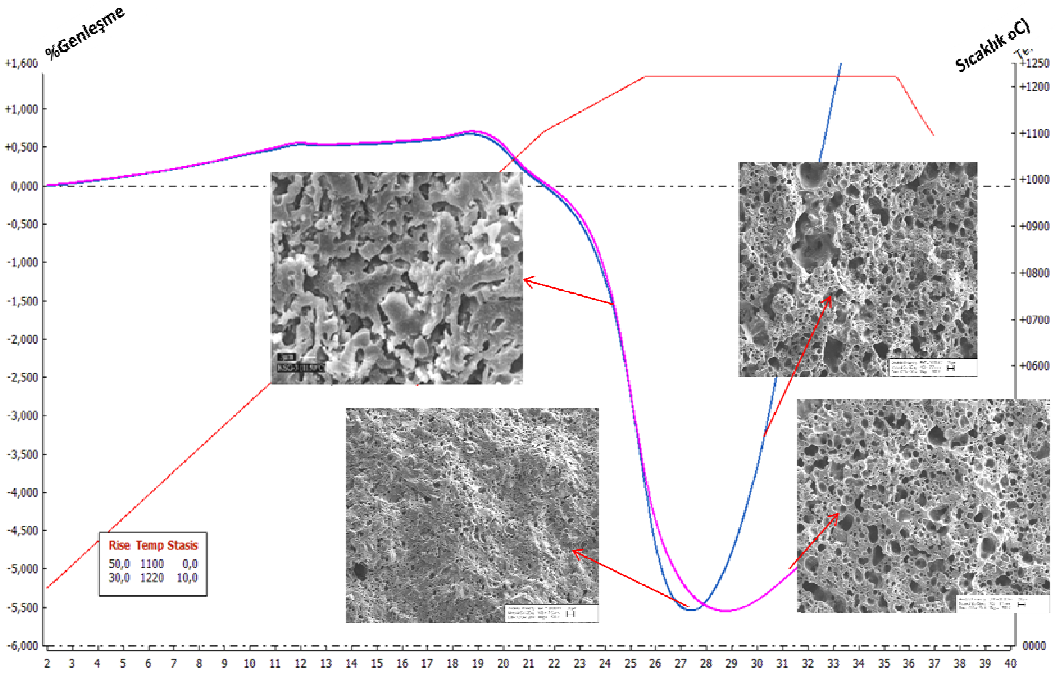
Görsel 7.15. *(a) 1210 (ρ:1,64gr/cm^3), ve (b)1220^{o}C (ρ:1,51gr/cm^3), tepe sıcaklığında sinterlenen S-0,17-S9 kodlu bünyelerin genel mikroyapıları*



Görsel 7.16. *(a) 1210 (ρ:1,76gr/cm^3), ve (b)1220^{o}C (ρ:1,62gr/cm^3), tepe sıcaklığında sinterlenen S-0,18-S9 kodlu bünyelerin genel mikroyapıları*



Görsel 7.17. *(a)1210 (ρ:1,67gr/cm^3), ve (b)1220^{o}C (ρ:1,64gr/cm^3), tepe sıcaklığında sinterlenen S-0,19-S9 kodlu bünyelerin genel mikroyapıları*



Görsel 7.18. *1220^{o}C tepe sıcaklığında sinterlenen S-0,15-S9 ve S-0,19-S9 kodlu bünyelerinin sinterlenmeye bağlı mikroyapı gelişimleri*

%0,14, 0,15 ve 0,16 oranındaki katkılarda tüm sıcaklıklarda istenilen su emme değerlerinde (<%3) ve minumun 1,47gr/cm^3 yoğunlukta bünyeler geliştirilmiştir. Büyük ve birbirine bağımlı gözenek yapısının özellikle %0,16 üzerindeki katkılarda belirgin hale geldiği görülmektedir. Bu nedenle %0,14-0,16 arasındaki katkılarda sistemde yüksek miktarda kapalı gözenek oluşumu ve buna bağlı düşük yoğunluklar elde edilebilmektedir. Yoğunluk değerleri 1220^{o}C'de yaklaşık 1,5-1,6gr/cm^3 aralığında tespit

edilen bünyelerin eğme mukavemetlerinin 200-240kg/cm^2 aralığında değiştiği görülmüştür. Hedeflenen mukavemet değerlerinin altında olan bu durum için bünye mukavemeti dışarıdan farklı ilaveler ile artırılması gerektiği görülmektedir.

7.2.4. Bünyelerin deformasyon davranışlarının incelenmesi

Vizkoz akış sinterlemesinde itici güç sıvı haldeki camsı fazın yüzey gerilimidir ve sinterleme hızı camsı fazın viskozitesine bağlı olarak değişmektedir. Sinterleşme hızını artırmaktaki en önemli faktör camsı fazın viskozitesini düşürmek ve yüzey gerilimini artırmaktır. Fakat camsı fazın viskozitesini düşürmenin, pişme esnasında mukavemet kaybı sebebiyle deformasyıona neden olması yada bünye içerisinde gaz kabarcıklarının kalması ile kaynama (bloating) hatalarına neden olması bakımından bir çok dezavantajı beraberinde getirdiği bilinmektedir.

Sinterlenme sırasında oluşan camsı fazın vizkozitesi, Arrhenius kanunları gereğince sıcaklık artışı ile hızlanarak azalmakta ve sinterlenme sürecini hızlandırmaktadır. Diğer taraftan düşük vikozite malzemenin kendi ağırlığı altında deforme olmasına (piroplastik deformasyon) neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda düşük vizkoziteli camsı faz sinterlenmenin son aşamasında hızlı deformasyona neden olabileceğinden, özellikle yüksek yoğunluğa sinterlenecek olan seramik bünyelerde piroplatik deformasyon davranışının belirlenmesi önem arz etmektedir. Seramik bünyeler, kimyasal ve mineralojik yapılarına bağlı olarak sinterlenme sürecinde farklı deformasyon davranışlar, göstermektedir. Maksimum tepe sıcaklığında yüksek deformasyon hızı görülebilirken, bazı durumlarda yüksek eğilme hızının feldispatın ergimesi sırasında gerçekleştiği, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise diğer minerallerin çözünmesi ve vizkoziteyi tekrar yükseltmesi nedeni ile deformasyon hızının düştüğü görülebilmektedir [106-110]. Deformasyon davranışının tamamen elastik olarak gerçekleştiği kabul edilirse, bünye vizkozitesi kendi ağırlığı altındaki deformasyon miktarından aşağıda verilen eşitlik ile belirlenebilmektedir.

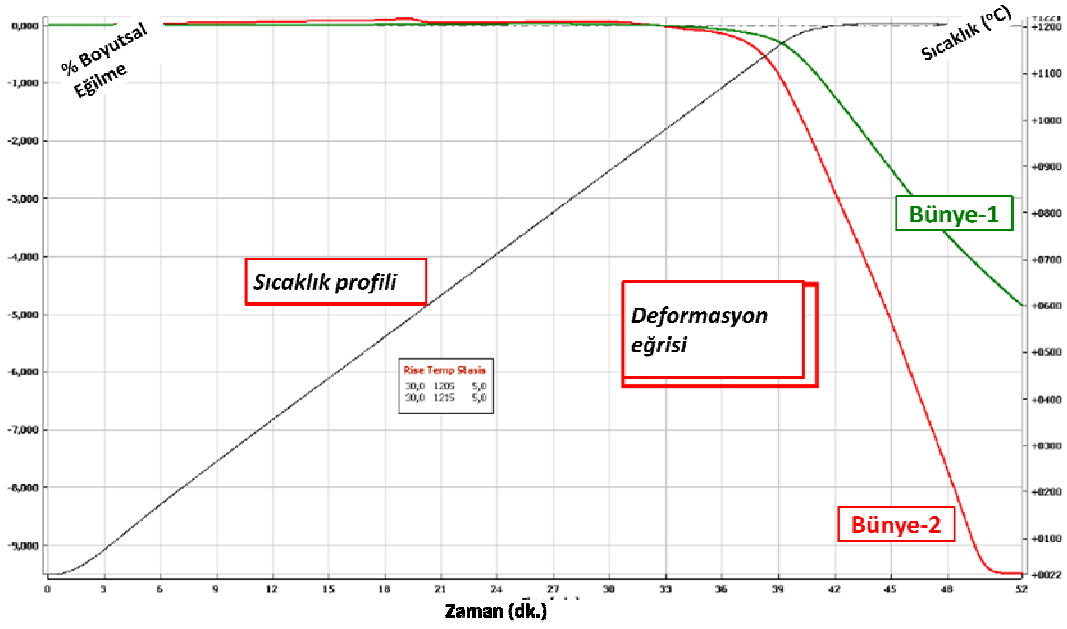
$$y_{max} = \frac{5\rho g L^4}{32 E h^2} \tag{7.6}$$

*Y*max: Eğilme miktarı, ρ : yoğunluk, g: Yerçekimi
L:Destekler arası mesafe
E: Elastik modülü
h: Numune kalınlık

$$\eta = \frac{5\rho g L^4}{32 y_{max} h^2} \tag{7.7}$$

Verilen eşitliklerden, deformasyon miktarının ve deformasyon hızının bünye viskozitesine ve elastik modüle bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Geleneksel seramik bünyelerde elastik modülün çok fazla değişken olmadığı düşünüldüğünde bünye vizkositesinin ve vizkoziteyi etkileyen dolaylı faktörlerin önemli olduğu görülmektedir [108-110].

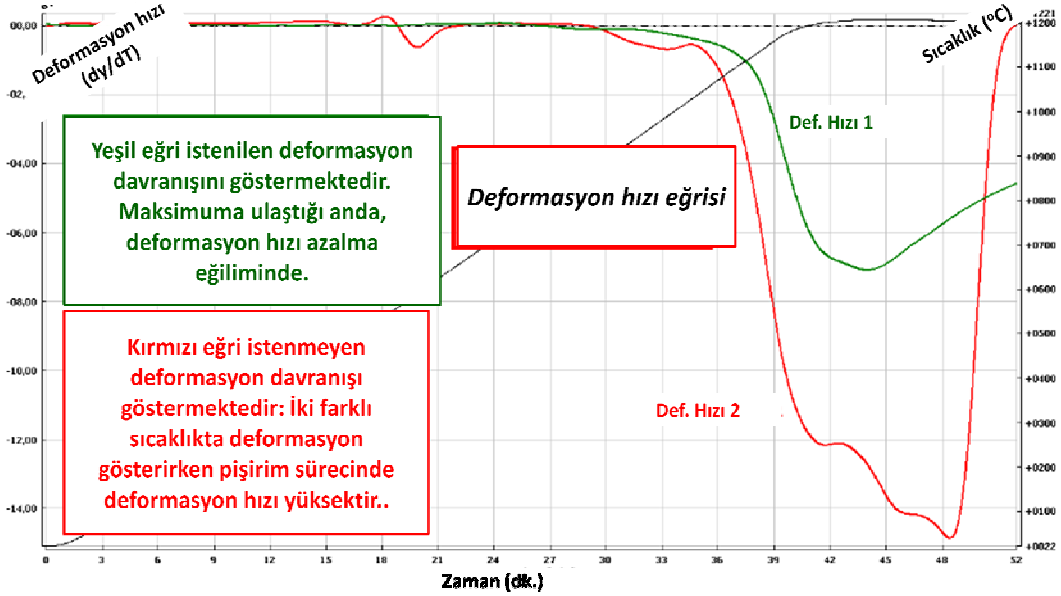
İki farklı kimyasal ve mineralojik kompozisyona sahip porselen karo bünyelerin sıcaklığa ve zamana bağlı deformasyon davranışı ve deformasyon hızı Şekil 7.53 ve 7.54'de verilen grafikler üzerinde incelenmektedir.



Şekil 7.53. *İki farklı kompozisyona sahip porselen karo bünyenin deformasyon eğrisi [110].*

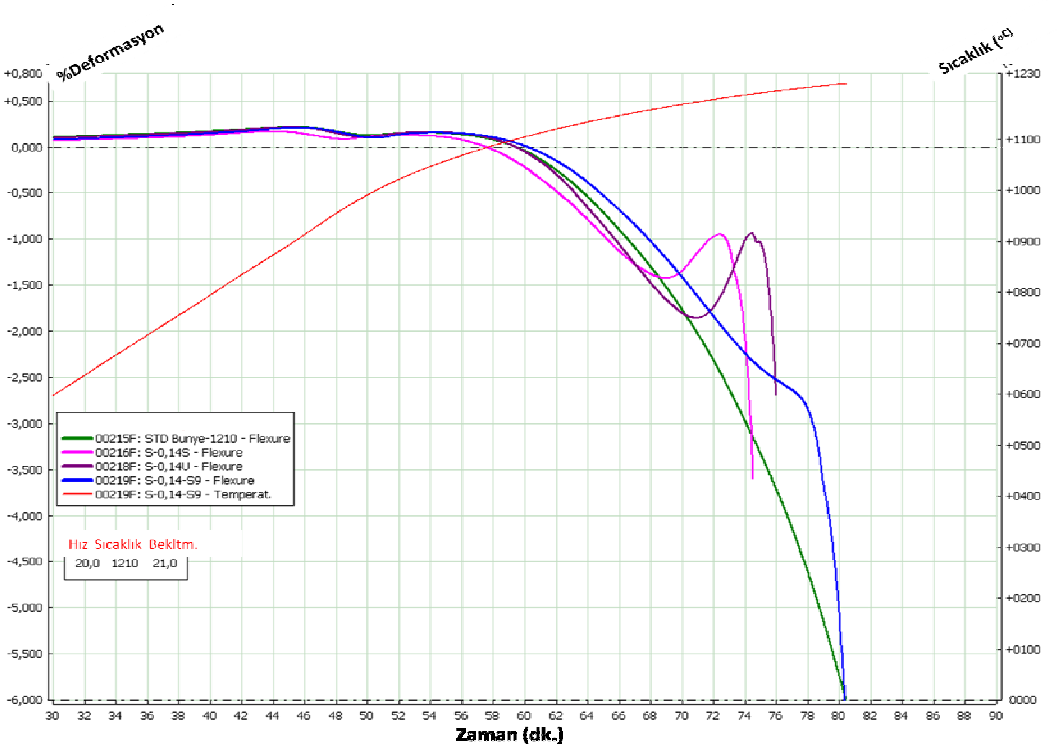
Sabit porselen karo bünyesine SiC katkısı ile yüksek sıcaklıkta piroplastik kütlede oksitlenme kaynaklı CO ve CO_2 gazları yüksek miktarda gözenek oluşumuna neden olmaktadır. Gözenekler içerisindeki gaz basıncı etkisi ile büyüme eğiliminde olan kapalı gözenekler bünye deformasyon davranışını da etkilemektedir. %0,14 oranında Sika, UF-15 ve SiC-Lab. kodlu silisyum karbür ilavesi yapılan bünyelerin deformasyon davranışı zamana ve sıcaklığa bağlı olarak standart bünye ile birlikte aynı grafik

üzerinde incelenmiştir (Şekil 7.55-7.56). Deformasyon eğrilerinden özellikle Sika ve UF-15 kodlu silisyum karbür ilave edilen bünyelerin tepe sıcaklığına yakın yüksek oranda genleşme gösterdiği ve eğilmenin tersi yönde hareket ettiği görülmektedir. Bünyelerin genleşme sonrasındaki deformasyon davranışı çok hızlı olduğunda ölçümler yarıda kesilmiştir. Ancak SiC-Lab kodlu geniş tane boyut aralığına sahip silisyum karbür ilavesinde standart bünye ile birlikte azalan hızda bir deformayon davranışı gözlenmektedir. Bununla birlikte, bünyelerde sinterlenme sonrasında gözle görünür bir deformasyon yoktur.

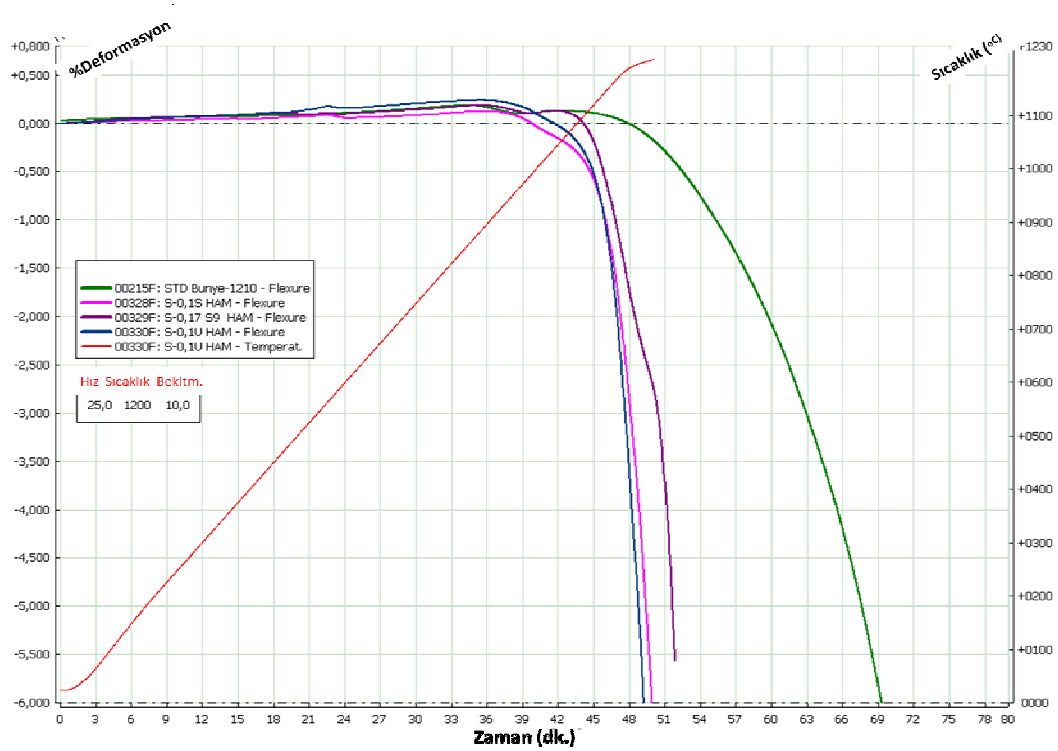


Şekil 7.54. *İki farklı kompozisyona sahip porselen karo bünyelerin zamana bağlı deformasyon hızı eğrisi [110].*

Bünye deformasyon davranışını camsı fazın miktarının ve vizkozitesinin etkilediği bilinmektedir. Ancak, vizkoz sıvı içerisindeki gaz kabarcıklarının sıcaklığın etkisi ile genleşme eğiliminde olması ve genleşme hızının homojen bir şekilde kontrol edilememesinin getirdiği fiziksel etkinin yüksek miktarda deformasyona neden olduğu görülmüştür.



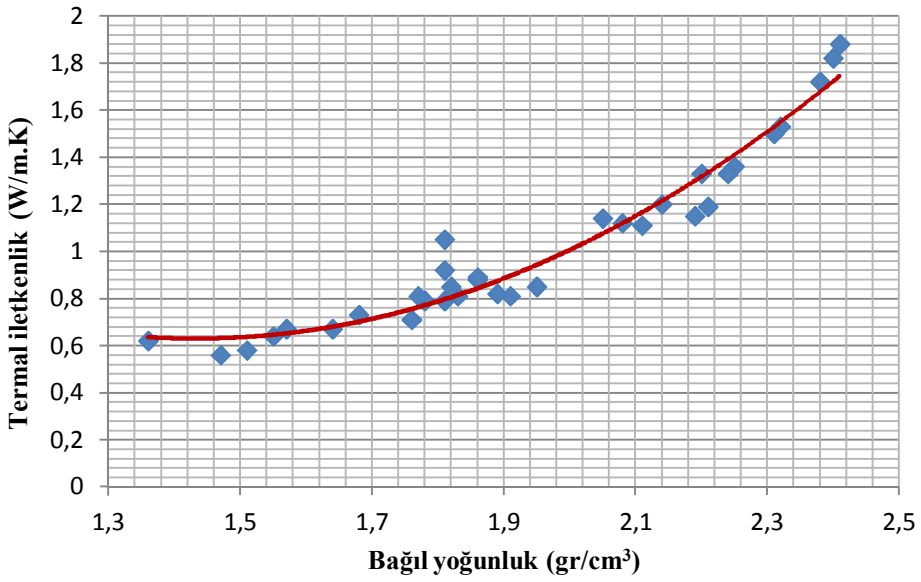
Şekil 7.55. *%0,14 oranında Sika, UF-15 ve SiC-Lab. kodlu silisyum karbür katkılı bünyelerin zamana ve sıcaklığa bağlı deformasyon davranışı*



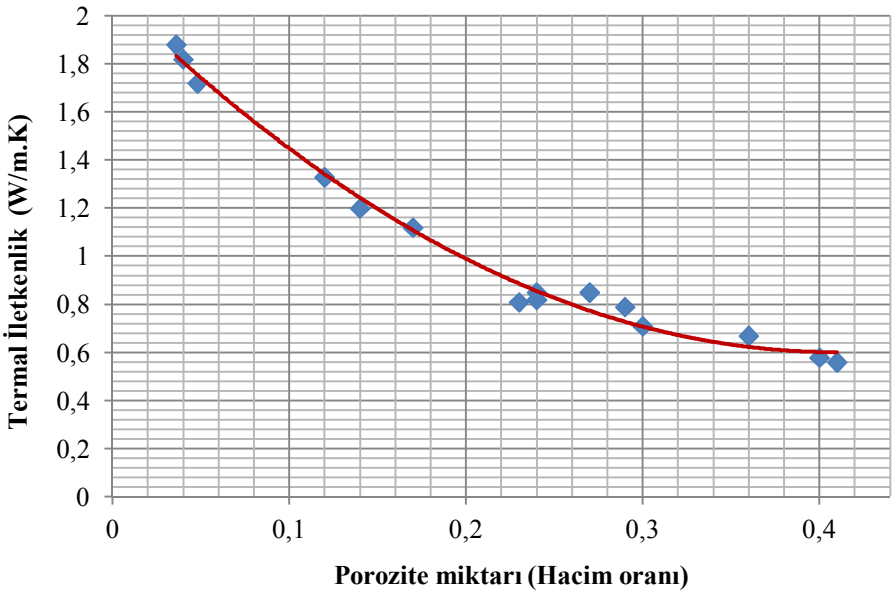
Şekil 7.56. *%0,1 oranında Sika, UF-15 ve %0,17 oranında SiC-Lab. kodlu silisyum karbür katkılı bünyelerin zamana ve sıcaklığa bağlı deformasyon davranışı*

7.2.5. Bünyelerin termal iletkenlik ve effüsivite ölçüm sonuçları

Çalışma kapsamında farklı tane boyutunda ve farklı miktarlarda SiC katkısı ile elde edilen bünyeler değişen tepe sıcaklıklarında sinterlenmiştir. Elde edilen bünyelerin termal iletkenlik ve effüsivite değerleri yoğunluğa ve bünye içerisindeki toplam por hacmine bağlı olarak Şekil 7.57 ve 7.58'da verilen grafikler üzerinde değerlendirilmiştir SiC miktarına, tane boyutuna ve pişirim sıcaklığına bağlı olarak sinterlenme sırasında gelişen porların boyutu ve miktarı termal iletkenlik değerlerini belirleyen temel parametrelerdir. Ancak bünye içerisinde kararlı ve dengeli bir por boyut dağılımının her koşulda sağlanması mümkün olmadığından bazı durumlarda yoğunluk-iletkenlik ilişkisi bakımından çelişkili ölçüm sonuçları gözlenmiştir. Ancak çoğu durumda yoğunluk düşüşüne paralel bir şekilde iletkenlik değerlerinde düşüşler gözlenmiştir.



Şekil 7.57. *SiC katkılı porselen karo bünyelerde yoğunluğa bağlı termal iletkenlik değişimi*



Şekil 7.58. *SiC katkılı porselen karo bünyelerde por hacmine bağlı termal iletkenlik değişimi*

Çizelge 7.6. *Fiziksel özelliklere bağlı termal özellikler*

PK Bünyeleri	Sıcaklık (°C)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Thermal difüzivite (m^2/s)	Termal effüsivite (Ws½/m²K)	Termal iletkenlik (W/mK)
STD	1200	0,14	2,38	8,05.10^{-7}	1986,4	1,723
	1210	0,05	2,40	8,01.10^{-7}	1923,9	1,818
	1220	0,02	2,41	7,99.10^{-7}	1879,5	1,876
S-0,06-S	1210	4,57	1,75	4,50.10^{-7}	1205,4	0,809
	1220	8,67	1,59	4,32.10^{-7}	1169,9	0,768
S-0,08-S	1210	9,20	1,91	4,53.10^{-7}	1209,7	0,814
	1220	5,96	1,49	4,83.10^{-7}	1265,2	0,879
S-0,1-S	1210	11,92	1,85	4,40.10^{-7}	1186,3	0,787
	1220	10,35	1,48	4,01.10^{-7}	1113,3	0,704
S-0,12-S	1210	13,18	1,88	4,47.10^{-7}	1199,2	0,802
	1220	14,52	1,51	4,28.10^{-7}	1163,9	0,762
S-0,14-S	1210	13,94	1,78	3,90.10^{-7}	1094,6	0,684
	1220	13,63	1,50	3,59.10^{-7}	1036,3	0,621
S-0,16-S	1210	15,31	2,02	4,45.10^{-7}	1195,1	0,797
	1220	12,81	1,47	4,24.10^{-7}	1157,3	0,754

Çizelge 7.7. *Fiziksel özelliklere bağlı termal özellikler*

PK Bünyeleri	Sıcaklık (°C)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm³)	Thermal difüzivite (m²/s)	Termal effüsivite (Ws½/m²K)	Termal iletkenlik (W/mK)
STD	1200	0,14	2,38	$8{,}05.10^{-7}$	1986,4	1,723
	1210	0,05	2,40	$8{,}01.10^{-7}$	1923,9	1,818
	1220	0,02	2,41	$7{,}99.10^{-7}$	1879,5	1,876
S-0,06-U	1210	10,73	1,81	4,41.10-7	1187,5	0,789
	1220	14,47	1,72	4,17.10-7	1142,7	0,737
S-0,08-U	1210	10,88	1,86	4,86.10-7	1268,6	0,884
	1220	9,78	1,55	4,39.10-7	1184,8	0,786
S-0,10-U	1210	13,07	1,83	4,18.10-7	1145,5	0,741
	1220	13,40	1,48	5,65.10-7	1406,9	1,058
S-0,12-U	1210	14,38	1,81	5,60.10-7	1399,0	1,047
	1220	18,18	1,52	4,58.10-7	1220,2	0,827
S-0,14-U	1210	15,51	1,78	4,58.10-7	1218,1	0,824
	1220	16,59	1,49	4,46.10-7	1195,4	0,798
S-0,16-U	1210	15,51	1,77	4,78.10-7	1255,5	0,868
	1220	16,36	1,42	4,36.10-7	1178,5	0,778

Çizelge 7.8. *Fiziksel özelliklere bağlı termal özellikler*

PK Bünyeleri	Sıcaklık (°C)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm³)	Thermal difüzivite (m²/s)	Termal effüsivite (Ws½/m²K)	Termal iletkenlik (W/mK)
STD	1200	0,14	2,38	$8{,}05.10^{-7}$	1986,4	1,723
	1210	0,05	2,40	$8{,}01.10^{-7}$	1923,9	1,818
	1220	0,02	2,41	$7{,}99.10^{-7}$	1879,5	1,876
S-0,10-S9	1190	0,59	2,32	7,65.10-7	1749,6	1,530
	1200	0,08	2,21	6,58.10-7	1635,4	1,326
	1210	0,06	2,08	5,48.10-7	1517,4	1,122
	1220	0,11	1,75	4,53.10-7	1207.4	0,812
S-0,14-S9	1190	0,73	2,31	7,49.10-7	1732,8	1,500
	1200	0,06	2,12	5,72.10-7	1544,8	1,168
	1210	0,08	1,86	4,89.10-7	1275,5	0,892
	1220	0,08	1,57	3,84.10-7	1083,5	0,672
S-0,15-S9	1190	0,81	2,31	7,47.10-7	1729,8	1,495
	1200	0,09	2,11	5,41.10-7	1513,1	1,113
	1210	0,09	1,77	4,50.10-7	1203,8	0,807
	1220	0,13	1,55	3,68.10-7	1053,1	0,639

Çizelge 7.8.(Devam) *Fiziksel özelliklere bağlı termal özellikler*

S-0,16-S9	1190	0,45	2,25	6,81.10-7	1659,9	1,360
	1200	0,10	2,12	6,05.10-7	1579,5	1,228
	1210	0,15	2,14	5,91.10-7	1564,4	1,202
	1220	0,19	1,47	3,28.10,-7	979,70	0,562
S-0,17-S9	1190	0,49	2,25	6,73.10,-7	1651,2	1,355
	1200	0,11	2,05	5,59.10-7	1531,9	1,146
	1210	0,26	1,64	3,85.10-7	1084,6	0,673
	1220	6,88	1,51	3,38.10-7	996,9	0,579
S-0,18-S9	1190	0,95	2,38	7,26.10-7	1707.5	1,454
	1200	0,15	2,19	5,64.10-7	1536,6	1,154
	1210	0,19	1,76	4,03.10-7	1117,8	0,709
	1220	10,64	1,62	3,49.10-7	1018,9	0,602
S-0,19-S9	1190	0,50	2,24	6,61.10-7	1638,4	1,333
	1200	0,17	1,95	4,68.10-7	1236,8	0,846
	1210	1,20	1,67	4,09.10-7	1129,3	0,722
	1220	14,1	1,64	3,29.10-7	982,90	0,505
S-0,20-S9	1190	0,52	2,21	6,38.10-7	1613,8	1,289
	1200	0,32	1,83	4,48.10-7	1199,9	0,803
	1210	6,84	1,68	4,12.10-7	1133,9	0,727
	1220	3,15	1,36	3,59.10-7	1036.5	0,621

7.2.6. Sonuçlar ve tartışma

Endüstriyel standart bir porselen karo bünyeye sistematik bir şekilde yapılan Sika (d_{90}:2,33 µm, S:~10m^2/gr) ve UF-15 (d_{90}: 1,5µm, S:15m^2/gr) kodlu SiC tozları katkıları ile tane boyut aralığı daha geniş olan SiC-Lab. (d_{90}: 9,44µm, S:4-6m^2/gr) kodlu SiC katkılarının bünye sinterlenme süreci ve fiziksel özellikleri üzerine etkisinin incelendiği çalışmada deformasyon direnci yüksek bir bünye ve birbirinden bağımsız gözenekler içeren homojen bir mikroyapı elde edilmeye çalışılmıştır.

Dar bir aralıkta yapılan Sika ve UF-15 kodlu SiC katkılarında, ilave miktarındaki artışa paralel olarak açık gözeneklilik ve dolayısı ile su emme değerlerinde önemli artışlar olduğu tespit edilmiştir. SiC artışı ile birlikte artan por miktarı sonucu porların bir araya gelmesi ve birbirine bağlanması büyük porların oluşmasına neden olmaktadır. Bu sayede sağlanan yoğunluk düşüşü hem bünyelerin deformasyon direncini düşürmekte, hem de eğme mukavemetini olumsuz yönde etkilemektedir. Çalışmalarda, katkı miktarındaki artış ile yoğunlukta istenilen düşüşler sağlanamadığı gibi oluşturulan gözeneklerin bir araya gelmesi ve genleşmesi nedeniyle açık gözeneklilikte ve dolayısı ile su emme değerlerinde keskin artışlar tespit edilmiştir. Bununla birlikte çalışılan tane

boyutu aralığında %0,06 ve %0,08 üzerindeki ilave miktarının bünye içerisinde etkin ve homojen bir gözenek oluşturma sürecine katkı sağlamayacağı belirlenmiştir.

SiC tane boyutu arttıkça oksitlenme hızı düşerken, oksitlenmeye başladığı sıcaklıklar da yükselmektedir. Bu nedenle D_{50} ve D_{90} değeri yaklaşık ~2,5-9,5µm arasında değişen SiC-Lab tozları ile elde edilen bünyelerde oksitlenmeye bağlı olarak gelişen, gözenek oluşumu ve gözeneklerin sıcaklığın etkisi ile büyümesi süreçlerinin daha yavaş ve kontrollü bir şekilde geçilmesi sağlanmaktadır. Özellikle %0,14-0,16 aralığında yapılan katkılarda sıfıra yakın su emme değerleri ile yaklaşık 1,47 ve 1,55gr/cm^3 gibi düşük yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Geniş tane boyut aralığına sahip SiC tozları katkısı ile elde edilen bünyelerin sinterlenmesi ile istenilen kapalı por hacmine ve dolayısı ile yoğunluk değerlerine sıfıra yakın su emme ile ulaşılabildiği görülmüştür.

