



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SERAMİKLERİN SİNERLEME PROSESİ SÜRESİNCE
ŞEKİL DEĞİŞİKLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hümevra SOYHAN

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

Danışman

Doç.Dr. İsmail AYDIN

Temmuz, 2007

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SERAMİKLERİN SİNERLEME PROSESİ SÜRESİNCE
ŞEKİL DEĞİŞİKLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hümevra SOYHAN

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

Danışman

Doç.Dr. İsmail AYDIN

Temmuz, 2007

İSTANBUL

Bu çalışma 28 / 09 / 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç.Dr. İsmail AYDIN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr.Ahmet KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr.Enver OKTAY
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç.Dr.Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Yar.Doç.Dr. Gülin Selda Pozan SOYLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-90/15122006 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca gösterdiği yardımlarından dolayı hocam Doç.Dr. İsmail Aydın'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Denemelerim ve araştırmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Hasine Kaşgöz'e, analizlerim aşamasında yardımcı olan Yard.Doç.Dr. Gülin S.P. Soylu'ya, Ar.Gör. Gülşen A.Arı, Mehtap Ş.Boroğlu ve Tuba G.Altınçekiç'e, teşekkür ederim.

Mesleki ve bilgisayar bilgisiyle tez çalışmamda bana yardımcı olan Metalürji ve Malzeme Mühendisi Levent Saatçi'ye, şekil çizim aşamasında destek olan Y.Mimar Berna Ö.Yalçın ve Mimar Merve Örik'e, ve her konuda yardımlarını esirgemeyen Y.Lisans arkadaşım Sibel Vatansever'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca desteğini hiç bir zaman eksik etmeyen canım anneme ve yüksek lisansım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen sevgili kardeşlerim Süreyya ve Gökhan'a, ve ağabeyim Dr.Okan Soyhan'a sonsuz teşekkürler...

Temmuz, 2007

Hümeyra SOYHAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİKLER	2
2.1. GELENEKSEL SERAMİKLER	5
2.1.1. Kil Esaslı Hammaddelerden Üretilen Ürünler	5
2.1.2. Refrakterler	6
2.1.3. Camlar	6
2.1.4. Çimentolar	6
2.2. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ	7
2.2.1. İleri Teknoloji Seramiklerinin Sınıflandırılması	8
2.2.2. Fonksiyonel Seramikler	8
2.2.3. Yapısal Seramikler	9
2.2.4. İleri Teknoloji Seramiklerinin Geleneksel Seramiklerden Farkı.....	11
2.2.5. Alümina(Al_2O_3) Seramikleri	11
2.3. SERAMİKLERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ	12
2.3.1. Seramik Tozlarının Özellikleri Ve Şekillendirme için Hazırlanması ...	13
2.3.2. Tek Eksenli Kuru Presleme Yöntemi	14
2.3.3. İzostatik Presleme	15

2.3.4. Sıcakta Presleme	15
2.3.5. Soğuk İzostatik Presleme	17
2.3.6. Asıntı(Slip) Döküm	18
2.3.7. Şerit(Tape) Döküm	19
2.3.8. Ekstrüzyon Yöntemiyle Şekillendirme	19
2.3.9. Enjeksiyon Kalıplama İle Şekillendirme	20
2.3.10. Seramik Sünger Yapımı	21
2.3.11. Kolloidal Şekillendirme Teknikleri	21
2.3.12. En Uygun Yöntemde Aranılan Özellikler	24
2.4. SERAMİKLERİN KURUTULMASI	24
2.4.1. Kurutma Yöntemleri	26
2.4.2. Kurutma Hataları	27
2.5. SERAMİKLERİN SİNERLENMESİ.....	28
2.5.1. Sinterleme	29
2.5.2. Katı Hal Sinterlemesi.....	31
2.5.3. Sıvı Faz Sinterlemesi.....	33
2.5.4. Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler	36
2.5.5. Sinterlemede Tane Ve Gözenek Büyümesi	38
2.5.6. Alüminanın Sinterlenmesi Ve Tane büyümesi	39
2.5.7. Sinterleme Süreçlerinde Karşılaşılan Problemler	41
3. MALZEME VE YÖNTEM	43
3.1. KİMYASAL MADDELER	43
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ALETLER	44
3.2.1. Küreli Değirmen	44
3.2.2. Ultrasonik Su Banyosu	44
3.2.3. Etüv	44
3.2.4. Dijital Mikrometre	44
3.2.5. Termogavimetric Analiz Cihazı	46
3.2.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi(FTIR)	46
3.2.7. Sinterleme Fırını	46
3.3. JEL-DÖKÜM PROSESİ	46
3.3.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu	47

3.3.2. Seramik Tozun Seçimi	50
3.3.3. Jel-Döküm Çamuru	50
3.3.4. Yüksek Katı Beslemesinin Sağlanması	52
3.3.5. Jel Kimyası	53
3.3.6. Kalıplar ve Kalıpların Kullanımı	55
3.3.7. Jel-döküm Parçalarında Bağlayıcının Yakılması	56
3.3.8. Kullanılan Maddelerin Çevre ve Sağlık Üzerine Etkisi	56
3.3.9. Seramik Proseslerinde Jel-Döküm Uygulamaları	57
3.4. DENEYSEL METODLAR	58
3.4.1. Jel-Döküm Çamurunun Üretimi	58
3.4.2. Numunelerin Sinterlenmesi	58
3.5. SİNERLEME İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	58
4. BULGULAR	61
4.1. MONOMER ANALİZİ	61
4.2. JEL-DÖKÜM ÇAMURUNUN HAZIRLANMASI	61
4.3. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ	63
4.4. SERAMİKLERİN BOYUTSAL ÖLÇÜMÜ	63
4.4.1. Numune A-30 Ölçüm Sonuçları	63
4.4.2. Numune A-40 Ölçüm Sonuçları.....	67
4.4.3. Numune A-50 Ölçüm Sonuçları.....	69
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	72
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Üretim koşullarına bağlı olarak oluşan yapının, seramiklerin mukavemetine etkisi.....	8
Şekil 2.2	: Bourry kuruma diyagramı	25
Şekil 2.3	: Sinterlemede boyun oluşturarak kenetlenme	30
Şekil 2.4	: Katı hal sinterleme aşamaları	32
Şekil 2.5	: Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları	34
Şekil 3.1	: (a) Dijital mikrometre (hassasiyet; 1 µm) ve seramik numunenin sabitlendiği ölçüm düzeneği ve (b) silindir biçimli numunenin o yükseklikteki çap değerinin ölçülmesi.	45
Şekil 3.2	: Jel- döküm prosesinin akış şeması	54
Şekil 4.1	: Metakrilamid monomerinin FTIR analizi	61
Şekil 4.2	: Ham numuneler	62
Şekil 4.3	: Ham numunenin TGA analizi	63
Şekil 4.4	: A-30 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin grafiksel gösterimi	65
Şekil 4.5	: A-30 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin şekilsel gösterimi	65
Şekil 4.6	: A-40 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin grafiksel gösterimi	68
Şekil 4.7	: A-40 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin şekilsel gösterimi	68
Şekil 4.8	: A-50 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin grafiksel gösterimi	70
Şekil 4.9	: A-50 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin şekilsel gösterimi	71

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Seramiklerin malzemeye göre sınıflandırılması.....	3
Tablo 2.2	: Çeşitli özelliklere sahip seramikler ve bunların kullanım yerleri	5
Tablo 2.3	: Bazı ileri teknoloji seramiklerin özellikleri.....	10
Tablo 2.4	: Alüminanın tipik özellikleri	12
Tablo 2.5	: Bazı şekillendirme işlemleri için seramik tozlarına katılması gereken maddeler ve ön hazırlıklar	13
Tablo 2.6	: Seramiklere ilave edilen katkı maddeleri ve işlevleri	14
Tablo 2.7	: Seramik şekillendirme proseslerinin karşılaştırılması.....	23
Tablo 2.8	: Klasik sinterleme aşamaları.....	31
Tablo 2.9	: Sinterleme prosesini etkileyen faktörler ve etkileri.....	37
Tablo 3.1	: Kullanılan alüminanın kimyasal analizi ve fiziksel özellikleri	43
Tablo 3.2	: Metakrilamidin fiziksel özellikleri	43
Tablo 3.3	: N,N'- Metilen bisakrilamidin fiziksel özellikleri.....	44
Tablo 3.4	: Tozların önemli özellikleri ve etki ettiği faktörler	50
Tablo 3.5	: Jel-döküm için yaygın olarak kullanılan dispersantlar	51
Tablo 4.1	: Jel-döküm çamuru için kullanılan madde miktarları.....	62
Tablo 4.2	: A-30 numunesinin boyutsal ölçüm sonuçları.....	64
Tablo 4.3	: A-30 numunesinin yoğunlaşma prosesi boyunca boyutsal ve yoğunluk değişim değerleri.	66
Tablo 4.4	: A-40 numunesinin boyutsal ölçüm sonuçları.....	67
Tablo 4.5	: A-40 numunesinin yoğunlaşma prosesi boyunca boyutsal ve yoğunluk değişim değerleri	69
Tablo 4.6	: A-50 numunesinin boyutsal ölçüm sonuçları.....	70
Tablo 4.7	: A-50 numunesinin yoğunlaşma prosesi boyunca boyutsal ve yoğunluk değişim değerleri.	71
Tablo 5.1	: A-30, A-40 ve A-50 numunelerine ait deneysel geometrik sonuçlar	72

SEMBOL LİSTESİ

°C	: sıcaklık
d	: yoğunluk
R	: çap
r	: yarıçap
h	: yükseklik
V	: hacim
k	: reaksiyon hız sabiti
P	: polimer molekülü
I	: başlatıcı molekülü
M	: monomer molekülü
S	: çözücü molekülü
R*	: radikal
M*	: monomer radikali

ÖZET

SERAMİKLERİN SİNERLEME PROSESİ SÜRESİNCE ŞEKİL DEĞİŞİKLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, seramiklerin 1100°C, 1400°C, 1570 °C’de sinterlendikten sonra şekil değişikliği incelenerek ilk yapı (ham yapı) arasındaki değişim farklılıkları çalışılmıştır. Seramiklerin şekillendirilmesi amacı ile jel-döküm yöntemi kullanılmıştır. Jel-döküm yöntemi kullanılarak alümina (Al₂O₃) çamurlarının şekillendirilmesi amacı ile metakrilamid ve karşıt bağlayıcı olarak N, N’-metilen bisakrilamid kullanılmıştır,

Al₂O₃/su oranı 0,6-1 (hacim) olacak şekilde 30, 40, 50 gr alümina tozu kullanarak hazırlanan seramik çamurlarından yapılan döküm neticesinde elde edilen ürünlerin, ham haldeki boyutları dijital mikrometre ile ölçülmüş, daha sonra ürünler sırasıyla 1100°C, 1400°C, 1570°C’de sinterlenmiştir. Her sinterleme sonrası boyut değişimi dijital mikrometre ile tekrar ölçülerek, seramiklerin sinterlenmesi süresince şekil değişikliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Silindir geometrisine sahip numunelere ait geometrik verilerden sinterleme süresince gelişen yoğunlaşma prosesi değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak; seramiklerde sinterleme prosesi boyunca hacimsel bir küçülme meydana gelmiştir. Sinterleme prosesi sonunda küçülme miktarı, kullanılan alümina miktarı arttıkça azalmıştır. Seramiklerin sinterleme prosesi boyunca bağıl yoğunluklarının arttığı görülmüştür. Sinterleme prosesi sonunda ulaşılan bağıl yoğunluk değerleri, kullanılan alümina miktarı arttıkça, yükselmiştir.

SUMMARY

INVESTIGATION OF SHAPE CHANGES OF CERAMICS DURING SINTERING PROCESS

In this study, shape changes of ceramics sintered at 1100°C, 1400°C and 1570 °C were measured and the results were analysed with the reference of green structure. Ceramics were formed by means of gel-casting. Methacrylamide and a crosslinking agent N, N'-methylene bisacrylamide were used for the purpose of shaping alumina pastes.

During the work, ceramic pastes were prepared with 30, 40 and 50 grams of alumina . powders with a Al_2O_3 /water ratio of 0.6/1.0 in the form of cylindrical shape and the diametral values were measured with respect to corresponding height by using a digital micrometer. Later, the specimens were sintered at 1100°C, 1400°C and 1570°C and their shapes were measured at each temperature stages. As a result, the evolution of shape changes was obtained. The densification process occurred during sintering was evaluated by using the geometrical data of sintered ceramic specimens.

As result; a shrinkage in the volume of ceramics has occurred in sintering process. Amount of shrinkage has decreased as the amount of alumina used has been increased at the end of sintering process. It is noticed that the relative density of ceramics has increased during sintering process. At the end of sintering process, the values of reached relative density have raised as the amount of alumina used has been increased.

1.GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, jel-döküm yöntemi ile hazırlanmış seramik parçaların sinterleme prosesi süresince gösterdikleri şekil değişikliklerinin oluşum nedenleri “ham halde” ve “son ürün” proses basamakları kapsamında incelenmiştir.

Ham seramik parçalar, son ürün eldesi amacıyla sinterlenirler. Bu ısıl işlem süresince yoğunlaştırma prosesine tabi tutulan, belirli bir geometriye sahip seramik yapılar hacimsel değişiklik gösterirler. Diğer bir ifadeyle; bu parçaların son ürün geometrileri, ham durumdaki geometrilerinden çok farklıdır. Oysa birçok seramik ürün boyutsal tolerans ölçütleri kapsamında üretilmelidirler. Özellikle “mühendislik seramik ürünler” için bu koşul çok daha önemlidir. Son ürün geometrisinin istenilen tolerans değerleri dışında kalması ürünün atılmasına dolayısıyla da üretim giderlerinin artmasına neden olacaktır. Bu nedenle, seramik parçaların sinterleme işlemi süresince geçirdikleri boyutsal değişikliklerin saptanması önemli ve gereklidir.

Bu tez çalışmasında seramik toz olarak, kimyasal ve termal kararlılığı, mukavemeti, yüksek aşınma direnci, ucuzluğu ve kolay elde edilebilirliği nedenleriyle alüminyum oksit, Al_2O_3 (alümina) kullanılmıştır.

Çalışmada ham numunelerin hazırlanmasında, kolay uygulanabilirliği ve özellikle kompleks geometriye sahip seramik ürünlerinin eldesinde kullanılması nedenleriyle, “jel-döküm”(gel-casting) yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen belirli bir geometriye sahip ham numunelere, sinterleme işlemi uygulanarak yoğunlaştırma prosesine tabi tutulmuştur. Seramik parçanın geometrisi “ham halde” ve “son ürün” aşamaları süresince dijital mikrometre kullanılarak ölçülmüştür.

2. SERAMİKLER

Seramik kelimesi, Yunanca, pişirilmiş eşya anlamına gelen “keramos” kelimesinden gelmektedir. Seramik üretimi eski çağlardan beri gerçekleştirilmekte olup arkeolojik buluntular seramik üretiminin M.Ö. 6500 yıllarına tarihlenebileceğini ortaya koymuştur.

Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapılı fazları içermekte ve genellikle porozite ihtiva etmektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmekte veya bunun tersi olabilmektedir. Bu nedenle, seramik malzemelerin geliştirilmesinde ana fikir, mikro yapı üzerinde yoğunlaşmıştır.

Seramik endüstrisinin en önemli özelliği, bir çok diğer endüstrilerin temel taşlarından biri olmasıdır. Örneğin; refrakterler; metalürji endüstrisinin, aşındırıcılar; makina-takım ve otomobil endüstrisinin, cam, inşaat, elektronik ve otomobil endüstrisinin, uranyum oksit yakıtlar; nükleer güç santrallerinin en önemli bileşenlerinden birisidir. Çeşitli özellikte seramikler, bilgisayar ve diğer bir çok elektronik devrelerin yapı bileşenleridir.

Günümüzde seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenleri aşağıda belirtilmiştir.

- a) Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık.
- b) Kimyasal kararlılığın yüksek olması.
- c) Çok sert olmaları.
- d) Metallerden hafif olmaları (% 40 mertebesine varan).
- e) Ham madde olarak bol miktarda bulunması ve genellikle metallere kıyasla ucuz olması.
- f) Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi.
- g) Erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları.

- h) Oksitlenmeye karşı dirençlerinin düşük olması.
- i) Basma kuvvetinin yüksek olması.

Bütün bu üstün özelliklere rağmen, seramik malzemelerinin en önemli istenmeyen özelliği gevrek karakterde olmalarıdır [1].

Seramikler metal ve organik olmayan malzemeler olarak tanımlanıp, bütünleştirilmiş tozların pişirilmesi ile elde edilir. Seramikler “oksitler” ve “oksit olmayanlar” olarak gruplandırılır [2]. *Oksit olmayanlar*, silisitler, nitrürler, borürler, karbürlerdir. Tablo 2.1’de seramiklerin malzemeye göre sınıflandırılması gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Seramiklerin malzemeye göre sınıflandırılması [3].

Seramik tipi	Örnekler
Oksitler	Al_2O_3 , Cr_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO , ZrO_2 , BeO , Y_2O_3
Silikatlar	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$; $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$, $MgO.SiO_2$, $Al_2O_3.SiO_2$
Silisitler	Mo_2Si , $TaSi$, WSi_2
Nitrürler	BN , Si_3N_4 , AlN , $SiAlON$ TiN
Borürler	LaB_6 , TiB_2 , ZrB_2
Karbürler	ZrC , TiC , VC , NbC , B_4C , SiC , WC

Oksit seramikler; yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya müsait metal veya metaloid elementlerin oksijenle yaptıkları bileşiklerdir. Bir çok seramik oksitler iyonik bağlı olup, iyonik bağlı malzemelerin genel özelliklerine sahiptir. Bu özellikler, saydamlık, elektrik ve ısı iletimine direnç ve kimyasal kararlılıktır. Bu özelliklerin yanısıra oksit seramikler, yüksek elastik modül ve sertlik, gevreklik, refrakterlik, düşük termal genişleme ve korozyona karşı direnç göstermektedirler.

Oksitler, başlıca tek ve karmaşık olarak iki grupta toplanabilir. Tek oksitler, sadece bir metal veya metaloid element içerirler. Buna karşılık karmaşık oksitler, iki veya daha fazla metal veya metaloid içermektedir. Karmaşık oksitler, ya katı eriyik olarak tek faz halinde veya iki veya daha çok fazın mevcut bulunduğu oksit karışımlarını içerir [1].

Seramik malzemelerin kendi aralarında metallere ve polimerlerle yaptıkları kombinasyonlarla “kompozit malzemeler” oluşturmaları mümkündür. Seramik malzemelerin ortak özelliği, bu malzemelerin atomları arasındaki bağlanmanın iyonik, kovalent ya da karma olarak ortaya çıkmasıdır. Bu güçlü bağ sınıfından dolayı seramikler genelde ısıya ve korozyona dayanıklı malzemeler olarak bilinirler. Ancak bu güçlü bağların bu malzemelerde oluşturduğu kırılma özelliği de seramiklerin bir zaafı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemelerde iç yapıda bulunabilecek en küçük bir hata, çatlak oluşmasına neden olur. Çatlaklar ise özellikle çekme gerilmeleri altında süratle ilerleyerek malzemelerin kırılmasına yol açar. Bir çok seramik malzemede atomlar arası bağlanmadan dolayı elektronlar lokalize olarak ısı ve elektriği yapı içinde iletmezler. Bu özelliğiyle bazı seramikler ısı yalıtımında ve elektrik izolasyonunda yaygın olarak kullanılır [4].

Seramikler, katıların en sertidir. Alümina ve silisyum karbür (SiC) bu özelliğinden dolayı yaygın olarak aşındırıcı uygulamalarında kullanılmaktadır. Aşındırıcı olarak kullanılan bu seramik malzemelerin sertlikleri, alaşımlandırılmış metallere sertliklerinden daha yüksektir. Bu durum artan sıcaklıklarda dahi seramiklerin lehinedir [5]. Çeşitli özelliklere sahip seramikler ve bunların kullanım yerleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Seramik malzemeleri “*Geleneksel*” ve “*Yüksek Teknoloji Seramikleri*” olarak iki ana grupta incelemek mümkündür.

Geleneksel seramikler grubuna kilden mamul sıhhi gereçler, fayans, karo ve porselenler, tuğla ve kiremitler ve elektrik izolatör malzemeler; refrakterler; camlar ve çimento malzemeleri girmektedir. Yüksek teknoloji seramikleri için ise zaman zaman “modern seramikler”, “mühendislik seramikleri”, “ince seramikler”, “teknik seramikler” gibi tanımlar da kullanılmaktadır. Yüksek teknoloji seramikleri de “yapısal seramikler” ve “fonksiyonel seramikler” olarak ikiye ayrılmaktadır [4].

Tablo 2.2 : Çeşitli özelliklere sahip seramikler ve bunların kullanım yerleri [2].