Bünyelere yapılan sinterlenme analizleri fiziksel özellikleri desteklemektedir. SiC tane boyutunun düşürülmesi ve/veya katkı miktarındaki artışlara paralel olarak genleşme hızının ve dolayısı ile benzer sürelerdeki genleşme miktarının arttığı tespit edilmiştir. Sinterlenmenin son aşamasında, özellikle ürün deformasyon davranışını olumsuz yönde etkileyen ve açık gözenekliliğe neden olan genleşme hızının, tane boyutu daha yüksek ve geniş bir aralıkta değişen SiC-Lab. kodlu katkılar ile kontrol edilebildiği görülmüştür. SiC-Lab tozları ile hazırlanan bünyelerdeki por kabalaşmasının ve genleşmenin çok daha geniş bir aralıkta ve düşük hızda gerçekleştiği belirlenmiş ve bu sayede sıfıra yakın su emme değerleri ile minimum 1,47gr/cm^3 yoğunluk değerine sahip bünyeler geliştirilmiştir. Genleşme hızının zamana ve sıcaklığa bağlı olarak daha yavaş gerçekleşmesi nedeni ile bünyelerde piroplastik deformasyon problemleri ile karşılaşılmamıştır. %0,14-0,16 aralığında yapılan katkılar sonucunda elde edilen yoğunluk değerleri 1,47-1,57gr/cm^3 aralığında değişmektedir. Buna bağlı termal iletkenlik değerlerinin ise 0,56-0,67W/m.K aralığında değiştiği belirlenmiştir.

7.3. Sinterlenme Sıcaklığı Düşük ve Sinterlenme Hızı Yüksek Olan Porselen Karo Reçetelerine SiC Katkıları

SiC tanelerinin oksitlenme sıcaklığı ve hızı (gaz açığa çıkarma sıcaklığı ve hızı) tane boyutuna bağlıdır. Tane boyutu düşürüldüğünde oksitlenme sıcaklığı düşmekte ve oksitlenme hızı artmaktadır. Bu nedenle bünye daha erken sıcaklık ve sürelerde genleşme göstermektedir. Bünyenin erken sıcaklık ve sürelerde genleşme eğiliminde

olması açık porozitelerin kapanmasını engellemektedir. Bu nedenle su emme değerleri yükselmektedir. Tane boyutunun düşük olması aynı zamanda boyutları daha küçük porların oluşmasını sağlamaktadır. Ancak tanelerin homojen dağıtılamaması kabalaşan porların bir araya gelmesine neden olduğu ve birbirinden bağımsız por elde edilmesini zorlaştırdığı görülmüştür. Por kabalaşmasının etkileyen diğer bir parametrenin sinterlenme hızını ve sıcaklığını da belirleyen ve kompozisyona bağlı olarak değişen camsı fazın vizkozitesi ve yüzey gerilimi olduğu bilinmektedir [50-54]. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda ise sinterlenme sıcaklığının por kabalaşma hızını etkileyen en önemli parametre olduğu görülmüştür. Bu nedenle SiC por yapıcı ilavelerin kullanıldığı bünye kompozisyonu sinterlenme sıcaklığı ne kadar düşük olursa oksitlenme sonucu oluşan porların boyut artışının belirli bir seviyede kalacağı düşünülmüştür.

Bu nedenlerden dolayı tez kapsamında düşük sinterlenme sıcaklığına ve hızlı sinterlenme kinetiğine sahip porselen karo bünyeleri ile çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar Bölüm 6.3'de verilen BM ve D5 kodlu porselen karo reçeteleri daha önce yapılan bir tez çalışmasından [65] alınan bünyelere farklı tane boyutlarına sahip UF15 ve Sika kodlu SiC tozları %0,1 oranında ilave edilmiştir. Geliştirilen standart, BM ve D5 koldu porselen karo reçeteleri deneysel çalışmalar bölümünde Çizelge 6.1'de, reçete üretim parametreleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

7.3.1. Pişirim sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı fiziksel özellikler

Çalışma kapsamında, daha düşük sıcaklıklarda camsı faz oluşumunu sağlayarak daha düşük vizkozitede gelişebilen camsı faz kompozisyonları BM ve D5 kodlu bünyelerin daha düşük tepe sıcaklıklarında sinterlenmesi nedeniyle SiC oksitlenme reaksiyonları ile oluşan porların sıcaklığın etkisi ile kabalaşmasının engellenmesi amaçlanmıştır. Sika ve UF-15 kodlu SiC ilave edilen bünyeler sırasıyla BM+0,1Sika, BM+0,1UF15 ve D5+0,1Sika ve D5+0,1UF15 şeklinde kodlandırılmıştır. Geliştirilen bünyelerin farklı sıcaklıklar için belirlenen fiziksel özellikleri standart porselen karo bünyeleri ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.9'da verilmiştir.

STD kodlu standart porselen karo bünyesi 1190^{o}C tepe sıcaklığında %8,44 oranında pişme küçülmesi ile %0,5'in altında su emme değerine ulaşmakta ve bünye için sinterlenme tamamlanmaktadır. BM ve D5 kodlu porselen karo bünyeleri ise sırasıyla 1170 ve 1180^{o}C tepe sıcaklıklarında %8,09 ve %9,23 oranında pişme küçülmesi ile sıfıra yakın su emme değerine ulaşmakta ve bünyeler için sinterlenmenin

tamamlandığı görülmektedir. Bünye reçetelerinde özellikle Li_2O ve toplam alkali miktarının arttırılması ve optimum MgO/CaO oranının sağlanması ile sinterleme sırasında gelişen camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesi belirgin bir şekilde düşürülerek bünyelerin sinterleme hızı artırılmış, böylece bünyelerin daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde pişirilmesi mümkün olmuştur [65].

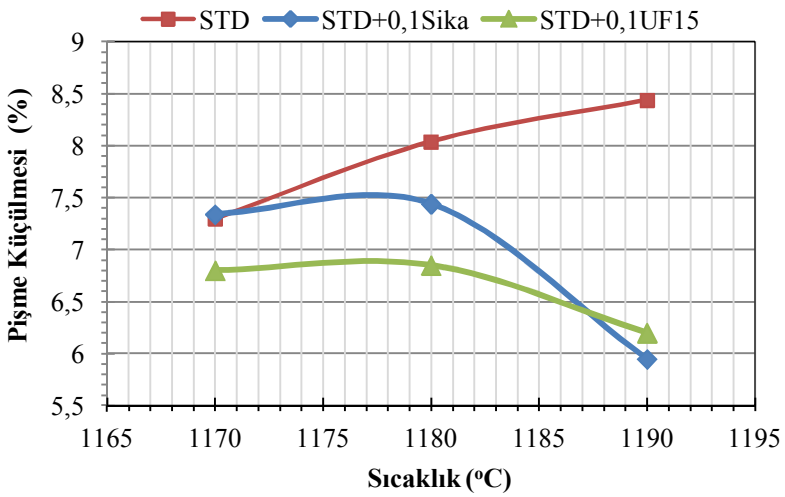
STD bünyeye %0,1 oranında Sika ve UF 15 kodlu SiC katkılarında bünyenin 1180^oC'ye kadar küçülme davranışı gösterdiği bu sıcaklıktan itibaren ise genleşmeye başladığı gözlenmektedir (Şekil 7.59). 1180-1190^oC sıcaklık aralığında su emme değerlerinin düşük çıkması bünyede kapalı porların genleştiğini ve açık porozite olmadığını göstermektedir. Pişme sıcaklığına bağlı su emme ve yoğunluktaki değişim Şekil 7.60 ve 7.61'da verilmiştir. 1170-1190^oC sıcaklık aralığında sinterlenen standart bünyelerde özellikle 1190^oC'den itibaren bünyelerin genleştiği ve sıfıra yakın su emme değerlerinin yakalandığı görülmekle birlikte yoğunluk değerlerinin istenilen seviyelere düşmediği görülmektedir. STD bünyede sıcaklık artışına paralel olarak artan kapalı porlar nedeni ile 1170^oC sıcaklıktan itibaren yoğunluğun yüksek oranda düştüğü görülmektedir (Şekil 7.61). Tane boyutu daha düşük olan UF15 kodlu SiC katkılı standart bünyede yoğunluktaki düşüşün daha yüksek olduğu belirlenmiştir. STD-UF15 kodlu bünyenin sıfır su emme değerinde daha düşük yoğunlukta elde edilebildiği görülmektedir. Ancak 1180-1190^oC sıcaklık aralığındaki por genleşmesi kontrol edilemediğinden bünyede deformasyonlar görülmüştür. Sıcaklığa bağlı mukavemet değerlerindeki değişim diğer fiziksel özelliklerdeki değişimleri desteklemektedir (Şekil 7.62). 1180^oC tepe sıcaklığından itibaren mukavemet değerleri düşmeye başlamış ancak kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmüştür. Standart bünye kompozisyonlarına düşük oranlarda yapılan SiC katkıları ile bağıl yoğunluların beklenilen sevilere düşmediği daha önce yapılan benzer çalışmalarda da görülmüştür. Standart bünyeye benzer katkılar referans amaçlı yapılmıştır. Daha önceki saf SiC katkısı çalışmalarında endüstriyel bir standart porselen karo reçetesi kulanılmıştır. Bu çalışmada genel bir porselen karo reçetesi laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır. Bu nedenle benzer oranda yapılan Sika ve UF-15 bünyelerinden farklı sonuçlar gözlenmektedir. Bu durum, değişen kompozisyonlar için benzer tane boyutunda ve orandaki katkıların bünye sinterlenme davranışının farklı olması nedeni ile fiziksel özelliklerini oldukça farklı şekilde etkilediğini göstermektedir. Bu nedenle SiC tane boyutu, miktarı ve bünye

kompozisyonu olmak üzere üç farklı değişkenin hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir.

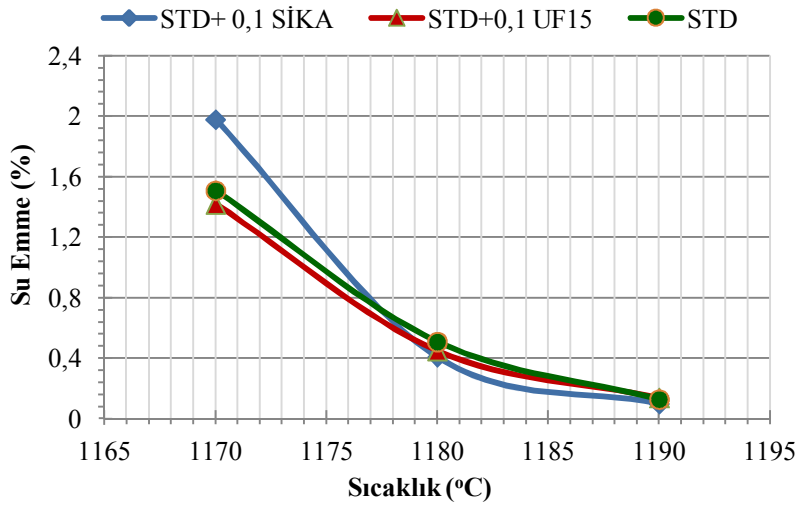
Benzer şekilde BM ve D5 gibi standart porselen karo bünyelerine göre sinterlenme kinetiği yüksek ve sinterlenme sıcaklığı düşük olan bünyelere yapılan %0,1 oranındaki SiC katkılarında sıcaklığa bağlı fiziksel özelliklerin oldukça değişken olduğu görülmektedir. BM bünyesinde sinterlenme için en uygun tepe sıcaklığının 1170^{o}C olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, Sika ve UF-15 katkılı bünyelerin fiziksel özellikleri 1170^{o}C ve altı sıcaklıklarda incelenmiştir. BM bünyesinin 1160^{o}C ve 1170^{o}C tepe sıcaklığında gösterdiği yüksek deformasyon nedeni ile pişme küçülmeleri ölçülememiştir (Çizelge 7.9).

Çizelge 7.9. *Geliştirilen porselen karo bünyelerinin fiziksel test sonuçları*

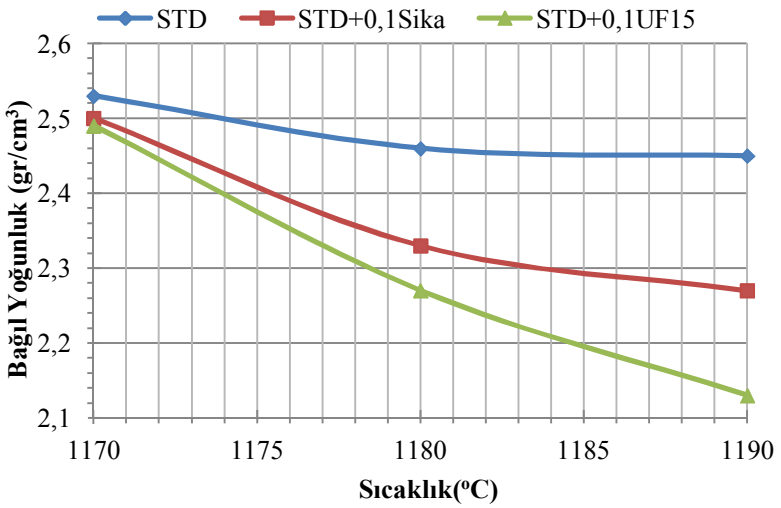
PK Bünyeleri	Sıcaklık (^oC)	Pişme Küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Görünen Gözeneklilik (%)	Pişmiş Mukavemet (Kg/cm^2)
STD Bünye	1170	7,30	1,51	2,53	6,20	553
	1180	8,04	0,51	2,46	1,38	706
	1190	8,44	0,13	2,45	0,34	790
STD+0,1Sika	1170	7,34	1,98	2,50	6,84	543
	1180	7,44	0,41	2,33	0,29	650
	1190	5,95	0,10	2,27	0,09	624
STD+0,1UF15	1170	6,80	1,42	2,49	7,27	509
	1180	6,85	0,45	2,27	0,41	584
	1190	-	0,14	2,13	0,30	584
BM Bünye	1170	8,09	0,05	2,38	0,00	678
	1180	8,24	0,00	2,39	0,00	668
	1190	8,53	0,00	2,39	0,00	606
BM+0,1 Sika	1140	5,66	4,58	1,97	10,58	452
	1150	6,00	2,17	2,30	4,34	421
	1160	-	1,68	2,38	6,45	399
	1170	-	2,52	2,03	8,28	-
BM+0,1UF15	1140	5,26	4,89	2,51	13,23	488
	1150	5,86	2,71	2,40	8,43	418
	1160	-	0,57	2,15	1,42	480
D5 Bünye	1170	7,99	2,01	2,50	8,30	533
	1180	9,23	0,13	2,40	0,42	622
	1190	9,52	0,01	2,41	0,11	624
D5+0,1Sika	1150	5,66	6,08	2,46	13,73	441
	1160	5,95	3,70	2,37	9,77	492
	1170	-	2,55	1,91	0,77	429
	1180	-	0,86	1,38	1,17	-
D5+0,1UF15	1150	5,66	6,39	2,49	15,76	437
	1160	5,46	2,44	2,30	8,31	452
	1170	-	0,30	1,88	0,91	423
	1180	-	4,11	1,27	4,96	-



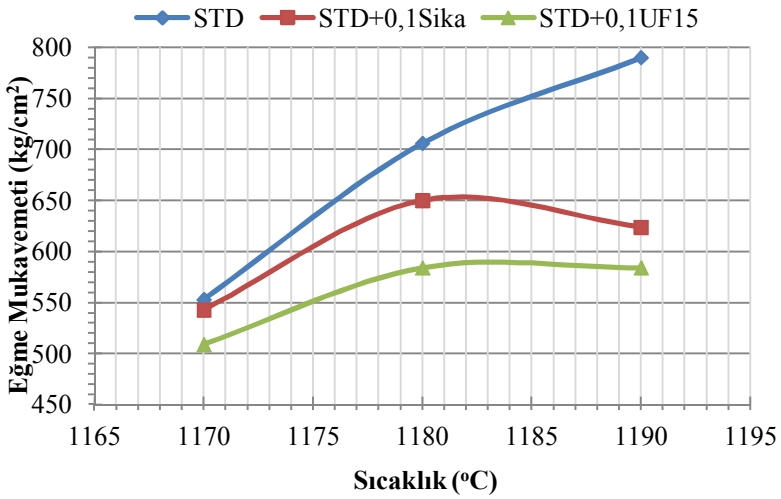
Şekil 7.59. *STD ve SiC katkılı standart bünyelerin sıcaklığa bağlı pişme küçülmeleri*



Şekil 7.60. *STD ve SiC katkılı standart bünyelerin sıcaklığa bağlı % su emme değişimi*



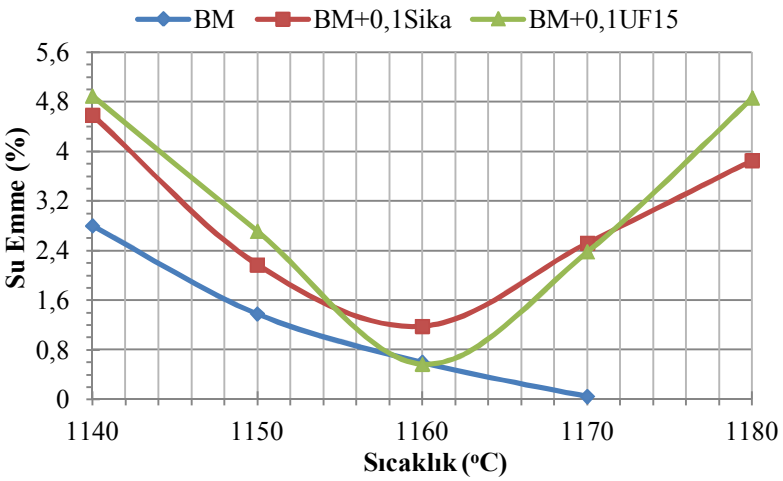
Şekil 7.61. *STD ve SiC katkılı standart bünyelerin sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi*



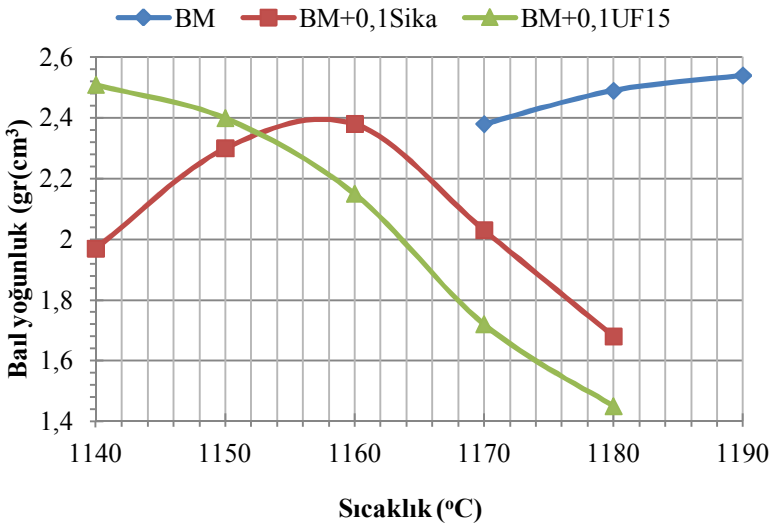
Şekil 7.62. *STD ve SiC katkılı standart bünyelerin sıcaklığa eğme mukavemeti değişimi*

Geliştirilen BM bünyesi 1170°C sıcaklıkta yaklaşık sıfır su emme değerine %8 oranında pişme küçülmesi ile ulaşmaktadır. Camsı faz miktarı standart bünyeye oranla daha yüksek olan BM bünyesinin sinterlenme sıcaklığı yaklaşık 20°C daha düşüktür. SiC ilaveli BM bünyelerinin 1150-1160°C sıcaklık aralığında bünyede %6 oranında pişme küçülmesinin ardından por kabalaşması nedeni ile genleşme eğiliminde olduğu görülmektedir. Her iki katkıda su emme değerlerini 1160°C'den itibaren artmaya başladığı belirlenmiştir (Şekil 7.63). Nitekim, 1170°C'de yaklaşık %2,5 su emme değerleri elde edilmektedir. Bu sıcaklıktan itiberen % su emme değerleri artmaya devam etmektedir. Bünye açık gözenekliliğe giderken yoğunluk değerlerinin de önemli

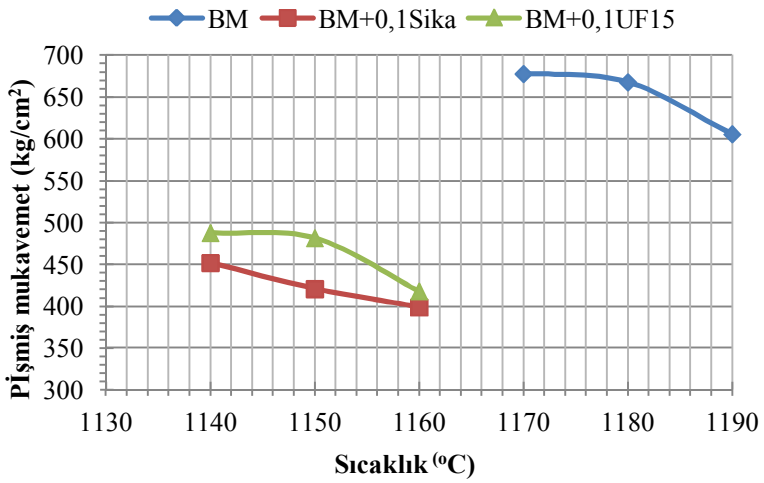
oranda düştüğü belirlenmiştir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda bünyelerin önemli oranda deformasyona uğradığı görülmüştür. 1160°C'de ölçülebilen mukavemet değerlerinin istenilen düzeyde olduğu görülmektedir. Ancak bu sıcaklıklarda istenilen kapalı gözeneklilik ve yoğunluk değerleri sağlanamamıştır.



Şekil 7.63. *BM ve SiC katkılı BM bünyelerinin sıcaklığa bağlı % su emme değişimi*

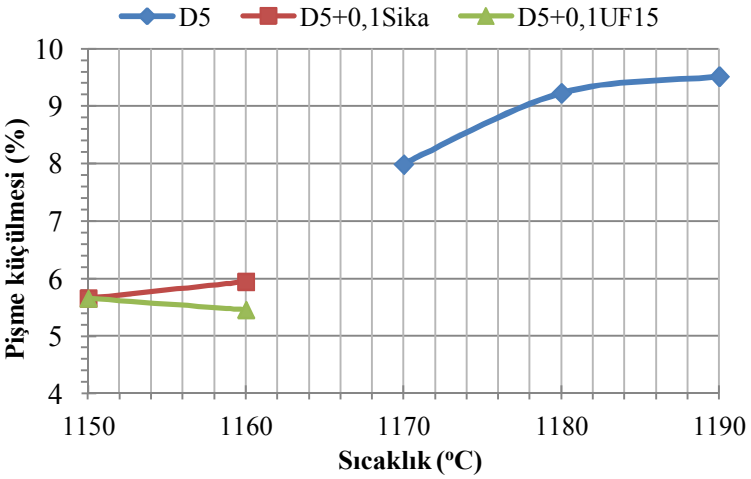


Şekil 7.64. *BM ve SiC katkılı BM bünyelerinin sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi*

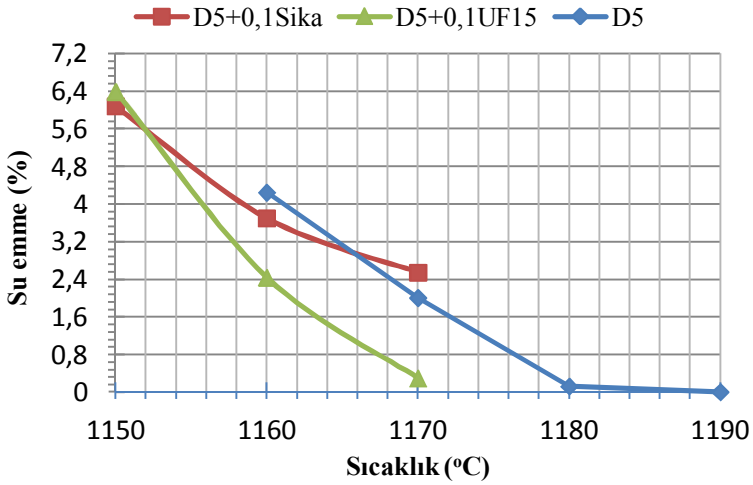


Şekil 7.65. *BM ve SiC katkılı BM bünyelerinin sıcaklığa bağlı eğme mukavemeti*

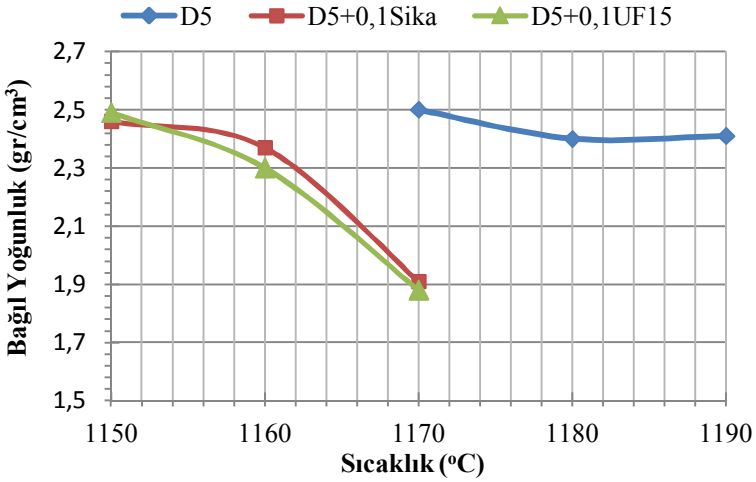
D5 bünyesinde de benzer bir durum gözlenmektedir. D5 bünyesi 1180°C sıcaklıkta yaklaşık sıfır su emmeye %9,5 oranında pişme küçülmesi değeri ile ulaşmaktadır. SiC katkılı D5 bünyelerinin 1160-1170°C sıcaklık aralığında bünyede %5,46-5,95 oranında pişme küçülmesinin ardından por kabalaşması nedeniyle deformasyonlar gözlenmeye başlanmıştır. Bu nedenle 1160°C'nin üzerinde pişme küçülmeleri ölçülememiştir (Şekil 7.66).



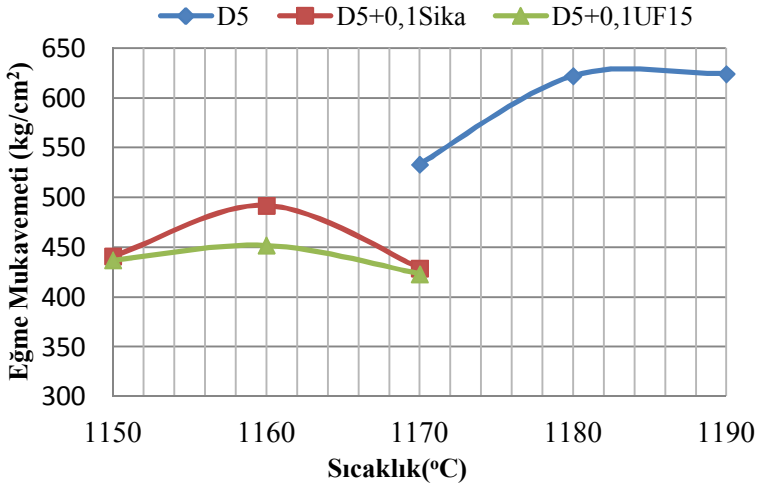
Şekil 7.66. *D5 ve SiC katkılı D5 bünyelerin sıcaklığa bağlı pişme küçülmeleri*



Şekil 7.67. *D5 ve SiC katkılı D5 bünyelerinin sıcaklığa bağlı % su emme değişimi*



Şekil 7.68. *D5 ve SiC katkılı D5 bünyelerinin sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi*



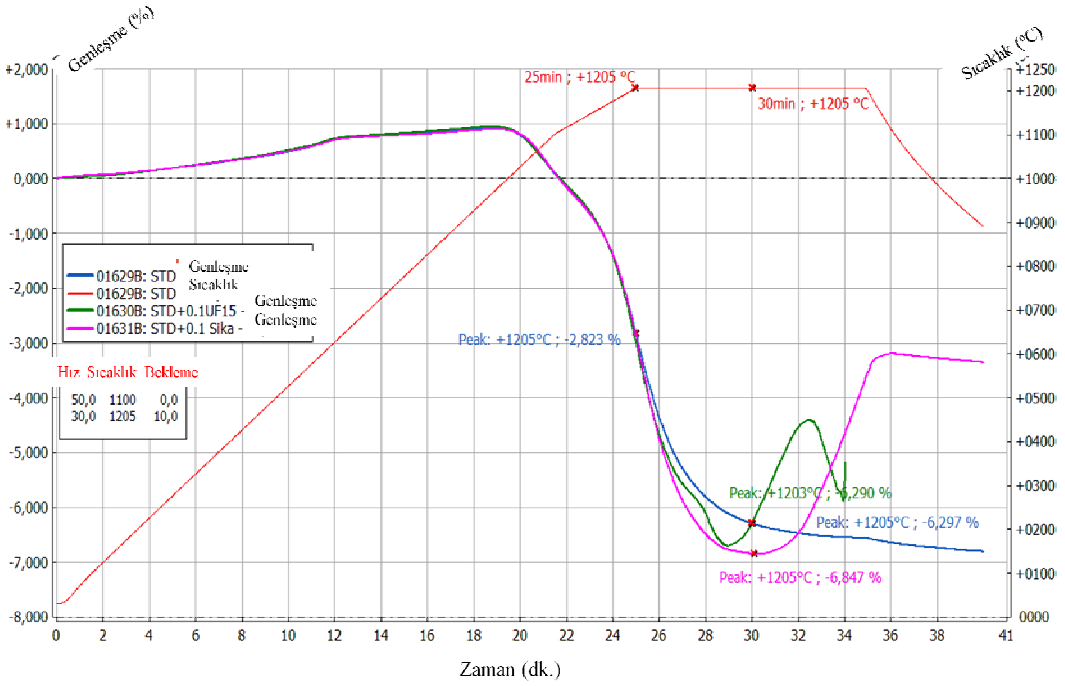
Şekil 7.69. *D5 ve SiC katkılı D5 bünyelerinin sıcaklığa bağlı eğme mukaveti*

7.3.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi

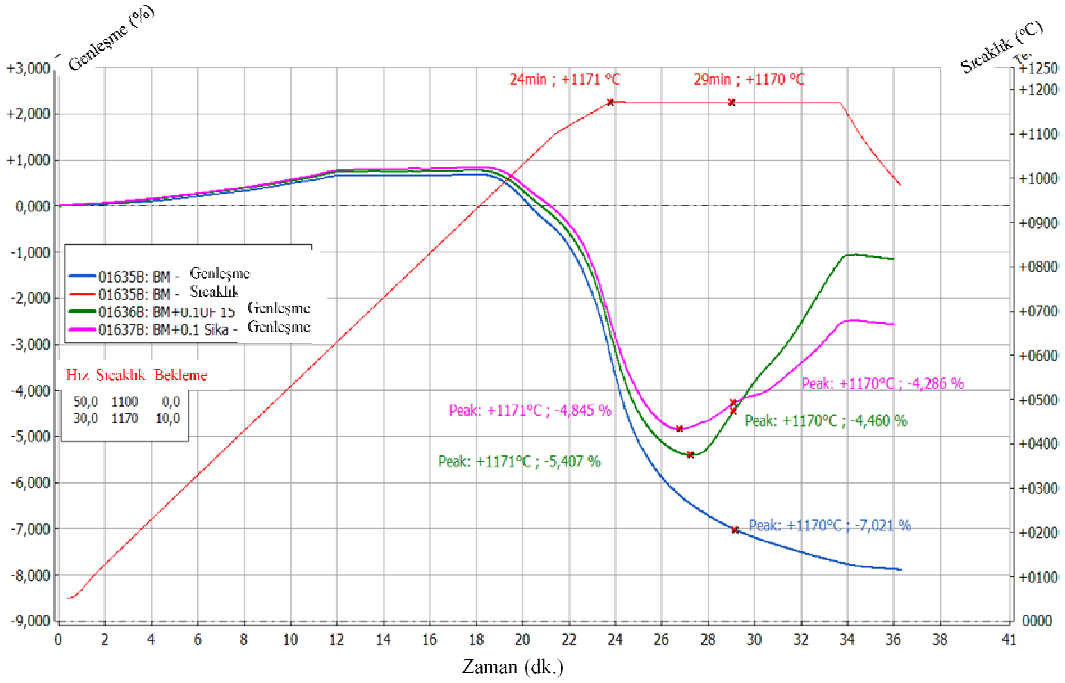
Geliştirilen standart porselen karo ve SiC katkılı standart bünyelerin sinterlenme davranışı 1205^{o}C'de 10dk. bekletilmek suretiyle incelenmiştir. Sinterlenme eğrileri karşılaştırmalı olarak aynı grafik üzerinde verilmiştir (Şekil 7.70). Eğriler incelendiğinde tepe sıcaklığına kadar olan süreçte bünyelerin benzer sinterlenme davranışı gösterdiği, bekleme süresince ise Sika ve UF15 kodlu SiC katkılı bünyelerin genleşmeye başladığı görülmektedir. SiC katkılı bünyelerin sinterlenme sıcaklığına kadar küçülmeye devam ettiği ve sinterlenmenin gereği olarak mevcut açık porozitelerin kapandığı söylenebilir. Tepe sıcaklığında 4 dk. bekleme süresi sonrasında ise hızlı bir şekilde genleşme göstermektedir. Tane boyutu kısmen daha düşük olan UF-15 kodlu katkıda farklı olarak daha erken bir sürede ve daha hızlı gerçekleşen bir genleşme davranışı görülmektedir. Sika katkılarında ise zamana bağlı olarak daha geniş bir aralıkta bünye genleşme eğilimindedir. SiC tane boyutunun düşük olması etkin bir por yapıcı olmasının yanında genleşme hızını da artırmaktadır. Genleşme hızının yüksek olması oluşan gözenekliliğin kontrol edilmesini güçleştirmektedir. Bu durum birbiri ile bağlantılı gözenek oluşumu nedeni ile eğme mukavemetlerini ve bünye deformasyon direncini olumsuz yönde etkilemektedir.