Fonksiyonları	Örnek	Kullanım yerleri
Elektrik-Elektornik Fonksiyonlar	Yalıtkanlar (Al ₂ O ₃ , BeO, MgO)	Elektronik devre altlıkları, Elektron tüpleri
	Ferroelektrik malzemeler (BaTiO ₃ , SrTiO ₃)	Seramik kondensörler
	Piezoelektrik malzemeler (PZT)	Osilatörler, ultrasonik Aletler, piezoelektrik kısılcım oluşturucular
	Yarı iletkenler (BaTiO ₃ , ZrO ₂ tipi, SiC, ZnO-Bi ₂ O ₃ tipi, V ₂ O ₅ tipi ve diğerleri)	Nem algılayıcılar, infrared yayınım algılayıcılar, CdS güneş pilleri, SiC ısıtıcılar
	İyonik iletkenler (β-Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ tipi)	Sodyum/sülfür pil Elektrolitleri, ZrO ₂ tipi Seramik oksit algılayıcıları
	Süper iletkenler (YBCO ve BSCO tipi)	Manyetik ayırıcılar, MHD sistemler
Manyetik Fonksiyonlar (Zn-Mn, Sr)	Yumuşak ferritler	Manyetik kayıt kafaları, Sıcaklık algılayıcılar
	Sert ferritler	Ferit mıknatıslar
Optik Fonksiyonlar (Al ₂ O ₃ , MgO, PLZT, Y ₂ O ₃ , ThO ₂ vb.)	Yarı saydam alumina	Yüksek basınçlı sodyum lambalar
	Yarı saydam magnezya	Özel lamba tüpleri, infrared yayınım camları
	Y ₂ O ₃ -ThO ₂ tipi	Lazer malzemeleri
	PLZT seramikler	Optik kapayıcılar
Kimyasal Fonksiyonlar (Al ₂ O ₃ , ZnO, SnO ₂)	Gaz algılayıcılar	Gaz kaçağı alarmı, alkol algılayıcılar
	Sıcaklık algılayıcılar	Elektrik fırınları için denetimciler
	Katalitik çevirimeiler	Otomobiller için katalitik çevirimeiler
	Organik katalizörler	Enzim taşıyıcıları için kararlaştırıcılar
Termal Fonksiyonlar (ZrO ₂ tipi, TiO ₂ tipi)		Infrared yayınımcılar
Mekanik Fonksiyonlar	Kesici malzemeler (Al ₂ O ₃ , TiC)	Seramik uçlar
	Aşınım dayanıklı malz. (Al ₂ O ₃)	Mekanik dolgular
	Isı dayanıklı malzemeler (SiC, Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄)	Motor parçaları,ısı değiştiriciler
Biyolojik fonksiyonlar	Alumina seramik malz. Hidroksil apatit= Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Yapay diş, yapay kemikler, Yapay eklemler

2.1. GELENEKSEL SERAMİKLER

2.1.1. Kil Esaslı Hammaddelerden Üretilen Ürünler

Kaolen (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), feldspat (K₂O veya Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂), kuvars (SiO₂) gibi diğer minerallerin kombinasyonu neticesinde elde edilen ürünler bu sınıfta nitelendirilir.

Pişirme kapları, porselenler, süs ve dekorasyon eşyaları, banyo ürün ve aksesuarları, sağlık gereçleri, seramik kaplama malzemeleri, tuğla ve benzeri yapı malzemeleri bu gruptaki tipik uygulamalarıdır [4].

2.1.2. Refrakterler

Yüksek alüminalı, silika-alümina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) esaslı, magnezit (%80-90 MgO, Fe_2O_3 ve Al_2O_3) ve krom-magnezit esaslı (%60 MgO, Cr_2O_3 ve Fe_2O_3), fosterit (%57 MgO, %43 SiO_2), spinel (%72 Al_2O_3 , %28 MgO), süper refrakterler (%50-95 SiC, kuvarz kil), zirkon esaslı (%66 ZrO_2 , %33 SiO_2) olarak grup ve tiplere ayrılan refrakter malzemeler fırınlarda kaplama olarak, ısı yalıtımında, potalarda, metal üretim malzemeleri olarak, filtre, kalıp ve ısıtma elemanları olarak son derece önemli uygulamaları olan seramiklerdir [4].

2.1.3. Camlar

Pencere ve şışe camları olarak bilinen $\text{Na}_2\text{O.CaO.6SiO}_2$ az miktarda renklendiricilerle üretilirler. Bunların yanı sıra %14-30 PbO içeren optik ve X-ışınlarından korunma amaçlı yüksek refraktif indekse sahip camlar yaygın olarak kullanılır. Cam yapısındaki alkali ve Ca^{+2} iyonlarının B^{+3} iyonu ile değiştirilmesi neticesinde ısı genleşmesi çok düşük ve korozyona dayanımlı “pyreks” olarak da bilinen camlar elde edilir. Genellikle tüp, boru, basınç göstergeleri, laboratuvar alet ve gereçleri ve elektriksel yalıtım amacıyla kullanılır [4].

2.1.4. Çimentolar

Genelde kalsiyum silikatlardan oluşan bileşimlerdir ve yapıları 3CaO.SiO_2 , 2CaO.SiO_2 ile bunlara ek olarak Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO ve SO_3 içerirler. Bu yapılarda sertleşme su ile tepkime sonucu oluşan jelimsi yapının parçacıkları birbirine bağlayarak kompozit bir oluşuma yol açması ile olur. Yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için kalsiyum alüminat çimentoları veya fosfatlı çimentolar kullanılır [4].

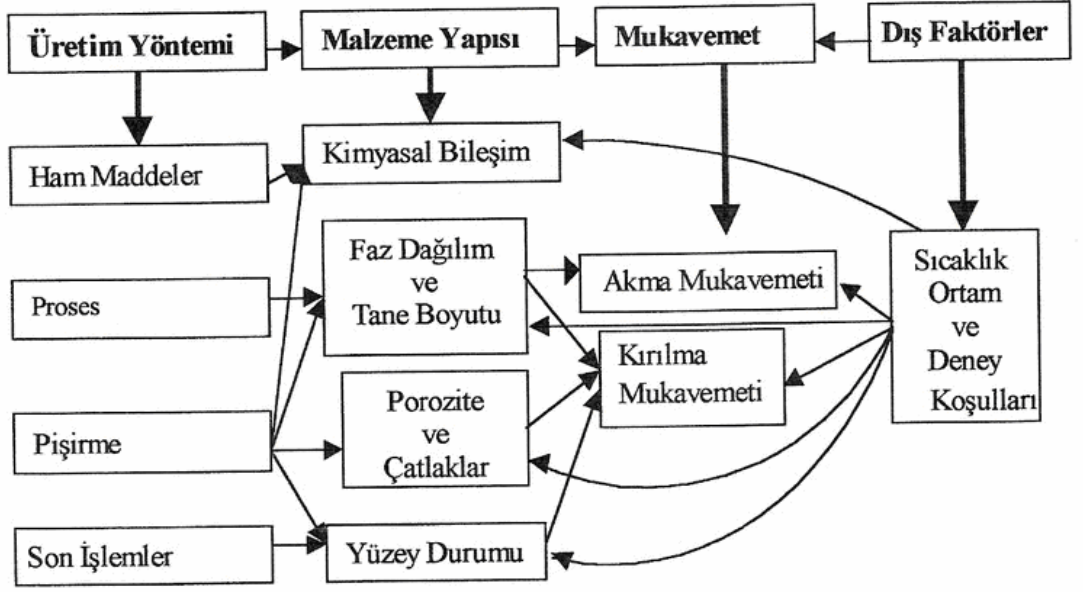
2.2. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ

Yüzyılımızın en çarpıcı bilimsel gelişmeleri sonucu ortaya çıkan yüksek teknoloji ve buna bağlı yepyeni uygulama alanı arasında “Yüksek Teknoloji Seramikleri”nin özel bir yeri vardır. Bilgisayar teknolojisinin süratli gelişiminde entegre devre paket altlıklarında kullanılan üstün ısı özelliklere sahip seramik malzemelerin büyük rolü olmuştur.

Nitelik olarak bu sınıflandırmaya giren seramikler, geleneksel seramiklerden farklı olarak saflaştırılmış, içyapısı son derece iyi kontrol edilmiş ve üretim süreçleri hassasiyetle belirlenen kompozisyonların hatasız mikroyapıları oluşturmasıyla üretilirler [4].

İleri teknoloji seramikleri, ileri teknoloji uygulamaları için bir çok özelliğinden dolayı ideal bir aday olmaktadır. Seramikler için gelecekte en yaygın uygulama alanı yüksek sıcaklık malzemesi olarak görünmektedir.

Dizayn aşamalarında malzeme seçimi, genel olarak ileri teknoloji seramiklerinin kimyasal ve mekanik özellikleri ve bulunabilme imkanına göre yapılmaktadır. Ancak seramiklerin özellikleri, diğer malzemelerde olduğu gibi atomlar arasındaki bağa mikro ve makro yapılarına bağlıdır. Seramiklerin yapısı üretim yöntemine bağlı olarak oluşur ve çeşitli özelliklerini belirleyen en önemli faktördür. Seramik malzeme üretiminde kullanılan hammaddeler, şekillendirme işlemi ile pişirme işlemleri seramik ürünün yapısını, dolayısıyla özelliklerini belirler. Bunun yanında ortam, sıcaklık ve çalışma koşulları da özellikleri etkileyen dış faktörler olarak sayılabilir. (Şekil 2.1) Seramiklerin hangi yöntemle üretileceği ve uygulamada hangi koşullara maruz kalacağı çok önemlidir. Bundan dolayı malzeme seçiminde bu etkenlerin tümünün birlikte değerlendirilmesi gerekir [5].



Şekil 2.1: Üretim koşullarına bağlı olarak oluşan yapının, seramiklerin mukavemetine etkisi [6].

2.2.1. İleri Teknoloji Seramiklerinin Sınıflandırılması

İleri teknoloji seramikleri; “fonksiyonel” ve “yapısal” olmak üzere iki grupta toplanır. Fonksiyonel seramikler terimi; elektronik, elektromekanik, optik, manyetik fonksiyonları olan seramikleri içermektedir. Yapısal seramikler ise daha karmaşık olup özellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı makine (veya konstrüksiyon) parçalarını içermektedir.

Geleneksel seramiklerin, mükemmel bir refrakter malzeme olduğu bilinmesine rağmen, çok yüksek sıcaklık ve yükler altında kullanımları sınırlıdır. Oysa, ileri-teknoloji seramiklerinin saflık dereceleri ve yapılarının çok kontrollü olması nedeniyle kullanım alanları çok geniştir [1].

2.2.2. Fonksiyonel Seramikler

Malzemelerin dielektrik, elektriksel ve ısı yalıtkanlık, manyetik ve iletkenlik gibi maddenin elektronik yapısının ortaya koyduğu özelliklerin kullanıldığı uygulamaları genel olarak “fonksiyonel amaçlı seramikler” şeklinde tanımlamak mümkündür. Örneğin, ferrit olarak tabir edilen fonksiyonel amaçlı seramik malzemelerin ana bileşeni

demiroksit (Fe_2O_3) olmakla birlikte diğeri bir çok oksit seramiklerini de yapısında katkı olarak ihtiva ederek malzemenin manyetik özelliklerinde istenen yönde değişiklikler yapmak mümkündür. Bu gruba giren malzemeler yapılarına bağlı olarak çevreden algıladıkları sinyalleri elektronik yapılarında ortaya çıkabilecek değişikliklerle ortaya koyarlar. Bu değişikliklerin tespiti ve anında ölçümü ise bize seramiklerin fonksiyonel görevini verir. ZnO ve SiC gibi malzemelerin enerji nakil hatlarında sistemin aşırı voltajlarını soğurarak cihazları aşırı yüklenmeden korur [4].

Fonksiyonel seramikler tasarım ve proses yönünden cazip malzemelerdir. Seramiklerdeki temel araştırmaların önemli bir bölümü bu alandadır. Bunlara ek olarak, ergimiş fazın katılaştırılması, tozların şok dalgaları ile sinterlenmesi ve mikro-ışın teknolojisi gibi yeni teknolojiler fonksiyonel seramiklerin kullanımı için yeni kapılar açmaktadır. Örneğin hızlı soğutulmuş LiNbO_3 ve PbTiO_3 , çok yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Katı-elektrolitler, gaz sensörü, iyon sensörü, elektronik bellek parçaları, pil ve iyon pompası olarak kullanabilmektedir. Halen, β -alümina, sodyum sülfür pilleri için önemli bir adaydır. Kısmen stabilize zirkonya, demir-çelik endüstrisinde ve oksijen pompalarında başarı ile kullanılmaktadır. Hızlı soğuma sonucu oluşan amorf elektrolitlerin de gelecekte bir takım kullanım alanlarının ortaya çıkacağı şüphesizdir.

Saydam ve opak seramikler de önemli ürünlerdir. Saydam alümina, halen sodyum lambalarında kullanılmaktadır. Diğeri taraftan, saydam sialon, yüksek sıcaklık pencereleri için en cazip malzemelerdir. Bu sayede, malzemelerin yüksek sıcaklıktaki durumları ve yüksek sıcaklık proseslerini doğrudan izlemek mümkündür [1].

2.2.3. Yapısal Seramikler

Seramik malzemelerin kırılma dayanımı ve aşınma direnci gibi mikro yapısal değişkenlerin etkilenen özellikleri ile sertlik, yoğunluk, ısıl dayanım, yüksek elastik modül gibi kristal yapısı ve atomlar arası bağlanmadan etkilenen özelliklerin önem kazandığı uygulamalarda kullanılan seramiklere “yapısal amaçlı ileri teknoloji seramikleri” denmektedir [7].

Yüksek sıcaklığa dayanıklı yapısal seramiklerin çeşitli ısı motorlarında ve enerji santrallerinde kullanılması önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır. İnce seramikler ayrıca, kesici takım olarak kullanıldığında hızlı bir üretim yapma imkanı doğmakta ve sorunsuz bir üretim gerçekleştirilmektedir [1]

Bu grupta özellikle Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC , B_4C , TiC , TiN , AlN gibi seramikler tek tek veya çiftli, üçlü veya daha fazla elemanların kombinasyonu ile oluşan kompozitler olarak göze çarpmaktadır. Tekstil makinelerinde kullanılan aşınmaya dayanıklı sentetik iplik kılavuzları, yüksek hızlı torna tezgahlarında kullanılan kesici seramik takımlar, otomobillerde hızlı ivme sağlayıcı turbo yükleyici, madencilik, çimento sektörü, hafif balistik yelek ve zırhlı araç koruyucu kaplamalarda, modern aç-kapa mekanizmalı musluk, spor malzemeleri uygulamaları yapısal amaçlı yüksek teknoloji grubuna giren örneklerden bazıları oluşturulmaktadır [4]. Si_3N_4 ve onun türevlerinden olan $SiAlON$ seramikleri çok iyi şok dayanımına sahip olduklarından içten yanmalı motor parçaları gibi yüksek sıcaklık ortamında çalışan iş parçalarının imalinde kullanılmaktadır [8]. Bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri ise Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3: Bazı ileri teknoloji seramiklerin özellikleri [1].

Tipi	Atomal Bağ	Örnekler	Özellikler
Oksitler	İyonik	Al_2O_3 Cr_2O_3 Fe_2O_3 MgO	Sert aşındırıcı Sürünme özellikleri iyi Çok sert
Karbürler	Az iyonik yer alan bileşikler	ZrC TiC VC NbC	Elastik modül yüksek
	Kovalent	B_4C SiC WC	Yüksek sıcaklıkta kararlı Sürünme kötü Kesici takımlarda aşındırıcı olarak ve kalıplarda kullanılır.
Nitrürler	Kovalent	BN Si_3N_4 AlN $SiAlON$ TiN	Düşük yoğunluk Yüksek sıcaklıkta kararlı Çok sert Sürünme direnci iyi Kesici takımlarda, gaz türbinlerinde,
Borürler	Kovalent	LaB_6 ZrB_2	Çok iyi iletken Sürünme özellikleri iyi

2.2.2. İleri Teknoloji Seramiklerinin Geleneksel Seramiklerden Farkı

İleri teknoloji seramikleri (endüstriyel ,ince seramikler), geleneksel seramiklerden başlıca, hammadde, üretim yöntemleri ve mikro yapı açısından bariz farklılıklar göstermektedir. Geleneksel seramikler, doğal hammaddelerden üretilirken, ince seramiklerin hammadesi, işlem görmüş doğal hammaddelerden veya sentezleme yöntemiyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Bunun nedeni, yapay ham maddelerin istenmeyen maddelerden arındırılmış olarak çok saf halde ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilebilmeleridir. Yapay hammaddelerin üretiminde de çoğu kez ileri teknoloji yöntemleri kullanılmaktadır. İnce seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran en önemli diğer bir özellik de, ince seramiklerin pudra halinde çok ince tozlardan üretilmeleridir. Öyle ki; günümüzde üretilen ince seramiklerde, 1 µm'nin altında tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramikler elde edilebilmektedir [1]. Bu nedenle, mekanik özellikleri son derece geliştirilebilmiştir. Bu parçaların en önemli özellikleri, yüksek sıcaklık kararlılığı, yüksek mukavemet ve sertlik, iyi bir aşınma ve korozyon dayanımı, düşük yoğunluk ve yüksek elektrik direncidir [5].

2.2.3. Alümina (Al₂O₃) Seramikleri

Alümina yer kabuğunun yaklaşık % 25'ini oluşturmasına rağmen genellikle serbest halde bulunmaz [9].

Tabiatta kristalin halde bulunan alüminyum oksit, “*korundum*” olarak isimlendirilir. Bazı safsızlıklar ihtiva eden şekline “zımpara taşı” denilmektedir. Bundan başka alüminyum oksit silika ve diğer minerallerin kombinasyonlarıyla tabiatta yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Bunlardan hegzagonal yapıda kristallenen alüminyum okside α-alümina ve kübik sistemde kristallenen türüne de γ-alümina adı verilmektedir. Yüksek sıcaklıkta γ-alümina, α-kristal sistemine dönüşebilmektedir [10].

İyi kalite bir teknik alüminyum oksit, en az % 99.0-99.5 Al₂O₃ içermelidir. Bu oksidin genellikle α-Al₂O₃ yapısında ve belli kristal boyutlarında olması istenir [11].

Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimindeki imkanların gelişmesi ve araştırmalardan oluşan bilgi birikimi sonucu günümüzde

alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır. Bugün alümina özellikle yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. Bunun yanısıra, kesici takım, yatak malzemesi, elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır [1]. Seramik malzemelerin üretiminde geniş kullanım alanına sahip olan alümina tozları, teknik seramiklerde, cam üretimi, klasik seramiklerin üretimi ve araba bujilerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Teknik seramik grubu içerisinde en çok üretilip, kullanım alanı bulan seramikler “alümina ve alümina bazlı” seramiklerdir [12]. Alüminanın tipik özellikleri Tablo 2.4’de gösterilmektedir.

Tablo.2.4: Alüminanın tipik özellikleri [11].

ÖZELLİK	ALÜMİNA (Al ₂ O ₃)
Ergime sıcaklığı (°C)	2050
Kaynama sıcaklığı (°C)	2980
Elektrik direnci (ohm.cm)	10 ¹³
Elastik modül (GN/m ²)	370
Çekme mukavemeti (GN/m ²)	0.5
Termal iletkenlik (cal/cm °C.sn)	0.007
Ergime ısısı (cal/gr.mol)	5100-6000
Buharlaştırma ısısı (cal/gr.mol)	11790

2.3. SERAMİKLERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ

Şekillendirme, tozların uygun sıkıştırma yöntemleri kullanarak yarı ürün ya da son ürün boyutlarında, belirli bir mukavemete sahip parça üretme tekniği olarak tanımlanabilir. İleri teknoloji seramiklerinin şekillendirme açısından klasik seramiklerden farkı, kil içermedikleri için su yerine özel bağlayıcı ve yağlayıcı organik katkılara ihtiyaç duymasıdır. Bu nedenle, ileri teknoloji seramikleri, daha çok toz metalürjisinde metal tozların şekillendirilmesinde kullanılan yöntemler ile üretilmektedir [5].

Seramiklerin şekillendirme yönteminin seçiminde, üretilecek parçanın boyutları, miktar ve fiziksel özellikleri, üretilecek parça sayısı, maliyet ve süre göz önüne alınır.

2.3.1 Seramik Tozlarının Özellikleri Ve Şekillendirme İçin Hazırlanması

Toz boyutunun çok ince olması, reaksiyon yüzeyini arttıracığından sinterleşmeyi kolaylaştırmaktadır. Dolayısıyla, daha düşük sıcaklıklarda veya daha kısa sürede reaksiyonun gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Bu konu, özellikle densifikasyon için önemlidir. Tozların belli bir boyutta olmasından ziyade, belirli bir boyut dağılımı göstermesi tercih edilmektedir. Bu nedenle, üretilen seramik tozlarının boyutları muhakkak analiz edilmelidir.

Şekillendirme prosesine bağlı olarak tozlara bir takım katkı maddeleri ilave edilir. Bunlar;

- a) Bağlayıcılar: Pişmemiş, ham ürüne mukavemet kazandırmak amacı ile ilave edilir.
- b) Lübrikant (yağlayıcı) ilavesi: Presleme esnasında tozlar arasındaki sürtünmeyi azaltır.
- c) Sinterleme amacı ile ilave edilen katkı maddeleri densifikasyonu artırır.
- d) Tozlara, deflokülanlar, plastisiteyi ve ıslatma özelliklerini kontrol eden malzemelerle, termoplastiklerin ilavesi belirli şekillendirme yöntemleri için gerekli kolaylığı sağlar.

Tablo 2.5’de, bazı şekillendirme işlemleri için seramik tozlarına katılması gereken maddeler ve ön hazırlıklar, Tablo 2.6’da ise seramik tozlarına ilave edilen katkı malzemelerinin işlevleri özetlenmiştir [1].

Tablo 2.5: Bazı şekillendirme işlemleri için seramik tozlarına katılması gereken maddeler ve ön hazırlıklar [1].

PRESLEME	SLİP DÖKÜM	ENJEKSİYONLA KALIPLAMA
Bağlayıcı ilavesi Yağlayıcı ilavesi Sinterlemeyi kolaylaştırıcı ilaveler Sprey veya granülasyonla serbest toz üretimi	Çamur hazırlama Bağlayıcı ilavesi Deflokülan ilavesi pH kontrolü Vizkozite kontrolü Katı miktarının kontrolü Havayı emme	Termoplastik ilavesi Plastisiteyi arttırıcı ilaveler Islatıcı ilavesi Yağlayıcı ilavesi Sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ilaveler Havayı emme Granüler veya pelet haline getirme

Tablo 2.6: Seramiklere ilave edilen katkı maddeleri ve işlevleri [1].

KATKI MADDESİ	İŞLEVİ
Bağlayıcı	Yaş mukavemeti artırır. Tozların kaymasını, kalıptan kolayca sıyrılmayı sağlar.
Plastisiteyi arttırıcılar	Şekillendirme esnasında plastik deformasyonu sağlar.
Deflokülan	pH'ı kontrol eder. Toz yüzeylerindeki elektrik yükünü, dispersiyonu veya topaklanmayı kontrol eder.
Islatıcı	Yüzey gerilmesini azaltır.
Suyu tutan madde	Presleme esnasında suyun yapıda kalmasını sağlar.
Antistatik madde	Elektrik yükünü kontrol eder.
Antifom madde	Köpük oluşmasını önler.
Fom stabilizer	İstenen köpüğü sağlamlaştırır.
Sinterleme için ilaveler	Densifikasyonu sağlar.
Mantar ve bakterilere karşı yapılan ilaveler	Bekletilme esnasında bozulmayı önler.
Diğer ilaveler	İstenmeyen iyonları aktive etmez.

Günümüzde üretimde kullanılan klasik şekillendirme yöntemleri olarak; tek eksenli preslerde sıcak ya da soğuk presleme, enjeksiyon kalıplama, soğuk izostatik presleme, sıcak izostatik presleme, asıntı(slip) döküm, şerit(tape) döküm ve ekstrüzyon kullanılmaktadır.

2.3.2. Tek Eksenli Kuru Presleme Yöntemi

Tozların preslenmesinde ana amaç ham yoğunluk ve dayanımın elde edilmesidir. Bu yöntem kullanılan ilk yöntemlerden biri olup, seramik tozların istenilen şekle sahip kalıplar içerisinde sıkıştırılmasını içerir. Sıkıştırma, bir yük altında serbest yapıdaki toz partiküllerinin istenilen şekle ve forma dönüştürülmesi için yoğunluk kazandırma işlemi olarak tanımlanabilir. Seramik tozları, uygun bir bağlayıcı ve yağlayıcı ile karıştırılarak, metal bir kalıp içerisinde tek eksenli yük altında kuru olarak sıkıştırılır. Bu yöntem en seri üretim metodu olarak uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu yöntemde toz boyutunun dağılımı önem taşır. Yöntem, plaka gibi düz parçaların üretimine uygundur. Bu tür bir preslemede tek yönlü bir sıkıştırma olduğu için sadece sıkıştırmanın olduğu yüzeyde iyi bir toz paketlenmesi oluşur ve bu durum özellikle kalın ve kompleks şekilli parçaların şekillendirilmesinde önemli bir problemdir. Bu tür problemler izostatik preslemenin kullanıma girmesiyle ortadan kalkmıştır [1,5].

2.3.3. İzostatik Presleme

Tozların kalıp içinde tek yönlü preslenmesinde hareketli piston ile kalıp yüzeyi ve tozlarla kalıp yüzeyi arasında meydana gelen sürtünme nedeni ile uygulanan basınç tüm tozlara eşit olarak iletilemez. Bu durum özellikle aspekt oranı (L/D , L:yükseklik, D:genişlik) büyük olan parçalarda homojen olmayan yoğunluk dağılımına neden olur. Parça iç yapısındaki homojen olmayan bu yoğunluk dağılımı nedeniyle preslenmiş parçalar sinterleme sırasında farklı boyutsal daralma miktarı nedeniyle şekilsel deformasyonlara maruz kalabilirler. Bunun giderilmesi için numuneler soğuk veya sıcak izostatik presleme denen ve yüksek basınç altında bir akışkan yardımı ile sıkıştırma sağlayan sistemlerde homojen dağılımlı ve yüksek yoğunluklu parçalara dönüştürülebilirler [8].

Bu yöntemde tozlar, kuru preslemede olduğu gibi hazırlanır ve sıvı geçirmeyen lastik kalıba konur. Sistemin havası boşaltılır. Kalıbı çevreleyen sıvı (yağ, su, gliserin), $400MN m^{-2}$ kadar sıkıştırılır [1].

2.3.4. Sıcakta Presleme

Seramik ürünlerinin densifikasyonunu arttırmak için genellikle sıcak preslemeye başvurulur. Sinterleme, yüksek sıcaklıkta uzun bir sürede yapılsa bile nihai malzemede, densifikasyon ancak % 80-90 mertebesinde gerçekleşmektedir. Sinterlemede densifikasyon difüzyon prosesine dayandığından tam bir densifikasyon ancak difüzyonun hızlı olduğu ergime noktasına yakın yüksek sıcaklıkta gerçekleşebilir. Ancak bu uygulamada bir takım güçlükler vardır. Örneğin, refrakter ve seramik malzemelerin ergime noktaları çok yüksek olduğundan, çok yüksek sıcaklıklarda sinterleme hem teknik açıdan hem de ekonomik açıdan mümkün değildir. Diğer taraftan, süper alaşımlar için de yüksek sıcaklıklarda sinterleme, tane büyümesi ve mevcut fazların kararlılığı açısından pratik olarak mümkün değildir. Benzer şekilde, süper iletken seramiklerin üretiminde de faz dönüşümü nedeniyle yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapmak mümkün değildir. Bütün bu güçlükler, sinterlemenin tam bir densifikasyon için yeterli olmadığını göstermektedir.

Sıcakta presleme iki şekilde uygulanabilir. Bunlardan birincisi, kuru preslemeye benzerdir. Ancak, presleme fırın içerisinde yapılır. Bu yöntemde tozlar tek yönde sıkıştırılır. Diğer yöntem ise “Sıcak İzostatik Presleme” (HIP) olup önemi gün geçtikçe artmaktadır. Klasik yöntemlerle poroziteyi ortadan kaldırmak için gereğinden yüksek sıcaklık ve basınç altında uzun süre malzemeyi tutmak gerekmektedir. Oysa, işlemin daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede tamamlanması, hem mikroyapının ince kalması açısından hem de enerji tasarrufu açısından önem taşımaktadır.

HIP prosesi, jeolojide yüksek basınç ve sıcaklık altında kaya ve elmasın oluşumuna benzer biçimde tozların sıkıştırılarak yoğun bir malzeme olmasını sağlar. HIP prosesinde densifikasyon, büyük ölçüde atomların yayınması ile değil, toz malzemenin hareketi ile gerçekleşir. Bunun sonucu olarak, düşük sıcaklıklarda ve/veya daha kısa sürede densifikasyon gerçekleşebilmektedir.

HIP kinetiğine etki eden parametreler sıcaklık, basınç, toz boyutu ve malzemenin mekanik davranışdır. HIP prosesi sonunda meydana gelen densifikasyon, belirli boyutdaki toz ve sıcaklık için HIP basıncına bağlı olarak değişmektedir.

- *Sıcaklık ve basıncın etkisi:* HIP basıncı arttıkça, sıcak deformasyonla ani olarak densifikasyon sağlanmaktadır.
- *Toz Boyutunun Etkisi:* Sinterlemede, toz boyutunun küçülmesi densifikasyon hızını arttırmaktadır.
- *Tane Boyutunun Etkisi:* İnce tane boyutu, süper plastik deformasyon ihtimalini arttırmaktadır. Eğer bu olay yer alırsa, HIP densifikasyonunun daha süratle gerçekleşebileceği tahmin edilmektedir.
- *Sistemde Mevcut Gazların Etkisi :* HIP prosesinin potansiyel üstünlüklerinden birisi de; densifikasyon işleminde reaktif gazların da etkin olmasıdır. Ancak, sistemde bu gazların mevcudiyeti, densifikasyona olumsuz yönde etki etmektedir [1,5].

2.3.5. Soğuk İzostatik Presleme

Soğuk izostatik presleme(CIP), önceden tespit edilmiş kalıp içerisindeki toz kütesine, çevre ve oda sıcaklığında yüksek sıvı basıncının uygulandığı bir toz pekiştirme tekniğidir. Toz kütesi kısmen yoğun bir kompakt şekilde birleştirilir. Basınç ortamı olarak genellikle su ve yağ kullanılır. Kompaktlama basıncı genel olarak yaklaşık 400MPa olmasına rağmen 1380MPa gibi yüksek basınçların kullanıldığı durumlar da söz konusudur [13]. CIP sonrası parçalar teorik yoğunluklarının % 60-80'i arasında yoğunluk kazanır.

CIP ilk olarak metal tozlarının şekillendirilmesinde, tozların ekonomik olarak son şekle yakın preslenebilirliklerinde, döküm teknikleri yoluyla üretimleri mümkün olmayan yeni alaşımların eldesinde, zor işlenen(volfram karbür gibi) malzemelerin bu yolla kolayca şekillendirilebilmelerinden dolayı kullanılmış ve daha sonraları seramik tozlarının şekillendirilmesinde de uygulanmıştır.

Diğer yöntemlere kıyasla üstünlüğü, parçanın tüm yüzeyinde basınç izostatik olarak uygulandığı için eksenli preslemeye göre tüm parça boyunca daha üniform yoğunluk sağlanır. Ayrıca, kompaktlama ve sinterleme sırasında tatmin edici üniform çekilme neticesinde karmaşık şekillerin yakın boyut toleransları içinde üretilmesi mümkündür. Bağlayıcıların ya da yağlayıcıların tozlara katılması gerekli değildir. Bütün yönlerden uygulanan basınç, üniform yoğunlukta bir parça oluşumuna sebebiyet verir ki bu durum parçada sinterleme sırasında çok az ya da hiç çarpılmaya uğramayan bir çekilmeye yol açar. Sonuçta elde edilen malzeme homojen bir mikro yapıya sahiptir.

Geleneksel presleme ile üretimleri pratikte mümkün olmayan yüksek uzunluk/çap oranına sahip uzun ve dar parçalar bu yöntemle kolaylıkla üretilebilir. İzostatik presleme ayrıca diğer metotlarla üretilmeleri imkansız olan şekil ve boyuttaki parçaların üretimini mümkün kılar [1,5].

2.3.6. Asıntı(Slip) Döküm

Asıntı döküm bir toz şekillendirme yöntemi olup, temeli toz malzemenin uygun bir taşıyıcı sıvı içerisinde asıntı haline getirilerek, bu asıntının emici özelliğe sahip kalıp içerisine dökülmesiyle istenilen şekilde parça üretilmesine dayanır. Bu işlemlerle, asıntı içindeki taşıyıcı sıvı kalıptaki kılcal gözenekler vasıtasıyla kapiler etkiyle emilir ve istenilen şekilde bir toz paketi oluşturulur. Daha sonra kalıptan çıkarılan parça, sırasıyla kurutulup pişirildikten sonra nihai ürün elde edilir.

Daha önceleri suyla plastikleşen malzemeler(kil, vb.) için uygulanan asıntı döküm yöntemi, son yıllarda suyla plastikleşmeyen alümina ve saf oksitlerin şekillendirilmesi için de kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli özelliği, maliyeti yüksek kalıp ve yüksek basınç ekipmanları gerektirmeden kendi şeklini koruyabilen ve belli bir ham mukavemete sahip olan parça üretilmesidir. Bunların yanında bu yöntemin de karşı karşıya kaldığı bazı zorluklar vardır. Öncelikli olarak asıntı içerisine belli bir toz yüklemesi gerekmektedir. Toz partikülleri asıntı içinde hemen çökelmemeli ve belli bir süre içinde kek belli bir kalınlığa ulaşmaya kadar asıntı halinde kalmalıdır. Bu nedenle çok küçük partikül boyutuna ve bazı ilavelere az miktarda ihtiyaç vardır. Eğer bu ilaveler düşük sıcaklıklarda uçarak bozulmazsa pişirme sırasında parçada hatalar oluşmasına sebep olmaktadır.

Kararlı bir asıntı küçük partikül boyutlu toz gerektirmektedir. Çoğunlukla asıntı hazırlamadan önce tozlar öğütülmektedir. Partikül büyük olduğu zaman yerçekiminden kaynaklanan ağırlık kuvveti baskın olmakta ve asıntı elde edilememektedir.

Bu yöntem, basit bir yöntem olup esas olarak her boyut ve şekildeki parça üretimi için elverişlidir. Ancak, pişme esnasında çekme miktarı tipik olarak % 25-30 mertebesindedir. Bu durum, nihai ürünün boyut tahmininde güçlük yaratır. Ayrıca, bir kaç aşama gerektiren yavaş bir proses olduğundan dolayı, yöntem prototip çalışmalarda ve kısa süreli üretim dönemlerinde kullanılır. Örneğin, banyo gereçleri ve seramik sanat eserlerinin eldesi gibi [5].

2.3.7. Şerit (Tape) Döküm

Bugünkü modern teknoloji, ince şerit veya plaka halinde seramiklere gereksinim duymaktadır. Bu ürünler için genellikle “şerit-döküm” yöntemi uygulanmaktadır. Şerit-döküm, elektronik seramik endüstrisinin en önemli proseslerinden birisidir.

Şerit-döküm yöntemi, inorganik seramik malzemenin sıvı içerisinde dağıldığı seramik çamurunun hazırlanması ile başlar. Burada sıvı faz, solvent içerisinde seyreltilmiş halde organik bağlayıcılar, dağıtıcı ile plastisiteyi modifiye eden katkı maddelerini içermektedir.

Hazırlanan çamur, düz bir yüzeye yayılır ve solventin bünyeden uçurularak uzaklaşması sağlanır. Böylece, kurutulan malzeme inorganik seramiği ve geçici plastik bağlayıcıyı içerir. Kurutulan şerit, yüzeyden sıyrılabılır ve kağıt veya deri gibi ele alınabilir. Bu yöntem yüksek kaliteli seramik plakaların eldesi için kullanılır [1].

2.3.8. Ekstrüzyon Yöntemiyle Şekillendirme

Ekstrüzyon, geleneksel seramik ve refrakter alanında uzun bir geçmişi olan eski seramik şekillendirme yöntemidir. Ekstrüzyon prosesi uzun boyutlu seramik ürünlerinin üretiminde gerekli ve ekonomik açıdan düşük maliyetli bir teknik olarak kendini ispatlamıştır [5]. Ekstrüzyon tekniği ile fırın tüpleri, tuğlalar, izolatörler, kapasitör boruları, katalitik altlıklar, termokupl koruyucu tüpler, elektronik altlıklar üretilmektedir [14].

Ekstrüzyon bir plastik şekil verme metodudur. Belirli bir plastikliğe sahip ekstrüzyona uygun özellikte bir karışım elde edebilmek için seramik tozları % 25-30 mertebesinde organik bağlayıcı ile karıştırılır ve rutubet kontrol edilerek arzu edilen boyutlarda ekstrüzyona tabi tutulur. Tüp, çubuk, fayans, gibi sabit kesite sahip ürünlerin imali için uygundur.

Ekstrüzyon prosesi seramik toz ve katkılardan oluşan yüksek vizkoziteli plastik karışımın şekillendirilmiş bir kalıptan basınç ile itilmesinden ibaretir. Seçilen katkı maddelerinin doğası seramik tozu ve sıvıya bağlıdır. Ekstrüzyon prosesinde bir çok

değişken rol oynamaktadır, bu etkenlerin içerisinde en önemli faktör ekstrüze edilen karışımın akış özelliğidir. Kısmi basınç altında itilecek şekilde yeterli bir plastiklikte akışkanlığa sahip olmalı ve aynı zamanda karışım kalıptan çıktıktan sonra işlem esnasında şekil değişikliğine uğramaması için yeterli sertlikte olmalıdır. Sıvı ve seramik toz, uygulanan basınç altında birbirinden ayrılmamalıdır [1,5].

2.3.9. Enjeksiyon Kalıplama İle Şekillendirme

Seramik üretim yöntemlerinin içinde en yenilerinden birisi de toz enjeksiyon kalıplama yöntemidir. Bu yöntem, sürekli üretim halinde kullanılır. Üretimin hızı yüksek olup maliyeti düşüktür. Bu prosede toz boyutu mikronun altındadır ve çeşitli termoplastik reçine ve plastisiteyi artırıcı katkı maddeleri ilave edilir.

Enjeksiyon kalıplama düşük maliyette kompleks şekilli parçaların üretimi için plastik endüstrisinde çok geniş amaçlı kullanılmaktadır. Bu yöntemin plastik sanayinde kullanım şekli, plastik malzemenin eritilip, önceden şekillendirilmiş kalıp içine enjekte edilip kalıpta soğutulmasıdır. Bu proses diğer üretim yöntemlerine göre daha hassas ölçülü ve daha düzgün yüzeyli kompleks şekilli parça üretimine imkan vermektedir.

Plastik enjeksiyon kalıplama endüstride uzun yıllardan beri kullanılmasına rağmen, 1949’larda yapılan bir yayınlara[15] başlayan ve son zamanlarda büyük ilgi gören yeni bir uygulaması gelişmiştir. Toz Enjeksiyon Kalıplama(TEK) diye adlandırılan bu uygulama, erimiş plastik malzeme içine maksimum miktarda katı toz parçacıkları katılmasıyla seramik ve metal tozlarının şekillendirilmesidir. TEK yöntemi; küçük, karmaşık şekilli boyutsal hassasiyet gerektiren, düzgün yüzeyli, işlenmesi zor olan parçaların, uygun metal ya da seramik tozlarından hızlı ve ekonomik bir şekilde üretildiği bir şekillendirme yöntemidir.

Bu yöntemle, dişçilik, kamera ve büro makinaları parçaları, döküm refrakter malzemesi, kesici takım uç, mikroelektronik paketlemede, tel sarımında ve diğer montaj aletlerinde, kol saati gövdesinde, kuyumculukta, oksijen sensörü, cerrahi aletlerde ve araç hava yastık parçaları üretilmektedir [5].

2.3.10. Seramik Sünger Yapımı

Diğer bir şekillendirme yöntemi de seramiklerin sünger yapısında yapımıdır. Burada; seramik toz içeren sıvı çamur polimer köpük içeren kalıba dökülür ve çamur köpüklerin arasına doldurulur. Daha sonra ısıtma yapılarak köpüklerin yanması sağlanır. Böylece gözenekli yapıya sahip sünger görünümlü seramik elde edilir [16].

2.3.11. Kolloidal Şekillendirme Teknikleri

Yukarıda belirtilen geleneksel yöntemler içerisinde gerçek geometrisine yakın parça (near net shape) imalatında en uygun yöntemlerden biri “enjeksiyon yöntemi”dir. Fakat polimer konsantrasyonunun belli bir kritik değerin üzerinde seçilme zorunluluğu sinterleme sonrası % 40-50 oranlarında kendini çekmeye sebep olduğu için boyut kontrolü zorlaşabilir. Aynı zamanda bağlayıcı yakma aşamasında da iç çatlamlar meydana gelebilir. Bu noktada “kolloidal şekillendirme teknikleri” hatasız parça imalatında belli avantajlar sunabilir. Bu yöntem kendi içerisinde 4 gruba ayrılır [17,18].

Hidroliz Destekli Katılaştırma (Hydrolysis-Assisted Solidification (HAS)): Bu yöntemde $AlN^?$ in hidroliz reaksiyonuna başvurulur



Yukarıdaki reaksiyon sıcaklıkla hızlandırılabilir. Reaksiyon başladıktan sonra, $Al(OH)_3$ jelinin oluşumu ile çamur vizkozitesi ve suyun tüketimi artar. Bundan başka NH_4^+ iyonunun oluşumu pH değerini arttırır. Seramik süspansiyon sonra gel ağlarıyla güçlendirilir. Jel halinde kalıplanan yapı sıcaklığın uygulanması ile in-situ olarak seramik yapıya dönüşür [17,19].

Kil Benzeri Döküm (Clay Like Casting): Bu yöntem; partiküller arasında kuvvetler oluşturarak şekillendirilebilir bir hamur meydana getirilmesi esasına dayanır. İki ana grupta incelenebilir:

- a) Elektrostatik yaklaşım; bazı kimyasal tuzların eklenmesine dayanır.
- b) Sterik yaklaşım; bazı moleküllerin eklenmesine dayanır.

Her iki durumda da her bir partikülün etrafını saran bir tabaka oluşturulur ve bu tabaka partikülleri van der waals kuvvetleri ile bir birini çeker. Bu sayede bütün yapının hamur gibi davranması sağlanır. Bu yöntemin en önemli avantajı düzgün parçacık dağılımı ve kolay şekil verilebilirlik elde edilmesidir [17].

Direkt Pıhtılaşmalı Döküm (Direct Coagulation Casting): Bu yöntem kil benzeri döküm yöntemine belli açılardan benzese de kullanılan kimyasallar farklıdır. Bu yöntemde kullanılan kimyasallar zamana bağlı olarak kalıplamadan sonra pıhtılaşma meydana getirerek verilen şeklin muhafazasını sağlar [17].

Jel-Döküm (Gel-Casting): Seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılan mevcut yöntemlerde, hazırlanan seramik çamurları geçirgen bir kalıp içerisine döküldükten sonra, fazla çamur akıtılarak kalıp yüzeyine yapışan kısım ürün şeklini oluşturmakta ve kalıptan ayrılan ürünün mekanik dayanımının oldukça düşük olması nedeniyle özel bir dikkat ile bunlar pişirme fırınlarına aktarılmaktadır. Ayrıca kalıptan çıkan ham ürün üzerinde çok sınırlı düzeltmelerin haricinde bir işlem uygulanamamaktadır. Bu klasik yöntem haricinde uygulanan diğer yöntemlerde de karmaşık şekilli ürünlerin hazırlanması pek mümkün olmamaktadır [16].