Sinterlenme sıcaklığı düşük ve sinterlenme hızı daha yüksek olan BM bünyesi ve SiC katkılı BM bünyelerinin sinterlenme davranışı 1170^{o}C tepe sıcaklığında incelenmiştir (Şekil 7.71). Camsı faz miktarı yüksek ve camsı fazın vizkositesinin düşük olduğu BM bünyelerinde oksitlenme ve gözenek oluşumunun sinterlenme sürecine etkisi çok daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Deneysel çalışmada tek değişken bünye kompozisyonu ve dolayısı ile camsı faz miktarı ve vizkozitesidir. SiC ilaveli BM bünyeleri sinterlenme eğrilerinde pişme küçülmelerindeki standart bünyeye oranla %2-2,5 oranındaki düşme dikkati çekmektedir. Sinterlenmenin ara kademesi boyunca sinterlenme eğrilerinin zamana bağlı olarak bir miktar ötelendiği görülmektedir. Son evreye gelindiğine ise oluşan gözeneklilik sinterlenmenin önünde bir direnç oluşturarak maksimum küçülme yada maksimum yoğunluğa ulaşılmadan genleşme ve por kabalaşmasına neden olmaktadır. Sinterlenme kinetiği yüksek olan bünyede por genleşmesinin yoğunlaşmanın önüne geçtiği ve daha erken sürelerde genleşmeye neden olduğu gözlenmektedir. BM bünyesi sinterlenme eğrilerinde dikkati çeken diğer bir nokta ise genleşmenin gerçekleştiği son evrede genleşmenin zamana bağlı lineer

durumdan sapmasıdır. Bu sapmanın bünyenin özellikle yüksek sıcaklıklarda piroplastik deformasyona uğramasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



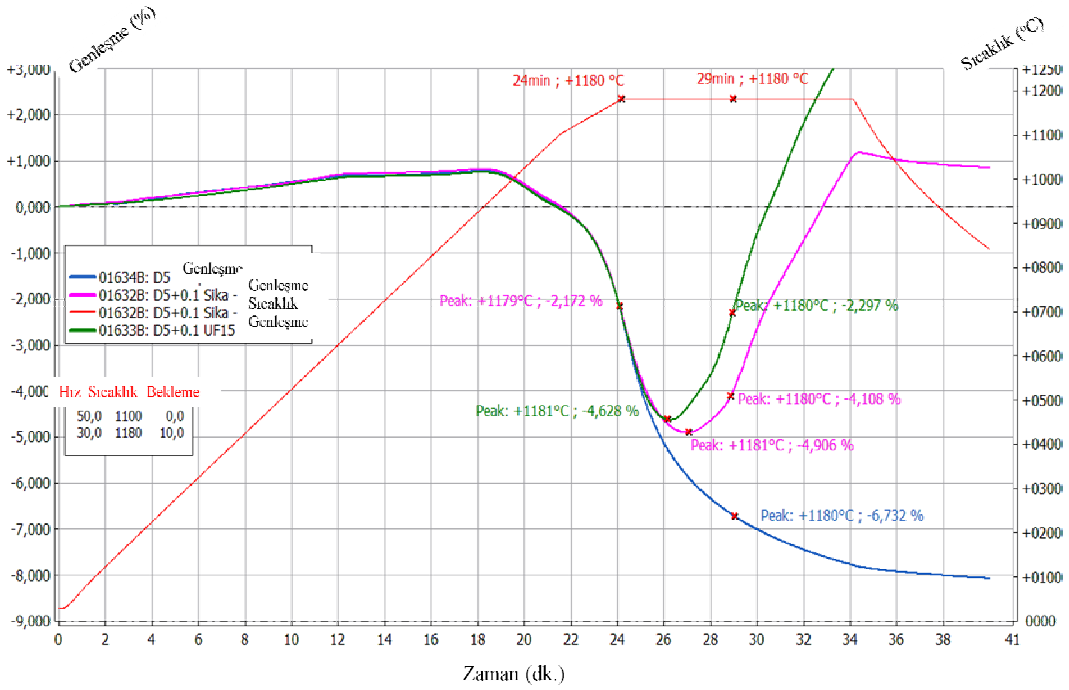
Şekil 7.70. *STD ve SiC içeren STD bünyenin 1205°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*



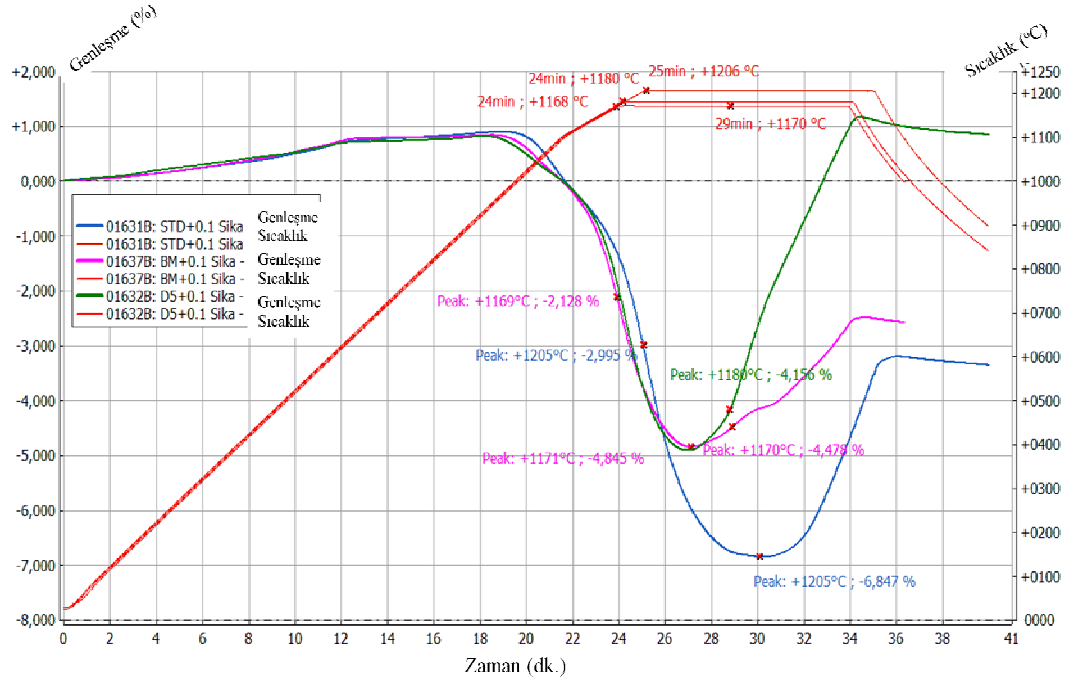
Şekil 7.71. *BM ve SiC içeren BM bünyelerinin 1170°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*

D5 ve SiC katkılı D5 bünyelerinin sinterlenme davranışı 1180^{o}C tepe sıcaklığında incelenmiştir (Şekil 7.72). D5 bünyelerine yapılan SiC katkılarındada benzer bir durum ile karşılaşılmıştır. Bünyede yoğunlaşma tamamlanmadığından bünye erken sürelerde genleşme eğilimindedir. Kısmen daha düşük tane boyutuna sahip SiC katkılarında genleşme kinetiğinin arttığını söylemek mümkündür.

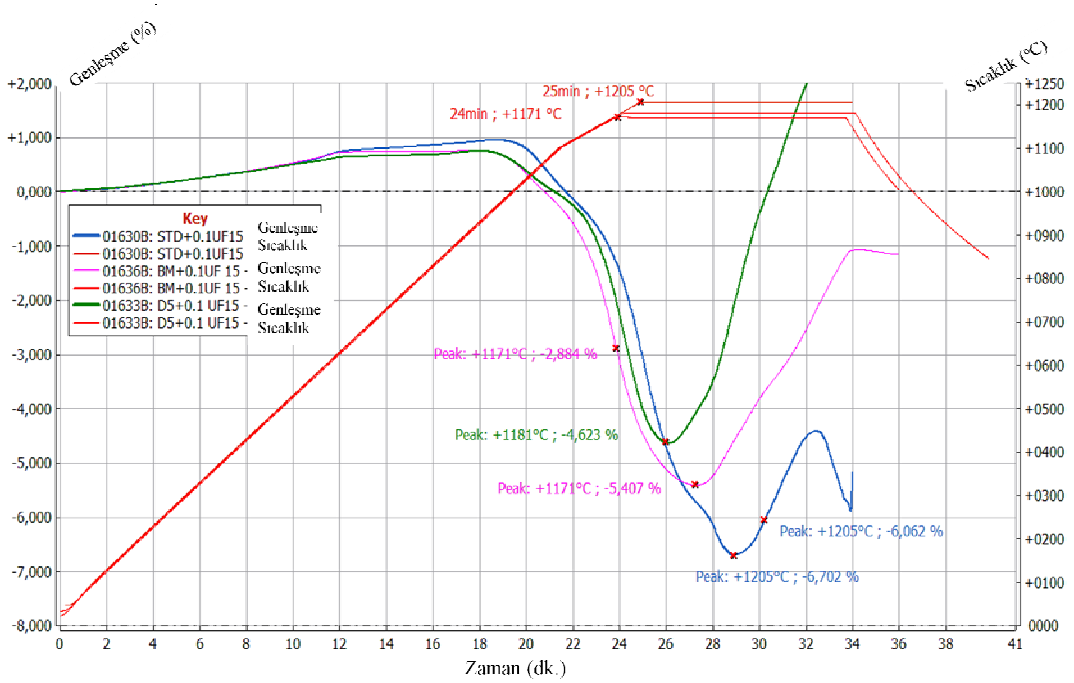
%0,1 oranında Sika ve UF-15 katkılı standart, BM ve D5 bünyelerinin sinterlenme eğrileri aynı grafik üzerinde incelenmiştir (Şekil 7.73-7.74). Sinterlenme kinetiği yüksek olan BM ve D5 bünyelerinde standart bünyeye kıyasla genleşmenin tepe sıcaklığında daha erken bir sürede başladığı görülmektedir. SiC tane boyutu ve miktarı sabit olan kompozisyonlarda SiC oksitlenme kinetiğinin ve oksitlenmeye bağlı oluşan gazların sıcaklığa bağlı genleşme davranışınının kompozisyonlardaki camsı faz miktarı, viskozite ve camsı fazın kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak geliştiği görülmektedir. Sinterlenme davranışı tamamen farklı olan bünyelerde oksitlenmeye bağlı gözenek oluşumu, sıcaklığa bağlı gelişimi ve toplam gözenek hacmi de kompozisyona bağlı olarak değişmektedir. BM bünyesinde oluşan gözeneklerin sıcaklığa ve zamana bağlı genleşme davranışının D5 bünyesine kıyasla daha geniş bir zaman aralığında ve yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Bünye kompozsiyon farkları incelendiğinde, D5 bünyesinin sinterlenme kinetiğinin Na_2O/K_2O ve ilâve olarak MgO/CaO oranlarının optimum ayarlanması ile BM bünyesinde ise ilâve olarak spodümen ile artırıldığı bilinmektedir. Spodümen ilâve edilen BM bünyesinde yumuşama sıcaklığı ve vizkozite önemli oranda düşürülmektedir. Bununla birlikte reaktif bir ergitici olan Li_2O sayesinde yüksek sıcaklıklarda kuvars çözünürlülüğünün arttığı ve viskozitenin tekrar artmaya başladığı bilinmektedir. Buna bağlı olarak sıcaklık vizkozite değişiminin D5 bünyesine oranla daha geniş bir aralıkta olduğu ve tepe sıcaklığında viskozitenin daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Bunların yanında, reçeteye yapılan az miktardaki Li_2O ilavesi camsı fazın viskozitesini belirgin şekilde düşürerek müllit kristallerinin gelişimini desteklemektedir. Müllit gelişiminin de bünyede oluşturulan gözeneklerin genleşme davranışı etkileleyeceği düşünülmektedir. Vizkozite düşüşün toprak alkaliler ile sağlandığı D5 bünyesinde ise yüksek sıcaklık vizkozite değerinin daha düşük olduğu ve bu nedenle por kabalaşmasının daha erken sürede daha hızlı geliştiği düşünülmektedir. D5 bünyesinin deformasyon direncininde daha düşük olduğu laboratuvar şartlarında yapılan pişirimlerde de gözlenmiştir.



Şekil 7.72. *D5 ve SiC içeren D5 bünyelerinin 1180°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*



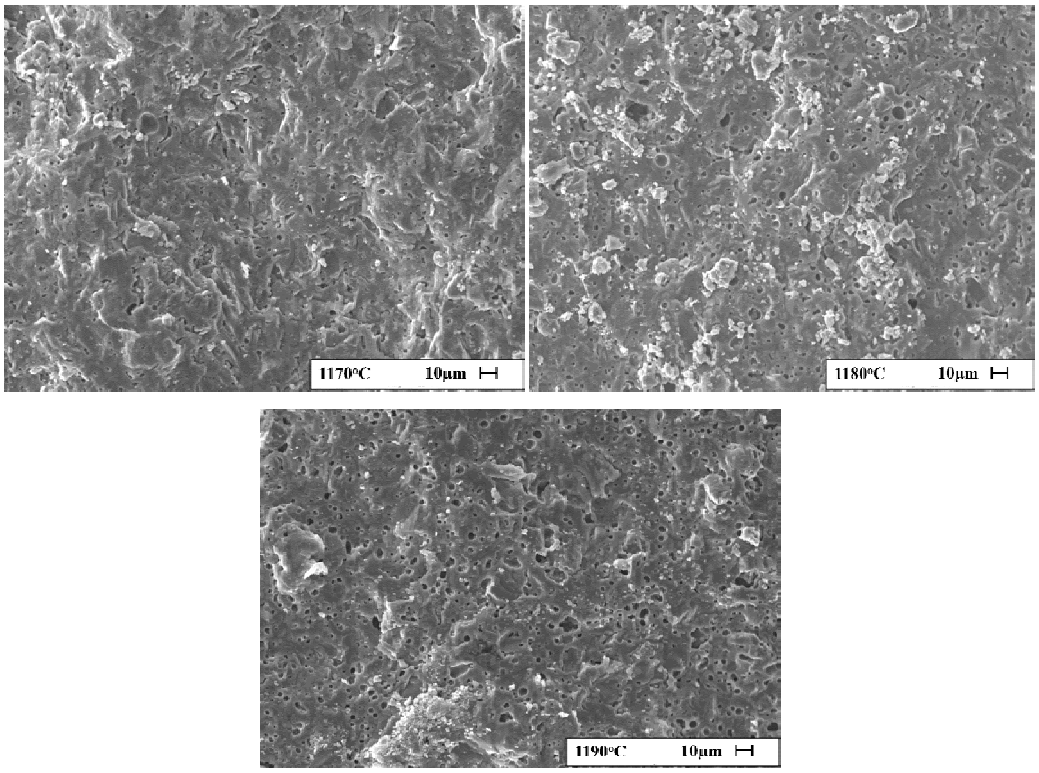
Şekil 7.73. *%0,1 oranında Sika içeren D5, BM ve STD bünyelerinin sinterlenme davranışının karşılaştırılması*



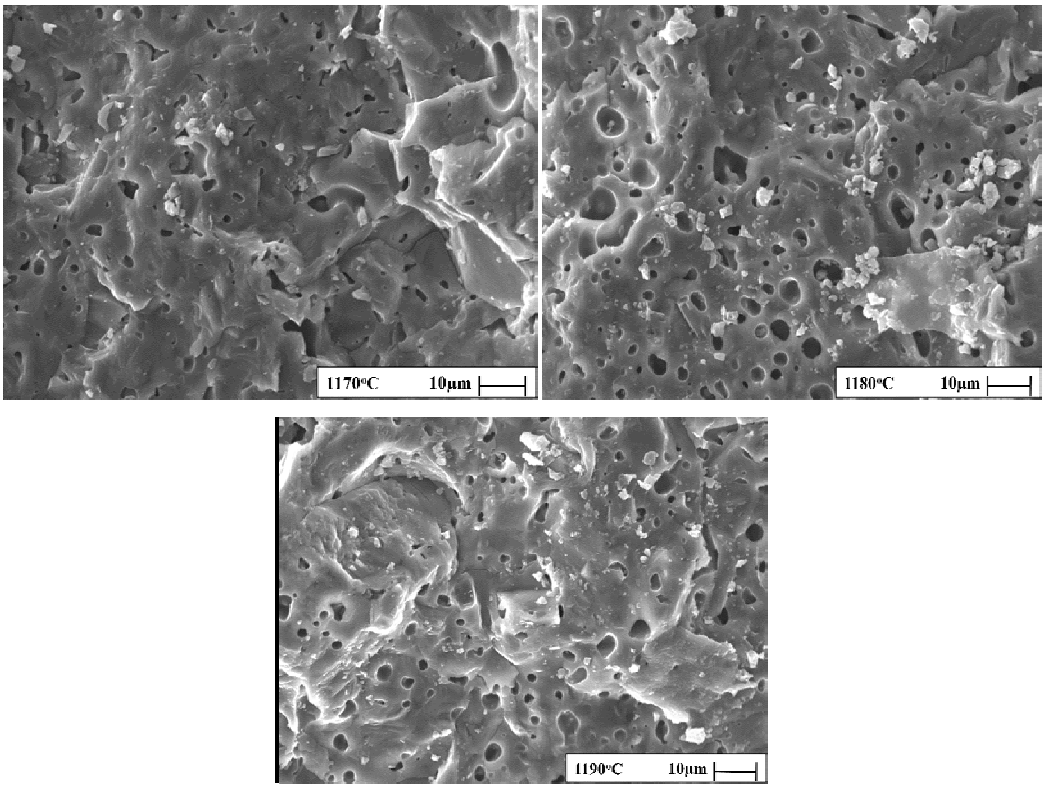
Şekil 7.74. *%0,1 oranında UF15 içeren D5, BM ve STD bünyelerinin sinterlenme davranışının karşılaştırılması*

7.3.3. Pişirim sıcaklığı ve katkı miktarına bağlı mikroyapı gelişimi

Laboratuvar koşullarında geliştirilen ve %0,1 oranında Sika ve UF-15 kodlu SiC katkılı standart porselen karo bünyelerin değişen sıcaklıklar için elektron mikroskobu görüntüleri Görsel 7.19-7.22'da verilmektedir. Yapılan tüm SiC katkılarında sıcaklık artışına paralel olarak gözenek hacimlerinin arttığı görülmektedir. Standart bünye için katkı tane boyutuna bağlı olarak gelişen por boyut ve miktarlarında önemli bir fark görülmemiştir. 1190°C'de belirgin bir por boyut ve miktarındaki artış dikkati çekmektedir. Por boyutlarını 2-10µm arasında değiştiği ve homojen bir dağılım gösterdiği düşük büyütmelerde alınan görüntülerden görülmektedir. 1170°C'de sinterlenmiş %0,1 oranında Sika tozu katkılı bünyeden alınan genel mikroyapı görüntülerinde başlangıç gözenekliliğin kapanmak üzere olduğu ince, uzun ve şekilsiz yapıdaki gözeneklilikten anlaşılmaktadır ve bünye kısmen daha yoğun bir yapıdadır. 1180°C'den itibaren gözenekliliğin arttığı, genel olarak yuvarlak yapıda ve birbirinden bağımsız gözeneklerin belirginleştiği görülmektedir.

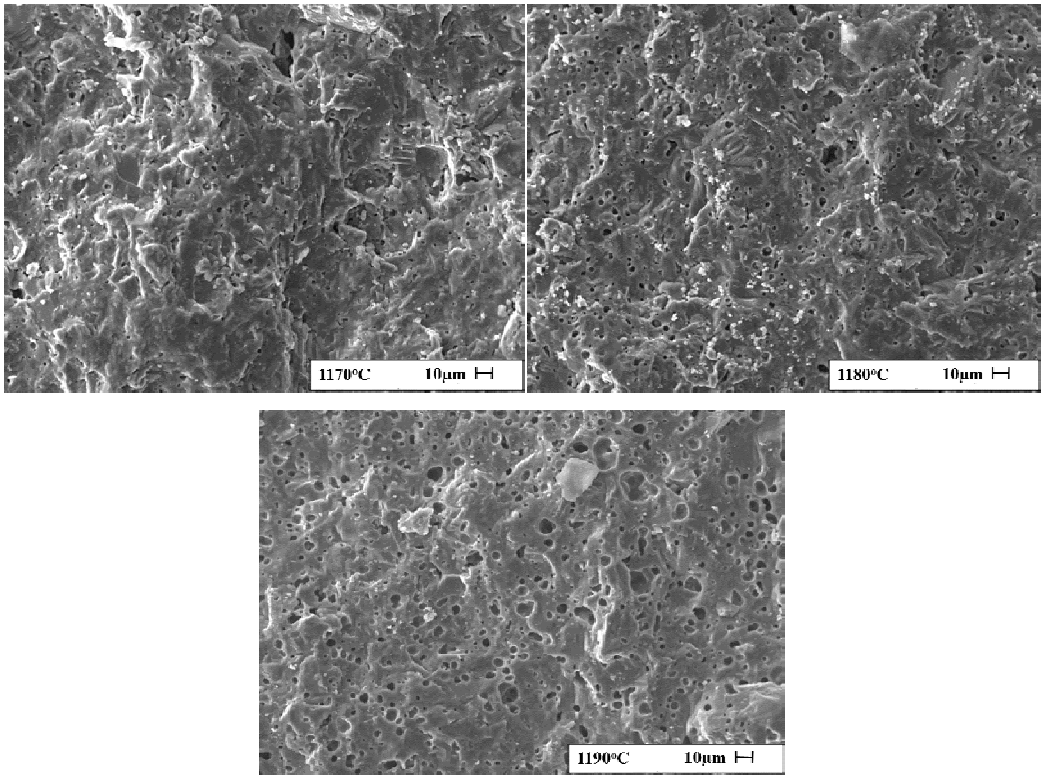


Görsel 7.19. *STD+0,1Sika kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1170}:2,07gr/cm^3, ρ_{1180}:1,8gr/cm^3, ρ_{1190}:1,54gr/cm^3)*

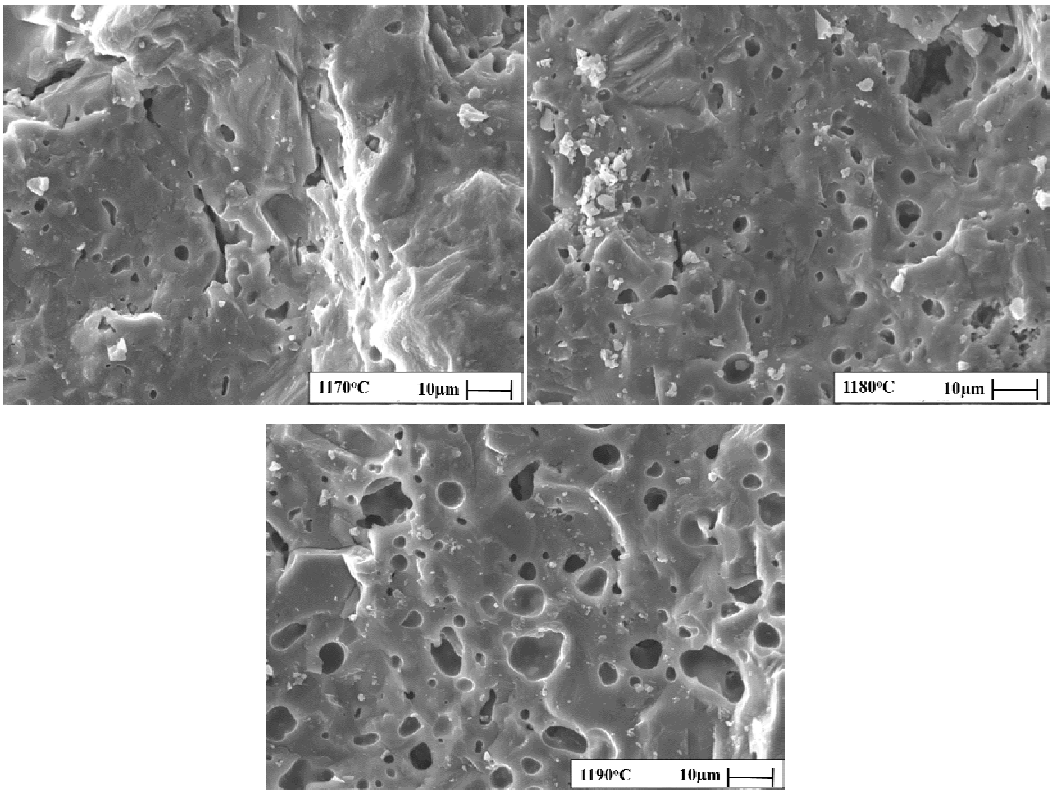


Görsel 7.20. *Yüksek büyütmede STD+0,1Sika kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1170}:2,5gr/cm^3, ρ_{1180}:2,33gr/cm^3, ρ_{1190}:2,27gr/cm^3)*

Tane boyutu kısmen daha düşük olan UF-15 koldu SiC tozları ile hazırlanan bünyelerde ise sıcaklık artışı ile birlikte gözenek hacminin daha yoğun olduğu dikkati çekmektedir. Ayrıca daha düşük sıcaklıklarda oluşan gözenek hacminin de daha fazla olduğu görülmektir. Oluşan gözeneklerin şekli ve boyutu her iki SiC tozu için önemli bir farklılık yaratmamaktadır. Bununla birlikte UF-15 ilaveli bünyede 1190°C'de birbirine bağlı gözeneklerin oluştuğunu söylemek mümkündür. Düşük oranda yapılan katkılarda dahi birbiri içine geçen ve istenmeyen şekilde kabalaşan gözeneklere rastlamak mümkün olmaktadır.

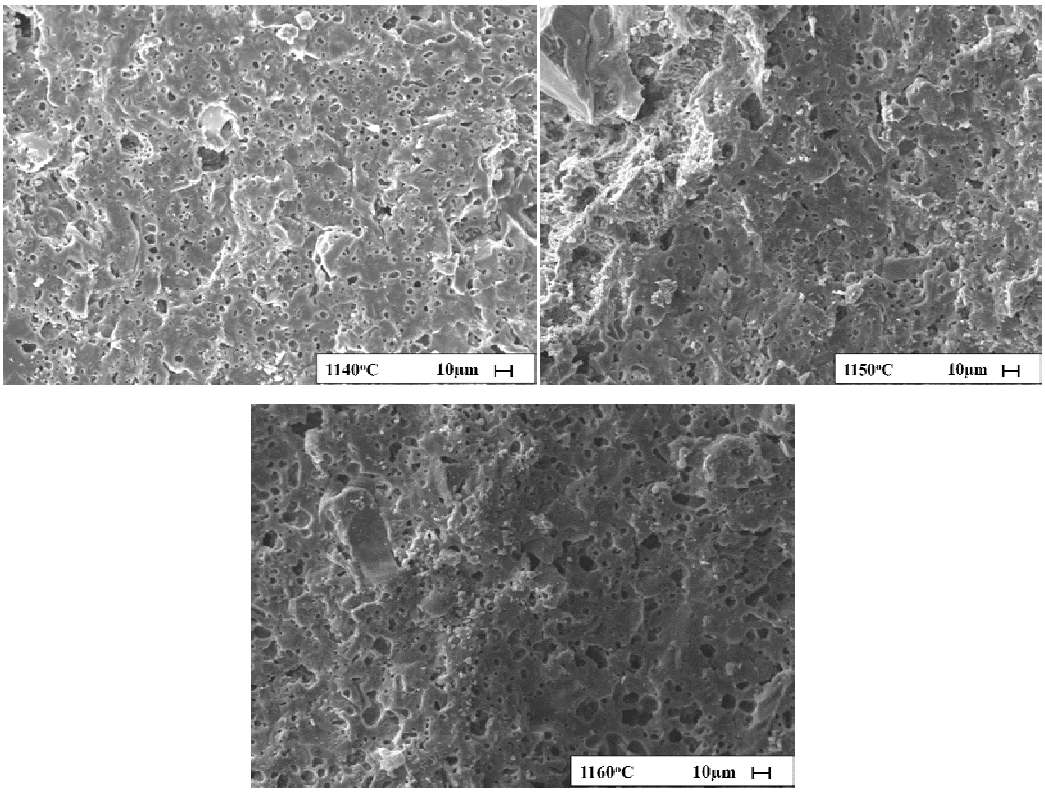


Görsel 7.21. *STD+0,1UF-15 kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1170}:2,49gr/cm^3, ρ_{1180}:2,27gr/cm^3, ρ_{1190}:2,13gr/cm^3)*

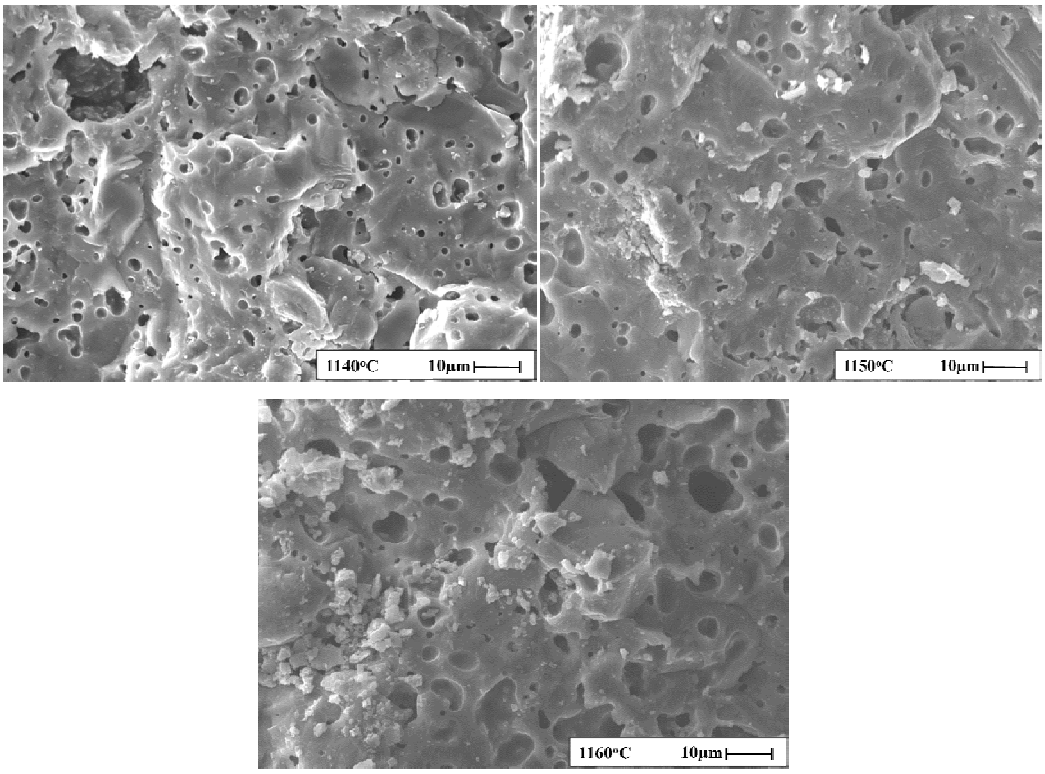


Görsel 7.22. *Yüksek büyütmede STD+0,1UF-15 kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1170}:2,49gr/cm^3, ρ_{1180}:2,27gr/cm^3, ρ_{1190}:2,13gr/cm^3)*

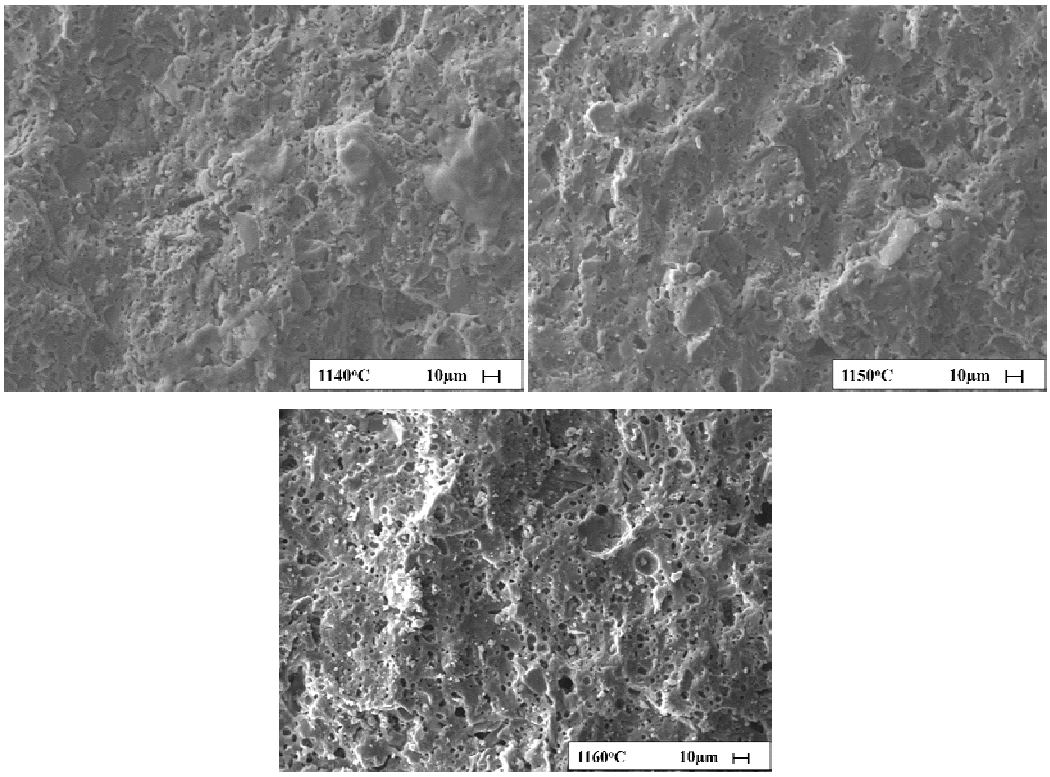
Yaklaşık 1160^{o}C'de yaklaşık %1,68 su emmeye ulaşarak sinterlenmesi tamamlanan BM bünyesi genel mikroyapısı düşük sıcaklıklardan itibaren incelendiğinde SiC oksitlenmesi ile oluşan yuvarlak yapıdaki gözenekliliğin 1140^{o}C'den itibaren görülmeye başladığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte sinterlenmedeki itici gücün etkisi ile 1150^{o}C'de gözenekliliğin bir miktar azaldığı görülse de sıcaklık artışı ile tekrar artmaktadır. Bu durum bünyede gözenekliliğin düşük sıcaklıktan itibaren belirmeye başladığı ve bünye sinterlenmesi ile oksitlenmeye bağlı gözenek oluşumu ile birlikte genleşme eğiliminin birbiri ile yarışan iki ayrı süreç olduğu görülmektedir (Görsel 7.23, 7.26).