İlk kez 1990-1991 yıllarında USA'da ORNL(Oak Ridge National Laboratory) laboratuvarında Janney ve Omatete tarafından geliştirilen yeni bir seramik şekillendirme prosesi olan jel-döküm ile yüksek kaliteli ve karmaşık şekle sahip seramik parçalar elde edilebilmiştir [20-23]. Bu proses geleneksel seramik şekillendirme prosesi ile polimer kimyasının bir kombinasyonu olarak düşünülmüştür. Bu yöntemde seramik çamuru ve monomer veya polimer karışımı birlikte kalıp içerisine dökülmekte ve kalıp içerisinde karşıt bağlanma ve/veya polimerizasyon gerçekleşmektedir. Böylece ham ürün kalıbın şeklini tam ve düzgün yapılı olarak almaktadır. Ham ürün hala ıslakken kalıptan

çıkarılıp kurutulmakta ve sonra sinterlenmektedir. Çalışmamızda kullanılan yöntem olan jel-döküm yöntemiyle ilgili ayrıntılı bilgiler ileride verilecektir.

Jel-döküm yönteminin avantajları aşağıdaki gibidir [23];

- Enjeksiyonla kalıplamadaki gibi kompleks şekilli üretim yapılabilmesi
- Düşük maliyetli malzeme ve kalıp materyali kullanım imkanı
- Seri üretim için uygulama imkanı
- Yüksek dayanım
- Ham yapının mükemmel işlenebilirliği
- Material özellikleri her yerde aynı olması
- Düşük miktarda organik madde içermesi ve bağlayıcının kolay ayrılması
- Seramik ve metal tozlarının ikisi içinde kullanılan bir yöntem olması

Seramiklerin hazırlanmasında uygulanan bazı şekillendirme proseslerin karşılaştırılması Tablo 2.7 'de verilmiştir.

Tablo 2.7: Seramik şekillendirme proseslerinin karşılaştırılması [24].

Özellikler	Jel-döküm	Slip döküm	Enjeksiyonla kalıplama	Basınçlı döküm
Kalıplama süresi	5-60 dak	1-10 h	10-60 sn	10 dak-5 h
Şekillendirme dayanıklılığı	Jel sistemine bağlı olarak uygun	Düşük	Yüksek	Düşük
Kuru ürünün dayanıklılığı	Çok yüksek	Düşük	-	Düşük
Kalıp materyalleri	Metal, cam, polimer, vaks	Plaster	Metal	Poroz plastik
Bağlayıcının yakılması	2-3 h	2-3 h	7 gün	2-3 h
Kalıplama hataları	Minimum	Minimum	Önemli oranda	Minimum
Maksimum parça çapı	>1 m	>1 m	30 cm	1 m
Kuruma ve bağlayıcının yakılması süresince çatlama	Minimum	Minimum	Sorun çıkabilir	Minimum

2.3.12. En Uygun Yöntemde Aranılan Özellikler

Yukarıda açıklanan yöntemlerde değinildiği üzere her bir yöntemin kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. İdeal bir yöntemde; farklı seramik formülasyonlarına uygun olmalı, her geometrik karmaşık şekil imal edilebilmeli ve pahalı takım malzemelerine ihtiyaç duyulmamalı, işlem süresi kısa olmalı, yüksek mekanik özellikleri sağlayabilecek şekilde kusur içermeyen parçaların imali mümkün olmalıdır [25].

2.4. SERAMİKLERİN KURUTULMASI

Seramikte pişirme ve sinterleme işleminden önce yapılacak en önemli işlem kurutmadır. Seramik parçaların, şekillendirme işlemini kolaylaştırmak için seramik hamuruna bir miktar su ilave edilmektedir. Şekillendirilmiş parçalar, yüksek sıcaklıkta yapılacak pişirme işleminden önce muhakkak kurutularak yapıda mevcut bulunan su atılmalıdır [1].

Kurutma fiziksel bir süreçtir ve rutubetli bir malzemeden şekillendirme suyunun uzaklaştırılıp kurutulması işlemidir.

Seramik çamurunun içindeki porlar(gözenekler) aracılığı ile, su yüzeye ulaşır. Burada gözenekler kapiler görevi yaparlar.

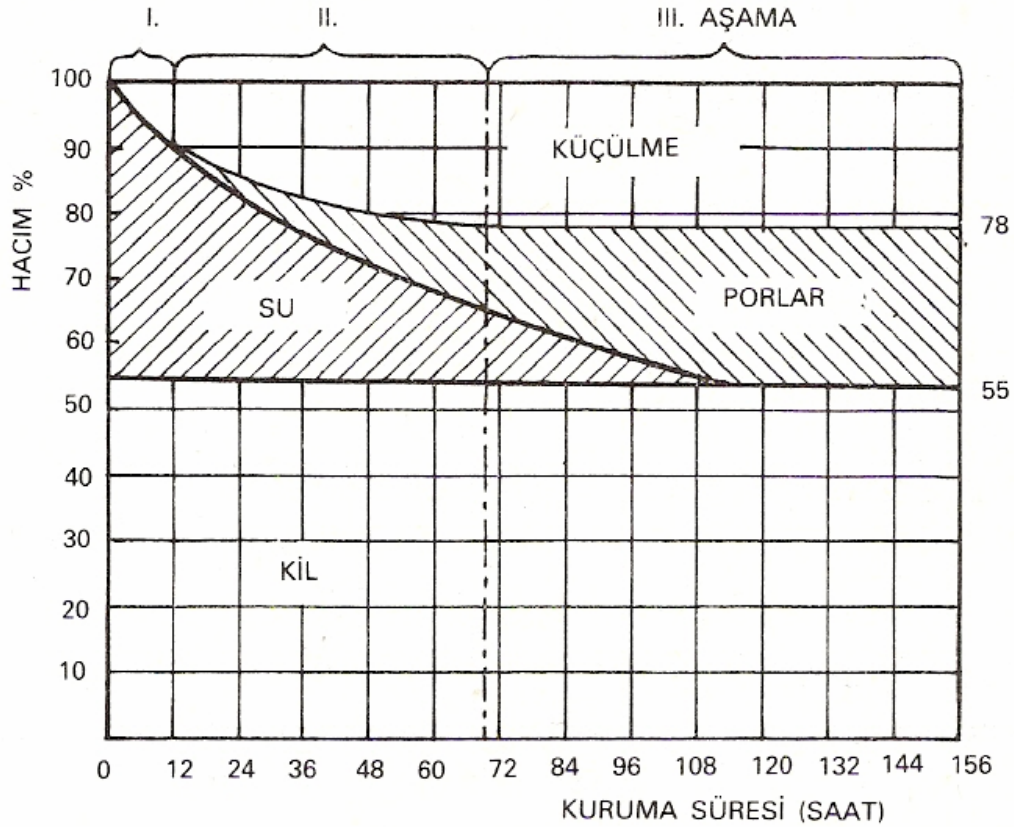
Bir seramik çamurunun içinde yoğurulma suyu üç durumda bulunur;

1. *Por suyu*: Bu tanımlamadan taneciklerin arasında bulunan su anlaşılır. Çamurdaki suyun büyük bir kısmını oluşturur.
2. *Yüzey suyu*: Kil taneciklerinin yüzeylerini film şeklinde saran sudur.
3. *Emme suyu*: Kil taneciklerinin yüzeyinden içine emilme yolu ile giren sudur. Böylelikle bu su , seramik çamurunun plastikliğinde söz sahibi olur. Kurutma sırasında çamurdan en güç ayrılan sudur [26].

Seramikte kurutma işlemi, bütün bu sayılan suların çamurdan uzaklaştırılması için yapılır. Şekillendirme sırasında çamura verilen su, kuruma sırasında tersine bir yol izleyerek çamurdan uzaklaşır. İlk kuruma yüzeyde başlar, porlardan gelen su, yüzeyden

buharlaşarak uzaklaşır. Bu sırada kurutma sıcaklığının artması sakınca çıkartabilir. Bu sakınca yüzeyin çok önce kuruyup, içerden gelen suyun geçmesine engel olacak kadar küçülmesidir. Bu durumda oluşan gerilimler, kuruma çatlaklıklarına ve deformasyonlara yol açarlar.

Çamurdaki gözeneklerden su uzaklaştıkça küçülme sürer. Küçülmenin nedeni, kil taneciklerinin birbirlerine yaklaşmalarındandır. Gözeneklerden suyun uzaklaşmasını, tanecik yüzey ve emme suyunun uzaklaşması izler. Kuruma sırasında oluşan aşamaları, kuruma süresi ile birlikte inceleyen Bourry, kendi adı ile anılan bir diyagramda, bu üç aşamayı şöyle belirlemiştir. (Şekil 2.2)



Şekil 2.2: Bourry kuruma diyagramı [26].

1. Aşama: Çamurdan uzaklaşan su buharı ile birlikte hacimsel bir küçülme oluşur.
2. Aşama: Çamur küçülmesini sürdürür, bu arada porlar oluşmaya başlar.
3. Aşama: Hacmin küçülmesi artık sona erer. Ortaya çıkan gözenekler buharlaşan su miktarı ile orantılıdır [26].

Başlangıçtaki kurutma hızı, seramik parçanın ihtiva ettiği su miktarına bağlı değildir. Kuruma hızı, yüzeyden uzaklaşan su miktarı ile ifade edilir ve başlıca;

- a) Sıcaklığa,
- b) Ortamdaki rutubet miktarına,
- c) Kuruyan yüzeyde yer alan hava sirkülasyon hızına bağlıdır.

Bu nedenle, kuruma hızı; ortamın rutubetini, sıcaklığı, havanın sirkülasyon hızını kontrol ederek sağlanır.

Seramik parçaların kuruması esnasında büzülme kontrol etmek için; şekillendirme esnasında, seramik çamurundaki rutubet miktarı, toz boyutu kontrol edilmelidir. İri tozlar daha az su tutar [1].

2.4.1. Kurutma Yöntemleri

Açık Havada Kurutma: Daha çok tuğla, kiremit ve çömlekçi ürünlerinin kurutulmasında uygulanır. Malın kuruması tamamen hava koşullarına bağlıdır, bu nedenle doğal kurutma olarak da tanımlanır.

Doğal kurutmanın avantajları:

- Herhangi bir kurutma ısısına gerek göstermez.
- Parçalar çok yavaş kurutulduğunda hemen hiç kuruma hatası göstermezler.

Odalı Kurutucular: En çok kullanılan bir kurutma sistemidir. Hareketsiz duran mal, sıcak hareketli kurutma havası ile temas eder. Odalı kurutucular periyodik olarak çalışır ve çoğunlukla tek bir taraftan doldurulup boşaltılır.

Kanal Veya Tünel Kurutucular: Sürekli çalışan bir kurutma sistemidir. Burada mal sabit olmayıp, tünel boyunca hareketlidir.

Işımalı Kurutucular: Sıcaklık yayıcı olarak ısıtılmış metal plakalar, silit çubuklar ve lambalardan yararlanır.

Band Kurutucular: Sonsuz bir metal banttten oluşur ve sürekli çalışır. Kuruyacak olan mallar bu bant aracılığı ile kurutma bölgesine götürülür.

Salıncaklı Kurutucular: Kontinü çalışan bu tür kurutucular daha çok, tabak ve kase türünden olan tornada şablonda hızlı üretilen mallar kurutulur.

Döner Masalı Kurutucular: Daha çok ince seramik endüstrisinde fincan, kase, gibi boş malların kurutulmasında kullanılır. Mallar döner masada bulunan deliklerin üzerine ters olarak yerleştirilir. Alttan üflenen sıcak kurutma havası malları kurutur.

Döner Silindirik Kurutucular. Genellikle ham kilin kurutulmasında kullanılır. Döner meyilli bir silindir esas kurutucuyu oluşturur. Üflenen kurutma havası karşı yönden emilir. Kuruyan mal eğimli silindirden sürekli olarak boşalır.

Püskürtmeli Kurutucular: Seramik endüstrisinde kil, kaolin bulamaçların kurutulmasında kullanılır

2.4.2. Kurutma Hataları

Çamur hazırlamadan başlayarak, şekillendirmede bilerek veya bilmeden yapılan hatalara, yanlış kurutma teknikleri eklenince, kurutma hatalarının ortaya çıkması kaçınılmaz olur. Şekillendirilen parçada eğer farklı et kalınlıkları varsa, kuruma sırasında, ince kısımlar daha çabuk kuruyacaklarından, geç kuruyan kısımlarla arasında bazı gerilimler ortaya çıkar. Bu ise, ince ve kalın kısımların birleştikleri yerlerde “kuruma çatlağı” denen çatlak türünü oluşturur.

Daha önce ince mallarda görülen bir kurutma hatası da “deformasyon ve eğilmedir”. Fakat hareketsiz zemin ve raflarda kurutulan büyük parçalarda da görülür. Nedeni, parçanın yetersiz kuruması veya yalnızca yüzeyinin kurumasıdır. Bu hata, yetersiz kurutma düzenlerinde ortaya çıkar. Malların kurutma içinde hızlı hareketi veya kurutma havasının iyi ayarlanamayan sıcaklığı ve hızı da hataların baş nedenidir.

Kurutma sırasında yüzeye doğru hareket eden su, beraberinde ince tanecikleri de taşıyabilir. Bu durumda yüzeyde ince tanelerden oluşan bir tabakalaşma hatası ortaya çıkar. Eğer çamurun yapısında çözünebilir tuzlar varsa, kuruma sırasında bunlar yüzeye kolayca taşınabilir ve yüzeyde “renk lekeleri” oluştururlar [26].

2.5. SERAMİKLERİN SİNERLENMESİ

Seramik malzeme üretiminde uygulanan şekillendirme yöntemlerinde genellikle farklı boyutlarındaki tozların olabilecek en iyi şekilde paketlenmesi istenmektedir. Tanelerin paketlenme davranışları genellikle küresel şekilleri için çalışılmış ve belirli teoriler geliştirilmiştir [27].

Sinterleme malzemenin özelliklerinde bir çok değişime neden olur. Seramiklerde mukavemet, termal iletkenlik, yoğunluk, saydamlık ve yarı saydamlık artar [28].

Sinterleme, ileri-teknoloji seramiklerinin üretiminde en önemli aşamalarından birisini teşkil etmektedir. Sinterleme sonunda ulaşılan mikroyapı, malzemenin nihai özelliklerine doğrudan etki edeceğinden, bu işleme etki eden tüm parametrelerin çok iyi bilinmesi gerekmektedir.

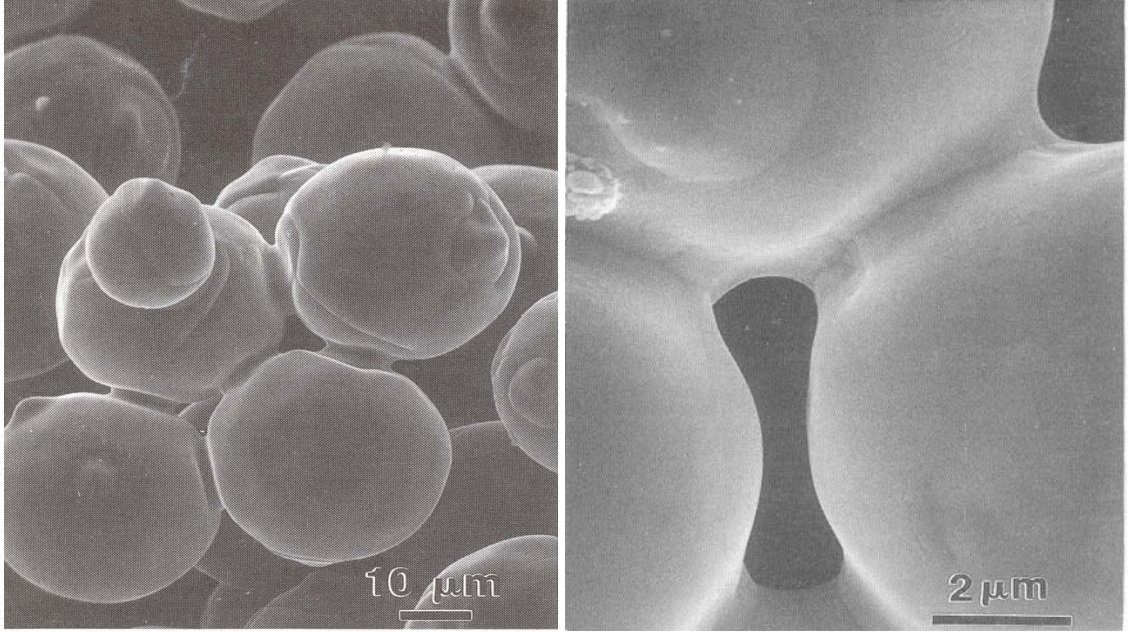
İleri-teknoloji seramiklerinin sinterlenmesinde halen birçok teknolojik sorun mevcuttur. Bunların başında sinterleme sıcaklığının yüksek olması gerekmektedir ki, bu sorun üretilen malzemenin pahalıya mal olmasına neden olmaktadır. Diğer problemler ise, gözenek, tane büyümesi, ve işlem esnasında yer alan faz dönüşümleridir. Bu sorunlar ise, üretilen malzemenin istenilen özelliklere ulaşamamasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, belirli bir seramik sistemin sinterlenmesinde başta olan mekanizma ve kinetiği öncelikle tespit edilmeli ayrıca proses ve mikroyapı karakterizasyonu ile yakından izlenmelidir. Seramiklerin sinterlenmesi esas olarak, yayınma kontrollü bir işlem olduğundan, gerek bilimsel ve gerekse uygulamalı araştırmalarda, iyonik ve kovalent bağlı sistemlerde yer alan yayınma mekanizmalarının çok iyi bilinmesi gerekmektedir [1].

2.5.1. Sinterleme

Erime sıcaklığı altında malzemelerin pişirilmesi teknik olarak “*sinterleme*” olarak bilinir ve malzemenin yoğunlaşması, toz parçacıkların birleşmesi, kaynaşması, gözeneklerin kapanması ve malzemenin büzülerek çekilmesi bu süreç sırasında oluşur. Bu aşama sonucu elde edilen malzeme küçük düzeltme, parlatma ve diğer mekanik işlemlerden sonra doğrudan uygulamaya hazır haldedir [7].

Seramik ve metal tozları, uygulanan kuvvetlerin etkisiyle oluşan akışkanlıkla belirli bir şekil oluşturabilmektedir. Tozlardan belirli bir şekil oluşturmada bir çok yöntem kullanılmaktadır. Presleme, izostatik presleme, asıntı döküm, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi daha önce açıklanan yöntemlerle şekillendirilmiş toz kütlesine yeterli mukavemet vermek amacıyla yapılan ısıtma işlemine sinterleme denmektedir. Isıtmayla birlikte tozlar birbirine bağlanarak kuvvetli bir yapı meydana getirirler [29].

Seramik tozları, şekillendirme esnasında sıkışırken malzemedeki gözenek miktarı bir miktar azalır. Kuruma ile de tozlar tamamen birbiri ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz pekişmiş hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur. Şekillendirme sırasında seramik malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak %25-60 mertebesinde gözenek bulunur. Mukavemet, saydamlık, ısı iletkenliği gibi özellikler için yapıda mevcut gözenegin ortadan kaldırılması gerekir. Mikro boyutta incelendiğinde pişme esnasında, yayınma hızlandığından birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom yayınması sonucu tozlar birbirine dokundukları noktalarda bir bağ oluşturdular ve bu kaynama noktalarında daha sonra boyunlar meydana geldiği ileri sürülmüştür. Şekil 2.3'te nikel tozlarının temas ettikleri noktalarda nasıl kaydığı ve boyunlar oluşturarak kenetlendiği görülmektedir. En son olarak gözeneksiz bir yapı oluşturacak şekilde birleşmektedirler [30]. Böylece, gözenek miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır. Bu esnada gözeneklerin şekilleri de küreselleşir. İdeal bir sinterleşme sonunda gözenek tamamen ortadan kalkar ve malzeme pekişmiş bir kitle haline gelir [11].



Şekil 2.3: Sinterlemede boyun oluşturarak kenetlenme [30].

Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca, atomların yayınması (yüzey ve hacimsel) ile vizkoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterleşmeyi sağlayan itici güç, Gibbs serbest enerjisindeki azalmadır [1].

Sinterleme, toz halindeki malzemenin erime sıcaklığı altındaki bir sıcaklığa belli bir süre maruz bırakılarak tozların birbirine değdikleri noktalardan başlayarak kaynaşmasıdır. Moleküler çekim kuvvetleriyle partikül kabuğunda oluşan yüzey geriliminin sıcaklıkla azaltılıp, birbirine kaynaşması, bu yönüyle eriterek kaynaşmadan çok farklılık gösterir [31].

Sinterleme işlemi genelde tozların erime sıcaklığının yarısından yüksek bir sıcaklıkta yapılmaktadır. Sinterlemede 1 mm'den küçük ve küre şekline yakın tozlar kullanılmaktadır. Tozlar küçük ve birbirlerine yakın olduğu zaman sinterleme normale göre daha düşük sıcaklıklarda olabilmektedir. Tozların bu şekilde katı-katı bağıyla oluşturdukları sinterlemeye “**katı hal sinterlenmesi**” denilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda ekonomiklik çok önemli olduğu için tozlara çeşitli katkı yapılarak sinterleme sıcaklığı düşürülmekte ve hızlandırılmaktadır. Bu nedenle yapıya sinterlenmek istenen tozdan daha düşük sıcaklıkta eriyen bir katkı atılır. Böylece eriyen

ikinci fazın yardımıyla tozlar daha düşük sıcaklıkta hızlı olarak sinterlenir. Bu tür sinterleme yöntemine de “sıvı faz sinterlenmesi” denir. Bu iki temel sinterleme mekanizmaları yanında, ayrıca sinterlenme sırasında basınç uygulanmasıyla farklı sinterleme mekanizmaları da oluşmaktadır [29].