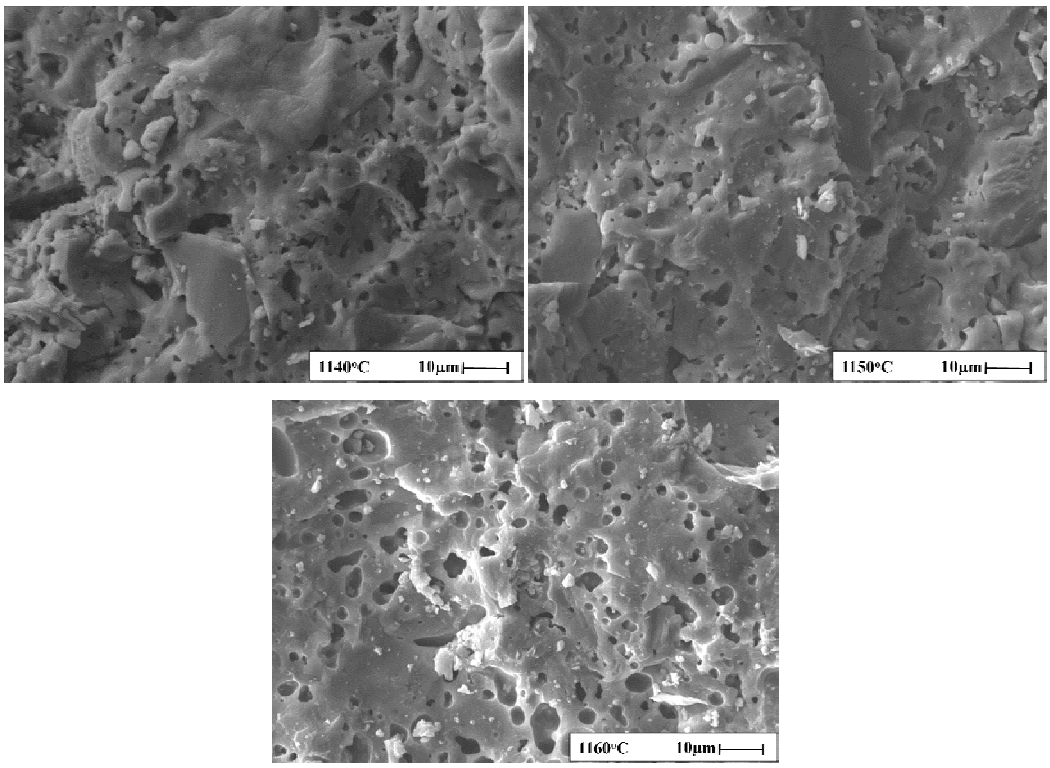
Görsel 7.23. *BM+0,1Sika kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1140}:1,97gr/cm^3, ρ_{1150}:2,30gr/cm^3, ρ_{1160}:2,38gr/cm^3)*



Görsel 7.24. *Yüksek büyütmede BM+0,1Sika kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1140}:1,97gr/cm^3, ρ_{1150}:2,30gr/cm^3, ρ_{1160}:2,38gr/cm^3*

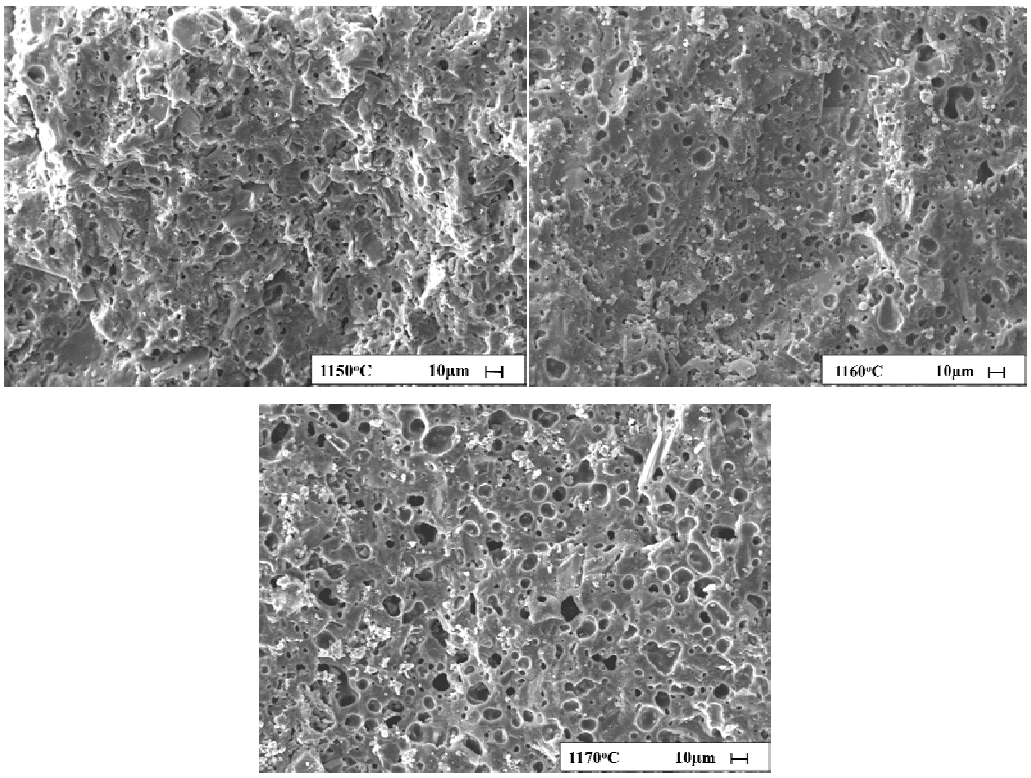


Görsel 7.25. *BM+0,1UF15 kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1140}:2,51gr/cm^3, ρ_{1150}:2,40gr/cm^3, ρ_{1160}:2,15gr/cm^3)*

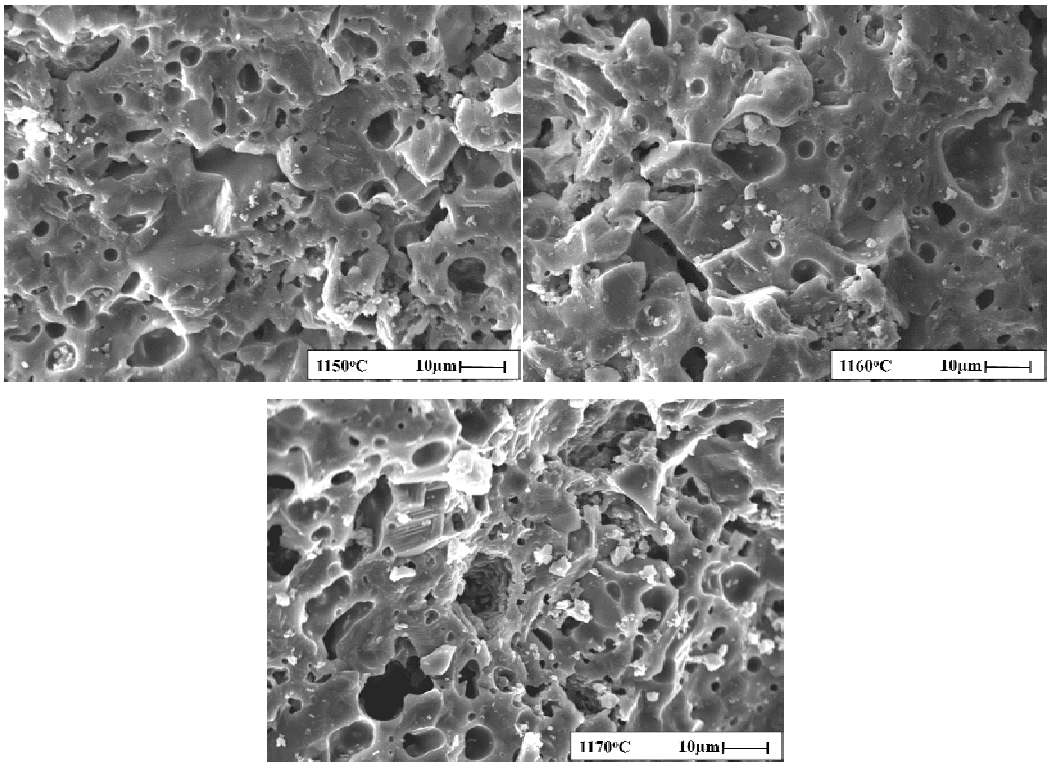


Görsel 7.26. *Yüksek büyütmede BM+0,1UF15 kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1140}:2,51gr/cm^3, ρ_{1150}:2,40gr/cm^3, ρ_{1160}:2,15gr/cm^3)*

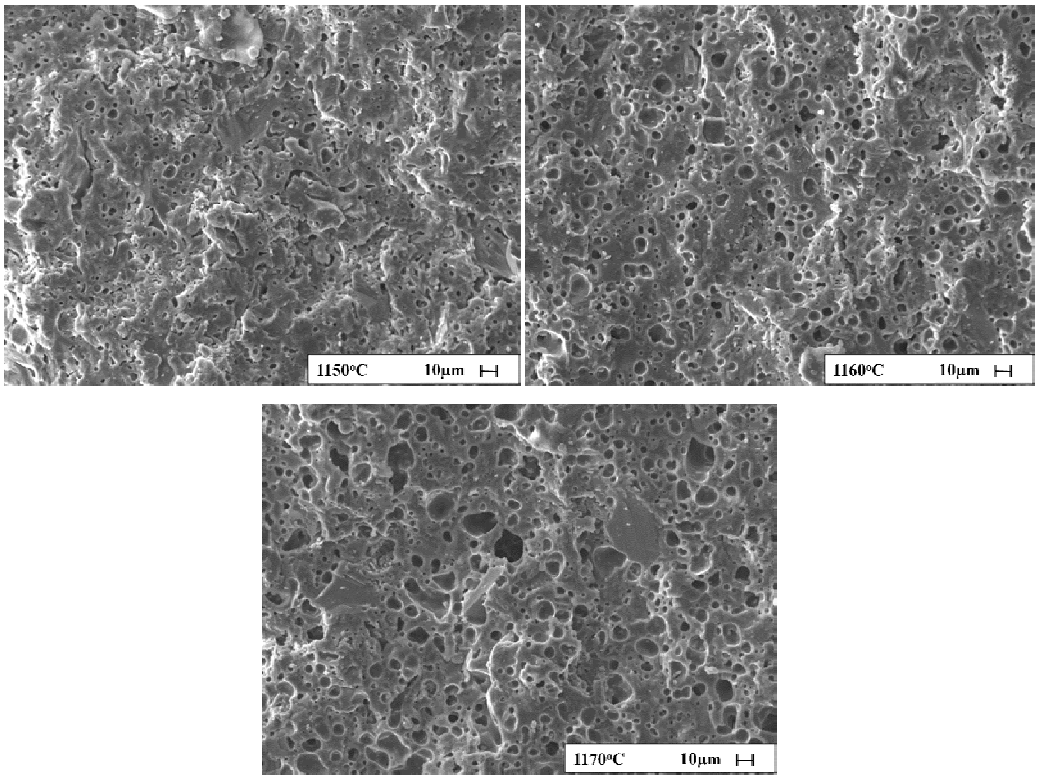
Yaklaşık 1180^{o}C'de yaklaşık %0,13 su emmeye ulaşarak sinterlenmesi tamamlanan D5 bünyesi genel mikroyapısı düşük sıcaklıklardan itibaren incelendiğinde SiC oksitlenmesi ile oluşan yuvarlak yapıdaki gözenekliliğin 1150^{o}C'den itibaren görülmeye başladığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte sinterlenmedeki itici gücün etkisi ile 1150^{o}C'de gözenekliliğin bir miktar azaldığı görülse de sıcaklık artışı ile tekrar artmaktadır. Bünye sinterlenme davranışından da anlaşılacağı üzere sıvı faz vizkozitesini düşürülmesi ile sinterlenme kinetiğindeki artış nedeni ile 1170^{o}C'ye kadar kontrollü bir gözenek oluşum süreci yaşanmaktadır. Gözenek boyutu 5-10µm aralığında değişkenlik göstermektedir. Ancak, sinterlenmenin tamamlanmasından itibaren (>1170^{o}C) gözenek boyutunun hızlı bir şekilde artması nedeni ile bünye önemli oranda deformasyon davranışı göstermektedir. Gözenek hacminin kontrolsüz bir şekilde arttığı yüksek su emme değerlerinden ve düşük yoğunluklardan (1,27gr/cm^3) anlaşılmaktadır (Görsel 7.27-7.30).



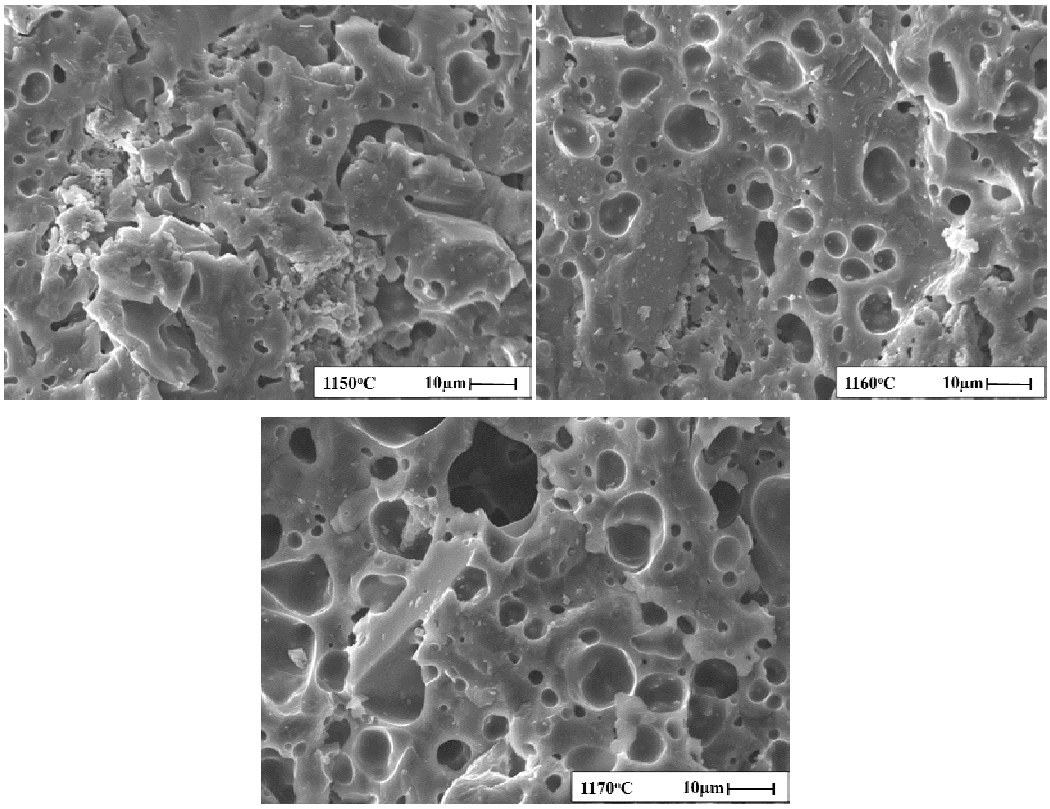
Görsel 7.27. *D5+0,1Sika kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1150}:2,46gr/cm^3, ρ_{1160}:2,37gr/cm^3, ρ_{1170}:1,91gr/cm^3)*



Görsel 7.28. *Yüksek büyütmede D5+0,1Sika kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1150}:2,46gr/cm^3, ρ_{1160}:2,37gr/cm^3, ρ_{1170}:1,91gr/cm^3*



Görsel 7.29. *D5+0,1UF15 kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1150}:2,49gr/cm^3, ρ_{1160}:2,30gr/cm^3, ρ_{1170}:1,88gr/cm^3)*

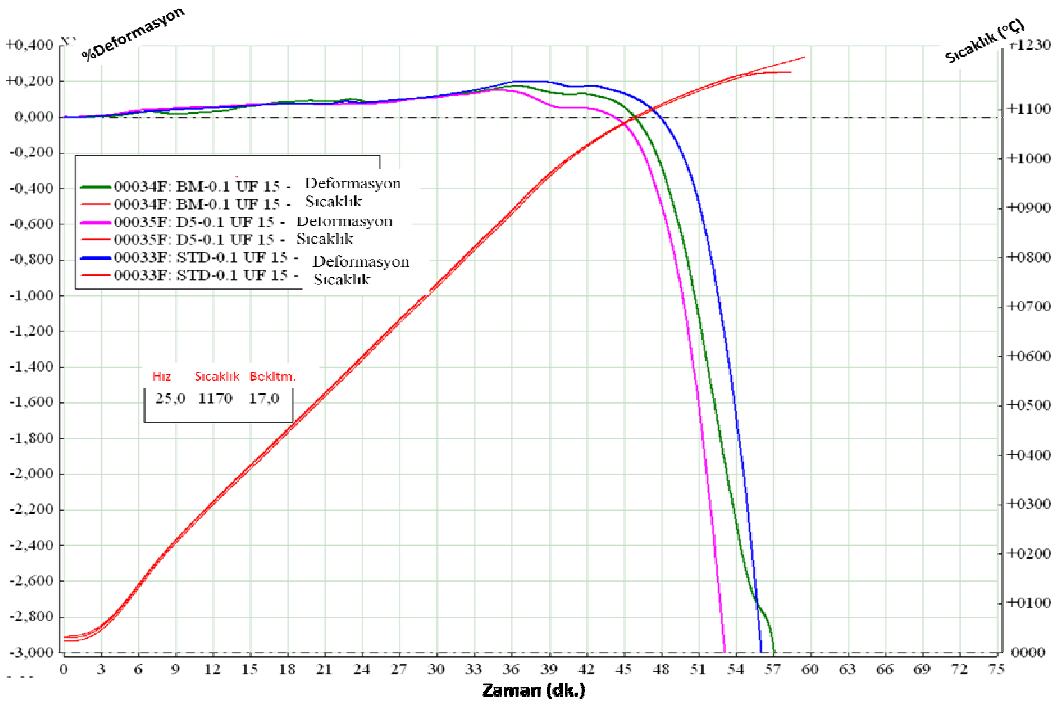


Görsel 7.30. Yüksek büyütmede *D5+0,1UF15 kodlu karoların sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (ρ_{1150}:2,49gr/cm^3, ρ_{1160}:2,30gr/cm^3, ρ_{1170}:1,88gr/cm^3)*

7.3.3. Bünyelerin deformasyon davranışlarının incelenmesi

%0,1 oranında Sika, UF-15 katkılı bünyelerin deformasyon davranışı zamana ve sıcaklığa bağlı olarak standart bünye ile birlikte aynı grafik üzerinde incelenmiştir. Sinterlenme ara kademesine geçildiğinde yaklaşık 900-1000^{o}C'den itibaren sıvı faz oluşumu ile birlikte genleşme kaynaklı olarak (+) yöndeki deformasyon gösteren bünyelerin kompozisyonlara bağlı olarak farklı hızda (-) yönde deformasyon eğiliminde olduğu görülmektedir (Şekil 7.75). %0,1 oranında SiC ilave edilen standart bünye ile kıyaslandığında aynı sıcaklıkta deformasyon miktarının ve hızının BM kodlu bünyelerde daha yüksek olduğu görülmektedir. Lityum kaynağı olarak spodumenin BM bünyelerinde kullanımı düşük sıcaklıklarda ve düşük viskozitede camsı faz oluşumuna neden olmaktadır. Bünyeye yapılan az miktardaki spodumen ilavesi, Na_2O ile ötektik oluşturduğu için daha düşük sinterlenme sıcaklığı sağlanmıştır. Li_2O sinterleme sırasında daha düşük sıcaklık ve viskozitede camsı faz oluşumuna neden olduğundan bünye deformasyon davranışını olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. SiC oksitlenme reaksiyonlarına bağlı olarak gelişen gözeneklerinde etkisi ile deformasyon hızı ve miktarı artmaktadır. Benzer şekilde toplam alkali miktarı artırılan D5

bünyelerinde de düşük sıcaklıklarda ve daha düşük vizkozite camsı fazın oluşması nedeniyle sinterlenme hızı artmaktadır, buna bağlı olarak deformasyon hızının da arttığı gözlenmektedir. BM ve D5 kodlu deneme bünyelerinde pişirim sürecinde gelişen camsı fazın düşük viskozitesi, pişirim sırasında mukavemet kaybından dolayı oluşan camsı faz ile birlikte yer çekiminden etkilenerek deformasyona neden olabilmektedir. Bir önceki çalışmalar ile benzer şekilde silisyum karbür ilaveleri ile birlikte, vizkoz sıvı içerisindeki gaz kabarcıklarının sıcaklığın etkisi ile genleşme eğiliminde olması ve genleşme hızının homojen bir şekilde kontrol edilememesinin getirdiği fiziksel etkinin yüksek miktarda deformasyona neden olduğu görülmüştür.



Şekil 7.75. *%0,1 oranında Sika ve UF-15 kodlu silisyum karbür katkılı bünyelerin zamana ve sıcaklığa bağlı deformasyon davranışı*

7.3.4. Bünyelerin termal iletkenlik ve effüsivite ölçüm sonuçları

Elde edilen BM ve D5 bünyelerinin termal iletkenlik ve effüsivite değerleri yoğunluğa ve sıcaklığa bağlı olarak tablolar üzerinde değerlendirilmiştir. Elde edilen en düşük su emme ve yoğunluk değerinin sağlandığı 1180^{o}C'de sinterlenen D5 bünyesi ile yaklaşık 0,64W/m.K termal iletkenlik değeri elde edilebilmektedir. Ancak hızlı pişirim koşullarında ve optimum tepe sıcaklığında bünye deformasyon miktarının yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.10. *Fiziksel özelliklere bağlı termal özellikler*

PK Bünyeleri	Sıcaklık (°C)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Thermal difüzivite (m^2/s)	Termal effüsivite (Ws½/m²K)	Termal iletkenlik (W/mK)
STD	1180	0,51	2,46	7,37.10^{-7}	1828,4	1,893
	1190	0,13	2,45	7,59.10^{-7}	1849,5	1,862
STD-0,1S	1180	0,41	2,33	7,68.10^{-7}	1768,7	1,581
	1190	0,10	2,27	6,72.10^{-7}	1638,3	1,422
STD-0,1U	1180	0,45	2,27	6,65.10^{-7}	1644,6	1,487
	1190	0,14	2,13	6,08.10^{-7}	1588,5	1,260
BM	1160	0,12	2,38	8,01.10^{-7}	1975,6	1,715
	1170	0,05	2,41	8,04.10^{-7}	1886,5	1,858
BM-0,1S	1160	1,68	2,38	7,99.10^{-7}	1764,9	1,577
	1170	2,52	2,03	5,49.10^{-7}	1587,4	1,131
BM-0,1U	1160	0,57	2,15	5,95.10^{-7}	1566,3	1,212
	1170	2,05	1,98	4,78.10^{-7}	1256,8	0,851
D5	1170	2,01	2,50	7,57.10^{-7}	1845,4	1,863
	1180	0,13	2,40	7,91.10^{-7}	1912,7	1,785
D5-0,1S	1170	2,55	1,91	4,28.10^{-7}	1183,2	0,796
	1180	0,86	1,38	3,62.10-7	1027.5	0,648
D5-0,1U	1170	0,30	1,88	4,74.10-7	1265,5	0,872
	1180	4,11	1,27	3,08.10,-7	956,30	0,512

7.3.5. Sonuçlar ve tartışma

Vizkoz akış ile sinterlenen porselen karo bünyelerde sinterlenmenin son aşamasında kalan porlar içerisindeki gaz basıncının, por duvarlarına basınç (P_g) uygulayarak yoğunlaşmaya engel olduğu bilinmektedir. Por duvarlarına etki eden gaz basıncının sıcaklık artışı ile artması ve kapiler basınca karşı koyarak sinterlenme sürecinin durmasına neden olması ile açık gözeneklilik ve su emme değerleri artmaktadır. Gözenek hacminin düşük sıcaklıktan itibaren sürekli artış halinde olması, sinterlenmenin son aşamasına gelindiğinde ise gözenekler içerisindeki gaz basıncının yüksek sinterlenme sıcaklıkları nedeni ile yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülen bu durumun düşük sıcaklıklarda sinterlenen bünyeler için daha kontrollü olacağı öngörülerek, bu bölümde sinterlenme sıcaklığı düşük bünyeler ile çalışılmıştır.

Vizkoz akış ile sinterlenen ilgili bünyelerde sinterlenme hızı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$-\frac{d\varepsilon}{\varepsilon dt} = \frac{3}{4\eta_s}\left(P_c - P_g\right) \quad (7.8$$

ve sinterlenmeyi sağlayan kapiler basınç:

$$P_c = \frac{-2\gamma}{r} \quad (7.9)$$

Eşitliği ile gösterilmektedir. Burada ε; porozite, Ηs: efektif vizkozite; P_g: kapalı porlardaki gaz basıncı, P_c: Sıvı fazın yüzey gerilimi (γ) ve por çapına (r) bağlı olarak değişen kapiler basıncı temsil etmektedir [73].

Yüksek sıcaklıklarda gaz açığa çıkaran SiC katkıları bünyede toplam gözenek hacmini artırmaktadır. Sinterlenme sırasında açığa çıkan bu gazlar, yüzey alanındaki küçülme ile birlikte yuvarlak ve izole hale gelmektedir. Ancak yüksek miktardaki kapalı porlar içerisindeki gaz basıncı (P_g), sıcaklığın etkisi ile artarak malzemenin genleşmeye başladığı (bloating) sıcaklığı düşürmekte ve genleşmeyi hızlandırmaktadır. Bu nedenle sinterlenmenin son aşamasında por kabalaşması kontrol edilememektedir. Sinterlenme sırasında piroplastik kütlede dengeli bir por oluşumu için mevcut gözenekler içerisindeki gaz basıncınının (P_g) bünye sinterlenme sıcaklığını aşağı çekmek sureti ile düşürülmesi ve por kabaşlaşma sıcaklık aralığını daraltmak amaçlanmıştır.

Bünye reçetelerinde özellikle Li_2O ve toplam alkali miktarının arttırılması ve optimum MgO/CaO oranının sağlanması ile sinterleme sırasında gelişen camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesi belirgin bir şekilde düşürülerek bünyelerin sinterleme hızı artırılmış, böylece bünyelerin daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde pişirilmesi mümkün olmuştur. %0,1 oranında silisyum karbür ilave edilen bünyelerde sinterlenmenin son aşamasındaki por kabalaşmasının yaşandığı sıcaklık aralığı bu sayede daralmıştır. Ancak, yüksek sıcaklıklarda efektif vizkozitedeki belirgin düşüş sonucunda bünye deformasyon direncinin düştüğü gözlenmiştir. Bununla birlikte sinterlenmenin son aşamasında por kabalaşma hızının standart ile benzer şekilde olduğu görülmüştür. Bu nedenle sinterlenme sıcaklığındaki düşüşün belirtilen anlamda bir avantaj sağlamadığı dikkati çekmektedir. Por kabalaşması daha önceki çalışmalarda olduğu gibi kontrol edilemediğinden açık gözeneklilik ve su emme değerlerinde artış tespit edilmiştir.

7.4. Yüksek Mukavemet Değerine Sahip Porselen Karo Bünye Reçetelerine Por Yapıcı Katkılar

Kil, feldispat ve kuvars ana bileşenlerinden oluşan bir porselen karoda pişirim sonrası mikroyapıda genellikle camsı faz, kalıntı kuvars, müllit kristalleri ve porlar bulunur. Killerin bozunmasıyla oluşan birincil müllitler küresel, ergimiş feldispat ve killerin reaksiyonu sonucu oluşan ikincil müllitler ise, iğnesel (çubuksu) şekle sahiptir. Çubuksu yapıdaki ikincil müllit tanelerinin birbirleri ile etkileşimi sonucu iç içe girerler ve çatlak başladığında çatlağın ilerlemesini engellerler, bu şekilde seramik malzemenin mukavemetini arttırıcı etki gösterirler [111, 112]. Ancak, hızlı ve düşük sıcaklıklarda pişirim nedeni ile müllit kristalleri oluşumu standart bir porselen karo reçetelerinde sınırlıdır.

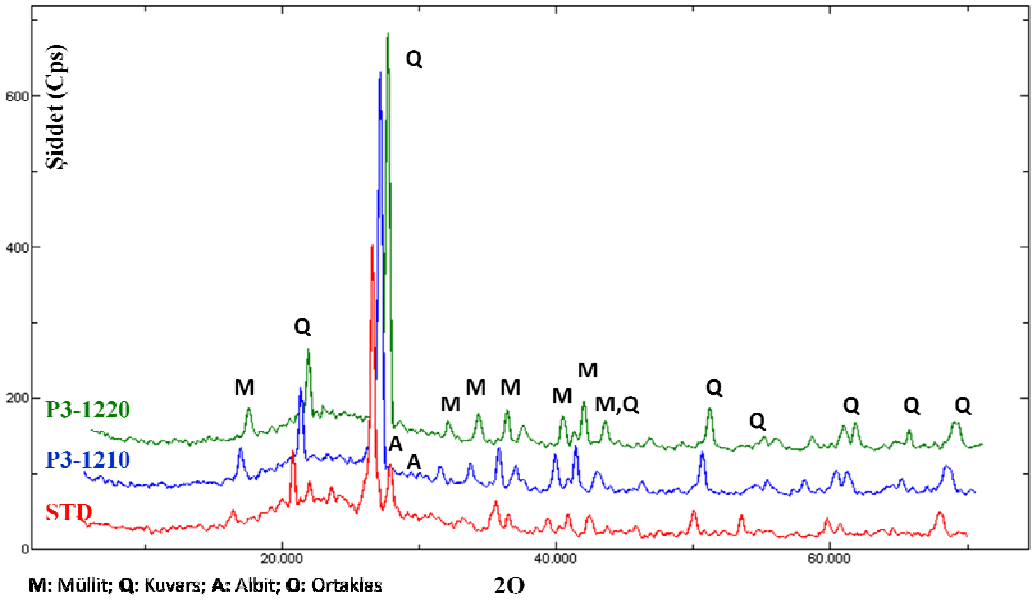
Lityum kaynağı olarak kullanılan spodumen – feldispat karışımları ile tek başına feldispatlara göre daha düşük ergime sıcaklığı elde edilebilmektedir. Spodumenin %2 gibi oldukça az miktarları ergiticiliği sağlar. Aktif bir ergitici olan lityum camsı faz içinde tamamen çözünerek pişirim sıcaklığı ve zamanını düşürmektedir [112,113]. Spodumenin varlığında oluşan sıvı fazın düşük viskozitesi, lityumun diğer alkali iyonlara göre daha küçük olan iyon boyutuyla da açıklanmaktadır. Daha düşük viskoziteye sahip sıvı faz, boşlukları daha kolay doldurur ve porların daha küçük boyutta olmasını sağlar. Pişirim sırasında oluşan gazlar yığından daha kolay bir şekilde uzaklaşabilmektedir. Ayrıca oluşan sıvı fazın düşük viskozitede olması iğnesel şekilli kristallenen ikincil müllit kristallerinin daha büyük aspect oranında olmalarını sağlayacaktır. Porselen karo bünyelerinde spodumenin varlığı mekanik karakteristikler açısından incelendiğinde, düşük viskozitedeki sıvı faz oluşumu ürünlerin sinterlenme performansını geliştirerek, poroziteyi düşürür ve kristalizasyonun daha uzun iğnemsi müllit kristalleri şeklinde gerçekleşmesini sağlayacaktır. Bu da bünyelerin mekanik karakteristiklerini daha da geliştirecektir [112].

Bu bölümdeki çalışma kapsamında, porselen karo bünyelerin hem mukavemet hem de deformasyon direncinin artırılması amaçlanmıştır. Bünyede müllit kristali miktarını artırmaya yönelik olarak yüksek alumina içeren kaolen miktarı artırılmış ve değişen oranlarda spodümen ilâvesi yapılmıştır. Bu sayede ilâve edilen SiC tozlarının oksitlenmesi ve gaz oluşumu sonrasında kabul edilebilir bir mukavemet değerlerini sağlamak hedeflenmiştir. Ayrıca, mikroyapıda gelişen müllit kristalleri miktarının artırılması ile bünye deformasyon direncinin de artacağı düşünülmüştür. Çalışma

kapsamında geliştirilen porselen karo bünye reçeteleri deneysel çalışmalar bölümünde verilmiştir (Çizelge 6.1). Bu bilgiler ışığında geliştirilen reçetelerde (P1, P2, P3), 1200-1210^{o}C tepe sıcaklıklarında sıfıra yakın su emme, yüksek yoğunluk ve mukavemet değerleri elde edilmiştir (Çizelge 7.11). P3 bünyesinin farklı sıcaklıklar için belirlenen mineralojik analiz sonuçları endüstriyel ortamda pişirilen standart bir porselen karo bünyesi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Şekil 106). Yapılan reçete modifikasyonları ile müllit kristalizasyonunun benzer sıcaklıklarda sinterlenen standart bünyeye oranla arttığı müllit fazı pik şiddetlerinden anlaşılmaktadır. Kabul edilebilir fiziksel özelliklere sahip olan ve iğnesel müllit oluşumuna avantaj sağlayan spodümenin maksimum oranda kullanıldığı P3 reçetesi devam eden çalışmalarda kullanılmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi oksitlenme reaksiyonları ile elde edilen gözenekli yapı katkı yapılan SiC tane boyutuna, katkı miktarına, sinterlenme sıcaklığına, yüksek sıcaklıkta oluşan camsı fazın viskozitesine ve yüzey gerilimine bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte, porselen karo bünyesinin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi ve buna bağlı kristal/amorf faz oranındaki değişiminin, sinterlenme sırasında gaz oluşum reaksiyonlarını ve bünyedeki gözenekliliği ne şekilde etkileyeceği çalışma kapsamında incelenmiştir. Bu sayede bünyenin gelişen gözeneklilik davranışı ile faz kompozisyonu ve SiC oksitlenme davranışı arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 7.11. *Geliştirilen porselen karo bünyelerinin fiziksel test sonuçları*

PK Bünyeleri	Sıcaklık (^oC)	Pişme Küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Görünen Gözeneklilik (%)	Pişmiş Mukavemet (Kg/cm^2)
P1	1200	8,52	0,05	2,43	0,15	865
	1210	8,69	0,04	2,45	0,10	834
	1220	8,98	0,05	2,45	0,12	879
P2	1200	8,80	0,05	2,44	0,12	830
	1210	8,93	0,05	2,46	0,12	910
	1220	9,34	0,04	2,46	0,10	963
P3	1200	8,55	0,67	2,42	1,59	674
	1210	8,84	0,18	2,39	0,43	913
	1220	9,18	0,08	2,35	0,19	900



Şekil 7.76. *STD ve P3 bünyesi mineralojik analizi*

7.4.1. Pişirim sıcaklığına ve katkı miktarına bağlı fiziksel özellikler

Geliştirilen P3 kodlu standart porselen karo bünyesi 1210^{o}C tepe sıcaklığında %8,84 oranında pişme küçülmesi ile %0,18 su emme değerine ulaşmakta ve bünye için sinterlenme tamamlanmaktadır. P3 standart bünyesinin bu sıcaklıklarda ortalama eğme mukavemetinin 900kg/cm^2 olmak üzere endüstriyel bir standart porselen karo bünyesine kıyasla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, P3 reçetesi için beklenen bir sonuçtur.

P3 bünyesine değişen oranlarda Sika ve UF-15 kodlu silisyum karbür katkıları ile elde edilen bünyelerin sıcaklığa bağlı fiziksel özellikleri Çizelge 7.12 ve Çizelge 7.13'de verilmektedir. Ayrıca belirlenen fiziksel özellikler grafikler üzerinde sıcaklığa ve katkı miktarına bağlı olarak incelenmiştir (Şekil 7.77-7.84). Standart P3 bünyesinin 1200^{o}C'den itibaren sıcaklık artışına bağlı olarak % küçülme değerlerinde artış görülmektedir. Sika ve UF-15 katkılı bünyelerde ise özellikle 1210^{o}C'den itibaren pişme küçülmeleri sıcaklık artışına bağlı olarak düşmektedir. Ancak bu düşüşlerin düşük miktardaki katkılarda çok belirgin olmadığı %0,3 oranı ve üzerindeki katkılarda belirgin bir şekilde arttığı dikkati çekmektedir (Şekil 7.77, 7.78). Bu durum bünye içerisindeki oksitlenmeye bağlı gözenek oluşum davranışının P3 bünyelerinde farklı geliştiğini göstermektedir. 1210^{o}C sıcaklıktan itibaren oksitlenme reaksiyonları sonucu ortaya çıkan gazların genleşmesi nedeni ile küçülme değerleri düşmektedir. Ancak bu

etkinin standart bir porselen karo bünyesinde olduğu gibi %0,1, %0,2 gibi düşük miktarlardaki katkılarda belirgin olmaması bu bünyelerde oksitlenme kinetiğinin ve/veya yeni fazların gelişmesi nedeni ile oksitlenme sonucu oluşan gazların genleşme kinetiğinin değiştiğini göstermektedir. Bu ve benzeri değişkenler ilerleyen bölümlerde bünye sinterlenme davranışı ve sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi ile açıklanmaya çalışılacaktır.

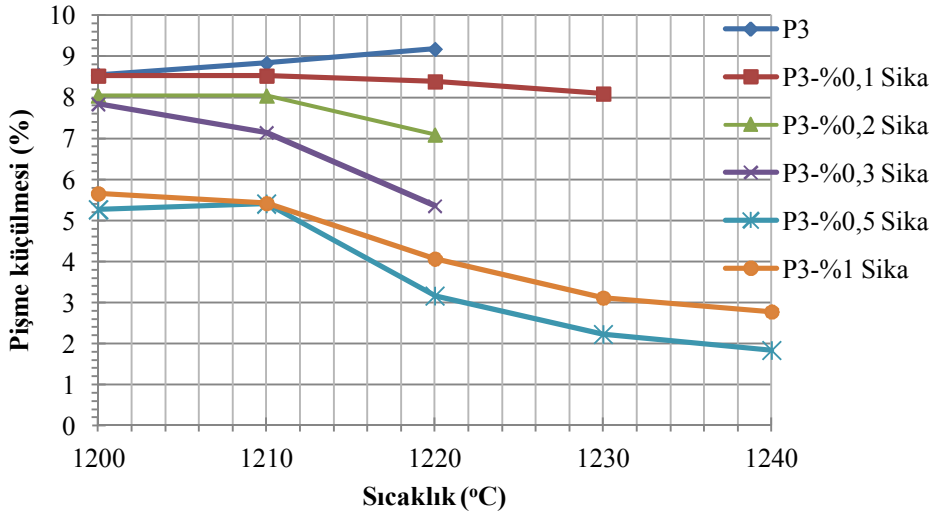
Bünyelerin pişme sıcaklığına bağlı su emme ve yoğunluktaki değişimi incelendiğinde %0,3 oranında katkıya kadar su emme değerlerinde belirgin bir değişiklik olmadığı ancak %0,5 ve üzerindeki katkılarda su emme değerlerinde 1210^{o}C'den itibaren hızlı bir artış olduğu gözlenmektedir. Pişme küçülmeleri ile birlikte değerlendirildiğinde düşük miktardaki SiC katkılarında gözenek oluşumunun düşük olduğu ve bünyenin kısmen standart bünyeye benzer şekilde sinterlenmesini tamamladığı görülmektedir. Yüksek katkılarda ise belirgin bir gözenek oluşumunun yanında gözeneklerin genleşip, yüzeye taşınarak açık porozitelere neden olduğu görülmektedir. UF-15 kodlu silisyum karbüre göre daha yüksek tane boyutuna sahip Sika kodlu silisyum karbür katkılarında sıcaklığa bağlı su emme artışının ve dolayısı ile açık gözeneklerin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak daha önce yapılan çalışmalarda SiC tane boyutu düştükçe diğer bir ifade ile yüzey alanındaki artış ile birlikte oksitlenme kinetiğini arttığını ve benzer oranlardaki katkılarda UF-15 kodlu düşük tane boyutuna sahip SiC ile hazırlanan bünyelerde açık gözenekliliğin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bünye kimyasal kompozisyonunda yapılan modifikasyonların ve buna bağlı bünye sinterlenme davranışındaki değişikliğin bünye mineralojik yapısında müllit fazı miktarını artırması nedeni ile gözeneklerin genleşme davranışı etkilediği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra SiC oksitlenme davranışı sırasında bünye yüzeylerinde oksijen düfüzyon hızının yüksek olması nedeni ile oksitlenmenin yüzeyde ve yüzeye yakın bölgelerde erken başladığı düşünülmektedir.

Çizelge 7.12. *Geliştirilen porselen karo bünyelerinin fiziksel test sonuçları(P3 reçetesi Sika katkıları)*

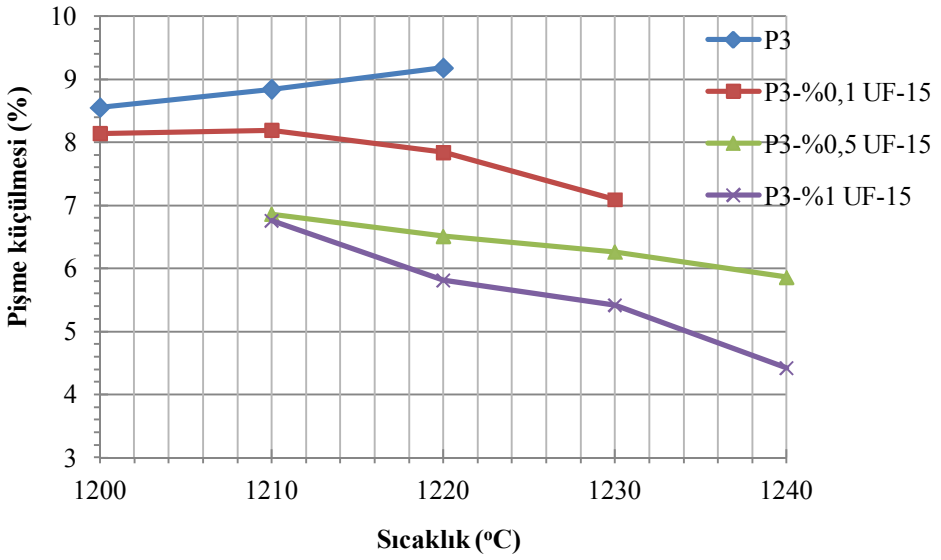
PK Bünyeleri	Sıcaklık (^oC)	Pişme Küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Görünen Gözeneklilik (%)	Pişmiş Mukavemet (Kg/cm^2)
P3	1200	8,55	0,67	2,42	1,59	674
	1210	8,84	0,18	2,39	0,43	913
	1220	9,18	0,08	2,35	0,19	900
P3-0,1 Sika	1200	8,53	0,45	2,45	1,07	768
	1210	8,53	0,08	2,42	0,20	820
	1220	8,39	0,08	2,38	0,20	793
	1230	8,09	0,08	2,36	0,19	901
P3-0,2 Sika	1200	8,04	0,14	2,36	0,33	831
	1210	8,04	0,08	2,35	0,16	920
	1220	7,09	0,09	2,27	0,21	809
P3-0,3 Sika	1200	7,84	0,69	2,38	1,6	803
	1210	7,14	0,23	2,27	0,52	673
	1220	5,36	0,24	2,12	0,52	586
P3-0,5 Sika	1200	5,27	0,65	2,22	1,42	586
	1210	5,41	0,51	2,14	1,09	577
	1220	3,17	7,34	2,17	13,78	476
	1230	2,23	8,91	2,15	16,06	467
	1240	1,84	9,44	2,14	16,79	466
P3-1 Sika	1200	5,66	2,27	2,13	4,63	600
	1210	5,42	2,08	2,12	4,23	590
	1220	4,07	6,58	2,14	12,33	583
	1230	3,12	8,49	2,13	15,36	515
	1240	2,78	8,53	2,13	15,38	527

Çizelge 7.13. *Geliştirilen porselen karo bünyelerinin fiziksel test sonuçları (P3 reçetesi UF-15 katkıları)*

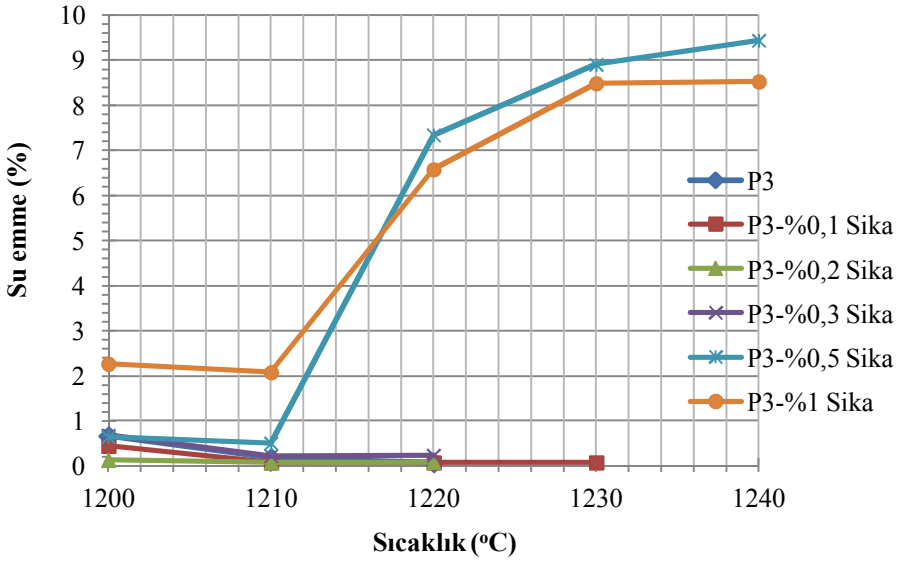
PK Bünyeleri	Sıcaklık (^oC)	Pişme Küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Görünen Gözeneklilik (%)	Pişmiş Mukavemet (Kg/cm^2)
P3	1200	8,55	0,67	2,35	1,59	674
	1210	8,84	0,18	2,42	0,43	913
	1220	9,18	0,08	2,39	0,19	900
P3- %0,1-UF15	1200	8,14	0,67	2,42	1,59	750
	1210	8,19	0,18	2,38	0,43	768
	1220	7,84	0,08	2,35	0,19	849
	1230	7,09	0,1	2,28	0,23	801
P3-%0,5-UF15	1210	6,76	0,83	2,22	1,82	657
	1220	5,81	2,40	2,18	4,96	526
	1230	5,42	2,90	2,15	5,87	499
	1240	4,42	4,36	2,13	8,50	517
P3-%1-UF15	1210	6,86	1,32	2,20	2,83	617
	1220	6,51	1,56	2,17	3,28	611
	1230	6,26	1,39	2,12	2,89	603
	1240	5,86	1,89	2,11	3,84	628



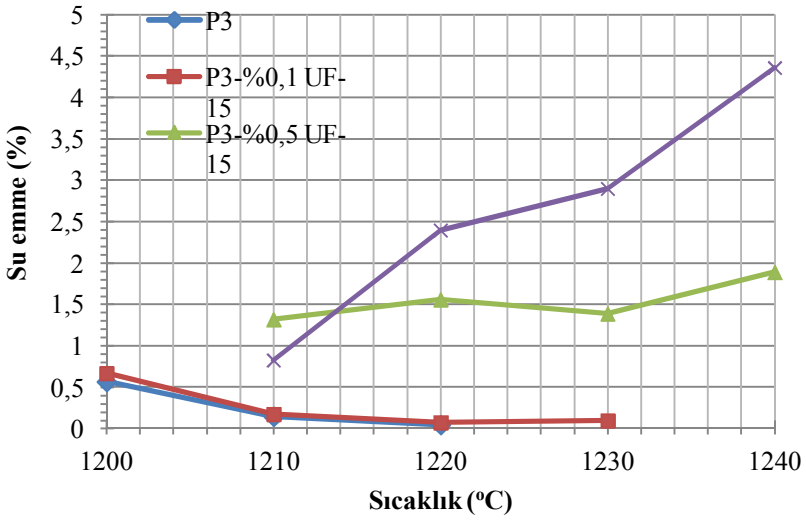
Şekil 7.77. *P3 ve SiC (Sika) katkılı P3 bünyelerinin sinterlenme sıcaklığına bağlı pişme küçülmeleri (%).*



Şekil 7.78. *P3 ve SiC (UF-15) katkılı P3 bünyelerinin sinterlenme sıcaklığına bağlı pişme küçülmeleri (%).*

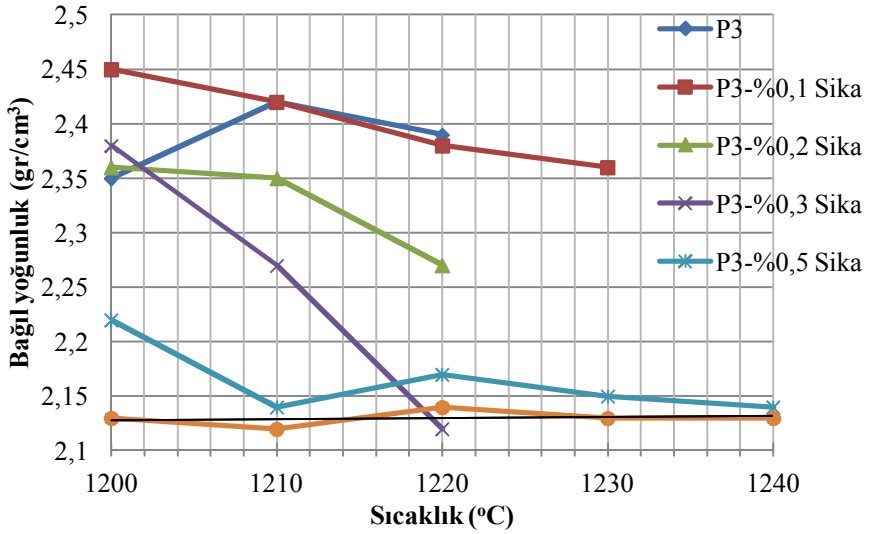


Şekil 7.79. *P3 ve SiC (Sika) katkılı P3 bünyelerinin sinterlenme sıcaklığına bağlı (%) su emme değerleri*

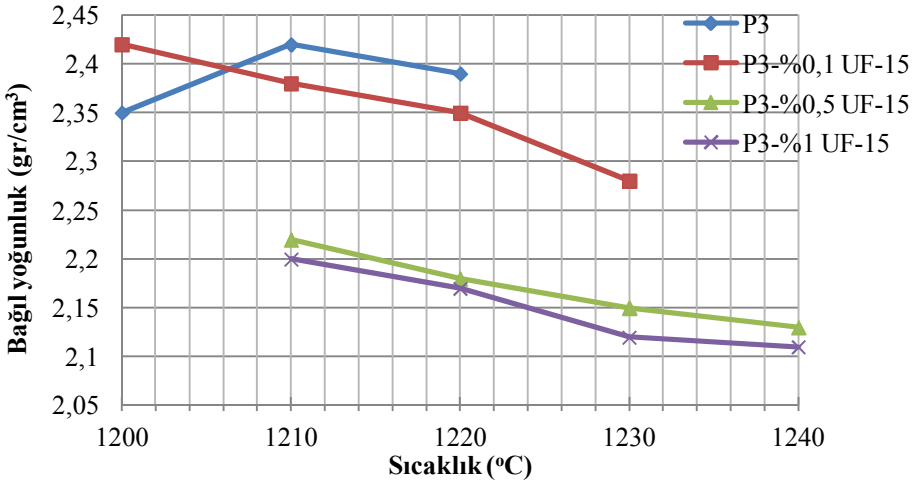


Şekil 7.80. *P3 ve SiC (UF-15) katkılı P3 bünyelerinin sinterlenme sıcaklığına bağlı (%) su emme değerleri*

Sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimleri incelendiğinde tüm katkılarda yoğunluk değerlerinde bir düşüş gözlendiği ancak yüksek miktardaki katkılarda yoğunluk değerlerinin 1200°C'den itibaren daha düşük olduğu gözlenmiştir. %1 Sika ve UF-15 katkılarında en düşük yaklaşık 2,12gr/cm^3 yoğunluk değeri elde edilmiştir (Şekil 7.81, 7.82). %0,5 ve %1 gibi yüksek oranlardaki ilavelerde dahi istenilen düşük yoğunlukların elde edilemediği görülmüştür.



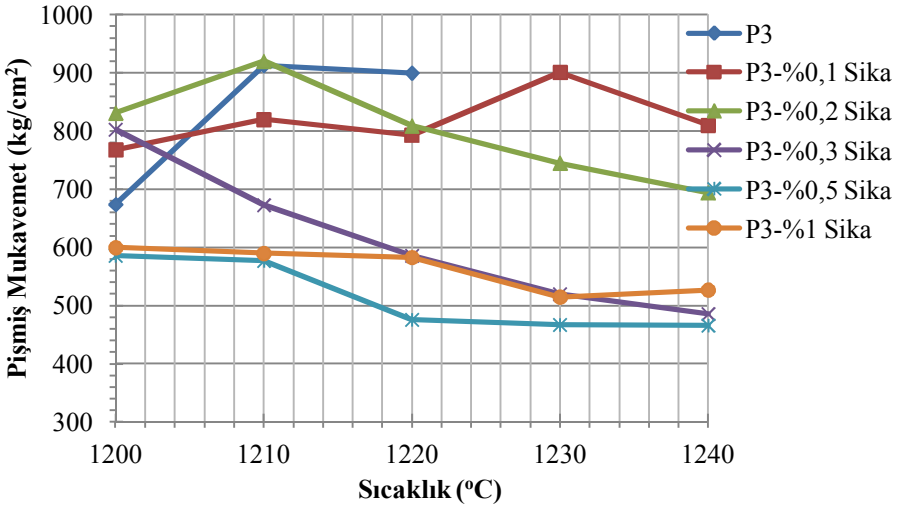
Şekil 7.81. *P3 ve SiC (Sika) katkılı P3 bünyelerinin sinterlenme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerleri*



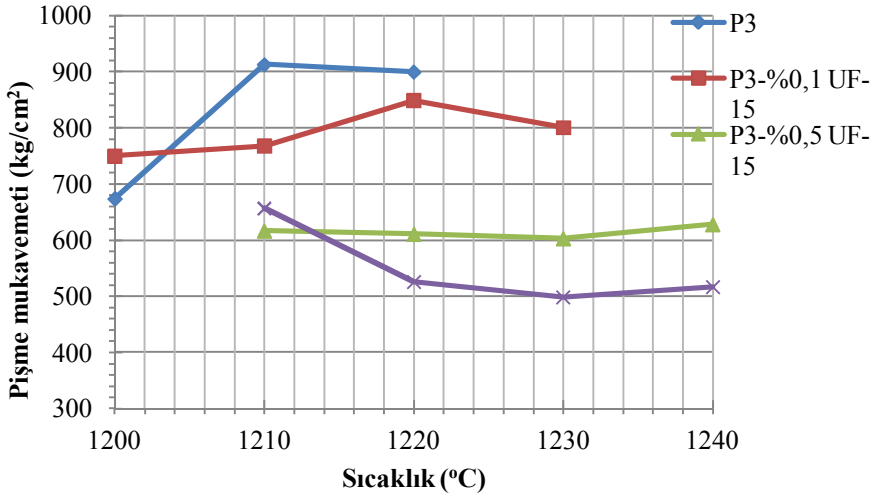
Şekil 7.82. *P3 ve SiC (UF-15) katkılı P3 bünyelerinin sinterlenme sıcaklığına bağlı yoğunluk değerleri*

Por yapıcı ilavelerin mekanik mukavemete etkisi sıcaklığa bağlı olarak grafiksel olarak incelendiğinde beklenildiği üzere katkı miktarına bağlı olarak eğme mukavemetlerinin düştüğü görülmektedir (Şekil 7.83, 7.84). Bunun yanında, en yüksek silisyum karbür katkılarında dahi mekanik mukavemetlerin standart değerlerin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Ancak, yüksek oranlardaki katkılarda su emme değerlerindeki artış, bünyede açık gözenekliliğe işaret etmektedir. Ancak, mukavemet değerlerinin ve yoğunluk değerlerinin beklenilenin üzerinde olması istenilen kapalı gözenekliliğin sağlanamadığını göstermektedir.

Çalışma kapsamında, daha önceki çalışmalarda yakalanan %30-40 oranındaki gözenekliliğin kısmen yüksek oranda müllit fazı içeren bünyelerde daha yüksek mukavemet değerleri ile sağlanabilmesi ve aynı zamanda bünye deformasyon direncinin artırılması hedeflenmiştir. Ancak gelinen noktada geliştirilen P3 bünyesinde SiC okstilenme kinetiğinin değişmesi sonucu kabul edilebilir seviyede su emme değerleri ve istenilen gözenek hacmi sağlanamamıştır.



Şekil 7.83. *P3 ve SiC (Sika) ilaveli P3 bünyelerinin sinterlenme sıcaklığına bağlı eğme mukavemeti değişimi.*



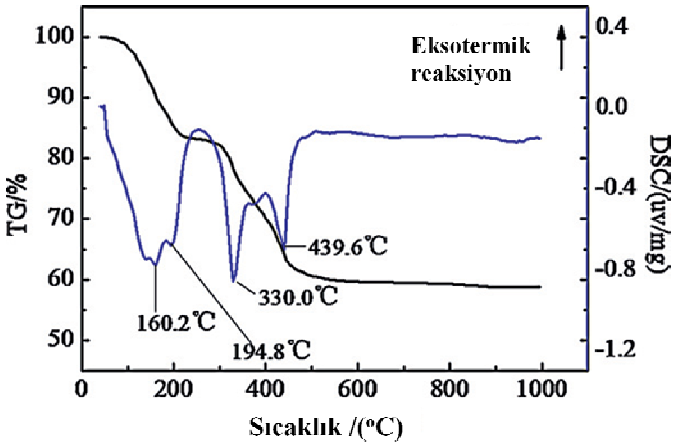
Şekil 7.84. *P3 ve SiC (UF-15) ilaveli P3 bünyelerinin sinterlenme sıcaklığına bağlı eğme mukavemeti değişimi.*

Geliştirilen P3 bünyelerinde SiC okstitlenme kinetiğinin önemli ölüde yavaşladığı görülmektedir. Bünye kimyasal kompozisyonunda ve sinterlenme davranışındaki değişikliğin oksitlenme için gerekli olan oksijen difüzyonunu engellediği ve/veya

önemli oranda yavaşlattığı düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada, SiC okstilenme kinetiğini artırmak amacıyla düşük oranlarda ilâve edilen MO ile bünye etkili bir por hacmi sağlandığı görülmüştür [96]. Mağnezyum oksikloritin 500°C'nin üzerinde dekompozisyon reaksiyonları sonucunda yaklaşık %40 oranında ağırlık kaybına uğradığı Şekil 7.85'de verilen TG-DSC grafiğinde görülmektedir.

$$\textit{Mağnezyun oksiklorit (MO)} \longrightarrow MgO + HCl + H_2O \ \ (150\text{-}600^oC)$$

MO dekompozsiyon sıcaklığı bünyenin sinterlenmeye başladığı (~1050°C) sıcaklıkdan daha düşük olduğundan dekompozisyon reaksiyonları sonucu açığa çıkan gazların sinterlenme tamamlanmadan önce uzaklaşması beklenmektedir. Bu nedenle MO'nun 1050°C'den düşük sıcaklıklarda gözenek oluşum sürecinde önemli bir katkısı yoktur. Ancak, dekompozisyon ürünü olan MgO'in sinterlenme sırasında, SiC koruyucu tabakası korozyonunda etkili olarak gözenek oluşum sürecini artırdığı gözlenmektedir [96]. Aynı çalışmada, %1 oranında SiC katkılı bünyelere yapılan %2 ve %4 oranındaki MgO katkıları ile bünye yoğunluğundaki düşüşün 1120°C'den 1040-1060-°C'ye kadar gerilediği belirlenmiştir. Diğer bir ifade ile okstilenme kinetiği artığından daha erken sıcaklıklarda gözenek oluşum süreci başlamaktadır. Benzer sonuçlar, SiC ile birlikre MO içerdiği bilinen porselen karo parlatma atığı içeren bünyelerde de hem literatürde hem de tez kapsamında yapılan çalışmalarda görülmüştür.



Şekil 7.85. *Mağnezyum oksiklorit (MO) tozu TG-DSC eğrisi*

Tez kapsamında, SiC katkılı P3 reçetelerinin oksitlenme kinetiğini artırmak amacıyla reçetelere %2 ve %4 oranında mağnezyum oksiklorit katkıları yapılmıştır. P3

bünyesi toz karışımlarına mağnezyum oksiklorit (MO) ve silisyum karbür birlikte ilâve edilerek hazırlanan ham bünyeler 1190-1220^{o}C sıcaklık aralığında sinterlenmiştir. Ham porselen karo bünyesinde kullanılan SiC'ün aynı miktarda ve pişirim koşullarında MO katkısına göre por yapıcı etkisinin belirgin derecede yüksek olduğu görülmüştür. Ancak MO ve SiC'ün birlikte kullanımında MO'in por oluşumunun hızlandırdığı belirlenmiştir. Ancak sonuçlar incelendiğinde su emme değerlerindeki artışlar dikkati çekmektedir. Bununla birlikte P3 reçeteleri ile genleştirilen bünyelerde deformasyon davranışında iyileşmeler söz konusu olmasına rağmen, mukavemet değerleri yoğunluktaki düşmeye paralel olarak düşmektedir. Müllit içerikli reçeteler olmasına rağmen yoğunluk değeri 1,7gr/cm^3 değerinin altına düşmesi ile birlikte eğme mukavemetleri 300kg/cm^2 değerinin altına düştüğü gözlenmiştir.