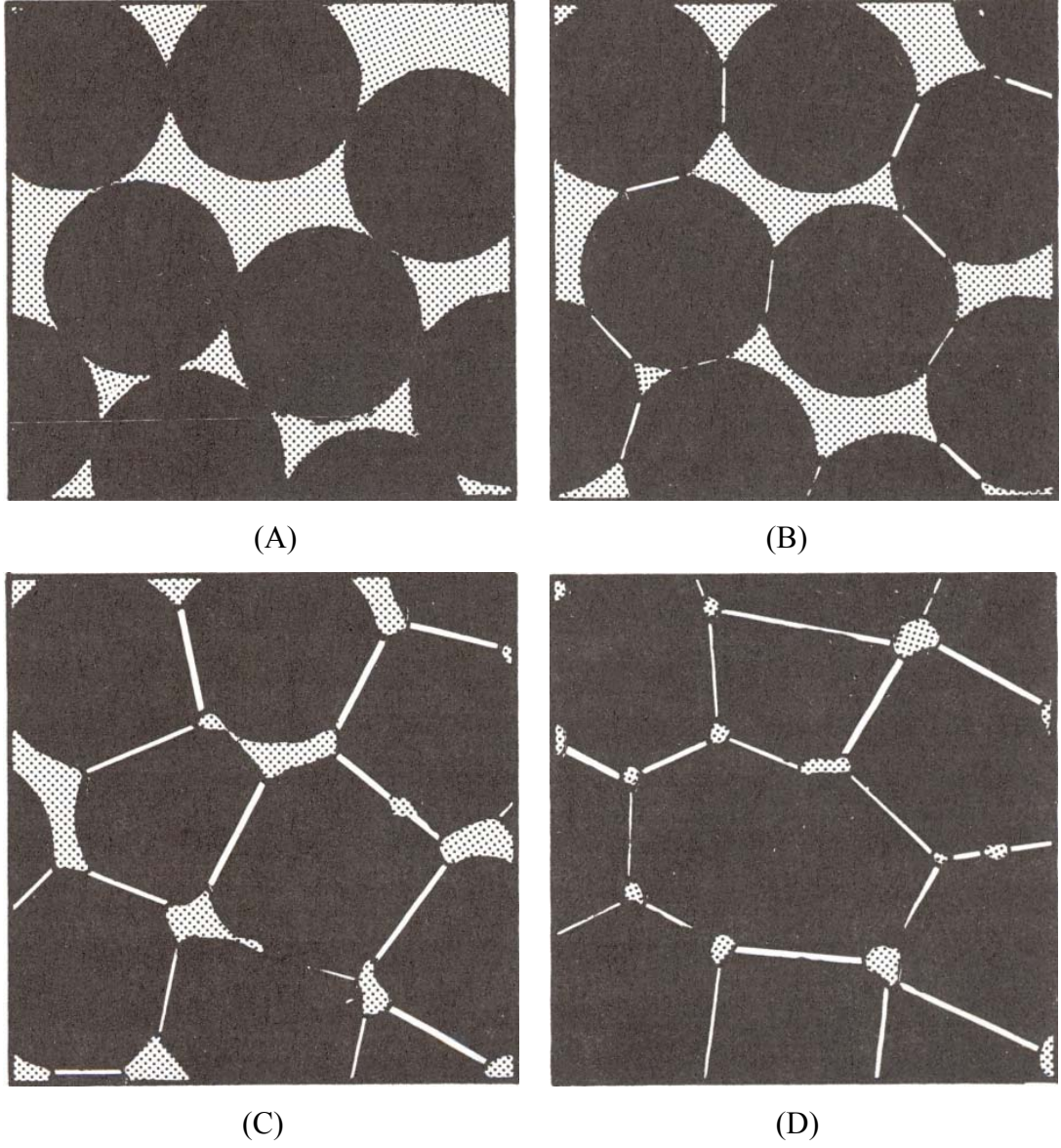
2.5.2. Katı Hal Sinterlenmesi

Katı hal sinterlemesi; katı toz taneciklerinin hiç bir ikinci sıvı faz olmadan yoğunlaşmasıdır. Katı hal sinterlemesinin aşamaları, Tablo 2.8’de verildiği ve Şekil 2.4’de görüldüğü gibi;

- A) Yapışma: Tozların arasında bağ (boyun) oluşması,
- B) Başlangıç: Boyun büyümesi,
- C) Ara: Gözeneklerin yuvarlaklaşması ve uzaması,
- D) Son: Gözeneklerin küçülmesi ve yoğunlaşmasıdır.

Tablo 2.8 : Klasik sinterleme aşamaları [29].

Aşama	Proses	Yüzey alan kaybı	Yoğunlaşma	Büyüme
(A) Yapışma	Temas oluşturma	En az, eğer yüksek basınçta paketlenmediyse	Yok	Yok
(B) Başlangıç	Boyun büyümesi	Belirgin, % 50 kadar kayıp	Başlangıçta küçük	En az
(C) Ara	Gözenek yuvarlaklaşması ve uzaması	Neredeyse açık gözeneklerin tamamının kaybı	Belirgin	Tane ve gözenek çapında büyüme
(D) Son	Gözenek kapanması ve son yoğunlaşma	Önemsiz kayıp	Yavaş ve nispi olarak en az	Kapsamlı tane ve gözenek büyümesi



Şekil 2.4: Katı hal sinterleme aşamaları [29]. A) Yapışma, B) Başlangıç safhası, C) Ara aşama, D) Son aşama.

Bağ oluşumu, atomların yayınması ve bunu takip eden tane sınırlarının oluşumunu içerir. Bağ oluşturma işleminin büyük bir kısmı sinterleme sıcaklığına kadar geçen ısıtma ve sabit sinterleme sıcaklığının ilk zamanlarında oluşur.

Boyun büyümesi sinterlenen kütle içerisinde malzeme taşınımını gerektirir, fakat gözeneklerde azalma olmaz. Yani kütlede büzülme olmaz ve gözeneklerin devamlılığını etkilemez.

Gözenek kanallarının yuvarlaklaşması ve uzamasında gözenek yüzeylerinden boyun kısmına malzeme(kütle) taşınımıyla gözenekler daha yuvarlaklaşır ve kanallara doğru uzar.

Gözenek kapanması ve yoğunlaşmasında gözenekler tamamen kapanır ve daha sonra gözenek küçülmesinin en önemli göstergesi olan sinterlenen parçanın hacimce küçülmesi meydana gelir. Bu olay katı malzemenin gözeneklere, gözeneklerdeki gazların da dış yüzeye hareketini içermektedir.

Daha yüksek sıcaklıkta veya daha uzun sürede yapılan sinterlemede tane büyümesi ve gözenek büyümesi olur. Toplam gözenek sayısı azalırken, gözenek yüzdesi değişmez. Dolayısıyla yoğunluk artışı olmaz.

Sinterlemede parçaların atomik hareketleri genelde yayınma ağırlıklı oluşmaktadır. Pişirme sırasında bir çok kütle taşınım olayı gerçekleşmesine rağmen en önemli ve belirgin olan, yüzey ve hacimsel taşınımlar olmaktadır. Yüzey taşınımlar, buharlaşma-yoğunlaşması, yüzeysel yayınma ve yayınma taşınmasıdır. Hacim taşınımları ise latis yayınması, tane sınırı yayınması ve plastik akıştır [5].

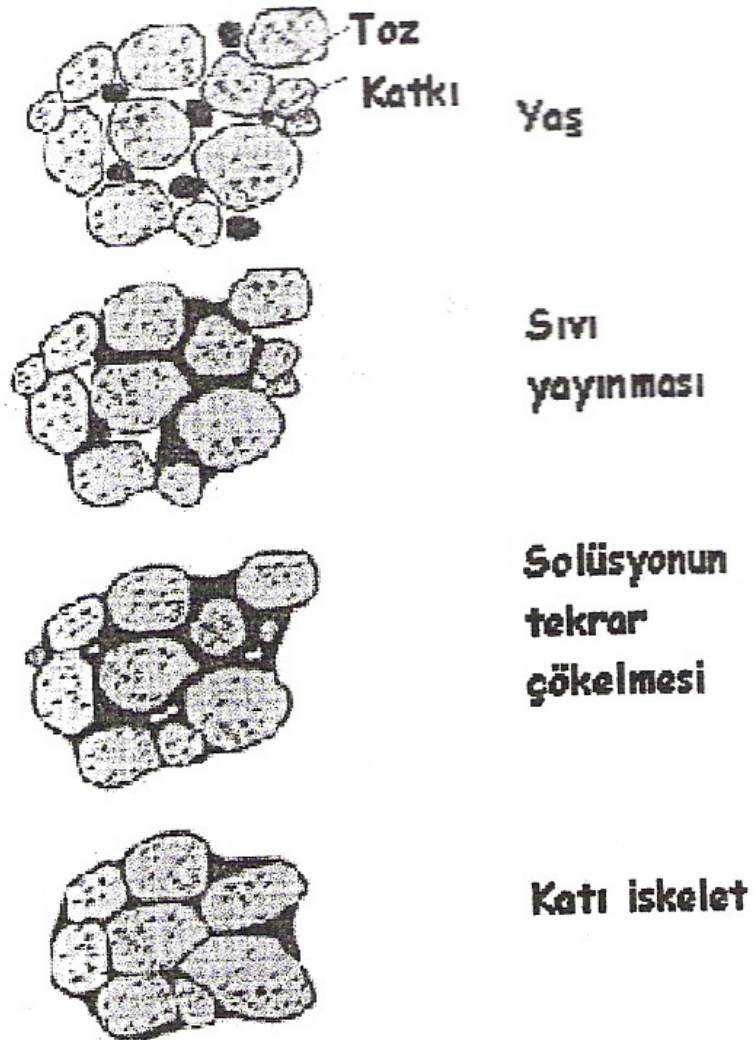
Hacimsel taşınım yoğunlaşmayı yani büzülmeyi gerçekleştirirken yüzeysel taşınımlar kaynaşmayı sağlayıcı ve tozlar arasındaki bağları kuvvetlendirici etki yapar [30]. Sinterleme aşamasına yardımcı olmak ve/veya taneleri kontrol etmek için tozlara bir takım ilaveler yapılmaktadır. Bunlar istenilen kristal yapıyı stabilize ediciler veya yapı özelliklerini iyileştiricilerdir.

2.5.3. Sıvı Faz Sinterlemesi

Katkıların bir kısmı, düşük sıcaklıkta sıvı faz oluşturarak sinterlemenin hızlandırılmasını sağlamaktadır(Şekil 2.5). Katkılarla toz yüzeylerinde sıvı faz oluşturmanın gerektiği hızlı sinterlenebilmeye, bir de basınç eklenirse çok daha yoğun parçalar üretmek mümkündür.

Sıvı faz sinterlemesi; sinterleme sıcaklığında bir ya da birden fazla elemanın sıvı faz oluşturmasıdır. Sıvı faz sinterlemesinde şu koşullar oluşmalıdır;

- 1) Sinterleme sıcaklığında katı ve sıvı faz uzun bir süre bulunmalıdır,
- 2) Katı fazın sıvı faz içerisinde sınırlı bir çözünürlüğü olmalı,
- 3) Sıvı faz miktarı boyutsal değişimi minimum tutacak kadar az; fakat istenilen yoğunluğu sağlayacak kadar fazla olmalıdır,
- 4) Hızlı yoğunlaşmayı sağlamak için katı faz tozları oldukça küçük olmalıdır,
- 5) Sinterlemede katı faz taneleri tamamen sıvı faz ile çevrelenmelidir [5].



Şekil 2.5: Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları [30].

Sıvı faz sinterlemesinin üç temel aşaması vardır. *Birinci aşamada* (tekrar düzenlenme veya sıvı akışı) sıvı faz içinde taneler önemli ölçülerde hareket etmektedir. Bu hareket tanelerin tekrar düzenlenmesini ve yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Sıvı faz, şekilde verilmiş parçadaki gözeneklerin içine akar ve katı taneleri taşıyarak bu boşlukların yerini alır.

İkinci aşama (çözünme ve tekrar çökelme) sadece katı fazın sıvı faz içerisinde çözünürlüğü varsa olur. Bu aşamada yoğunlaşma olur; fakat yoğunlaşma hızı birinci aşamaya göre daha azdır. Katının dışbükeyliği arttıkça (yani toz boyutu küçüldükçe) sıvı içindeki katı çözünürlüğü artar ve bunun sonucunda büyük tozlar daha fazla büyüyerek yuvarlaklaşırken, küçük tozlar çözünerek kaybolurlar. Malzeme taşınımı, sıvı faz içerisinde yayınma ile hızlı bir şekilde olur.

Üçüncü aşama; katı faz bağlanması adı verilebilir. Eğer sıvı fazın katı fazı ıslatması tamamlanmamışsa, katı taneler birbirine değerkler. Bu durumda katı fazın bir iskelet oluşturmasına yol açabilir. Bu durum sinterlemenin ilk aşamasında oluşursa, birinci aşamayı engeller ve hızlı yoğunlaşmayı önler. Bu katı faz sinterlenmesi ve ikinci aşamayla yoğunlaşmanın çok yavaş olacağı da buradan anlaşılır. Eğer sıvı faz, katı fazı ıslatmazsa; sıvı faz, sinterlenen parçalardan dışarı çıkabilir ve parçanın üzerinde damlacıklar halinde görünür, buna “terleme” adı verilir. Eğer, sinterleme sıcaklığında sıvı katı içerisinde çözünüyorsa, maksimum çözünürlük durumunda sıvı faz miktarı azalır ve tükenir. Eğer bu çok çabuk olursa, gerçek sıvı faz sinterlenmesi ve yoğunlaşması olmaz [5].

Sıvı-faz sinterlenmesi, birçok endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılan metalik ve seramik ürünlerinin fabrikasyonunda sıkça kullanılan bir üretim metodudur Bu üretim metodunun başlıca avantajları;

- 1- Düşük sinterleme sıcaklığı,
- 2- Hızlı yoğunlaşma ve homojenleşme,
- 3- Yüksek nihai yoğunluklardır.

Katı parçacıklar arasındaki sıvı faz tarafından meydana getirilen hızlı yayınımdan ötürü, kimyasal homojenleşme sıvı faz sinterlemesi sırasında daha hızlıdır. Oluşan az

miktardaki sıvı faz bile sinterleme işlemine önemli derecede katkıda bulunabilmektedir. Fakat yoğunlaşma hızı, yapıda oluşan sıvı faz miktarına bağlıdır ve bu sıvı faz miktarı da sisteme bağlı olarak hacimce %30'lara veya daha fazlalarına kadar olabilmektedir [7].

Sıvı faz sinterlemesinin avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır. Teknik açıdan en önemli avantajı sinterleme işleminin hızlı olmasıdır. Yapıda oluşan sıvı faz, katı hal sinterlemesine nispetle daha hızlı atomik yayılım meydana gelmektedir. Katı parçacıklar sıvı faz tarafından ıslatılmakta, bu ıslatan sıvı fazın etkisiyle ortaya çıkan kılcal kuvvetler parçacıkları birbirine doğru çekmekte ve dıştan bir basınç olmaksızın hızlı pekişme yoğunlaşması meydana gelir. Bu sıvı faz ayrıca, parçacıklar arasındaki sürtünmeyi azaltarak katı parçacıkların hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmelerine olanak sağlar. Bunlara ek olarak keskin parçacık köşe ve kenarları yüksek kimyasal potansiyele sahip olmalarından dolayı sıvı faz içerisinde çözünmekte böylece daha etkin bir paketleme meydana gelmektedir. Bir çok sinterleme sisteminde, daha yüksek emme sıcaklığına sahip faz aynı zamanda daha sert olan fazdır. Bu tür sinterlenmenin sonucunda genellikle, sert faz miktarının fazla olmasına rağmen, sünek davranışa sahip sinterlenmiş iki-fazlı kompozit malzemeler elde edilir [32].

2.5.4.Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler

Sinterlemenin oluşup oluşmadığının belirlenmesinde en çok yoğunluk ölçümü kullanılır. Ancak bu, ağırlığın hacme bölünen yoğunluğun, teorik yoğunluğunun %'si cinsinden ifade edildiği relatif yoğunluktur. % 100 yoğunlaşma ile hiç gözenek içermeyen teorik yoğunluğa denk yoğunlaşma sağlanıldığı anlaşılmaktadır [29].

Sinterlemeyi etkileyen en önemli faktörler Tablo 2.9'da gösterildiği gibi şöyle sıralanabilir; paketleme yoğunluğu, malzeme, toz boyut, pişirme atmosferi, sıcaklık, zaman ve ısıtma hızı.

Tablo 2.9: Sinterleme prosesini etkileyen faktörler ve etkileri [29].

Sinterleme İşlemindeki Değişim	Etkisi
Toz boyutunun küçülmesi	Hızlı sinterleme Maliyet artar Yüksek safsızlık miktarı Tehlike artışı
Sürenin artması	Maliyet artar Tane büyümesi Verimlilik düşüşü
Sıcaklığın yükselmesi	Daha fazla büzülme Tane büyümesi Maliyet artar Düşük hassasiyet Özellikler iyileşir Fırın sınırlaması Gözenek büyümesi
Paketleme yoğunluğunun yükselmesi	Daha az büzülme Küçük gözenek Yüksek son yoğunluk Düzenli boyutlar Yoğunluk gradyanı
Katkı ve alaşımda artış	Yüksek mukavemet Homojenlik problemi Yüksek sinterleme sıcaklığı
Sinterleme katkısı kullanmak	Hızlı sinterleme Düşük sinterleme sıcaklığı Kırılganlık Çarpılma Tane büyüme kontrolü

Toz paketlenmesi, şekillendirme yöntemine ve arzu edilen amaca yönelik olarak çok farklı miktarlarda olabilmektedir. Sinterleme açısından, yüksek paketlenme arzu edilmektedir. İyi bir toz paketlenmesinde gözenekler küçük çaplı, dar boyut dağılımlı ve yapı içerisinde homojen olmalıdır. Yüksek paketlenmede ulaşılan dar gözenek boyut dağılımı ve küçük gözenek çapı sayesinde sinterlemede tam yoğunluğa daha düşük sıcaklıkta ve hızlı olarak ulaşılmakta ve küçük tane yapılı ürün elde edilmektedir.

Bunun aksine, kümeleşmeler olmuş yapılarda kümeler arası boşluklar büyük olduğu için bunları yok etmek zordur. Sinterleme süresi ve sıcaklığın artması, bu büyük gözeneklerin bir kısmının daha da büyümesine yol açmaktadır. Toz kümeceği içindeki tozlar arası gözenekler çok küçük ve tozlar da birbirine çok yakın olduğu için sinterleme 1200°C’de olurken, kümeciklerin birbirine bağlanmaları ve aralarındaki boşlukları gidererek makro yapıyı yoğunlaştırılmaları 1550°C civarında olmaktadır [5]. Halbuki düşük paketleme yoğunluğu olsa bile toz ve gözenek boyut dağılımı dar ve yapı içerisinde homojen olursa, bunları tam yoğunluğa sinterlemek mümkün olmaktadır. Bu nedenle şekillenme sırasında maksimum toz paketlenmesi, homojen ve dar boyut dağılımlı gözenek yapısı elde edilmelidir. Yapı içerisindeki büyük boşluklar sinterleme sonrası daha da büyüyerek malzemenin özelliklerini zayıflatacaktır [29].

Şekillendirme sırasında oluşan ikincil boşluklar denilen hava kabarcığı veya kümeler arası boşlukların sinterlemede giderilmesi çok zordur [33].

2.5.5. Sinterlemede Tane Ve Gözenek Büyümesi

Sinterlemeyi etkileyen en önemli parametrelerden birisi sıcaklıktır. Sıcaklık artışıyla sinterlemenin arttığı çok açıktır, ancak gereğinden yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterlemede malzemelerin özelliklerinin iyileşmediği gibi aksine tane ve gözenek büyümesi ile zayıfladığı bilinmektedir. Bu nedenle sinterleme sırasında en önemli konu taneleri büyütmeden yüksek yoğunluğa ulaşmaktır. Bunun için iki ana çözüm vardır. Bunlar; yoğunlaşma hızını arttırma ve tane büyüme hızını yavaşlatmaktır. Yoğunlaşma hızı latis yayınması veya tane sınırı yayınmasını arttırarak yapılabilir. Tane büyüme hızını yavaşlatmak ise yüzey yayınmasını azaltmak, buharlaşma-yoğunlaşmayı azaltmak veya latis yayınmasını ve tane sınırı yayınmasını azaltmakla olabilir. Bunu için tane sınırı hareketini zayıflatıcı katkıları yapılmaktadır. Bunlar tane sınırlarında gözenekleri tutarak veya kendileri durarak tane sınırı hareketini güçleştirirler.

Sırasıyla tane ve gözenek büyümesi incelendiğinde, tane büyümesi tane sınırının hareketiyle olmaktadır, bu nedenle artan sıcaklık ile tane sınırı hareketin artması tane büyümesine neden olmaktadır. Küçük toz tanelerin yüzey bükümlerinin fazla olmasından dolayı artan sıcaklığın yardımıyla büyük tanelere birleşerek onları

büyütmektedir. Ancak, sinterlemenin ilk safhalarında tane büyümesi çok sınırlıdır. Bunun nedeni buharlaşma ve katı yayınımları için sıcaklığın çok düşük olmasıyla gözeneklerin tane sınırlarını kilitleyerek hareketlerini engellemesidir.