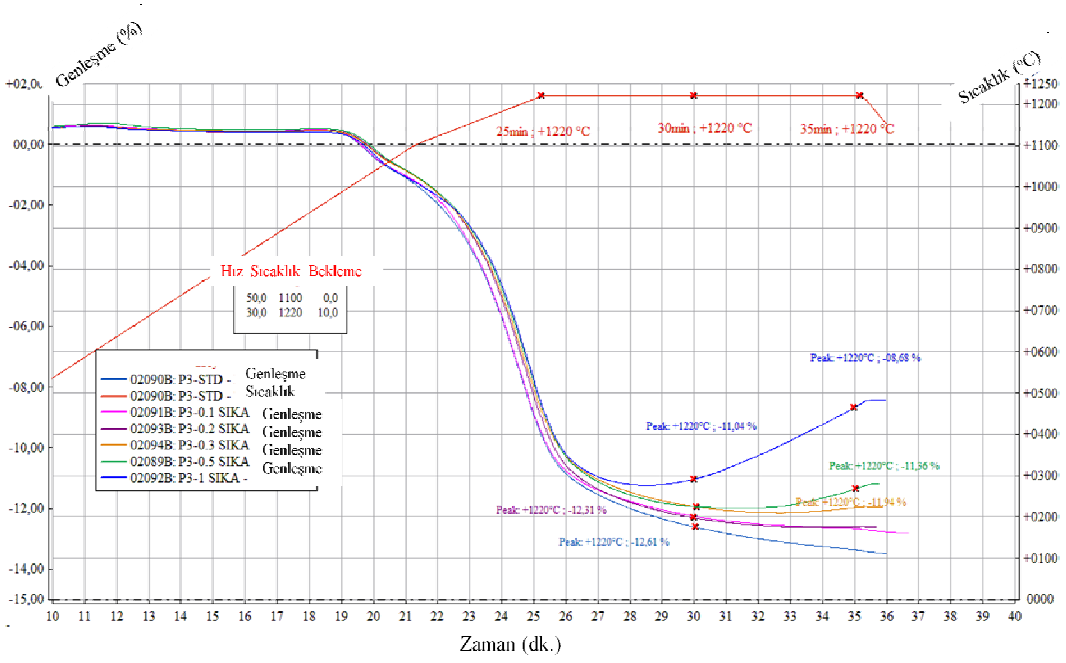
Çizelge 7.14. *Geliştirilen porselen karo bünyelerinin fiziksel test sonuçları(P3 reçetesi Sika+Magnezyum oksiklorit)*

PK Bünyeleri	Sıcaklık (^oC)	Pişme küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Görünen Gözeneklilik (%)	Pişmiş Mukavemet (Kg/cm^2)
P3	1200	8,55	0,67	2,42	1,59	674
	1210	8,84	0,18	2,39	0,43	913
	1200	9,18	0,08	2,35	0,19	900
P3-0,1S-2M	1190	5,97	1,99	2,04	3,89	379
	1200	4,38	2,29	1,92	4,21	412
	1210	3,22	3,98	1,87	6,95	340
	1220	1,87	5,21	1,82	8,62	287
P3-0,1S-4M	1190	2,17	6,28	1,83	10,28	308
	1200	1,00	6,79	1,75	10,62	282
	1210	0,40	6,84	1,69	10,38	255
	1220	-0,31	8,13	1,66	11,88	239
P3-0,2S-2M	1190	3,90	3,14	1,90	5,62	303
	1200	2,70	3,93	1,85	6,77	269
	1210	2,03	5,14	1,83	8,58	292
	1220	1,29	6,51	1,80	10,50	240
P3-0,2S-4M	1190	1,34	8,26	1,92	13,73	257
	1200	0,55	8,60	1,77	13,23	292
	1210	-0,20	10,58	1,74	15,49	243
	1220	-0,64	13,66	1,76	19,39	229
P3-0,3S-2M	1190	3,39	3,92	1,88	6,88	335
	1200	2,42	5,37	1,86	9,06	352
	1210	1,58	8,16	1,87	13,23	300
	1220	0,88	9,26	1,84	14,54	290
P3-0,3S-4M	1190	0,38	8,31	1,75	12,71	292
	1200	0,35	10,85	1,78	16,13	241
	1210	-0,99	14,55	1,82	20,91	252
	1220	-1,43	16,73	1,77	22,81	218

7.4.2. Bünyelerin sinterlenme davranışı ve por gelişiminin optik dilatometre ile incelenmesi

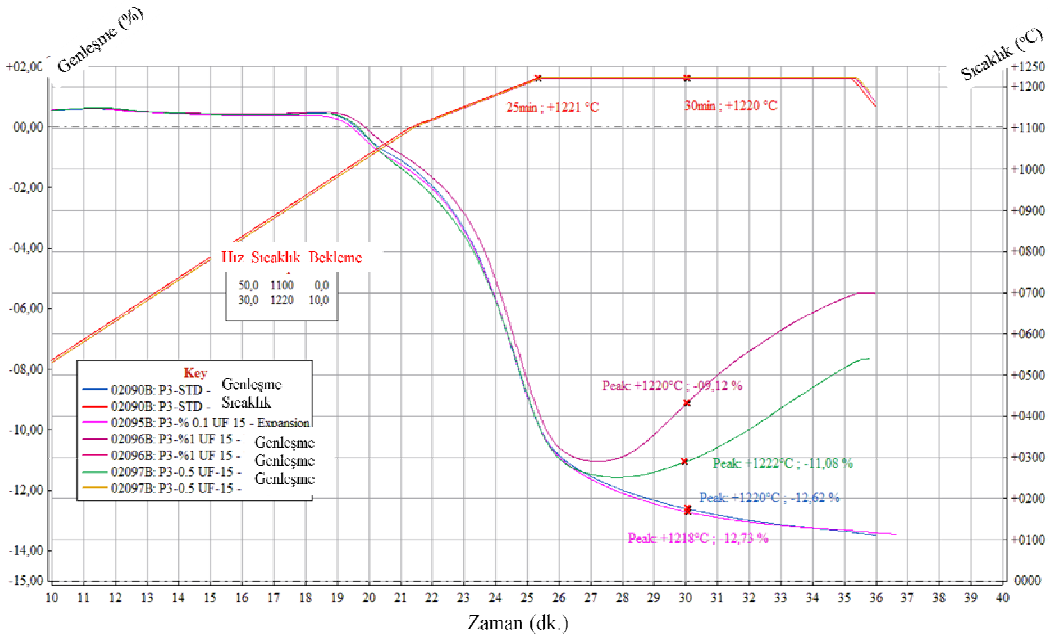
Geliştirilen P3 bünyesi sinterlenme eğrisi Sika ve UF-15 katkılı P3 bünyeleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 7.86'da verilmektedir. Ölçümler fırınlarda yapılan sinterlenme sonrasında % su emme değerlerinin sıfıra yakın olduğu 1220^{o}C tepe sıcaklığında 10dk bekletmek sureti ile gerçekleştirilmiştir. Standart P3 bünyesi 1220^{o}C tepe sıcaklığında 10dk bekleme sonrasında boyutsal olarak dengeye gelmediği ve küçülmeye devam ettiği gözlenmektedir. 5dk bekleme sonrasında ise %12,5'in üzerinde küçülme göstermektedir. Fırında benzer rejimde yapılan pişirimler sonucunda %9,18 oranında küçülme gösteren bünyenin %0,08 su emme değerine ulaştığı belirlenmiştir. Optik dilatometredeki farklı sonuçların 15x5mm gibi düşük boyutlarda ölçümler yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle P3 reçetesinde olduğu gibi yüksek spodümen içeriği camsı fazın vizkozitesinin önemli oranda düşürmektedir ancak filtre kuvars ve kaolenin aktif ergitici etkisi ile çözünme kinetiği artırılmıştır. Bu nedenle reçetede sinterlenme sırasındaki sıcaklık artışına bağlı vizkozitedeki düşmenin kuvars ve kaolen çözünürlüğü nedeni daha geniş bir aralıkta değiştiği düşünülmektedir. P3 bünyesi sinterlenme eğrisi incelendiğinde sinterlenmenin ara kademesinde camsı fazım oluşumundan (1050^{o}C) itibaren sıcaklık artışı ile birlikte vizkositede ki düşüşün kuvars çözünürlüğü ve yeni faz oluşumu nedeni ile düşük hızda devam ettiği ve bu nedenle sinterlenme eğrisinin zamana bağlı ötelendiği dikkati çekmektedir. Reçete de müllit miktarını artırmak amacı ile ilâve edilen kaolenin pişme küçülmelerini önemli oranda artırdığı ve sinterlenme eğrisinin 1220^{o}C'de 10dk. bekleme süresince dengeye gelmediği görülmektedir. %0,1 ve %0,2 oranında Sika kodlu SiC katkıları sonrasında ise 10dk bekleme sonrasında benzer davranış göstererek sinterlenmenin son aşamasında boyutsal olarak dengeye gelmektedir. SiC oksitlenmesi nedeni ile oluşan kapalı ve isole olmuş porlar içerisindeki gaz basıncının zamanla artması nedeni ile küçülme engellenmekte (porlar büyüme eğiliminde) ve bünye boyutsal olarak dengeye gelmektedir. Artan SiC katkılarında ise sinterlenmenin son aşamasında yüksek miktarda oluşan kapalı ve izole porlar içerisindeki gazların zamanla genleşme eğilimi göstermesi nedeni ile bünyenin boyutsal olarak genleştiği gözlenmiştir. Bu aşamada por kabalaşması sinterlenmenin önüne geçerek etkin olmaktadır. Ancak tüm katkılarda sinterlenmenin ara kademesi olarak nitelendirdiğimiz küçülmenin maksimum olduğu bölgede boyutsal değişimin benzer olduğu ve tepe sıcaklığına ulaşılıncaya kadar benzer

küçülme değerlerine ulaşıldığı dikkati çekmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda oksitlenme kinetiğinin yüksek olması ve oluşan gözeneklerin büyüme eğilimi nedeniyle küçülmenin tepe sıcaklığına ulaşmadan durduğu ve bünyenin ani bir şekilde genleşmeye başladığı bilinmektedir. Bu durumun düşük yoğunluk ancak açık gözeneklilik ve dolayısı ile yüksek su emme değerlerine neden olduğu görülmüştür. Ancak P3 bünyesinde benzer orandaki tüm katkılarda bünyelerin küçülmenin tepe sıcaklığına kadar devam ettiği görülmektedir. Bununla birlikte %0,1, 0,2 ve %0,3 gibi düşük katkılarda küçülmenin durduğu ve sinterlenme eğrisinin boyutsal olarak dengeye geldiği görülmektedir. Ancak daha önceki çalışmalarda benzer katkılarda görülen etkin bir genleşme davranışı görülmemektedir. Maksimum yoğunlaşmanın elde edildiği sinterlenmenin ara kademesinin P3 ve SiC katkılı P3 bünyeleri için benzer şekilde olduğu gözlenmektedir (Şekil 7.86). %0,5 oranında yapılan SiC-Sika katkısında ise tepe sıcaklığında küçülme miktarı aynı kalırken bekleme süresi boyunca bünyenin geniş bir aralıkta genleşme eğiliminde olduğu görülmektedir. Katkı miktarı %1 oranına geldiğinde ise bünyenin daha dar bir aralıkta hızlı bir genleşme gösterdiği ve buna paralel olarak genleşme miktarının da arttığı dikkati çekmektedir. Sinterlenme eğrilerine bakarak P3 bünyesinde SiC oksitlenme kinetiğinin daha yavaş olduğunu söylemek mümkündür. SiC oksitlenme kinetiği tane boyutuna ve oksijen difüzyon hızına bağlı olarak değişmektedir.

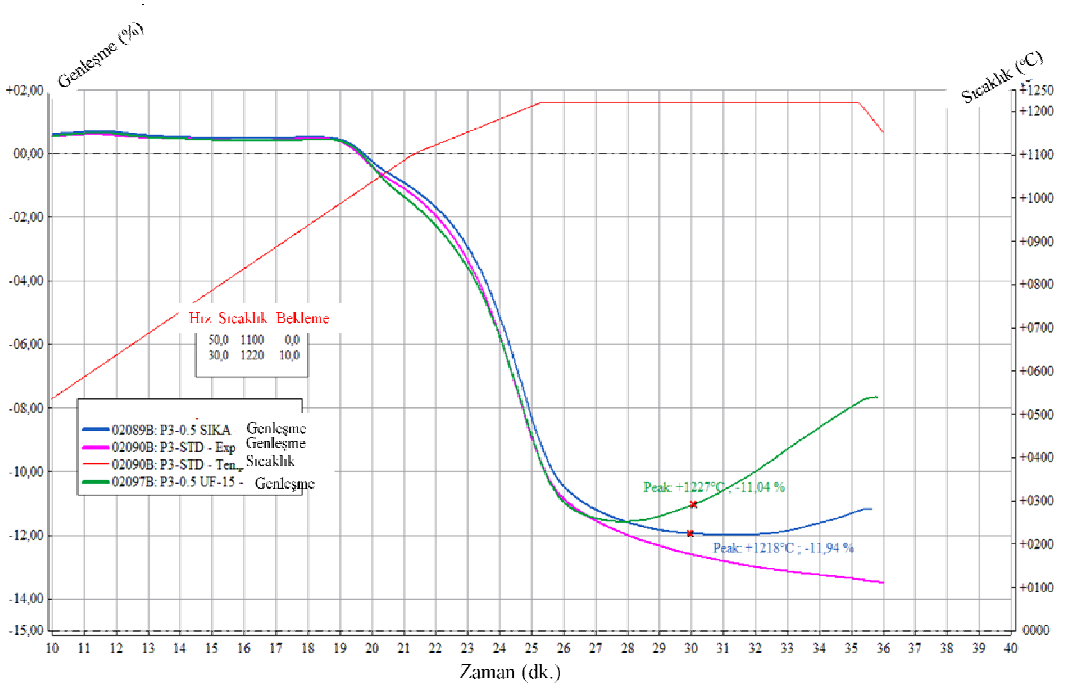


Şekil 7.86. *P3 ve Sika kodlu SiC içeren P3 bünyelerinin 1220°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*

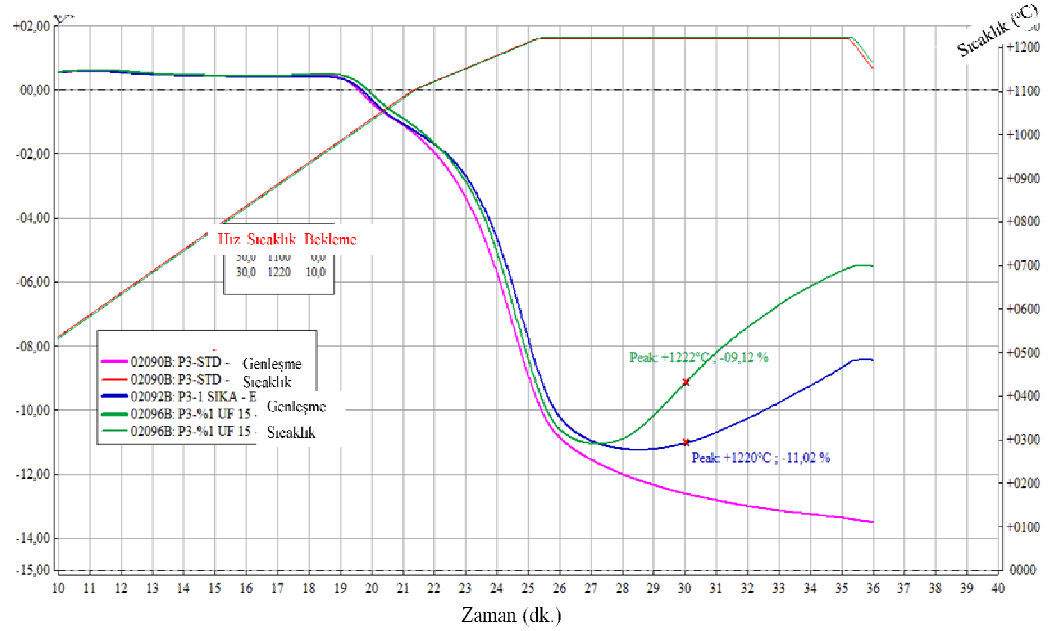
Tane boyutu daha düşük olan UF-15 kodlu SiC ilaveleri ile elde edilmiş P3 bünyelerin sinterlenme davranışı Şekil 7.87'de görülmektedir. Benzer şekilde %0,1 oranındaki katkıda bünyenin sinterlenme davranışında herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Ancak %0,5 ve %1 oranıdaki katkılarda Sika ilavelerine oranla daha hızlı bir şekilde bünye genleşme eğilimi göstermektedir. Daha önceki çalışmalarda gözlendiği şekilde UF-15 kodlu SiC tanelerinin daha aktif bir şekilde oksitlendiği %0,1, %0,5 ve %1 SiC katkılı Sika ve UF15 kodlu SiC katkılı bünyelerin tepe sıcaklığında bekleme sırasında genleşme gösterdiği görülmektedir. Tane boyutu kısmen daha düşük olan UF 15 kodlu SiC katkısında bünye sinterlenme sıcaklığına kadar küçülmeye devam etmiş, mevcut açık gözenekler kapanmıştır. Tepe sıcaklığında 4 dk. bekleme süresi sonrasında ise hızlı bir şekilde genleşme göstermiştir. SiC tane boyutunun düşük olması etkin bir por yapıcı olmasının yanında genleşme hızını da artırmaktadır (Şekil 7.87-7.89).



Şekil 7.87. *P3 ve UF-15 kodlu SiC içeren P3 bünyelerinin 1220°C tepe sıcaklığında sinterlenme davranışının incelenmesi*



Şekil 7.88. *%0,5 oranında Sika ve UF-15 kodlu SiC içeren P3 bünyeleri sinterlenme davranışının karşılaştırılması.*

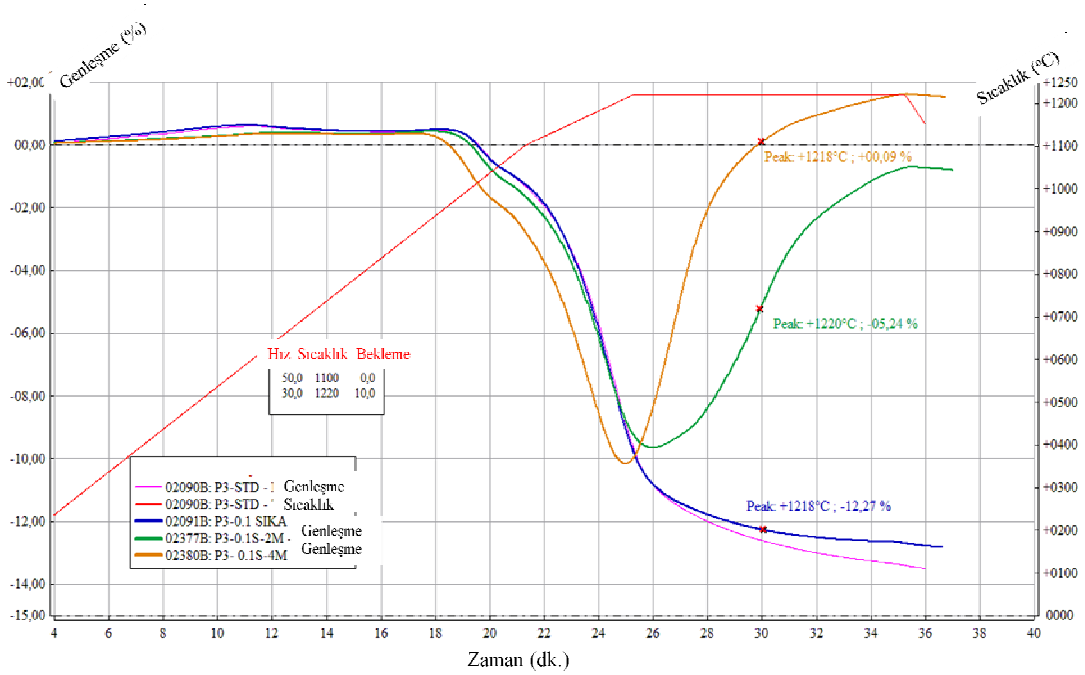


Şekil 7.89. *%1 oranında Sika ve UF-15 kodlu SiC içeren P3 bünyeleri sinterlenme davranışının karşılaştırılması*

Sinterlenmein ara kademesinde SiC oksitlenme reaksiyonlarına bağlı olarak sinterlenme tamamlanmadan genleşme eğilimi gibi bir durumun gözlenmemesi ve %0,1-0,2 ve 0,3 gibi düşük SiC katkılarında bünyenin genleşme eğilimi

göstermemesinin P3 bünyesinde yapılan reçete modifikasyonlarından kaynaklandığı açıktır. Daha önce yapılan çalışmalarda endüstriden temin edilen standart porselen karolarda %0,1, %0,2 ve %0,3 gibi çok düşük SiC katkılarda SiC oksitlenmesi sonrasında oluşan porların sinterlenme tamamlanmadan genleşme davranışı gösterdiği gözlenmiştir. Ancak, spodümen katkılı P3 bünyesinde bu durum ancak %1 ilavede görülmekte ve kabalaşan porların ise ürünün yüzeye yakın bölgelerinde gözlendiği dikkati çekmektedir. %0,1, %0,2 ve %0,3 oranındaki katkılarda tepe sıcaklığındaki sinterlenmenin son evresinde dahi belirgin bir genleşme gözlenmemektedir. Daha önceki çalışmalarda kullanılan benzer tane boyutuna sahip SiC tozlarının oksitlenme kinetiğinin P3 bünyesinde önemli oranda düşük olmasının bu bünyelerde oksijen difüzyon hızının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Spodümen katkısı ile bünyede camsı faz miktarı artırılmış hem de camsı fazın vizkozitesi düşürülmüştür. Ancak kaolen ve kuvars çözünürlüğünün yüksek olması sıcaklığa bağlı viskozinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek vizkozitenin çözünebilir moleküler oksijen miktarını ve oksijen hareket kabiliyetini düşürdüğünden bünyede oksijen difüzyon hızının düştüğü düşünülmektedir.

Şekil 7.90'da P3 standart bünyesi, %0,1 oranında Sika kodlu SiC içeren P3 bünyesi ve bu bünyelere %2 ve 4 oranında mağnezyum oksikorit katkılı bünyelerin sinterlenme eğrileri aynı grafik üzerinde görülmektedir. %0,1 oranında Sika içeren P3 bünyesinin standart P3 bünyesi ile benzer sinterlenme eğrisine sahip iken %2 ve %4 oranında MO içeren bünyelerin tepe sıcaklığına ulaşmadan genleşmeye başladığı görülmektedir. MO düşük sıcaklık dekompozsiyon ürünü MgO bünye yüksek sıcaklık vizkozitesinin düşürmenin yanında SiC koruyucu tabakanın korozyonuna neden olarak SiC oksitlenme kinetiğini artırmaktadır. Bu sayede daha fazla CO_2 ve CO gazları açığa çıkması ve sıcaklığın etkisi ile genleşmesi sağlanmaktadır.



Şekil 7.90. *%0,1 oranında Sika kodlu SiC ve %2 ve %4 oranında MO içeren P3 bünyeleri sinterlenme davranışının karşılaştırılması*

7.4.5. Pişirim sıcaklığı ve katkı miktarına bağlı mikroyapı gelişimi

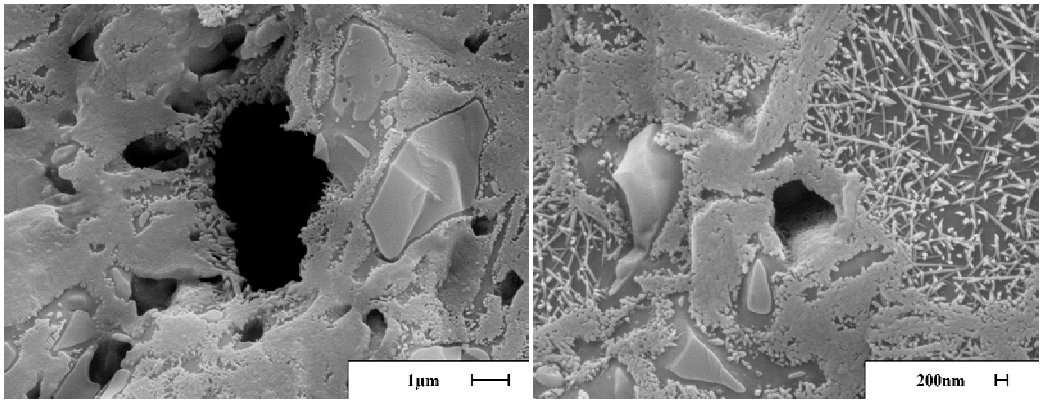
Pişirim sıcaklığı, süresi ve kompozisyona bağlı olarak miktarları değişmek ile birlikte geleneksel porselen karo bünyelerin mikroyapısı yaklaşık olarak % 50-70 camsı faz, % 10–55 müllit, % 15–25 kuvars ve % 6-8 gözeneklilik içermektedir. Mükemmel mekaniksel, sürünme, ısıl ve kimyasal özelliklere sahip olan müllit krsitalleri ($3Al_2O_3.2SiO_2$) mekaniksel mukavemeti etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Pişirim sıcaklığına, süresine ve kompozisyona bağlı olarak müllit kristalleri iki farklı şekilde gelişebilmektedir. Birincil müllit saf kilin dekompozisyonundan, ikincil müllit ise feldspat-kil ve feldspat-kil-kuvars reaksiyonlarından oluşur. Birincil müllit kristalleri kübik şekillidir. Bunlar ikincil müllitlere göre daha düşük sıcaklıkta oluşurlar. İkincil müllit kristalleri ise iğne şeklinde uzamış yapıya sahiptir. Pişirme işleminin son kademesinde oluşur. Büyük oranda formülasyona bağlıdır. Müllit kristallerinin boyutu, şekli ve kompozisyonu sıvı matriksin akışkanlığıyla kontrol edilir. Pişmemiş üründe, kil aglomereleri ve feldispatça zengin bölgeler vardır. Bu bölgelerin genişliği ve boyutu hammaddelerin tane boyutu, aglomerasyon derecesi ve karıştırma homojenliğine bağlıdır. Pişirmede, bu bölgeler farklı tipte müllit oluştururlar [99,100]

Görsel 7.31'de geliştirilen spodümen katkılı P3 bünyesinin optimum sinterlenme sıcaklığı olan 1220^{o}C sinterlenme sıcaklığındaki mikroyapı gelişimi

elektron mikroskobunda düşük ve yüksek büyütmelerde incelenmiştir. Her üç bünyede de kübik şekilli birincil ve iğnemsi ikincil müllit kristallerinin yoğun bir şekilde kristallendiği görülmektedir. Bünyeler camsı faz içerisinde gömülü ince, kübik birincil müllit kristalleri içermektedir. Ergitici içine alkali alüminosilikat bölgelerinde ikincil müllit kristallerini görmek mümkündür.

Saf killerin dekompozisyonu sonucu oluşan birincil müllitler kübik yada düşük aspekt oranlı (1-3:1) kristallerdir ve 1100-1200^{o}C' den sonra oluşur. Al_2O_3/SiO_2 müllit oranının 2:1 olması beklenir. Çünkü kristallenme silikaca zengin cam fazda oluşur. Daha yüksek sıcaklıklara ulaşınca yüksek aspekt oranlı 2. müllit kristalleri oluşur. İkincil müllitler saf feldspat bölgelerinde oluşmaz. Çünkü alümina miktarı yeterli değildir. Fakat feldispatça penetre edilmiş kilden veya ince kil- kuvars- feldispat karışımlarında oluşabilir. Yüksek aspekt oranlı (30-40:1) ikincil müllit kristalleri birincil müllitler üzerinden gelişir. İkincil müllitlerin gelişiminde yüksek sıcaklıklarda oluşan sıvı fazın viskozitesi, sıcaklık ve ergitici kompozisyonu etkilidir. Bünyenin mukavemeti ve tokluğu aspekt oranı yüksek olan müllit içerenlerde yüksektir. İyi karışmış bir bünye ya da yüksek ergiticili bir bünyede yüksek aspekt oranlı müllitler elde edilir [99,100].

Yüksek büyütmelerde alınan SEM görüntülerinde Na-feldispat ve spodümen ile sağlanan reaktif sıvı faz içerisinde ikincil müllit kristallerinin de geliştiği görülmektedir. Bu sayede geliştirilen bünyelerde yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir.



Görsel 7.31. *P3 bünyesinin farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüsü (1220^{o}C)*

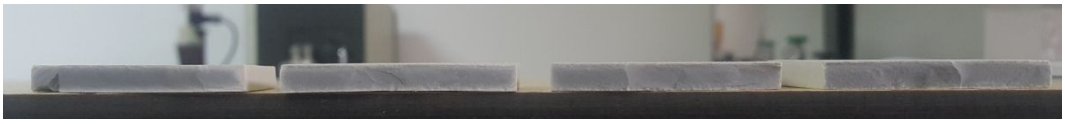
1210 ve 1220°C sıcaklıklarda sinterlenen standart P3 bünyesinin düşük büyütmelerde alınan mikroyapı görüntüleri incelendiğinde çok düşük porozitede yoğun bir mikroyapı görülmektedir. Reçeteye ilâve edilen spodümen sayesinde elde edilen düşük vizkoziteli camsı faz boşlukları doldurarak yoğun ve küçük birbirinden izole porların oluşmasını sağlamıştır. Endüstriden temin edilen standart porselen karo bünyelere %0,1, 0,2 ve 0,3 gibi düşük SiC katkılarında mikroyapıda özellikle yüksek sıcaklıklarda etkin bir por hacmi gözlenirken, P3 reçetelerine yapılan katkılarda beklenen etki görülmemiştir. Bununla birlikte %0,5 ve üzerinde SiC katkılı tüm P3 bünyeleri kırık yüzeylerinde karbon olduğu tespit edilen yoğun koyu renkli bölgeler dikkati çekmektedir (Görsel 7.32).



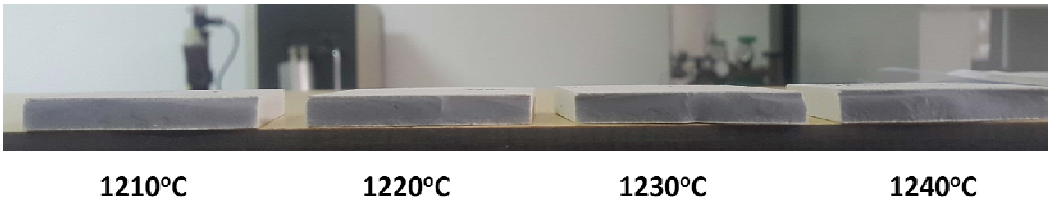
(a) P3-05Sika



(b) P3-1Sika



(c) P3-0,5UF-15

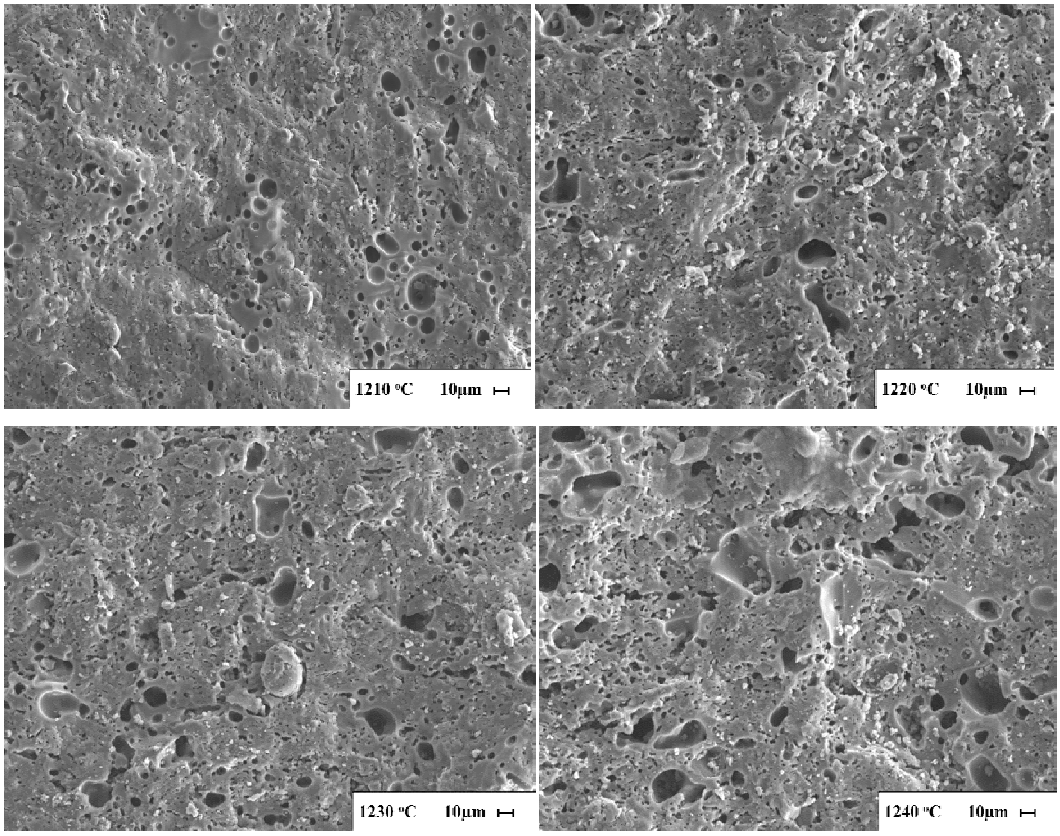


(d) P3-05Sika

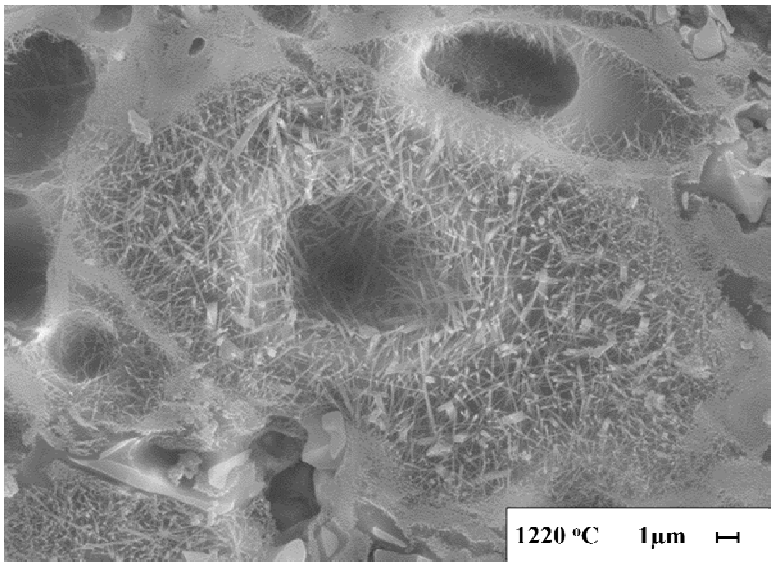
Görsel 7.32. *%0,5 ve %0,1 oranında Sika ve UF-15 kodlu SiC katkılı bünyelerin kesit görüntüsü*

%0,5 Sika kodlu SiC katkılı P3 bünyelerinin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimleri Görsel 7.33-7.40'da verilmiştir. Mikroyapıda küçük ve izole porların yanında 10µm üzerinde büyük porlar da görülmektedir. Sıcaklık artışı ile oluşan porlarda beklenen büyümenin yanında por şekillerinin daha yassı olduğu gözlenmektedir. Şekil 7.124'de verilen yüksek büyütmelerde yapılan incelemede ikincil ve birincil müllit kristallerinin

por çeperlerinden yoğun olarak oluştuğu dikkati çekmektedir. Porların sıcaklık artışı ile genleşmesine engel olduğu ve porların yüksek viskoziteli sıvı faz içerisinde büyüyemediğini söylemek mümkündür.

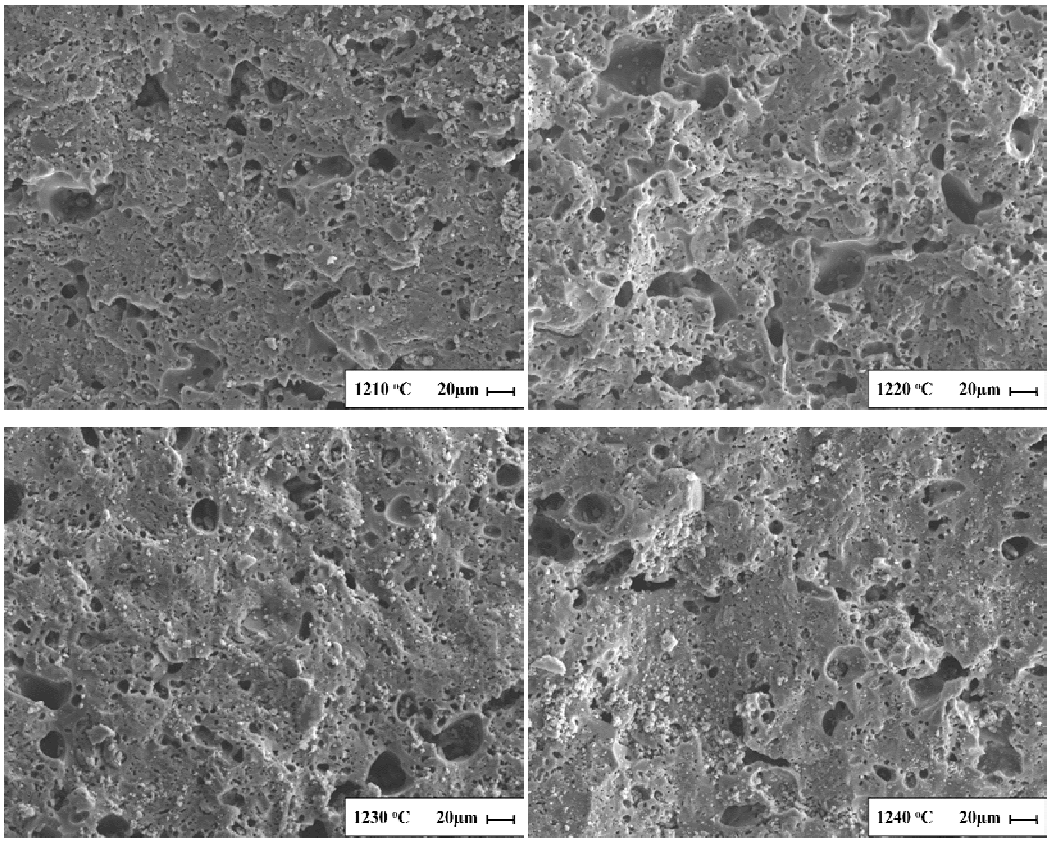


Görsel 7.33. *%0,5 Sika katkılı P3 bünyesinin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi*



Görsel 7.34. *%0,5 Sika katkılı P3 bünyesinde por etrafındaki müllit gelişimi*

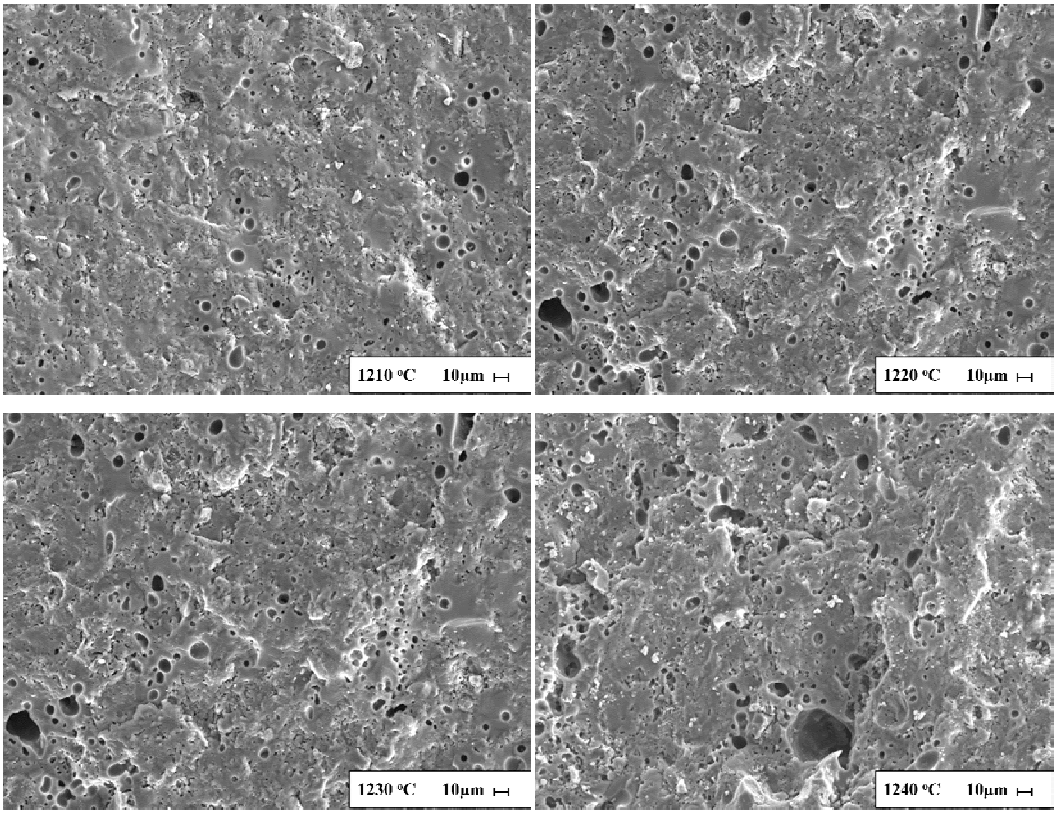
%1 Sika kodlu SiC katkılı P3 bünyelerinin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimleri Görsel 7.35'de verilmiştir. Benzer şekilde birbirinden bağımsız büyük izole porların yanı sıra, küçük yassı şekilde gelişemeyen porlar dikkati çekmektedir. Sıcaklık artışı ile por gelişimine çok büyük bir etkisi yok iken, yüksek sıcaklıklarda sinterlenen ürünlerde kalıntı karbon miktarının gözle görülür şekilde arttığı gözlenmiştir. Mikroyapı sonuçlarından artan SiC katkısının ve artan sıcaklıklarının mevcut por hacmini etkilemediği sonucuna varılabilir.



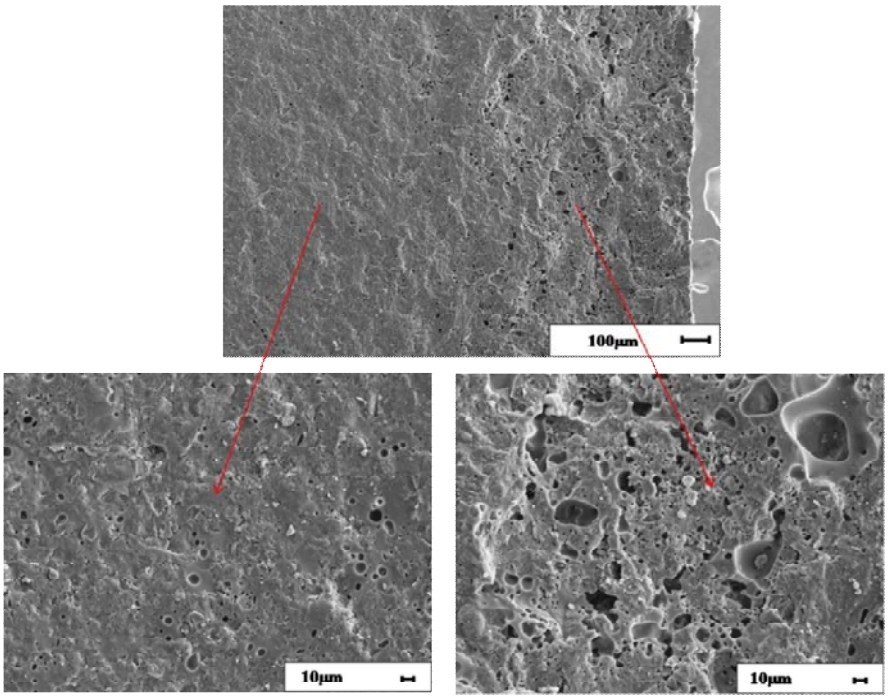
Görsel 7.35. *%1 Sika katkılı P3 bünyesinin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi*

Tane boyutu daha düşük olan UF-15 kodlu SiC katkıları ile hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen bünyelerin SEM görüntüleri Görsel 7.36-7.40'da verilmiştir. %1 SiC katkıları ile hazırlanan P3 bünyelerinin sıcaklık artışına bağlı mikroyapı görüntüleri incelendiğinde por hacminin sıcaklığa bağlı önemli bir artış göstermediği görülmektedir. Ayrıca, yüzeye yakın bölgelerde por boyut ve dağılımının iç bölgelere göre daha yoğun olduğu Görsel 7.36 ve 7.88'de verilen düşük büyütmelerdeki SEM görüntülerinde görülmektedir. SiC oksitlenmesi için gerekli olan oksijenin difüzyon

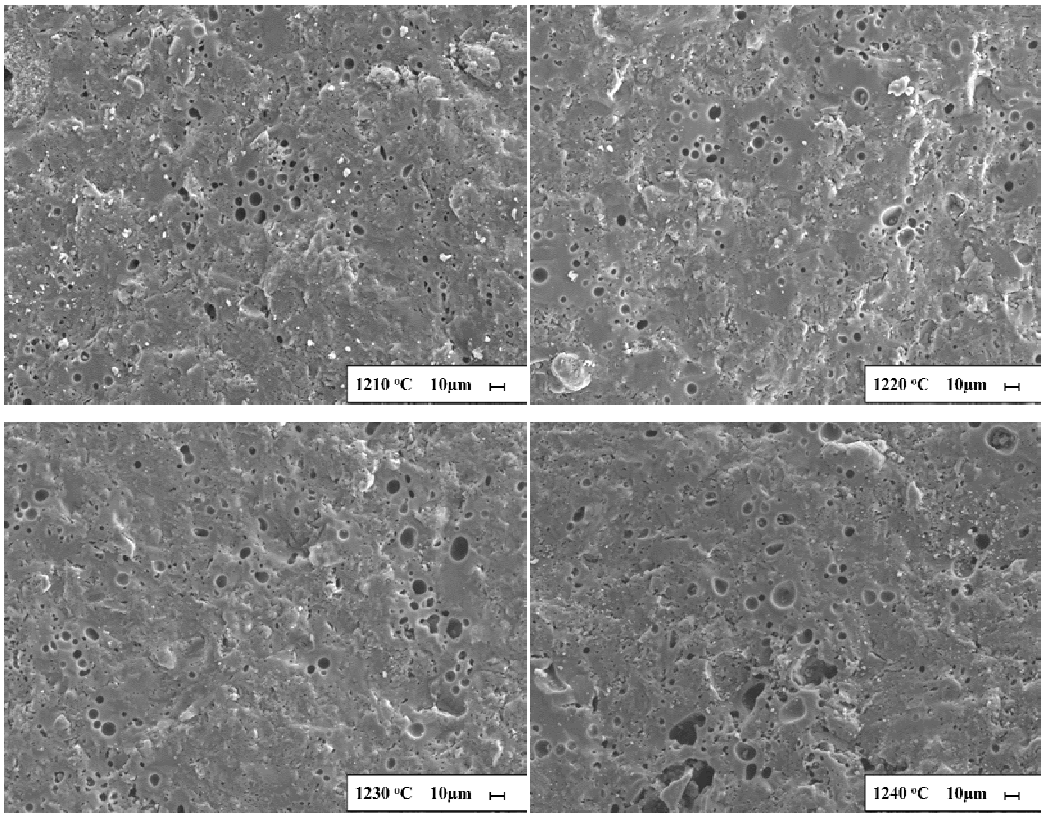
hızının iç kesimlere doğru azalması nedeni ile yüzeye yakın bölgelerde oksitlenmenin daha etkin bir şekilde olacağı bilinmektedir. Bu nedenle yüzeye yakın bölgelerde por yoğunluğunun artması muhtemel olabilir. P3 kompozisyonda yüksek sıcaklıklarda oluşan camsı fazın kimyasal kompozisyonu ve viskozitesinin oksijen difüzyonuna büyük ölçüde engel olduğu düşünülmektedir.



Görsel 7.36. *%0,5 UF-15 kodlu SiC katkılı P3 bünyesinin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi*

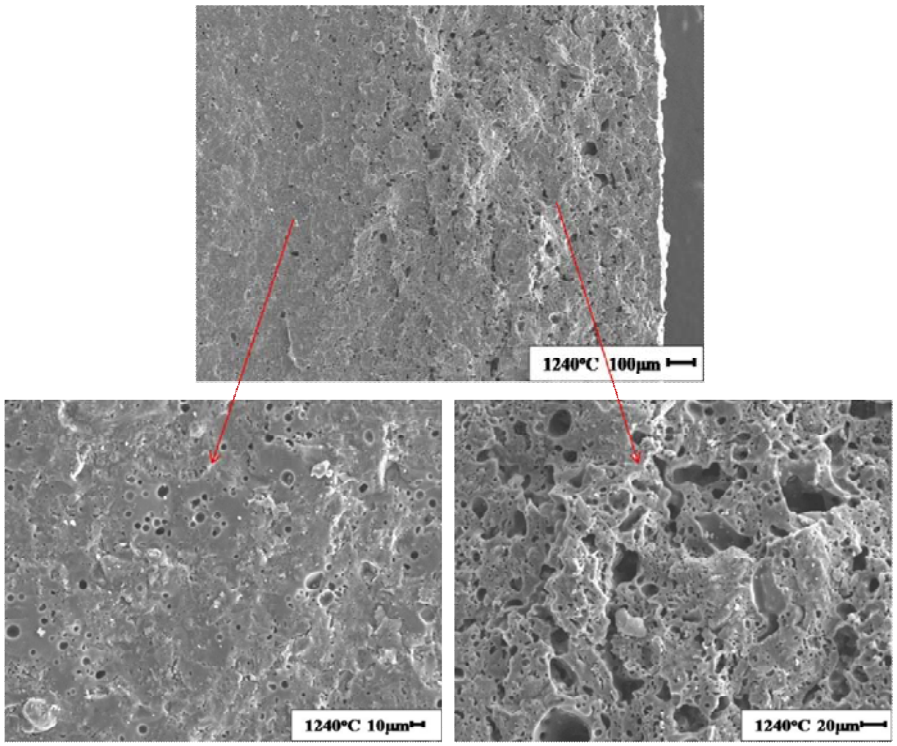


Görsel 7.37. *%0,5 UF-15 katkılı P3 bünyesinin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (1210^{o}C; İç ve dış bölgelerde mikroyapı gelişimi farkı).*

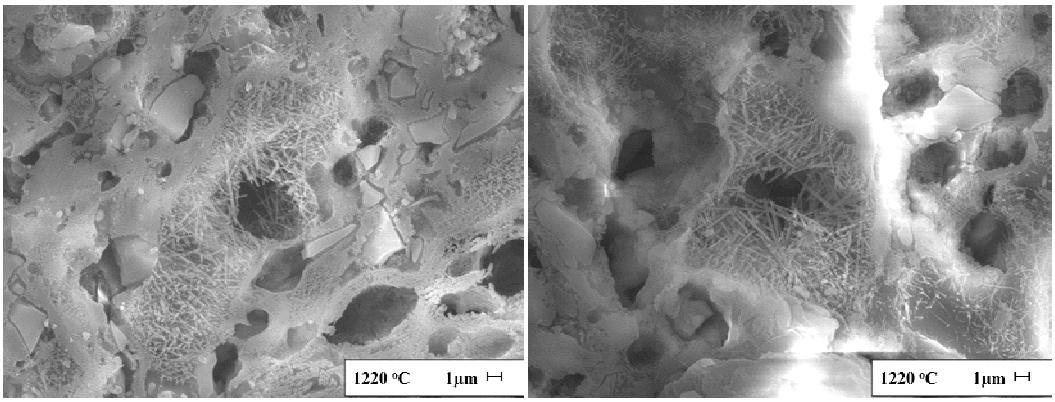


Görsel 7.38. *%1 UF-15 ilaveli P3 bünyesinin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi*

Görsel 7.40'da %1 UF-15 ilaveli bünyelerde yüksek büyütmelerde müllit kristalleri incelenmiştir. Por çeperlerindeki boşluklarda ikincil müllitlerin büyüme eğiliminde olduğu görülmektedir. Porların etrafında oluşan ikincil müllit kristalizasyonunun da sıcaklığa bağlı por hacminin artışına engel olması muhtemeldir.



Görsel 7.39. *%1 UF-15 katkılı P3 bünyesinin sıcaklığa bağlı mikroyapı gelişimi (1210°C; İç ve dış bölgelerde mikroyapı farkı)*

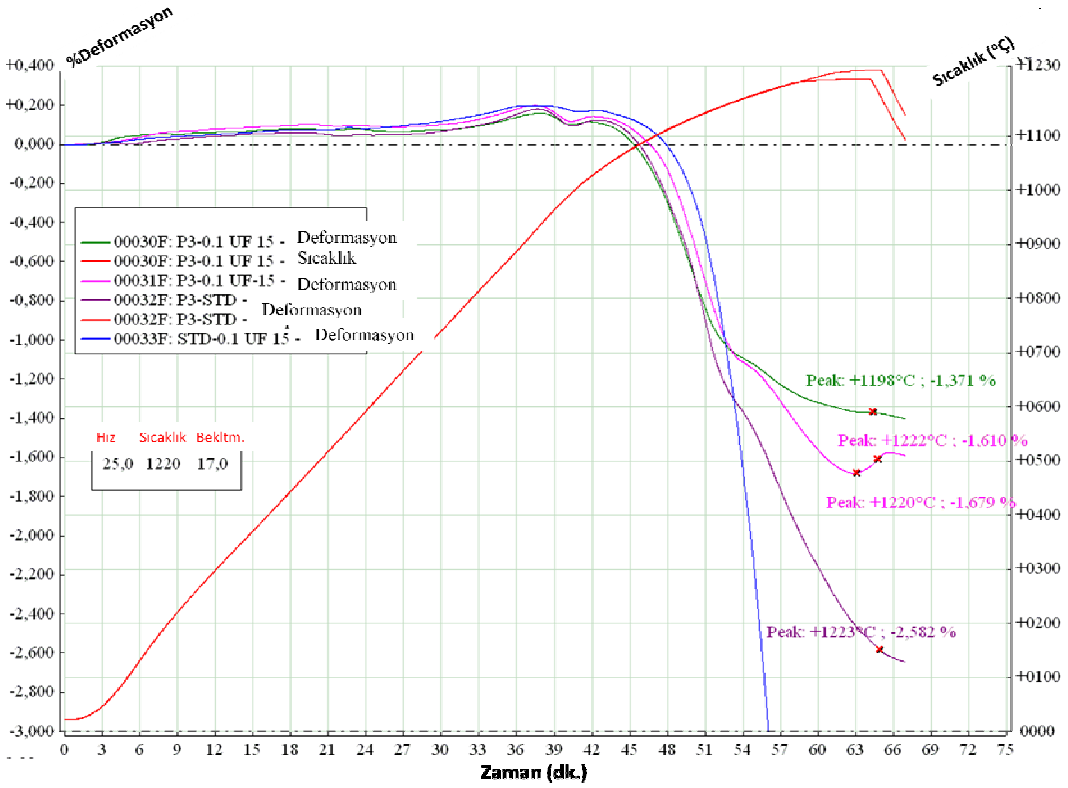


Görsel 7.40. *%1 UF-15 katkılı P3 bünyesinde por etrafındaki müllit gelişimi*

7.4.4. Bünyelerin deformasyon davranışlarının incelenmesi

Geliştirilen P3 bünyesinin sıcaklığa bağlı deformasyon davranışı Şekil 7.131'de görülmektedir. Standart bünye ile geliştirilen P3 bünyesi deformasyon davranışı

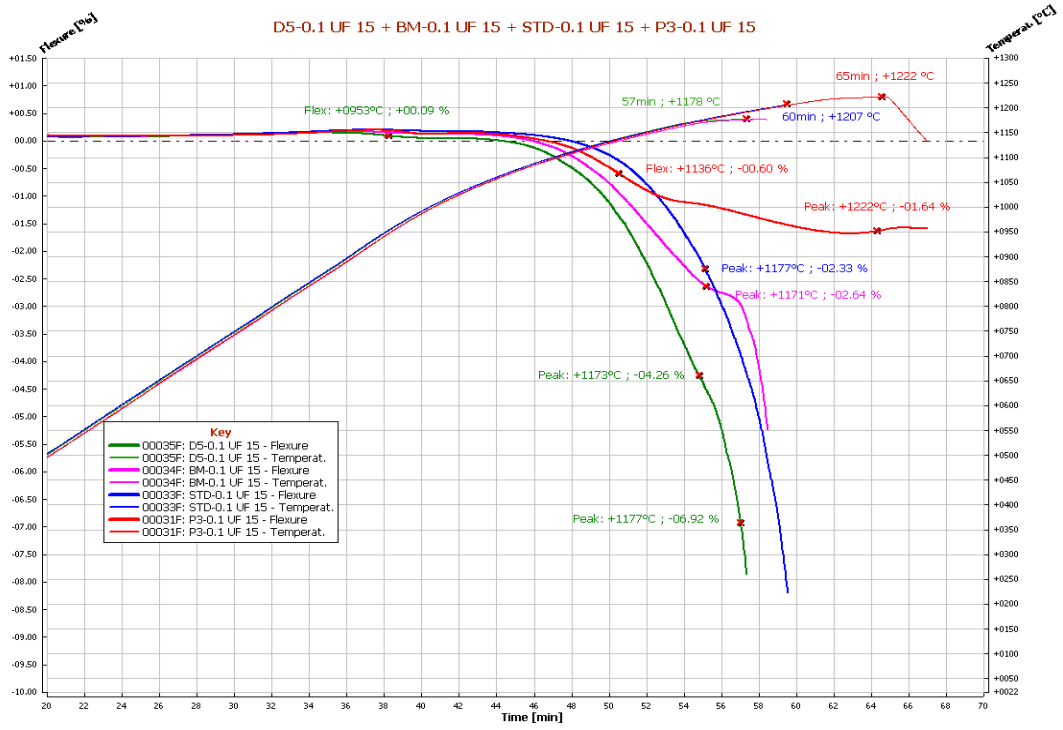
incelendiğinde sıcaklığa bağlı vizkozite değişimi daha yavaş olan P3 bünyesinin deformasyon hızı ve miktarının daha düşük olduğu görülmektedir. Etkin bir ergitici olan spodümen yüksek sıcaklıklarda oluşan camsı fazın viskozitesini düşürme eğilimindedir. Bununla birlikte reçetede kullanılan filtre kuvars ve kaolenin ergitici içerisinde çözünmesi ile viskozite tekrar yükselmektedir. Viskozitedeki bu değişim deformasyon davranışını olumlu yönde etkilemektedir. 1220°C tepe sıcaklığında 2-3dk. bekletilen bünyede yaklaşık %2,6 oranında deformasyon gözlenmektedir. Deformasyon davranışının 1139°C ve 1190°C'de deformasyon hızının en yüksek olduğunu deformasyon eğrisi türevinden belirlenmiştir.



Şekil 7.91. *Geliştirilen P3 ve %0,1UF-15 ilaveli P3 bünyesinin 1220°C'de deformasyon davranışının incelenmesi*

Endüstriden temin edilen standart bir porselen karo bünyesinin deformasyon davranışı ile geliştirilen D5, BM ve P3 kodlu porselen karo bünyeleri deformasyon davranışları optimum sinterlenme sıcaklıklarında incelenmiş ve aynı grafik üzerinde karşılaştırılmıştır. İncelenen tüm bünyelerde %0,1UF-15 kodlu SiC katkısı vardır (Şekil 7.132). Deformasyon ölçümleri STD, BM, D5 ve P3 bünyeleri için sırasıyla 1200°C, 1170°C, ve 1220°C tepe sıcaklığında yapılmıştır. Toplamda yaklaşık %7 oranında

deforme olan kalsit manyezit katkısı yapılan D5 bünyesinin deformasyon hızının en yüksek olduğu deformasyon eğrisinden gözükmektedir. STD bünyenin kısmen dava yavaş hızda fakat toplamda aynı miktarda deforme olduğunu söylemek mümkündür. Spodümen katkılı BM bünyesinin deformasyon hızının STD ve D5 bünyelerine göre daha yavaş ve tepe sıcaklığında miktarının daha düşük olduğu görülmektedir. Geliştirilen P3 bünyesinin ise deformasyon hızının ve miktarının diğer bünyelere göre oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.92. *Endüstriden temin edilen STD porselen karo bünye ile geliştirilen BM, D5 ve P3 bünyelerinin deformasyon davranışının karşılaştırmalı olarak incelenmesi*

4.4. Bünyelerin termal iletkenlik ve effüsivite ölçüm sonuçları

Geleneksel seramik malzemelerin termal iletkenliği temel olarak yapıdaki por boyutu, miktarı ve yoğunluğun bir fonksiyonu olarak bilinmektedir. P3 bünyesini termal iletkenlik ve termal effüzivite değerleri çok düşük miktardaki yoğunluk değişiminden etkilenmemektedir. Sika ve UF-15 katkılı bünyelerde de %3 su emmenin altında olacak şekilde elde edilen en düşük yoğunluk değeri yaklaşık 2,12gr/cm^3 ve buna bağlı termal iletkenlik değeri yaklaşık 0,98-1W/m.K olarak belirlenmiştir. Mikroyapıdaki toplam porozite miktarından ziyade por boyut dağılımının ve birbirinden bağımsız por içeriğinin termal iletkenliği belirleyen en önemli parametreler olduğu düşünülürse

mikroyapıda istenilen por hacminin sağlanamaması nedeni ile düşük iletkenlik değerleri elde edilememiştir.

Çizelge 7.15. *Fiziksel özelliklere bağlı termal özellikler*

PK Bünyeleri	Sıcaklık (°C)	Su Emme (%)	Bağıl yoğunluk (gr/cm^3)	Termal effüsivite (Ws½/m²K)	Termal iletkenlik (W/mK)
STD	1200	0,14	2,38	1986,4	1,723
	1210	0,05	2,40	1923,9	1,818
	1220	0,02	2,41	1879,5	1,876
P3	1200	0,67	2,42	1952,1	1,901
	1210	0,18	2,39	1931,4	1,863
	1220	0,08	2,35	1952,8	1,903
P3 + %0,5 SiKA	1200	0,65	2,22	1735,3	1,505
	1210	0,51	2,14	1538,4	1,159
	1220	7,34	2,17	1377,9	0,883
	1230	8,91	2,15	1397,5	0,916
	1240	9,44	2,14	1347,5	0,981
P3 + %1 SiKA	1200	2,27	2,13	1416,1	1,069
	1210	2,08	2,12	1371,1	1,011
	1220	6,58	2,14	1308,9	0,933
	1230	8,49	2,13	1215,2	0,821
	1240	8,53	2,13	1256,6	0,870
P3+%0,5 UF-15	1210	0,83	2,22	1527,5	1,138
	1220	2,40	2,18	1373,3	1,014
	1230	2,90	2,15	1350,1	0,984
	1240	4,36	2,13	1260,7	0,874
P3+%1 UF-15	1210	1,32	2,20	1398,8	1,047
	1220	1,56	2,17	1344,8	0,978
	1230	1,39	2,12	1202,3	0,806
	1240	1,89	2,11	1268,5	0,884

7.4.6. Sonuçlar ve tartışma

Tezin bu bölümünde, piroplastik deformasyon problemlerinden dolayı porselen karo bünyelerin hem mukavemet hem de deformasyon direncinin artırılması yönünde farklı kompozisyon çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen bünyelerde müllit kristali miktarı artırılmıştır. Mikroyapıda gelişen müllit kristalleri miktarının artırılması ile bünye deformasyon direnci artırılmıştır. %0,1, 0,2 ve %0,3 oranındaki SiC katkılarında bünyede beklenen gözenek oluşumunun gerçekleşmediği yapılan sinterlenme analizinde ve mikroyapı gelişimi incelemelerinde görülmüştür. %0,5 ve %1 ilavelerde ise özellikle yüzeye yakın bölgelerde gözenek hacminin iç kısımlara göre belirgin derecede arttığı, başka bir ifade ile beklenen gözenekliliğin yüzeye yakın bölgelerde gerçekleştiği görülmüştür. Bu durum P3 bünyesinde oksitlenme için gerekli olan oksijen difuzyon

hızının düşük olduğunu ve dolayısı ile SiC oksitlenme kinetiğinin daha yavaş gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Bünyede yapılan reçetesel modifikasyonlar ile camsı faz miktarı artırılmış ve camsı fazın vizkozitesi düşürülmüştür. Ancak, yüksek oranda kaolen ve düşük tane boyutuna sahip kuvars kullanımı ile çözünürlük artırılmıştır. Bu nedenle sıcaklığa bağlı viskozinin artma eğiliminde olması, çözünebilir moleküler oksijen miktarını ve oksijen hareket kabiliyetini düşürdüğünden bünyede oksijen difüzyon hızının düştüğü düşünülmektedir.

Bununla birlikte tüm katkılarda, düşük miktarda oksitlenmeye bağlı olarak gelişen gözeneklerin içerisindeki gazların, hem vizkozitenin sıcaklığa bağlı artışı, hem de gelişen müllit kristalleri nedeni ile genleşme gösterememesi nedeni ile sıcaklık artışına paralele olarak bünyede kalıntı karbonun gözle görünür derecede arttığı gözlenmektedir. Bünye mikroyasında yüksek miktardaki müllit oluşumun özellikle por çeperlerindeki boluklarda iğnesel şekilli gelişiminin por genleşmesine engel olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte genleşme göstermeyen porlar içerisinde gaz basıncı belirli bir seviyenin üzerine çıktığında, Boudouard denklemi tersi yönde çalışarak por-bünye arayüzeylerinde katı karbon kalıntıları oluşturduğu düşünülmektedir.

$$2CO(g) \rightarrow C(k) + CO_2\,(g)$$

Daha önce de belirtildiği gibi oksitlenme reaksiyonları ile elde edilen gözenekli yapı katkı yapılan SiC tane boyutuna, katkı miktarına, sinterlenme sıcaklığına, yüksek sıcaklıkta oluşan camsı fazın viskozitesine ve yüzey gerilimine bağlı olarak değişmektedir. Camsı fazın yüksek sıcaklık vizkozitesi ve yüzey gerilimi oksitlenme kinetiğini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi olan moleküler oksijen çözünürlülüğü ve oksijen difüzyon hızını etkilemektedir. Özellikle, yüksek vizkozite değerleri moleküler oksijen çözünürlülüğünü ve oksijen difüzyon hızını önemli ölçüde düşürdüğü düşünülmektedir.

Piroplastik kütlede oksitlenme reaksiyonları ürünü gazlar ile yüksek sıcaklık gözenek oluşum sürecini etkileyen direk ve dolaylı faktörler tekrar değerlendirilmiştir (Çizelge 7.16).