Yapıda toz dağılımı bir başka deyişle gözenek dağılımı homojen ve dar boyut aralığında olursa, sinterleme ve gözenek küçülmesi tüm noktalarda aynı anda olmaktadır. Böylece gözenekler tane sınırının hareket kabiliyetini zayıflatmaktadır. Bu tür yapılar homojen küçük taneli ve tam yoğun olmaktadır. Yoğunlaşmanın %90'ı tamamlandıktan sonra tane büyümesi çok hızlanmakta ve gözenekler kapanmaktadır. Bu aşamadan sonra tanelerin büyümesini en fazla etkileyen tane sınırlarındaki katkısızlardır.

Gözenek büyümesinde, tane büyümesinde olduğu gibi en fazla büyüme en büyük gözenekte olmaktadır. Sinterlemenin son safhasında izole olmuş gözenekleri yok etmek çok zordur. Gözeneklerin yok edilmesi için tane sınırına doğru yayınma gerekmektedir, bu ise çok yavaş bir işlemdir. Aşırı sinterlemede (gereğinden yüksek sıcaklıkta veya gereğinden uzun yapılan sinterlemede) gözenek büyümesiyle ortalama gözenek çapı büyürken gözenek adedi azalmaktadır. Gözeneklerin çaplarına göre yüzey bükümleri farklı olduğu için küçükler yok olarak büyükleri büyütür, buna “*Ostwald olgunlaşması*” denmektedir. En önemlisi, bu gözeneklerin basınçlarını azaltmak için büyümeleri, toplamda yapının hacmini arttırır. Sıcaklık artışıyla basınç artacağı için bu büyüme sıcaklık yükseldikçe de fazla olmaktadır. Gözeneklerin en büyüğü daha fazla büyüyeceği için yapıda büyük gözeneklerden kaçınılmalıdır [29].

2.5.6. Alüminanın Sinterlenmesi Ve Tane Büyümesi

Alüminanın sinterlenmesi konusunda 1960'lı ve 70'li yıllarda yoğun araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalarda başlıca sinterleme mekanizması ve kinetiği ile katkı maddelerinin etkisi gibi konular araştırılmıştır. Yapılan araştırmalara göre, alüminanın(Al_2O_3) sinterlenmesi başlıca üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, alümina tozları arasında sadece boyun teşekkülü yer almakta ve yoğunluk %10 kadar artmaktadır. Yapılan araştırmalarda, taşınım mekanizmasının, latis difüzyonu olduğu ve sinterlemede, yüzey tansiyonunun itici güç oluşturduğu anlaşılmıştır.

Sinterlemenin ara kademesi tane büyümesi ile başlamakta ve üç tanenin kenarları boyunca oluşan silindirik kanallar birbiri ile bağlanmaktadır. Nihai aşama ise %95 poroziteden sonra başlamaktadır. Bu aşamada, silindirik porlar, küresel boşluklara dönüşerek, dört tanenin birleştiği köşelerde, bir birleri ile bağlantısız porlar yer almaktadır.

Sinterlemenin ara ve nihai aşamasında porozite miktarı, zamanın logaritması ile doğrusal olarak azalmaktadır. MgO katkısız alüminanın densifikasyonu, %99'un üzerine çıkmaktadır [1].

Por sınırlarının yayınmasına engel olan MgO süresiz tane büyümesini engeller ve Al_2O_3 'te ortalama tane büyüme oranını azaltır [34].

Alümina sinterlenme sırasında oksijen iyon hareketliliğine hassas bir iyonik bileşiktir. Genelde tane sınırı yayınması ile kontrol edilen boşluk hareketi ile yoğunlaşmaktadır, fakat sinterlemede yüzey yayınması esas etken olmaktadır. Tane boyutu, süre, sıcaklık, paketlenme yoğunluğu, katkıları ve ısıtma hızı gibi değişkenler sinterlemeyi etkilemektedir.

Yüzey yayınması ile olan tane büyümesini engellemek için, yüzey yayınmasının etkili olduğu aralığın hızla geçilmesiyle yapılan sinterlemelere “*hız kontrollü ısıtma ile sinterleme*” denilmektedir. 1200°C'ye kadar hızlı ısıtılan ürün bundan sonra 1°C/dak ısıtma hızı ile 1300°C'ye çıkarılıp orada 30 dakika bekletildikten sonra, hızlı olarak 1600°C'ye ısıtılmasıyla yapılan bu sinterleme işleminden sonra, 2 µm çapında tane ve %99 yoğunluk elde edilmektedir. Bu yöntem için hidrojen en arzu edilen gaz atmosferi olmaktadır. Bu uygulamayla mikroyapı kontrol altına alınmakta tane büyümesi önlenmekte, gözenek miktarı ve gözenek çapı küçültülmektedir. Bu yöntemle sinterlenmiş yüksek alüminalı seramiklerin %99.5-%99.8 saflıkta olanların mukavemeti 350-550 MPa arasında değişmektedir.

Kullanım amacına yönelik olarak alüminaya katkıları yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve üstün performans gereken durumlarda, tane büyümesini önleyici katkılarıyla katı hal sinterlenmesi yapılmaktadır [29].

Alüminanın sinterlenmesi üzerine yapılan araştırmalardan aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- a) Süreksiz tane büyümesi elimine edildiğinde alüminayı teorik veya teorik yoğunluğuna (3.986 gr/cm^3) yakın olarak sinterlemek mümkündür.
- b) Alüminanın ara ve nihai sinterlenmesi aşamasında sinterleme kinetiğı, lattis difüzyonu ile kontrol edilmektedir.
- c) Alüminyum iyonunun yavaş, oksijen iyonunun tane sınırlarında hızlı olarak yayındığı tesbit edilmiştir.

Alüminanın sinterlenmesine çok sayıda katkı maddesinin etkisi de araştırılmıştır. Bundardan, MgO ve NiO'in yararlı olduğı buna karşılık CaO, SnO, BaO, Y_2O_3 ve ZrO_2 'nin tatmin edici bir netice vermediğı saptanmıştır.

Son yıllarda yapılan yoğun araştırmalar sonucu, alüminanın sinterleme sıcaklığı 1100°C 'ye kadar düşürülmüştür [1].

2.5.7. Sinterleme Süreçlerinde Karşılaşılan Problemler

Teknolojide, sinterleme esnasında bazı problemlerle karşılaşılır. Bunlar çökme, aşırı yanma, bağlayıcıların yanması, ayrışma tepkimeleri ve polimorfik dönüşümlerin yer almasıdır.

Sinterleme sırasında çökme, genellikle malzemenin yetersiz desteklenmesinden kaynaklanır. Bu probleme çare olarak fırın içinde bir takım tedbirler alınabilir ve malzemenin pişme esnasında fırındaki konumu değıştirilir. Çökmeye aynı zamanda yaş malzemenin yoğunluğunun yer yer değışik olması da neden olur. Bu durumda heterojenliğin daha önceki kademelerde ortadan kalkması sağlanmalıdır. Aşırı pişme, tane büyümesine, fırındaki konstrüksiyon veya diğere ürünlerle reaksiyona girmeye, şişme veya çökmeye neden olur. Aşırı pişme, aynı zamanda enerji sarfiyatına sebebiyet verir. Ayrışma reaksiyonları, tuzların, nitratların ve hidratların kullanılması halinde meydana gelir. Karbonatların ayrışması, 1000°C ve sülfatların ayrışması 1200°C 'de gerçekte olduğundan bu sıcaklıkların altındaki sinterlemede kullanılmaları sorun yaratmaz.

Polimorfik dönüşümler, özellikle soğuma esnasında problem yaratır. Zirkonya bu konuda tipik bir örnektir. Zirkonyada bu problemi ortadan kaldırmak için MgO, CaO, Y₂O₃ gibi maddelerle yapının stabilize edilmesi gerekir.

Sinterleme esnasında tane büyümesi yer alabilir. Bunu önlemek için genellikle bazı katkı maddeleri çok az miktarda(daima %1'in altında) karışıma ilave edilir.

Oksitlerin sinterlenmesinde yayınmayı kontrol eden bileşen oksijen iyonunun difüzyonudur. Sinterleme esnasında yer alan farklı difüzyon hızları, stokiometrinin bozulmasına ve tane içerisinde boşluk oluşumuna sebebiyet verir. Oluşan bu boşlukları ortadan kaldırmak mümkün değildir.

Sinterleme sıcaklığının yüksek tutulması genellikle boşluk absorpsiyonuna yol açtığından, malzemede şişme meydana gelmektedir [1].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Deneysel çalışmalarda, metakrilamid(MAM, Merck), N,N'-metilenbisakrilamid MBAM, Merck), tetrametiletilediamin(TEMED; Merck), amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈, APS, La Chema,), amonyum poliakrilat(DARVAN 821A, R.T.Vanderbilt Company) ve destile su kullanılmıştır. Seramik sistem olarak kullanılan alumina tozu, ticari ismi HTM-30 olan INDIAL Firması ürünü olup kimyasal analizi ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan aluminanın kimyasal analizi ve fiziksel özellikleri.

<u>Tozun kimyasal analizi</u>	Al ₂ O ₃	%99
	Na ₂ O	%0,3
	SiO ₂	%0,018
	Fe ₂ O ₃	%0,020
	TiO ₂	%0,006
	Kızdırma kaybı (300-1100°C)	%0,15
<u>Tozun fiziksel özellikleri</u>	Kalsinasyon derecesi	%950,8
	Spesifik yüzey alanı	m ² /g
	Ortalama partikül büyüklüğü	4µm
	Yoğunluk	3,986 g/cm ³
	325 mesh elek üstü (45 mikron)	% 0,15

Kullanılan monomerlerin özellikleri Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Metakrilamidin fiziksel özellikleri.

Molekül Formülü	C ₄ H ₇ NO
Molekül ağırlığı (g/mol)	85,11
Kaynama Noktası (°C)	215
Erime Noktası (°C)	108-112
Yoğunluk (g/cm³)	1,115

Tablo 3.3: N,N'-Metilenbisakrilamidin fiziksel özellikleri.

Molekül Formülü	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂
Molekül ağırlığı (g/mol)	154,17
Kaynama Noktası (°C)	-----
Erime Noktası (°C)	>300
Yoğunluk (g/cm³)	1,235

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ALETLER

3.2.1. Küreli Değirmen

Dönme hızı bir potansiyometre ile kontrol edilebilen çift rulolu değirmene, içinde bilya çapı=1mm olan alumina küreler konulan, 5-7 cm çapında plastik veya cam kavanoz yerleştirilerek öğütme-karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Ultrasonik Su Banyosu

Hazırlanan ham seramik sistemin içindeki havanın uzaklaştırılması için Sonamak marka ultrasonik su banyosu kullanılmıştır.

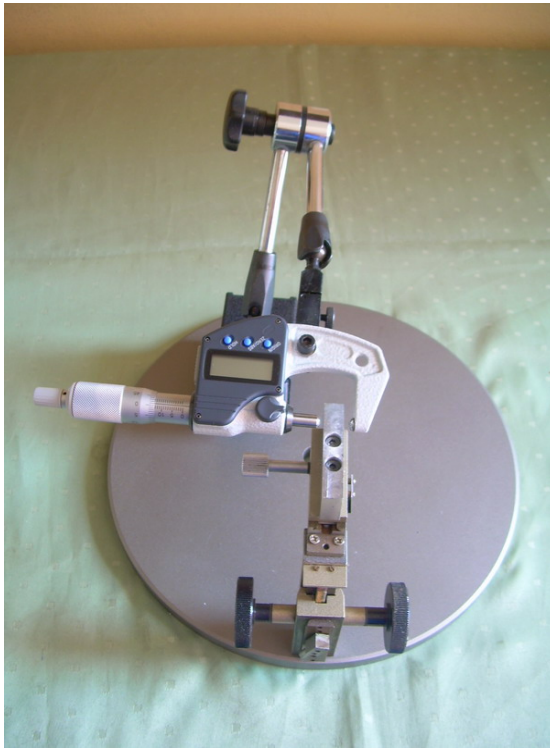
3.2.3. Etüv

Hazırlanan ham seramik parçalarının kurutulması için Heraeus marka ASK 3 model etüv kullanılmıştır.

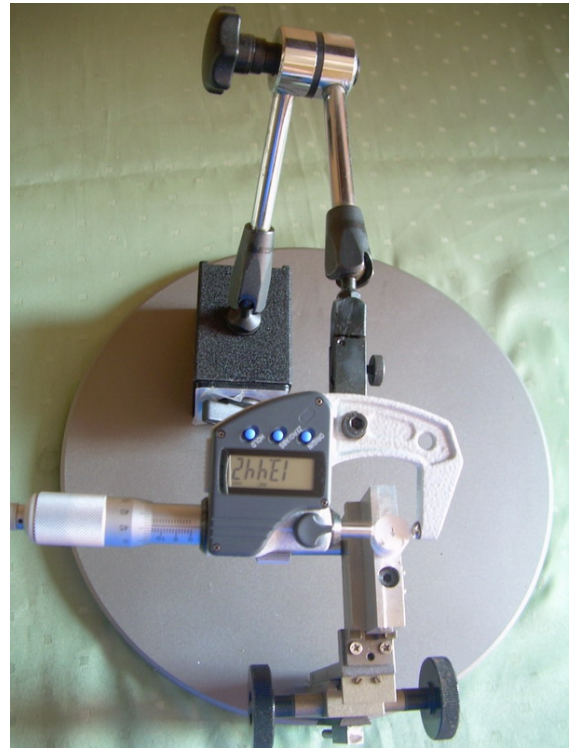
3.2.4. Dijital Mikrometre

Elde edilen seramiklerin sinterleme öncesi ve sonrasında şekil değişikliğini ölçmek için “Mitutoyo” marka dijital mikrometre kullanılmıştır. Dijital mikrometre aşağıdaki resimde görüldüğü gibi magnetik bir zemin üzerine sabitlenmiş ve her yöne hareket edecek şekilde “ahtapot” denilen sistemle düzenek kurulmuştur. Bu çalışmada silindir biçimli seramiklerin şekillerinin ölçülmesi amacıyla kullanılmak üzere kurulan sistem Şekil 3.1 (a)’da görülmektedir. Ahtapot sistemindeki amaç; en uç kısmında sabitlenmiş olan dijital ölçüm mikrometresinin, ölçülecek silindir biçimli seramik parçanın

ölçülecek çap yönüne dik olarak ayarlanabilmesini ve daha sonra bu ayarlanmanın bir daha değişmeyecek şekilde sabitlenmesini sağlamaktır (Şekil 3.1 (a)). Bu arada ölçümü yapılacak olan seramik numunesi, 0,5 mm hassasiyette manuel olarak sabitleme yapabilen ve öne-arkaya aşağı-yukarı harekete imkan verebilen bir yükseklik ayarlayıcısı üzerinde sabitlenmiştir (Şekil 3.1 (b)). Daha sonra, üretilen seramik numunesinin çap değerleri; silindir biçimli numunenin yüksekliği boyunca elde edilmiştir. Bu değerler; seramik silindir numunenin, ayarlanan mikrometre aralığından serbest olarak geçebildiği –o yükseklik değerindeki– çap değeri (mikrometre aralığı 1 mikron azaltıldığında o numune ayarlanan aralıktan geçemeyecektir) olarak kaydedilmiştir. Aynı yöntem yükseklik boyunca sürdürülerek, silindir biçimli numunenin yüksekliği boyunca çap değerleri elde edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.1: (a) Dijital mikrometre (hassasiyet; 1 μm) ve seramik numunenin sabitlendiği ölçüm düzeneği ve (b) silindir biçimli numunenin o yükseklikteki çap değerinin ölçülmesi.

3.2.5. Termogravimetrik Analiz Cihazı

Seramik parçaların termogravimetrik analizi için, Shimadzu TG-60WS marka TGA-cihazı kullanılmıştır. 10°C/dak hızla 700°C'ye kadar ve hava akımı altında çalışılmıştır.

3.2.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Kullanılan monomerin FTIR analizinde, Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spektrum Cihazı kullanılmıştır. Spektrumlar ATR hücresi kullanılarak alınmıştır.

3.2.7. Sinterleme Fırını

Tüm ısıl işlemler Carbolite STF16/75 fırınında gerçekleştirilmiştir. Fırın, 818 P4 Eurotherm kontrol edici ile donatılmıştır. Numuneler, önce 611 °C'de 180 dakika bekletilmiş daha sonra da sinterleme sıcaklığında 7 dakika bekletilmişlerdir.

3.3. JEL-DÖKÜM PROSESİ

Bu prosesin en önemli kısmı, organik bir monomer çözeltisinin kullanılmasıdır. Böylece monomer güçlü, karışık bağlı bir polimer-çözücü jel şekline polimerize edilebilmektedir. Burada tercih edilen çözücü sudur, buna rağmen organik çözücülü sistemler de geliştirilmiştir.

Hazırlanan sulu monomer çözeltisi, seramik tozu ile birleştirilmiş düşük vizkoziteli bir çamur sağlayıp oldukça akışkan bir hal almaktadır. Akrilamid bu yöntemde kullanılan en yaygın monomerdir. Bundan başka metakrilamid de kullanılmaktadır. Karşık bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid(NMBA) kullanılmaktadır. Amonyum persülfat(APS) sıklıkla kullanılan serbest radikal başlatıcı, N,N,N',N'-tetrametildiamin(TEMED) ise APS'yi katalize etmek ve böylelikle polimerizasyon ve karşık bağlanma reaksiyonlarını hızlandırmak için kullanılan katalizördür. Bundan başka seramik tozun çözücü tarafından tam ıslanmasını sağlamak amacıyla dispersantlar kullanılmaktadır. Hazırlanan çamur karışık şekle sahip kalıba dökülür, çamurdaki monomer çözeltisi polimerize olup, polimer-su jeli halinde karşık bağlanır,seramik

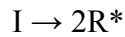
partiküller ise kalıpta belli bir şekil alır. Karşıt bağı polimer-çözücü jeli ağırlıkça sadece %15-20 oranında polimer içerir, çözücü jel kısmından kurutma ile uzaklaştırılabilir. Karşıt bağı polimer standart termal piroliz prosedürünün uygulanmasıyla uzaklaştırılır [24].

Jel-döküm prosesi diğser seramik çamur proseslerinden istenen özelliklere sahiptir. Yüksek katı madde içeren iyi dağılmış partiküller prosesin anahtarıdır. Çamur tamamıyla kapalı bir sistemde proseslendirilebilir, bundan dolayı karıştırma, süzme(topaklanmalar ve partikül safsızlıklarını uzaklaştırmak için yapılır), dağıtma (kabarcık oluşumunu önlemek için yapılır) ve kalıp doldurma gibi işlemler yabancı materyaller ve kirlenme olmaksızın başarılabilir. Ayrıca mükemmel parçaların üretimi için yüksek oranda homojenlik de sağlanmaktadır. Kalsine edilmemiş ürün rahatlıkla işlenebilmektedir. Özel bir kalıplama makinesi veya basınca ihtiyaç yoktur. Kullanılan kalıp materyalleri ucuzdur ve kolaylıkla işlenip kompleks şekle sahip kalıplar elde edilebilmektedir [16].

3.3.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu, bir zincir(katılma) polimerizasyonu olup başlama, büyüme ve sonlanma basamakları olmak üzere üç ana basamak üzerinden ilerler:

Başlama: Serbest radikaller vinil monomerlerinin bulunduğu bir ortamda üretilirse, radikal çifte bağla reaksiyona girer ve yeni bir monomerik radikal oluşur. Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden meydana gelen radikal R* ile gösterilirse,



reaksiyonu, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikalın meydana geldiğini belirtir. k_d , başlatıcının ayrışması reaksiyonunun hız sabitidir. Başlama reaksiyonu, R* radikale ilk monomer molekülünün katılması ile,



zincir başlatıcı M_1^* radikalinin oluşmasını sağlar. M ; bir monomer molekülü, k_i ; başlama basamağının hız sabitidir.

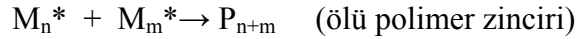
Büyüme : Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali, monomer moleküllerin katılması ile büyür. Bu aşamada yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir.



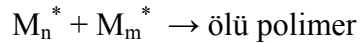
k_p , çoğalma(büyüme) reaksiyonunun hız sabitidir. Zincirin büyümesine, yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler.

Sonlanma : Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde eğilimleri vardır. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirini yoketmesi biçimde belirir. Sonlanma basamağı iki türlü olabilir:

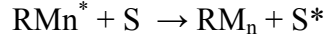
a- *Birleşme ile sonlanma*; iki radikalın birbirine katılmasıdır.



b- *Disproporsiyonlanma ile sonlanma* durumunda; hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Bu moleküllerden birinde doymuş, ötekinde ise doymamış son grupları bulunmaktadır.

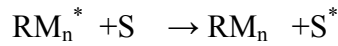


k_{tc} ve k_{td} , sırasıyla birleşme ve disproporsiyonlanma ile sonlanma reaksiyonlarının hız sabitleridir. Sonlanma basamağı şu şekilde toplu olarak yazılabilir:



$k_t = k_{tc} + k_{td}$ şeklinde ifade edilir ve sonlanma reaksiyonunun hız sabitidir.

Bir çok polimerizasyon sistemlerinde, büyümekte olan bir zincir radikalinin aktifliği, sistemde bulunan bir başka moleküle aktarılır ve böylelikle zincir uzunluğu (polimerin molekül ağırlığı) beklenenden daha kısa olarak elde edilir. Zincir transferi denilen bu tip reaksiyonlar Flory tarafından saptanmıştır [16]. Radikalin aktarıldığı molekül, monomer, başlatıcı, çözücü, polimer veya sistemde bulunan başka maddelerin molekülleri olabilir. Zincir transfer reaksiyonları şöyle gösterilebilir:



S, M, I ve P sırasıyla, çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini göstermektedir. $k_{tr,s}$, $k_{tr,m}$, $k_{tr,i}$ ve $k_{tr,p}$ sırasıyla, zincir transfer reaksiyonları hız sabitidir.