Çizelge 7.16. *Gözenek oluşum sürecini etkileyen direk ve dolaylı faktörler*

Direk faktörler

- **SiC oksitlenme kinetiği**
  - SiC tane boyutu
  - Ortamdaki oksijen difüzyon hızı
    - Bünye kompozisyonu
    - Camsı faz miktarı
    - Camsı fazın viskozite ve yüzey gerilimi

Dolaylı faktörler

- SiC ilave miktarı
- Sinterlenme sıcaklığı ve süresi
- Fırın atmosferi

8. GENEL SONUÇLAR

Tez kapsamında, yüksek sıcaklıklarda oksitlenerek CO_2 ve CO gazları açığa çıkaran SiC, aşındırıcı SiC taneleri ve magnezyum oksiklorit (MO) içeren porselen karo parlatma atıkları ve yüksek sıcaklıklarda bozunarak O_2 gazı açığa çıkaran CeO_2 gibi gözenek yapıcı katkılar ile kapalı gözenekli, düşük yoğunlukta daha hafif yer karolarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Su emme değeri %3'ün altında ve ortalama standart yer karosu mukavemet değerlerine (150-300kg/cm^2) sahip ancak termal iletkenlik değeri ahşap ürünlerin termal iletkenlik değerlerine (0,3-0,4W/m.K) yakın bünyelerin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu amaç ve hedefler doğrultusunda yapılan çalışmalarda öncelikle değişen oranlarda ve tane boyutunda kullanılan gözenek yapıcı ilavelerin standart bir porselen karo bünyesinin fiziksel özellikleri, sinterlenme davranışı, mikroyapı gelişimi ve termal özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda SiC ve SiC-MO içeren parlatma atığı ilaveli bünyelerde sinterlenme sırasında oksitlenmeye bağlı etkin bir gözenek oluşumu gözlenmiştir. Gözenek oluşum sürecinin kontrollü bir şekilde gerçekleşmesinin, istenilen fiziksel özelliklerin sağlanmasında ve ürün deformasyon direncinin artırılmasında oldukça önemli olduğu görülerek, standart porselen karo bünyelere farklı tane boyutuna ve yüzey alanına sahip, fakat daha düşük oranda saf SiC ilaveleri sistematik bir şekilde yapılmıştır. Gözenek oluşum sürecini etkileyen diğer bir parametrenin kompozisyona bağlı olarak değişen camsı fazın vizkozitesi ve yüzey gerilimi olduğu dikkate alınarak devam eden çalışmalarda değişen oran ve tane boyutundaki SiC tozları, sinterlenme sıcaklığı düşük ve sinterlenme hızı yüksek olan bünyelere ilave edilmiştir. Kapalı gözenek oluşumuna bağlı olarak düşen mukavemetlerin ve bünye deformasyon direncinin artırılması amacıyla müllit oranı ve buna bağlı pişme mukavemeti yüksek olan farklı bir kompozisyonda gözenek oluşum süreci incelenmiştir.

Yüksek oranda alkali/toprak alkali (Na_2O, K_2O, MgO ve CaO) içeren parlatma atığının kullanıldığı bünyelerde, sinterlenme kinetiğinin de katkı miktarına bağlı olarak artması ile yüksek oranda kapalı porozite oluşumu sağlanmıştır. %40 ilavede yaklaşık sıfır su emme ile yoğunluk değeri 1,33 gr/cm^3 değeri elde edilmiştir. Ancak, özellikle yüksek oranda yapılan katkılarda sıcaklığa bağlı por büyüme hızının kontrol edilememesi ve birbiri ile bağlantılı porların oluşumu nedeni ile mukavemet ve deformasyon problemleri ile karşılaşılmıştır.

Alkali alumina silikat camı içerisinde oksitlenme reaksiyonları sonucu ortaya çıkan CO ve CO_2 gazları ile oluşturulan yuvarlak şekilli, izole gözeneklerin içerisindeki gazın basıncı gazın miktarına, proses sıcaklığına, ve gazın içerisinde bulunduğu camsı fazın yüzey gerilimine bağlı olarak değişmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi oksitlenme reaksiyonları ile elde edilen gözenekli yapı, katkı yapılan SiC tane boyutuna, katkı miktarına, sinterlenme sıcaklığına, yüksek sıcaklıkta oluşan camsı fazın viskozitesine ve yüzey gerilimine bağlı olarak değişmektedir. Parlatma atığından gelen yüksek orandaki alkali oksitler ile camsı fazın kimyasal kompozisyonu önemli ölçüde değişmiş, camsı faz miktarı ve viskozitesi düşmüştür. Bünyenin sinterlenme kinetiği artmıştır. Bununla birlikte, camsı fazda bulunan alkali oksitlerin oksitlenme sırasında SiC taneleri etrafında oluşan silikaca zengin koruyucu tabaka üzerinde ciddi anlamda korozif etkiye sahiptir ki SiC ve oksijen arasındaki kimyasal reaksiyonların sürekliliğini sağlamaktadır. Porselen karo bünyelerinde 1100^oC'nin üzerinde yüksek oranda oluşan düşük viskoziteye sahip sıvı faz nedeni ile oluşan gazların dışarı atılmasının giderek zorlaşması nedeniyle sistemde kapalı gözenekliliğin arttığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, sinterlenme sırasında bünye içerisinde yüzeye yakın SiC taneleri oksijeni direk fırın atmosferinden alırken, iç kısımlardaki oksitlenme reaksiyonları oksijen difüzyonuna bağlı olarak gerçekleşmektedir. Porselen karo parlatma atığından gelen alkalice zengin, düşük viskozitedeki camsı faz içerisinde, oksijen difüzyon hızının yüksek olduğu ve parlatma atığından gelen magnezyum oksikloritin dekompozisyonu sonucu ortaya çıkan oksijenin SiC oksitlenme hızını artırarak kapalı gözenekliliğin oluşumunu desteklediği görülmüştür. Bünye deformasyon davranışını camsı fazın miktarının ve viskozitesinin etkilediği bilinmektedir. Ancak, viskoz sıvı içerisindeki gaz kabarcıklarının sıcaklığın etkisi ile genleşme eğiliminde olması ve genleşme hızının homojen bir şekilde kontrol edilememesinin getirdiği fiziksel etkinin yüksek miktarda deformasyona neden olduğu görülmüştür.

Parlatma atığı, saf SiC ve CeO_2 tozları ilavesi ile çalışılan farklı bünye sistemleri kıyaslandığında, yer karosu standartlarının sağlandığı kapalı gözenekli, yoğunluğu 1,7-1,8gr/cm^3 aralığında değişen ve dolayısı ile yer karosu mevcut bünyelere göre %30'a varan oranda daha hafif bünyelerin geliştirilebilmesi mümkündür. Saf SiC tanelerinin oksitlenme sıcaklığı ve hızı (gaz açığa çıkarma sıcaklığı ve hızı) tanelerin aktif yüzey alanına bağlıdır. Yüzey alanı artırıldığında oksitlenme sıcaklığı düşmekte ve oksitlenme hızı artmaktadır. Dar bir aralıkta yapılan Sika (d_{90}:2,33 μm, S:~10m^2/gr) ve UF-15 (d_{90}:

1,5µm, S:15m^2/gr) kodlu SiC ilavelerinde, ilave miktarındaki artışa paralel olarak açık gözeneklilik ve dolayısı ile su emme değerlerinde önemli artışlar olduğu tespit edilmiştir. Sinterlenme sırasında açığa çıkan gazlar, yüzey alanındaki küçülme ile birlikte yuvarlak ve izole hale gelmektedir. Ancak yüksek miktardaki kapalı porlar içerisindeki gaz basıncı (P_g), sıcaklığın etkisi ile artarak malzemenin genleşmeye başladığı (bloating) sıcaklığı düşürmekte ve genleşmeyi hızlandırmaktadır. Bu nedenle sinterlenmenin son aşamasında por kabalaşması kontrol edilememektedir. SiC tane boyutu arttıkça oksitlenme hızı düşerken, oksitlenmeye başladığı sıcaklıklar da yükselmektedir. Bu nedenle D_{50} ve D_{90} değeri yaklaşık ~2,5-9,5µm arasında değişen SiC-Lab tozları ile elde edilen bünyelerde, oksitlenmeye bağlı olarak gelişen, gözenek oluşumu ve gözeneklerin sıcaklığın etkisi ile büyümesi süreçlerinin daha yavaş ve kontrollü bir şekilde geçilmesi sağlanmaktadır. Özellikle %0,14-0,16 aralığında yapılan ilavelerde sıfıra yakın su emme değerleri ile yaklaşık 1,47 ve 1,55gr/cm^3 gibi düşük yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Geniş tane boyut aralığına sahip SiC tozları ilavesi ile elde edilen bünyelerin sinterlenmesi ile, istenilen kapalı por hacmine ve dolayısı ile yoğunluk değerlerine sıfıra yakın su emme ile ulaşılabildiği görülmüştür. Buna bağlı termal iletkenlik değerlerinin ise 0,56-0,67W/mK aralığında değiştiği belirlenmiştir. Genleşme hızının daha yavaş olması, farklı yüzey alanına sahip tozların değişen sıcaklıklarda oksitlenmeye başlaması ile toplam por hacmindeki artışın daha yavaş gerçekleşmesi ile açıklanabilmektedir.

Sinterlenme sıcaklığı düşük ve sinterlenme kinetiği yüksek olan BM ve D5 bünye reçetelerinde camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesi belirgin bir şekilde düşürülerek bünyelerin sinterleme hızı artırılmış, böylece bünyelerin daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde pişirilmesi mümkün olmuştur. Ancak, yüksek sıcaklıklarda efektif vizkozitedeki belirgin düşüş sonucunda bünye deformasyon direncinin düştüğü gözlenmiştir. Sinterlenme kinetiği artırıldığında sinterlenmenin şişmenin önüne geçerek mevcut küçülmenin sağlandığı ve devamında şişme davraışı gösterdiği görülmüştür.

Kapalı gözenek oluşumu nedeni ile mukavemet düşüşü ve piroplastik deformasyon problemlerinden dolayı porselen karo bünyelerin hem mukavemet hem de deformasyon direncinin artırılması yönünde geliştirilen bünyelerde müllit kristali miktarı artırılmıştır. Mikroyapıda gelişen müllit kristalleri miktarının artırılması ile bünye deformasyon direnci ve mukavemet değerleri artmıştır. %0,1, 0,2 ve %0,3

oranındaki SiC ilavelerinde bünyede beklenen gözenek oluşumunun gerçekleşmediği, %0,5 ve %1 ilavelerde ise özellikle yüzeye yakın bölgelerde gözenek hacminin iç kısımlara göre belirgin derecede arttığı görülmüştür. Bünyede kristal oranı arttıkça oksitlenme için gerekli olan oksijen difuzyon hızının düştüğü ve dolayısı ile SiC oksitlenme kinetiğinin düştüğünü söylemek mümkündür. Bunun yanında, bünye mikroyasında yüksek miktardaki müllit oluşumun özellikle por çeperlerindeki boluklarda iğnesel şekilli gelişiminin por genleşmesine engel olduğu düşünülmektedir. Camsı fazın yüksek sıcaklık vizkozitesi ve yüzey gerilimi, oksitlenme kinetiğini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi olan moleküler oksijen çözünürlülüğü ve oksijen difüzyon hızını etkilemektedir. Özellikle, yüksek vizkozite değerlerinin moleküler oksijen çözünürlülüğünü ve oksijen difüzyon hızını önemli ölçüde düşürdüğü bu bünyelerdeki düşük oksidasyon davranışından görülmüştür.

9. ÖNERİLER

SiC oksitlenme kinetiğini tane boyutu (yüzey alanı) dışında etkileyen diğer parametreler, sinterlenme sırasındaki ortamdaki oksijen miktarı, bünye içerisindeki oksijen difüzyon hızı ve moleküler oksijen çözünürlülüğünün camsı fazın kimyasal kompozisyonu, vizkozitesi ve yüzey gerilim tarafından konrol edildiği görülmektedir. Çalışılan bünyelerde en etkin kapalı gözenek oluşumunun parlatma atığı ilavelerinde gerçekleştiği dikkate alındığında, yüksek oranda alkali oksit içeren camsı faz kompozisyonlarında hem sinterlenmenin etkin olduğu hemde oksitlenme hızının yüksek olduğu düşünülmektedir. Ancak, bu bünyelerde gözenek oluşumunun da etkisi ile piroplastik deformasyon direncinin düşük olduğu görülmüştür. Gözenek yapıcı ilave katkı malzemesi olarak kullanılacak olan SiC tane yüzeylerinin yüksek alkali içeren silikat cam tozlar ile kaplanması düşünülebilir. Bu sayede hem oksitlenme için gerekli moleküler oksijen difuzyonu sağlanması hemde oksitlenme sonucu ortaya çıkan gazların daha kontrollü bir şekilde genleşme davranışı göstererek kapalı gözeneklilik oluşturacağı öngörülmektedir. Ayrıca, bünye kompozisyonlarında camsı faz miktarı ve vizkozitenin optimize edilmesi gerekmektedir.

Bünyelerde kristal/amorf oranı arttıkça gözenek oluşumunun önemli oranda yavaşladığı hatta gerçekleşmediği tez kapsamında müllit içerikli bünyelerde gözlenmiştir. Çözünülüğün yüksek olduğu bu bünyelerde camsı faz vizkozitesinin sıcaklığa bağlı olarak artması ve buna bağlı müllit kritalleri gelişiminin artması nedeniyle gözenek oluşumunun engellenmektedir. Vizkozitenin sıcaklığa bağlı artışı nedeni ile moleküler oksijen çözünürlüğün azalması, oksitlenme reaksiyonlarının tamamlanamaması ve/veya yoğun müllit kritalizasyonu nedeni ile oksitlenme sonucu açığa çıkan gazların genleşmesinin engellenmesi nedeni ile gözeneklilik sağlanamamaktadır. Kristal/amorf faz oranını artırma ve buna bağlı olarak katı matris mukavemetinin artırma yönelik yaklaşımlarda, oksijen difüzyonuna imkan sağlayacak şekilde reçeteye bozunma sırasında oksijen açığa çıkaran magnezyum oksiklorit gibi ilâve katkı maddelerinin eklenmesi veya bahsettiğimiz alkali silikat cam tozları ile kaplanmış SiC katkıları önerilmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Stock, A.J., Ceramic Tile Versus Competive Products; *Winning Greater Market Share*, Qualicer 2004. British Floorcoverings Market Update., *Tile&Brick Int.* Volume 17, No.4, 2001

[2] OAİB (Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri) Genel Sekreterliği. *Seramik Kaplama Malzemeleri Değerlendirme Notu*. Ankara, Aralık 1999"

[3] Özcan, Ö., Yer Karosu Üretiminde Alternatif Eritici Olarak Perlitin Kullanım İmkanının Araştırılması", Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2000.

[4] Ceramic Tile Guide, Ascer, Territorial de arquitectos de Castellon, Direccion General de Arquıtectura Y Vıvıenda, Instıtuto de Tecnologia Ceramica, Weber Et Broutın-Cemarksa .

[5] Yürekli, B., "Granül Neminin ve Presleme Basıncının Granit Seramiklerin Mikroyapılarına Etkileri.", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi,2000.

[6] Tile Brazil Dergisi. Volume 2002, No 1, 2003.

[7] www.floor.com.tr/tur. htm / zeminonline.net

[8] Timellini.,G, Palmonari., C., "How and Why", Buyer's and User's Guide to Italian Ceramic Tiles.

[9] Smith, C.O., 1969, The Science of Engineering Materials, Prentice Hall; United States of America

[10] James, F. Shackelford, Introduction to Materiasl Science for Engineers, International edition

[11] Vernon, J., 1972, Engineering Materials, Macmillan Press, London

[12] Pyda, M., Kwon, Y.K., Wunderlich, B., 2001, "Heat Capasity Measurement by Sawtooth Modulated Standard Heat-flux Differential Scanning Calorimetry with sample temperature control" Thermochimica Acta, 367-368, 217-227

[13] Yunus A. Çengel, Robert H. Turner, 2001, Fundamentals of thermal-fluid Sciences, Newyork

[14] Parrott, J.E., Stuckes, A.D., 1975, Thermal conductivity of Solids, Pion Limited, London

[15] Callister, D.V.; Fundamental of Materials Science and Engineerin, John Wiley&Sons, Newyork

[16] Holman, J.P., 1981, Heat transfer, McGraw-Hill, United States of America

[17] Pyda, M., Kwon, Y.K., Wunderlich, B., 2001, Heat Capacity Measurement by Sawtooth Modulated Standard Heat Flux Differential Scanning Calorimetry with sample Temperature Control, Thermochimica Acta, 367-368, 217-227.

[18] Yunus A. Çengel, Robert H. Turner, 2001, Fundamentals of Thermal-Fluid Sciences, Newyork.

[19] Vernon, J., 1972, Engineering Materials, Macmillan Press, London

[20] Flinn, R.A., Trojan, P.K., 1981, Engineering Materials and Their Applications, Houghhton Mifflin Company, Boston.

[21] DeWitt, D.P., Incropera, F.P., 2001, çeviri, Derbentli, T., Genceli, O.,Güngör, A.,İlken, Z., Özbalta, N., Isı ve Kütle Geçişinin Temelleri, Literatür Yayınları, İstanbul.

[22] Shao-Xu Wang, Zhi-Cheng Tan, You-Ying Di, Fen Xu, Hong-Tau Zhang, Li-Xian Sun, Tao Zhang, 2004, Heat capacity and thermodynamic properties of 2,4-dichlorobenzaldehyde, J.Chem. Thermadynamics, 36, 393-394

[23] Smith, C.O., 1969, The Science of Engineering Materials, Prentice Hall, United States of America.

[24] James, F. Schackelford, Introduction to Materials Science for Engineers, International edition.

[25] W. Yang, S. Sokhansanje, J. Tang, P. Winter, 2002, Determination of thermal conductivity, specific heat and thermal diffuzivity of Boroge seeds, Biosystems Engineering, 82 (2), 169-176

[26] J. Garcı´a Ten, M.J. Orts, A. Saburit, G. Silva, Thermal conductivity of traditinal ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature, Ceramics International 36 (2010) 1951–1959

[27] Ten, J.G., Orts, M.J., Saburit, A., Silva, G., "Thermal conductivity of traditional ceramics. Part II: Influence of minerological composition", Ceramic International 36 (2010) 2017-2024.

[28] Gualtieri, M.L., Gualtieri, A.F., Gagliardi, S., Ruffini, P., Ferrari, R., Hanuskova, M., "Thermal conductivity of fired clays:Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials", Applied Clay Science 49 (2010) 269–275.

[29] Rimpel, E., El Ghazzali, S.M., Influence of the mineral constituents and equilibrium moisture on the thermal conductivity of bricks, in: Zi-Annual: Annual for the Brick and Tile, Structural Ceramics and Clay Pipe Industries, Bauverlag, Wiesbaden, (1998), pp. 28–52.

[30] D. Hauck, M. Ruppik, S. Ho¨rnschemeyer, F. Richter, B. Henschker., Influence of the raw material composition on the strength and thermal conductivity of

vertically perforated clay bricks and blocks, in: Zi-Annual: Annual for the Brick and Tile, Structural Ceramics and Clay Pipe Industries, Bauverlag, Wiesbaden, (1998), pp. 54–79.

[31] A. Erker, The thermal conductivity of the brick ceramic body. Part 2, Zi. Int. 55 (11) (2002) 32–37.

[32] Abu-Hamdeh, N.H., Reeder, R.C., "Soil thermal conductivity: effects of density, moisture, salt concentration, and organic matter", J. Soil Sci. Soc. Am. 64 (2000) 1285–1290.

[33] Dondi, M., Principi, P., Raimondo, M., Zanarini, G., "The thermal conductivity of bricks produces with Italian clays", L'ind. Laterizio 65 (2000) 309– 320.

[34] E. Garcia, A.de Pablos, M.A.Bengoechea, L.Guaita, M.I. Osendi, P.Miranzo, Thermal Conductivity Studies on Ceramic Floor Tiles, Ceramic International 37 (2011) 369-375.

[35] Aurélie Michot, David S. Smith, Solange Degot, Christian Gault, Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 2639–2644

[36] Aurélie Michot, David S. Smith, Solange Degot, Gisèle L. Lecomte, Effect of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 1377–1382

[37] Luis Alfonso Torres-Gomez, Ricardo Yanez-Nieto, 1998, Wide Range Determination of Thermal Conductivity by Differantial Scanning Calorimetry, Thermocihimica Acta, 140,139-144.

[38] Michael E. Brown, 2001, Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic Publisher.

[39] Speyer, R. F., Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker Inc, 1994.

[40] ASTM E1461-01, Standard test metod for thermal diffusivity of solids by the flash method, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA

[41] Baetens, R., Jelle, B.P., Thue, J.V., Tenpierik, M.J., Grynning, S., Uvslokk, S., Gustavsen, A., "Vacuum insulation panels for building applications: A review and beyond", Energy and Buildings 42 (2010) 147–172.

[42] www.mascoat- turkey.com

[43] Kumlutaş, D., Yılmaz. U., Binalarda vakum izolasyon malzemeleri kullanılmasının soğutma yüküne olan etkisi; Mühendis ve Makine Cilt 49, Sayı 583.

[44] Denizli, E., Korhan, A., Vakumlu Yalıtım Panelleri; Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008 17-19 Aralık 2008, İstanbul

[45] Simmler, H., Heineman, U., Kumaran, K., Quenard, D., Noller, K., Tenpierik, M., Vacuum Insulation Panels: Study on VIP-components and Panels for Service Life Prediction of VIP in Building Applications EMPA – Switzerland; Markus Erb (Operating Agent) High Performance Thermal Insulation IEA/ECBCS Annex 39

[46] Gil, C., Peiro, M.C., Gomez, J.J., Chiva, L., Cerisuelo, E., Study of Porosity in Porcelain Tile Bodies, Qualicer 2006, Congress on Ceramic Tile Quality, II, Castelloon p:43-47, (2006).

[47] C. Zanelli, M. Raimondo, M.Dondi, G.Guarini, P.M.Tenorio Cavalcante, "Sintering Mechanizm of Porcelain Stoneware Tiles", Qualicer 2004, PG1 247-159.

[48] Carty, W.M., and Senepati, U., "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behaviour", J.Am. Ceram. Soc, 81, 3-20 (1998).

[49] Rahaman, M.N. (2003), Ceramic processing and sintering, Taylor and Francis Group, U.S.A.

[50] German, R.M. (1996), Sintering theory and practice, A Wiley-interscience publication, New York.

[51] German, R.M., Fundamentals of sintering, Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook, Vol. 4, 260-269.

[52] Frenkel, J., Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension, J. Phys (USSR), IX, 5, 385, (1945)

[53] Mackenzie, J.K., Shuttleworth, A Phenomenolojical Theory of Sintering, R., Proc, Phys, Soc, Sect.B, 62, 333, (1949).

[54] Kim, H.S. ve So, J.Y. (2000), Microstructural control of sintered glass-ceramics in silicate system, J. Cer. Pross., 1, (2), 96-101.

[55] Scherer, G.W. (1987), Viscous Sintering of Inorganic Gels, Surface and Colloid Science, Vol. 14, E. Matijevic (Plenum Publ. Corp., New York), 265-228-300.

[56] Jagota, A. ve Dawson, P.R. (1990), Simulation of the viscous sintering of two particles, J. Am. Ceram. Soc., 73, (1), 173-177.

[57] Hyung Sun kim and Ji-Young So, "Microstructure control of sintered glass ceramics in silicate system", Journal of Ceramic Processing Research, Vol.1, no.2, pp. 96-101 (2000)

[58] Martín-Márquez, J., Rincón J.M., Romero, M. (2008), Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles, Ceramics International, Vol. 34, 8, 1867-1873.

[59] Kara, A., Özer, F., Kayacı, K., Özer, P. (2006), Development of a multipurpose tile body: phase and microstructural development, J. Eur. Ceram. Soc.,26, 3769.

[60] Manfredini, T., Pellacani, G.C., Romagnoli, M. (1995), Porcelainized stoneware tile, Am. Ceram. Soc. Bull., 74,76-79

[61] Das, S.,Kr. ve Dana, K. (2003), Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar containing porcelain bodies, Thermochimica Acta, 406, 199-206.

[62] Paganelli, M., "Using optical dilatometer to determine sintering behaviour", Am.Ceram. Soc. Bull. 81, 2002, 25-30.

[63] SAM termal analiz laboratuvarı optik dilatometre cihazı, Endüstriyel bir porselen karo bünyesinin sinterlenme eğrisi.

[64] Müge Tarhan; Porselen karo bünyeleri sinterlenme hızı-kompozisyon ilişkileri; Doktora tezi Seramik Mühendisliği Anabilim dalı Haziran-2010

[65] Çiğdemir, G., Kara, A., Kara, F. (2005), Porselen karo bünyelerinin kompozisyon sinterleme davranışı ilişkilerin incelenmesi, SERES III. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri, 570-581

[66] Çiğdemir, G., Kara, A., Kara, F. (2010), Effect of earth alkaline oxides on firing behaviour of porcelain stoneware, Industrial Ceramics, Dec 2010, Vol. 30 Issue 3, p177-186. 10p.

[67] Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimondo, M., Argnani, A., Di Primio, S. (2002), The influence of magnesium silicates on technological behaviour of porcelain stoneware tiles, Key Engineering Materials Vols. 206-213, 1795-1798.

[68] Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A., Jazayeri, S.H. (2005), The use of nepheline-syenite n a body bix for porcelain stoneware tiles, Ceramics International, 31, 233-240.

[69] Ferrari, S., Gualtieri, A.F., Bellarmi, T., Pasquali, C. (2004), The use of talc in super-white porcelain tile bodies: mineralogy, chemistry and microstructure, Materials and Processes, 69-83.

[70] Gines, F., Orenga, A., Sheth, A., Thiery, D. (2004), Use of spodumene in fabricating technological porcelain tile bodies, Qualicer, 229-232

[71] Funk, J.E. and Dinger, D.R. 1994., "Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions Applied to Ceramic Manufacturing" Kluwer Academic Publishers, Boston, Mass

[72] Chad A. Sheckler, Dennis R. Dinger., Effect of Particle Size Distribution on the Melting of Soda-Lime-Silica Glass, Journal of the American Ceramic Society Volume 73, Issue 1 January 1990 Pages 24–30

[73] F. Raupp Pereira, L. Pacheco de Abreu, R. A. Á. Silva, O. E. Alarcon, H. R. Roman, J. A. Labrincha; Development of ceramic coating with termal comfort on contact; Qualicer 2010.

[74] Autori Vari., Drying and firing of Ceramic Tiles, ACIMAC, 337-362.

[75] E.R. Saakyan, "Multifunctional foam glasses from volcanic glassy rocks. Glass and Ceramics; 48(1-2):3-5, 1991.

[76] N. I. Min'ko, Y. L. Belousov, K.M. Ermolenko, and V.A. Firsov. Foam Materials based on crystallised glasses. Glass and Ceramics, 43(9-10), 445-447, 1986

[77] E. O. Schulz. Schaumglas, Teil II: Zur Verfahrenstechnik bei der Herttellung von Schaumglas. Silikattechnik, 5(8): 343-346, 1954.

[78] Carmeane Effting, Saulo Güths, Orestes Estevan Alarcon.; Evaluation of the Thermal comfort of Ceramic Floor Tiles, Materials Research Vol.10, No3, 301-307, 2007

[79] Effting, C., Alarcon, O. E., Güths, S., Novaes de Oliveira A. P., Paschoal, J. O. A., "Influence of porosity on thermal properties of ceramic floor tiles", Qualicer 2006

[80] Ramberg, C.E., G. Cruciani, Spear, K.E., "Passive-oxidation kinetics of high-purity silicon carbide from 800 to 1100 ^{o}C", J. Am. Ceram. Soc. 79 (3) (1996) 703–736.

[81] Deal, B.E., Grove, A.S., " General relationship for the thermal oxidation of Silicon", J. Appl. Phys. 36 (12) (1965) 3770–377.

[82] E.J. Opila, Oxidation kinetics of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen, J. Am. Ceram. Soc. 77 (3) (1994) 730–736.

[83] Adamsky, R.F., "Oxidation of silicon carbide in the temperature range 1200–1500^{o}C", J. Phys. Chem. 63 (1959) 305–307.

[84] Costello, J.A., Tressler, R.E., "Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: In dry oxygen", J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 674–681.

[85] Y.J. Lin, L.J. Chen, Oxidation of SiC powders in SiC/alumina/zirconia compacts, Ceram. Int. 26 (2000) 593–598.

[86] D.M. Liu, Oxidation of polycrystalline a-silicon carbide ceramic, Ceram. Int. 23 (1997) 425–436.

[87] K.N. Lee, R.A. Miller, Oxidation behavior of mullite-coated SiC and SiC/ SiC composites under thermal cycling between room temperature and 1200–1400 8C, J. Am. Ceram. Soc. 79 (3) (1996) 620–626.

[88] J.W. Fergus, W.L. Worrell, Effect of carbon and boron on the high temperature oxidation of silicon carbide, J. Am. Ceram. Soc. 78 (7) (1995) 1961–1964.

[89] Z. Zheng, R.E. Tressler, K.E. Spear, Oxidation of single-crystal silicon carbide. Part I. Experimental studies, J. Electrochem. Soc. 137 (3) (1990) 854–858.

[90] Quanli, Zhang Haijun, Li Suping, Jia Xiaolin.; Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders; Jia Ceramics International 33 (2007) 309–313

[91] Bernardo, E., Lazzari, M.D., Colombo, P., Llaudis, A.S., Javier, F., Ten, G., "Lightweight Porcelain Stoneware by Engineered CeO_2 addition, Advanced Engineering Materials 2010, 12, No.1-2

[92] Watanabe, O., Ito, N., Naito H., "Study on the lightening of ceramic tiles", Interceram 60 (2011), 3-4

[93] Ten, J.G., Saburit, A., Bernardo, E., Colombob, P., "Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents"; Journal of the European Ceramic Society (2011).

[94] Shui, A., Xi, X., Wang, Y., Cheng, X., "Effect of silicon carbide additive on microstructure and properties of porcelain ceramics"; Ceramics International 37 (2011) 1557–1562.

[95] Xi, X., Shui, A., Yunfeng, L., Wang, Y., Abeb, H., Naito, M., "Effect of magnesium oxychloride and silicon carbide additives on the foaming property during firing for porcelain ceramics and their microstructure"; Journal of the European Ceramic Society 32(2012) 3035-3041.

[96] Xi, X., Xu, L., Shui, A., Wang, Y., Naito, M., "Effect of silicon carbide particle size and CaO content on foaming properties during firing and microstructure of porcelain tiles"; Ceramic International 40 (2014) 12931-12938.

[97] Novais, R.M., Seabra, M.P., Labrincha, J.A., "Lightweight dense/porous bi layered ceramic tiles prepared by double pressing"; Journal of Material Processing Technology 216 (2015) 169-177.

[98] Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J, Mullite formatio in Clays and Clay derived Vitreous Ceramics, J. Eur. Ceramic Society, 28 465-471 (2008).

[99] Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., Rambaldi, E., New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics, Journal of European Ceramic Society, (2006)

[100] Merivale, C. (2003), Lithium in ceramics, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol 82, No.4.

[101] M.K. Feber, J.Ogle, V.J.Tennery, V.Henson, Characterization of corrosion mechanisms in a sintered SiC exposed to basic coal slags, J. Am.Ceram.Soc.68(1985)191–197.

[102] M. Villegas, T.Sierra, F.Lucas, J.F.Fern´andez, A.C.Caballero, Oxidation treatments for SiC particles and its compatibility with glass, J. Eur. Ceram. Soc. 27(2007)861–865.

[103] J.Y. He, C.B.Ponton, Oxidation of SiC powders for the preparation of SiC/mullite/aluminananocomposites, J.Mater.Sci.43(2008) 4031–4041.

[104] J. Garcia-Ten, A.Saburit, E.Bernardo, P.Colombo; Effect of the green porous texture on porcelain tile properties, J. Eur. Ceram. Soc. 32(2012) 745–752.

[105] M.J. Orts, J.L.Amor´os, A.Escardino, A.Gozalbo, Kinetic model for the isothermal sintering of low porosity floor tiles, Appl. Clay Sci.8(1993) 231-245.

[106] Paganelli M., Venturelli C., The measurement of behaviour of ceramic materials during heat treatment, c_ /Ber. DKG 86, (2009), 6

[107] Lee S.-H., Messing G.L., Green D.; Bending creep test to measure the viscosity of porous materials during sintering", J. Am. Ceram. Soc., 86, 6, (2003), 877-882.

[108] Davide Sighinolfi; "Experimental study of deformations and state of tension in traditional ceramic materials"; Expert System Solutions S.r.l, Modena, Italy

[109] Iqbal, Y., William, E.L., Fired Porcelain Microstructures Revisited, J. Am.Ceram. Soc., 82, (12), 3584-3590, (1999).

[110] Tarvornpanich, T., Recycled colourless soda-lime-silica glass as alternative flux in whitewares, PhD. Thesis, University of Sheffield, UK, (2007).