Bir çözücü molekülünün büyümekte olan bir zincir radikali ile reaksiyona girmesi durumunda oluşan çözücü radikalleri, monomer molekülleri ile çok hızlı reaksiyona girerek yeni bir polimer molekülünün büyümesine yol açarsa bu çözücü ideal bir çözücüdür. Bunun tersine bu radikaller, monomerler ile birleşmeyip birbirileri ile reaksiyona girerlerse, çözücü bir önleyici ya da geciktirici durumunda olur. Polimerizasyon reaksiyonlarında bir maddenin etkin bir önleyici ya da geciktirici olarak kabul edilmesi için çok küçük konsantrasyonlarda, bu fraksiyonu yerine getirebilmesi gereklidir.

Polimerizasyon ortamına, polimerizasyon derecesini denetlemek amacıyla da bazı maddeler katılabilir ki bunlar düzenleyici ya da değiştirici (modifiye edici) olarak tanımlanır. Çeşitli polimer üretimlerinde kullanılan bu tip maddeler, çok çeşitlilik ve farklılık gösterir. Örneğin, karbontetraklorür, karbontetrabromür, pentafeniletan gibi maddeler strien polimerizasyonunda çok etkili olurken, sentetik kauçukların sentezinde alifatik merkaptanlar kullanılır.

Bundan başka polimerizasyon reaksiyonlarında geciktirici(aromatik nitro bileşikleri) ve önleyici(kinonlar) maddelerde kullanılmaktadır [16].

3.3.2. Seramik Tozun Seçimi

Bütün çamur proseslerinde tozun seçimine pek önem verilmez. Fakat iyi bir toz seçildiğinde yüksek katı beslemesi sağlanabilirken, kötü toz seçimi bu koşulu oluşturamaz. Elde edilecek çamurun özelliği kullanılan seramik tozun karakterine önemli ölçüde bağlıdır. Bu bakımdan partikül büyüklüğü ve boyut dağılımı bilinmesi gereken iki önemli parametre olmaktadır [35].

Tozların önemli özellikleri ve etki ettiği faktörler aşağıda Tablo 3.4’de gösterilmiştir.

Tablo 3.4: Tozların önemli özellikleri ve etki ettiği faktörler [8].

Önemli özellikler	Etkisi
Tozun boyutu (partikül boyutu)	Görünür yoğunluk
Boyut dağılımı	Akış davranışı
Toz şekli (partikül şekli)	Görünür yoğunluk ve ham dayanım
Kimyasal kompozisyon	Sinter sonrası parça mukavemetine, Sıkıştırılabilirlik
Yüzey özellikleri	Sinterleme
Mikro yapı	Şekillendirilebilirlik, tokluk

Alümina kimyasal ve termal kararlılığı, yüksek dayanıklılığı, aşınma dayanımı ve ucuz olması nedeniyle jel-döküm uygulamalarında çoğunlukla tercih edilmektedir.

3.3.3. Jel-Döküm Çamuru

Jel-döküm çamurunun hazırlanmasında diğer seramik prosesleri için kullanılan prosedürlere benzer bir yol izlenir. Besleme; ilgili seramik bileşenleri için tozun niceliği, seramik tozun yoğunluğu, ön karışım bileşimi, dispersant(dağıtıcı) miktarı ile yoğunluğu ve çamur için gereken katıların hacim fraksiyonuna bağlıdır. Tozun iyi bir şekilde dağılması için çözücü tarafından tamamen ıslatılması gerekir. Islanma yüzey termodinamiğine bağlıdır, sulu bir sistem için bu tozun hidrofilik veya hidrofobik olması etkilidir. Hidrofilik olan toz su tarafından kolayca ıslanabilir, zayıf ıslanan toz ise çözücüye ıslatma katkısı ilave edilerek çamur haline getirilir [24].

Kullanılacak dispersantın seçimi tecrübeye bağlıdır. Örneğin; çoğu oksit seramikler için poliakrilik asit veya polimetakrilik asit ve türevleri kullanılmaktadır. Jel-döküm için kullanılan bazı seramik tozlar ve dispersantlar Tablo 3.5’de verilmiştir

Tablo 3.5: Jel-döküm için yaygın olarak kullanılan dispersantlar [24].

Seramik tozu	Dispersant	Dispersant kompozisyonu
Al ₂ O ₃	Darvan 821A	Poliakrilik asidin amonyum tuzu
Si ₃ N ₄	Dolapix PC33	Aminometil propanollü poliakrilik asit
SiC	—	Tetrametil amonyum hidroksit
AlN	PVP K15	Polivinil pirolidon

Bir reaktör içine konan sıvı bileşenler(monomer çözeltisi, dağıtıcı, plastikleştirici) ve kullanılacak olan seramik tozun bir kısmı yüksek hızda karıştırılır. Kalan seramik toz reaktöre adım adım ilave edilerek karıştırmaya devam edilir. Tozun adım adım ilave edilmesi tozun daha kolay ıslanabilmesi ve yüksek bir katı beslemesi sağlamak içindir.

Karıştırma tamamlandıktan sonra hazırlanan çamur uygun bir kaba dökülür, mekanik vakum pompası yardımıyla hava uzaklaştırılır. İstenirse bu noktada kabarcıkların uzaklaştırılması için köpük giderici ilave edilebilir.

Yüksek kalitede kusursuz parçalar elde etmek için jel-döküm yönteminde en gerekli adım havanın uzaklaştırılmasıdır. Havanın uzaklaştırılması süresince üç tip kabarcık oluşabilir. Bunlar, karıştırma ile gelen hava, çözünen hava ve buharlaşan çözücüdür. Çoğu jel-döküm uygulamalarında karıştırma sırasında çamurun içinde bulunan hava ve buharlaşan çözücünün uzaklaştırılması önemlidir. Bunlar jel parçalarında dayanıklılığın azalmasına neden olmaktadır.

Havanın uzaklaştırılması tamamlandıktan sonra güçlü bir karıştırma ile başlatıcı ve katalizör de ilave edilir. Bu noktada tekrar havanın uzaklaştırılması gerekebilir. Elde edilen çamur istenen şekle sahip kalıba dökülür ve uygun bir sıcaklıkta jelleşmesi sağlanır. Başlatıcı ve katalizör yüksek oranda kullanılırsa oda sıcaklığında da jelleşme

olabilir. Parçanın hızlı bir şekilde kurummasını önlemek için kalıptan çıkartmadan önce kalıp soğutulur. Parça kalıptan çıkarılır ve geleneksel ıslak seramiklere benzer şekilde kurutulur [24].

3.3.4. Yüksek Katı Beslemesinin Sağlanması

Jel-döküm prosesinde, enjeksiyon veya ekstrüzyonda olduğu gibi çamurun yoğunluğu jel parçalarının ham yoğunluğu ile aynıdır. Bundan dolayı çamurun katı beslemesinin belirli bir düzeyde kontrol altında tutulması önemlidir. Bu da genellikle mümkün olduğu kadar yüksek bir katı beslemesine sahip akışkan bir çamurun eldesi anlamına gelir. Daha yüksek katı madde içeriği ile çalışma imkanı sağlayan bu proses sayesinde sinterleme işlemi sonrasında teorik yoğunluğa çok daha yakın yoğunluklara sahip ürünler hazırlanabilmektedir. Ayrıca yüksek katı beslemesi ile jel-döküm parçalarının kurutulup yakılması süresince büzülme oranı da azalır. Buna bağlı olarak ıslak ve kuru ham ürün dayanıklılığı artar.

Çamurun yüksek bir katı besleme oranına sahip olması için uygun bir dağıtıcı sistem ve iyi bir karıştırma metodu gerekmektedir. Tozun iyi bir şekilde dağılması için çözücü tarafından tamamen ıslanması ve partiküllerin birbirinden ayrı kalması sağlanmalıdır, partiküller aglomere olmamalıdır.

Çoğu seramik çamurunda dispersiyon oluşumu, kullanılacak monomer sistemin seçiminden daha önemlidir. Jel-döküm monomerleri noniyoniktir, bilhassa seramik tozun yüzeyinde adsorbe olmazlar, bundan dolayı dispersiyon prosesine katılamazlar.

Yüksek katı beslemesi için seramik toz karıştırıcıya adım adım ilave edilmelidir. Önce tozun yarısı monomer çözeltisine ilave edilir, ardından dispersant çözeltisi şiddetli bir karıştırma ile katılır. Toz bitene kadar belirli miktarlarda ilave edilerek karıştırmaya da devam edilir. Karıştırma için kürelü değirmen kullanıldığından tozun çoğu katıldığında başlangıçta düşük bir hızla karıştırma yapılır. Düşük hızda karıştırma daha etkilidir, çamurun akışkanlaşmasını sağlar. Ancak, çok düşük hızlarda etkin bir karıştırma sağlanamaz. Yüksek hızda yapıldığı zaman da çamur merkezkaç kuvvetinin etkisiyle karıştırıcının duvarına yönelir ve karıştırma sağlanamaz. Toz, çamurun içinde iyice

karıştırdığında vizkozite düşer, dilatant özellik kaybolur. Bu noktada karıştırma hızı daha da arttırılabilir [24].

3.3.5. Jel Kimyası

Jel-döküm prosesinin temeli, jel oluşturmak üzere serbest radikal başlatıcı ilavesi ile polimerleşen monomer çözeltisidir. Sistem; monomer, bir karşıt bağlayıcı ve bir serbest radikal başlatıcıdan oluşur. Bu proseste kullanılan monomerler genellikle akrilamid, metakrilamid, akrilat, alil ve vinil fonksiyonel gruplarını taşımaktadır [36].

Monomer Seçimi : Monomer ve başlatıcı sisteminin seçimi bazı faktörlere bağlıdır. Bunlar; jel dayanıklılığı, jel sertliği, jel kırılmazlığı, ıslaklık dayanımı, kuruluk dayanımı, ham ürünün işlenebilirliği ve fiyatıdır. Ayrıca kullanılan monomerler suda çözünür olmalıdır. Genel olarak jelin dayanıklılığı çözeltideki toplam monomer konsantrasyonunun ve karşıt bağlayıcı/monomer oranının artmasıyla artmaktadır. Monomerlerin saflığına da çok dikkat edilmelidir. Safsızlık bulunan monomer çözeltileri sinterlenmiş seramik parçalarda çatlaklıkların oluşumuna neden olabilir. Standart jel-döküm sistemi MAM-NMBA' dır [24].

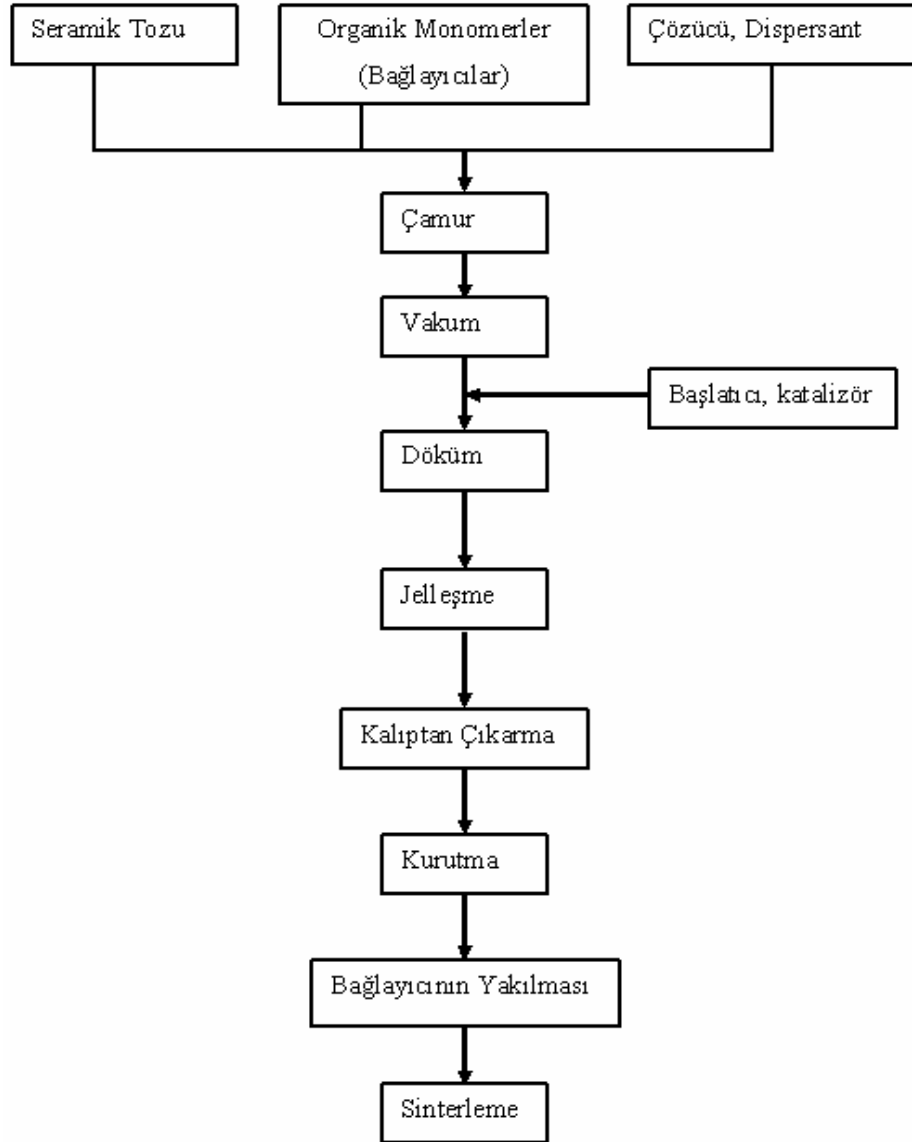
Kullanılacak bağlayıcının, seramik granülün yapısı(yoğunluğu, akış oranı ve sıkışma davranışı) üzerinde çok güçlü bir etkisi vardır. İyi bir bağlayıcı yüksek bir ham ürün dayanıklılığı sağlamalıdır. Genelde ham ürünün yoğunluğu bağlayıcı ilavesiyle azalmaktadır. Fakat yüksek performans gösteren bağlayıcılar için daha az bir etki görülür [37].

Başlatıcı Etkisi: Bir reaksiyonun başlaması için istenen başlatıcı miktarı monomere, karşıt bağlayıcıya, eklenen katalizöre ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. APS'nin başlatıcı olarak kullanımında başlama adımı yavaş gelişir, TEMED ilavesiyle reaksiyon hızında ciddi artış görülür. Ayrıca seramik tozlarının da başlama üzerine etkisi vardır.

Bazı seramik tozları çamurun jelleşmesi için gereken başlatıcı miktarını güçlü bir şekilde etkiler. Bir jelleşme reaksiyonunun başlaması için gereken başlatıcı

konsantrasyonu oldukça düşüktür(monomer çözeltisinin, likit fazın ağırlıkça %0,05-0,2'si kadar) [24].

Jel döküm prosesi için genel bir akış şeması Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Jel- döküm prosesinin akış şeması [22-24].

3.3.6. Kalıplar Ve Kalıpların Kullanımı

Başarılı bir jel-döküm için kalıp seçimi, yapımı ve kullanımı önemli kriterlerdir. Yapılan denemeler mükemmel parça üretimi için kalıp materyalleri, yapım metodu, doldurma metodu ve kalıp ayırıcının uygun bir şekilde seçilmesine dikkat edilmesi gerektiğini göstermektedir [22,24].

Kalıp Materyaller : En çok kullanılan kalıp materyalleri alüminyum, cam, polivinilklorür(PVC), polistiren(PS) ve polietilen(PE)'dir. Alüminyum, özellikle yüzeyi sertleştirilmiş alüminyum, sürekli tercih edilen kalıp materyalleridir. İstenen şekli elde etmek için kolaylıkla işlenebilir, nispeten de ucuzdur. Bazı jel-döküm uygulamalarında basit bir alüminyum kalıbı yetersizdir, çünkü jel-döküm parçaları kalıba yapışmaktadır. Yüzeyi sertleştirilmiş alüminyum daha iyi bir salıverme sağlar ve kalıbı daha işe yarar hale getirir.

Cam genellikle laboratuarda düz ve tüp formlarında kullanılır. Jelleşmiş parçalar cam kalıpta daha iyi bir salıverme eğilimindedir.

PVC jel-dökümde daha çok, tüp ve halka şeklindeki kalıplar için kullanılır. PVC borular çeşitli boyutta kolaylıkla temin edilebilir. PVC, jel-döküm parçalarının yüzeyinde, jelleşmemiş, ince bir tabaka(0,1 mm) oluşumuna neden olmaktadır. Bu jelleşmemiş tabaka, kalıptan parçanın çıkarılmasında kolaylık sağlamaktadır.

Başka bir çok materyal, kalıp yapımı için kullanılmaktadır. Bunlar eriyebilen iç yapı materyalleri, yüksek saflıktaki grafit, plaster ve çeşitli polimerik materyallerdir [24].

Çamur-Kalıp Etkileşimi Ve Kalıp Ayırıcı: Jel-döküm çamuru ile kalıp birbirine tesir edebilmektedir. Kalıp yüzeyi jelleşmeyi çok az etkileyecek şekilde çamur tarafından ıslanmakta veya kalıp yüzeyi jelleşmiş parçanın kalıp yüzeyine yapışmasına sebep olacak şekilde çözelti tarafından korozyona uğrayabilmektedir. Çamur ile kalıp arasındaki bu bağlantı yüzey örtü maddesi kullanımı ile ayarlanabilmektedir. Bu maddeler kalıp ayırıcı olarak adlandırılmaktadır.

Kalıp ayırıcıların kullanılmasının amacı jel parçası ile kalıp yüzeyi arasındaki etkileşimin elimine edilebilmesidir, böylece parça kalıptan kolaylıkla çıkarılabilmektedir. Kalıp ayırıcılar; vaks, yağ, makine yağı, polimer dispersiyonu, polimer reçine çözeltisi, yağ asidi ve bu asidin türevleri, inorganik tozlar ve bunların kombinasyonudur. Çoğu ticari kalıp ayırıcılar jel-döküm için de kullanılır. Kalıp ayırıcıların seçimi çamura ve kalıp yüzeyine bağlı olduğu kadar parçanın geometrisine de bağlıdır [24].

3.3.7. Jel-Döküm Parçalarında Bağlayıcının Yakılması

Seramik parçasının sinterlenmesinden önce, üretim esnasında yapıya ilave edilen organik yardımcı maddelerin uzaklaştırılması gereklidir. Jel-dökümün bir avantajı kurumadan sonraki ham üründe küçük bir miktar polimer kalmasıdır. Böylelikle uzun ve karmaşık bir işlemle bağlayıcının yakılması gerekmemektedir. Kuruyan jel-döküm parçası % 2-6(ağırlıkça) oranında polimer içerir. Bu polimer miktarı çamurun katı yükleme oranına, ilk çözeltinin monomer konsantrasyonuna ve tozun yoğunluğuna bağlıdır [24].

Termal analizle jel-döküm polimerlerinin nasıl pirolize uğratılacağına detayları görülebilir. Hava ortamında bağlayıcının yakılması termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz ile incelendiğinde bütün bağlayıcıların tamamen yanma ürünleri (CO₂, H₂O) olarak ayrıldığı görülmektedir [22,24].

3.3.8 .Kullanılan Maddelerin Çevre Ve Sağlık Üzerine Etkisi

Jel-döküm komponentlerinin bazıları reaktif kimyasallardır. Bazı monomerler ve ön polimerler patlama kapasitesine sahiptir ve potansiyel olarak hepsi tahriş edicidir. Elde edilen döküm, polimerizasyon ile ısıtma ve karışıt bağlanmanın tamamlanmasından sonra kararlı bir yapı kazanmaktadır. Çevre, sağlık ve güvenlik açısından kullanılan kimyasallar polimerizasyondan önce oldukça tehlikelidir. Eğer standart hijyen ve güvenliğe uyulursa, bu kimyasallar araştırma ve geliştirme laboratuvarları ile endüstride güvenle kullanılır. Jel-döküm prosesinde kullanılan bazı kimyasallar dişçilik, besin ve kozmetikte de kullanılır [22,24].

3.3 9. Seramik Proseslerinde Jel-Döküm Uygulamaları

Jel-döküm prosesi genellikle büyük ve kompleks şekle sahip parçaların eldesi için kullanılan bir metottür. Jel-döküm prosesinde kuru parça ağırlıkça %2-6 oranında organik bağlayıcı içermesine rağmen güçlüdür. Sinterlenmemiş ham ürünün mukavemeti 3 MPa'ın üzerindedir. Bu da döküm boyunca yüksek derecede homojen bir toz dağılımı olacağını göstermektedir. Diğer bir faktör de karşıt bağı polimerin doğal dayanıklılığıdır. Ham ürünün yüksek dayanıklılığı, üretimi için bir avantaj olarak görülmektedir. Kuru parçalar kolaylıkla işlenebilmektedir.

Jel-döküm, büyük parçalar(1m çapında), karmaşık parçalar(türbinler), küçük parçalar (<0,1 mm çapında), delikli parçalar(pota, kroze, ve konik) ve ince parçaların şekillendirilmesi için kullanılmaktadır. Jel-döküm parçaları jel durumunda yeterli mukavemette olup kurutulması durumunda ise son derece mukavemetlidirler. Ham ürünün yüksek dayanıklılığı, jelleşmiş parça şeklinde kalıplamanın güç veya pahalı olduğu şekillerin oluşturulması için, ham iken işlenmesine de izin verir [22,24].

İyi bir jel-döküm prosesinde dikkat edilecek hususlar:

- Öncelikle çamur yüksek yoğunluklu olmalıdır, çamurun ve ham ürünün yoğunluğu jel-döküm parçaları için aynı olmalıdır. İyi bir dağıtıcı sistemin geliştirilmesi anahtar adımdır.
- Uygun bir monomer/karşıt bağlayıcı kombinasyonu sağlanmalıdır, monomer/karşıt bağlayıcının kimyası, konsantrasyonu ve oranı saptanmalıdır. Bu jelleşmiş ve kurutulmuş parçanın özelliklerini belirler.
- Güçlü bir jel parçası üretmek ve çamur için uygun bir çalışma süresi sağlayacak olan uygun bir başlatıcı ve başlatıcı konsantrasyonu tespit edilmelidir.
- Uygun bir kalıp materyali kombinasyonu ve parçanın kalıptan rahatlıkla ayrılması için iyi bir kalıp ayırıcı seçilmelidir.
- Gerilimsiz ve çatlamayan bir parça için uygun bir kurutma rejimi uygulanmalıdır [24].

3.4. DENEYSEL METODLAR

3.4.1. Jel-Döküm Çamurunun Üretimi

Seramik toz olarak kullanılan alümina, Al_2O_3/H_2O hacim oranı 0,6-1 olacak şekilde dispersantla birlikte 150 ml'lik kapalı plastik şişede küreli değirmende karıştırılmıştır. Karıştırmaya yardımcı olması amacıyla, büyük ve küçük karışık seramik bilyalar kullanılmıştır. Alümina çamuru 8 saat karıştırıldıktan sonra, monomer/karşıit bağlayıcı (metakrilamid/N,N'-metilenbisakrilamid; MAM/NMBA) oranı ağırlıkça 5 olacak şekilde, önce monomer katılarak 1 saat karıştırılmıştır. Başlatıcı miktarı 1g monomer için 6 mg olacak şekilde [38], karşıit bağlayıcı ve katalizör, sırasıyla 5'er dakika arayla hızlı bir karıştırmayla ilave edildikten sonra 5 dakika daha karıştırılıp, elde edilen karışım cam tüplere boşaltılmıştır. Bu cam tüpler ultrasonik su banyosuna konularak içindeki havanın çıkması sağlanmıştır. Daha sonra bu tüpler 80°C'lik etüve konmuştur. Jelleşmesi tamamlanan parça, cam tüp kırılarak içinden çıkarılmış, ardından kuruması için 110°C'lik etüvde 2 saat bırakılmıştır. Kuruyan numunelerden istenilen boyuttaki parçalar kesilmiş ve yüzeyi zımparayla düzeltilerek pürüzsüz hale getirilmiştir.

3.4.2. Numunelerin Sinterlenmesi

Ham numuneler 110°C'de kurutulmanın ardından ilk önce 611°C'de 180 dakika bekletilerek katkıların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ardından sırasıyla. 1100°C, 1400°C, ve 1570°C değerlerinde 7 dk.bekletilerek sinterlendikten sonra boyutsal değişimler Bölüm 3.2.3'te anlatıldığı üzere ölçülmüştür.

3.5. SİNERLEME İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Seramiklerin sinterlenmesiyle ilgili değişik çalışmalar yapılmış. Fakat şekil değişikliğinin incelenmesi ile ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

İnan yaptığı çalışmasında, bünyesine ağırlıkça %2 MnO ve %2 TiO₂ ilave edilmiş Al₂O₃'ün mekanik ve fiziksel özelliklerindeki değişimin sinterleme sıcaklığına bağlı

olarak belirlenmesi için malzemelerin karakterizasyonunu incelemiştir. Bu çalışmada alüminaya yapılan bu katkıların alüminanın sinterleme sıcaklığını yaklaşık 250°C aşağıya çektiği gözlenmiştir. Laboratuardaki çalışmalar sırasında sinterleme sıcaklığındaki bu düşüş yaklaşık %20 enerji tasarrufu sağladığı görülmüştür. 1300°C'deki düşük sinterleme sıcaklığında bile %93,75±0,7'lik bir göreceli yoğunluğa ulaşılmıştır. Bu değer daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş alüminadan yüksektir. 1450°C'ye kadar artan sinterleme sıcaklığı yoğunluğa olumlu katkıda bulunmuştur. 1450°C'de %98,5±0,9'luk göreceli yoğunluk ölçülmüştür.

Numunelerin ölçülen yoğunluk değerlerinde %0,9'luk sapma olduğu görülmektedir. Sapmanın bu derece yüksek olması şekillendirme aşamasında oluşan hava kabarcıklarının giderilemeyip kontrolsüz bir şekilde parça içine taşınmasından kaynaklanmaktadır. Numunelerdeki bu hava kabarcıkları, sinterleme sırasında yumuşayan malzemede genleşme yaparak hacmini genişletip, yoğunluğun düşmesine sebep olmaktadır [11].

Özkan ve Briscoe yaptığı çalışmalarda, tek eksenli presleme yöntemiyle, silindirik kalıplarda, ~13mm çapında, aspekt oranı(uzunluk/çap): 0,5-1,5 aralığında değişen, farklı tipte alümina tozları kullanarak ham numuneler hazırlamışlardır. Bu numunelerin üretiminde kalıplarda yağlayıcı olarak çinko stearat ve bağlayıcı olarak polivinil alkol(PVA) ve polietilen glikol(PEG) kullanılmıştır. Ham numuneler bağlayıcıları uzaklaştırıldıktan sonra, değişik sıcaklıklarda, sabit zamanlarda sinterlenmiştir. Daha sonra yoğunlukları hesaplanmış, tane büyüklüğü teknik bir yöntemle ölçülmüş ve son olarak dijital mikrometreyle boyutları ölçülmüştür. Sonuç olarak; yoğunlaşma oranının düşük yoğunluklu ham numunede, yüksek yoğunluklu ham numuneden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Fakat, her zaman sinterlemeden sonra düşük yoğunlukta gözenekler çok olacağından daralma, yüksek yoğunlukta olandan daha fazla olacaktır.

Bu çalışmada ayrıca toz özelliklerinin(bağlayıcı tipi, bağlayıcı miktarı ve nem miktarı), sinterlenmiş alümina yapısının şeklinde etkili olduğu görülmüştür [39].

Shaw ve Brook çalışmalarında alüminanın sinterleme boyunca yapısını ve tanecik küçülmesini incelemişlerdir. Bu çalışmada alüminaya MgO ilavesi yapılarak ve ilave

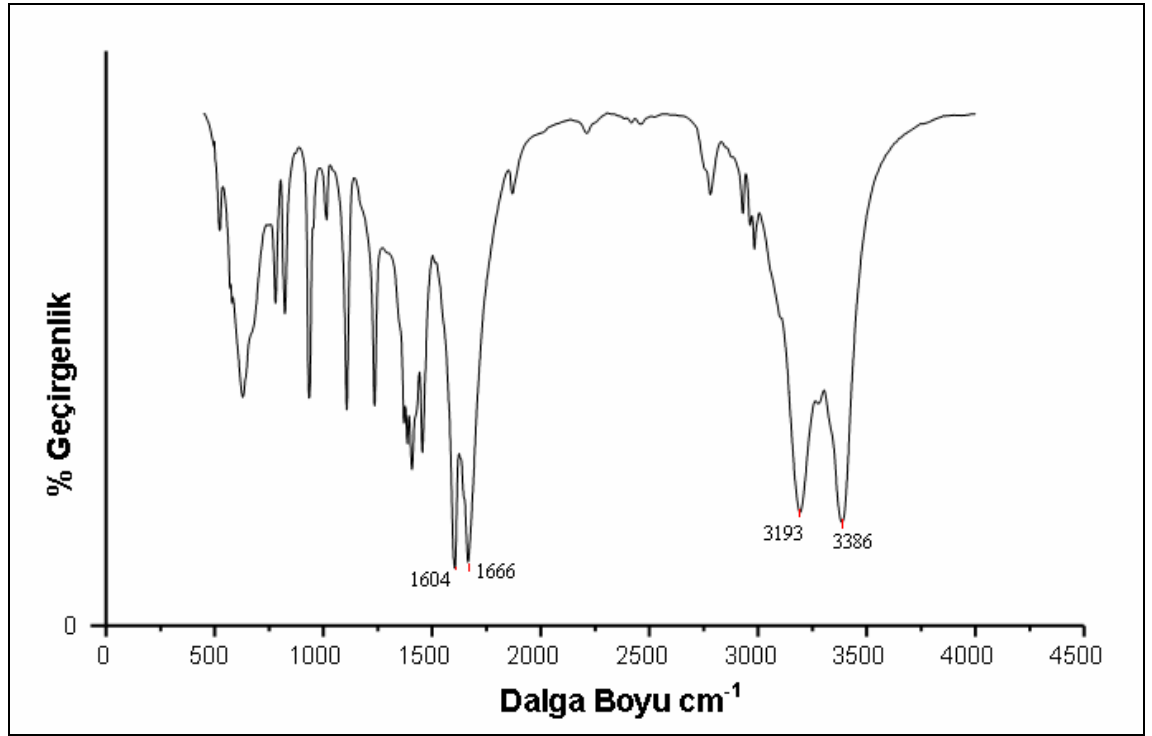
yapılmadan, izostatik preslemeyle ham numuneler hazırlanmıştır. Sinterleme boyunca gözenek ve parçacık boyutundaki daralma incelenmiş sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları standart Arşimet metoduyla ölçülmüş, spesifik yüzey alanı gaz adsorbsiyon metodu kullanılarak ölçülmüştür. Alüminaya ilave edilen maddelerin yoğunlaşmadaki daralma oranına herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür [40].

Erkalfa ve diğerleri, alüminaya çeşitli oranlarda MnO_2 ve TiO_2 ilave ederek 1250-1550°C arasında sinterleme, yoğunluk, tane büyümesi, sertlik ve mikro yapı gibi özelliklere etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça %3 MnO_2 ilavesinin yine ağırlıkça %0,5-3 aralığında TiO_2 ilavesi ile sinterleme sıcaklığını 1250°C'ye kadar düşürdüğünü ortaya koymuşlardır. Teorik yoğunluğa en yakın değeri ağırlıkça %3'er MnO_2 ve TiO_2 içeren 1350°C'de sinterlenmiş numunede %98,5 olarak bulmuşlardır[41].

4. BULGULAR

4.1. MONOMER ANALİZİ

Kullanılan monomerin FTIR analizi Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1: Metakrilamid monomerinin FTIR analizi.

Monomerin FTIR spektrumunda amidin C=O grubuna ait pikler 1604-1666 civarında görülmektedir. NH₂ grubuna ait pikler ise 3193-3386 civarında görülmektedir.

4.2. JEL-DÖKÜM ÇAMURUNUN HAZIRLANMASI

DENEME: Bölüm 3.4.1.’de anlatılan yöntemle, çamur bileşimleri alümina/su (Al₂O₃/H₂O) hacim oranı 0,6-1, dispersant miktarı alümina hacminin %4’ü ((her 10 g alümina için 0,1 ml), $d_{Al_2O_3}=3,986 \text{ g/cm}^3$), monomer/karşıt bağlayıcı (MAM/NMBA)

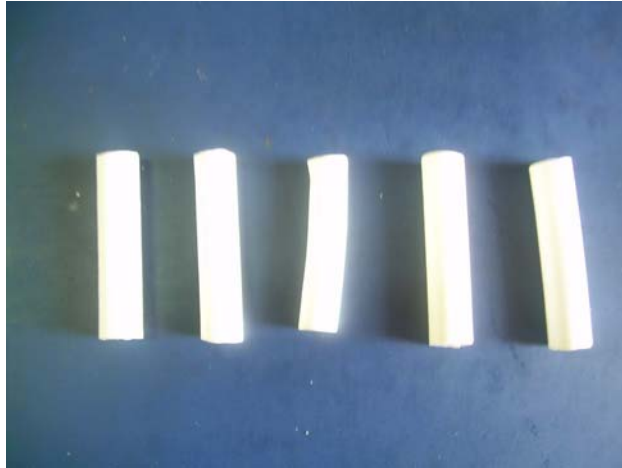
oranı(ağırlıkça) 5, başlatıcı miktarı 1g monomer için 6 mg olacak şekilde hazırlanmış olup kullanılan madde miktarı Tablo 4.1’de verilmiştir

Tablo 4.1: Jel-döküm çamuru için kullanılan madde miktarları.

DENEME/ KODU	$\frac{Al_2O_3}{H_2O}$	Al_2O_3 (g)	H_2O (ml)	Disp. (ml)	MAM (g)	MBAM (g)	$(NH_4)_2S_2O_8$ (mg)	TEMED (ml)
1/A-30*	0,6	30	12,5	0,3	2	0,4	12	0,125
2/A-40	0,8	40	12,5	0,4	2	0,4	12	0,125
3/A-50	1	50	12,5	0,5	2	0,4	12	0,125

*30 ve diğerleri kullanılan alümina miktarını “g” olarak göstermektedir.

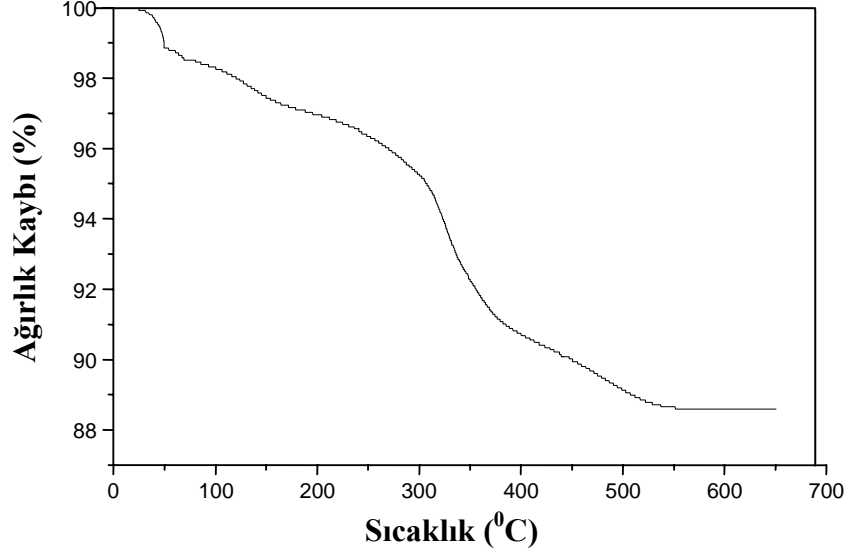
Hazırlanan numuneler cam tüplere konulduktan sonra ultrasonik su banyosuna konularak içindeki havanın çıkması sağlanmıştır. Daha sonra bu numuneler 80 °C’lik etüvde jelleşmeye bırakılmıştır. Jelleşmesi tamamlanan parçalar etüvden alındıktan sonra, cam tüpler kırılarak içindeki numuneler çıkarılmıştır. Elde edilen ham numuneler, Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2: Ham numuneler.

4.3. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ

Ham numunenin termal bozunması TGA cihazında 10 °C/dak hızla 700 °C'ye kadar hava akımı altında çalışılarak incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Ham numunenin TGA analizi.

Grafikte görüldüğü gibi, ağırlık kaybı %12 olmuştur. Bozunma 2 aşamada olmaktadır. İlk aşama 65-320°C arasında olmaktadır. Burada yapıda ve monomerde bulunabilecek sular buharlaşmaktadır. İkinci aşama bozunma ise 320-550 °C arasında olmaktadır. Bu arada organik oksidasyon gerçekleşmekte ve yapıdaki organik maddeler bozunmaktadır. 550 °C'de bozunma tamamlanmıştır.

4.4. SERAMİKLERİN BOYUTSAL ÖLÇÜMÜ

Ham numuneler kurutulup sırasıyla 1100°C, 1400°C ve 1570°C'de sinterlendikten sonra, 30, 40 ve 50 g alümina içeren numunelerin boyutsal değişim ölçümü dijital mikrometre ile Bölüm 3.2.4'te açıklanan yöntemle gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Numune A-30 Ölçüm Sonuçları

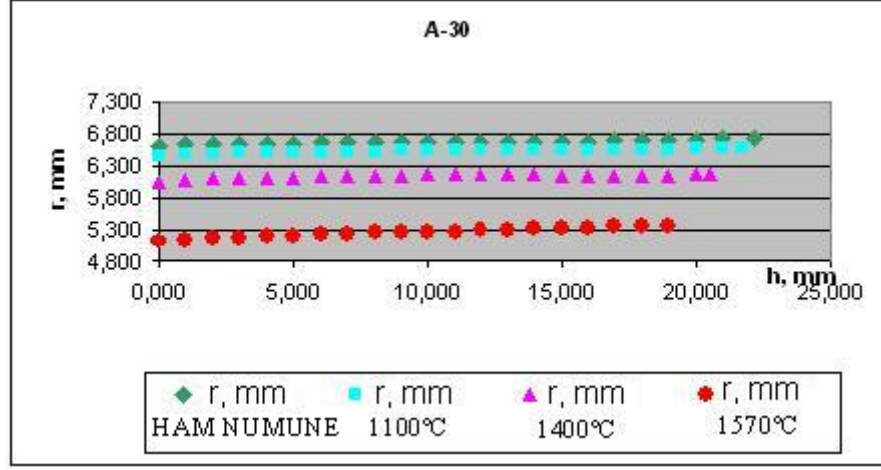
Bölüm 3.2.4'te anlatıldığı gibi 30 g alümina içeren silindir biçimli numunenin boyutları, ham halde ve sırasıyla 1100°C, 1400°C ve 1570°C'de 7 dakika sinterlendikten sonra

yükseklği boyunca çapları dijital mikrometre ile ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları aşağıdaki Tablo 4.2’de gösterilmektedir.

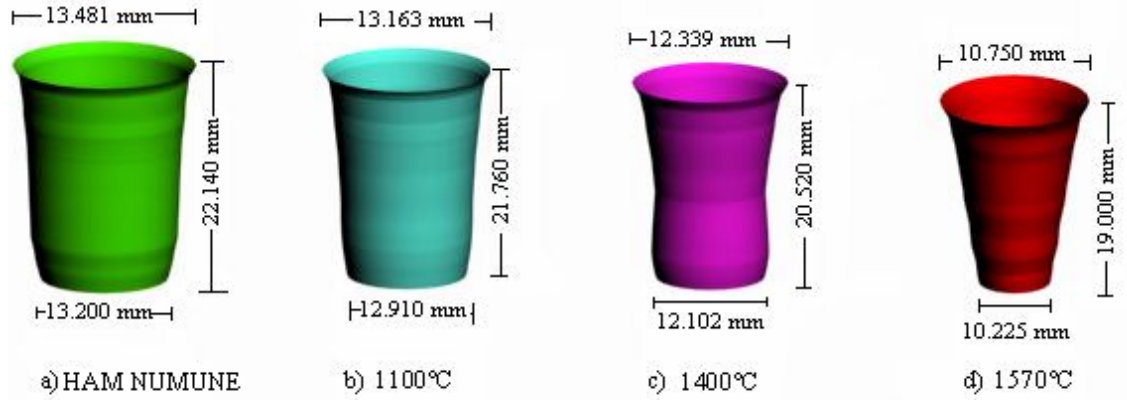
Tablo 4.2: A-30 numunesinin boyutsal ölçüm sonuçları.

YÜKSEKLİK, mm	R(ÇAP), mm "Ham Numune"	R(ÇAP), mm 1100°C	R(ÇAP), mm 1400°C	R(ÇAP), mm 1570°C
0,000	13,200	12,910	12,102	10,225
1,000	13,265	12,976	12,170	10,310
2,000	13,285	12,998	12,197	10,356
3,000	13,294	13,008	12,213	10,374
4,000	13,309	13,025	12,236	10,412
5,000	13,311	13,029	12,245	10,441
6,000	13,323	13,042	12,264	10,466
7,000	13,330	13,049	12,279	10,484
8,000	13,344	13,063	12,299	10,510
9,000	13,354	13,075	12,314	10,534
10,000	13,353	13,076	12,320	10,546
11,000	13,360	13,084	12,332	10,567
12,000	13,364	13,090	12,330	10,601
13,000	13,370	13,098	12,327	10,626
14,000	13,370	13,100	12,319	10,637
15,000	13,372	13,103	12,313	10,649
16,000	13,376	13,105	12,307	10,676
17,000	13,384	13,110	12,305	10,718
18,000	13,387	13,110	12,299	10,726
19,000	13,406	13,126	12,312	10,750
20,000	13,428	13,144	12,326	
20,520			12,339	
21,000	13,444	13,158		
21,760		13,163		
22,140	13,481			

Şekil 4.4'te sinterleme boyunca boyut değişikliğinin grafiksel gösterimi verilmektedir. Şekil 4.5'te ise bu boyut değişikliği şekilsel olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.4: A-30 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin grafiksel gösterimi (yatay eksen; tabandan itibaren yükseklik ve dikey eksen; karşılık gelen yarıçap).



Şekil 4.5: A-30 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin şekilsel gösterimi

A-30 numunesinin ham haldeki ağırlığı; 7,7226 g olarak ölçülmüştür. 1100°C'de belirtilen koşullarda sinterlendikten sonra numunenin ağırlığı 6,9421 g olarak ölçülmüştür. Numunenin ağırlığı tekrar 1400°C ve 1570°C'de ölçülmüş ve sinterleme süresince numune miktarının sabit kaldığı görülmüştür.

Ardışık çap değerleri ve bu değerler arası mesafe(yükseklik) değerleri kullanılarak numunenin her bir formu(ham, sırasıyla 1100°C, 1400°C ve 1570°C'deki formlar) için geometrik hacim (V) değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümlerden de yoğunluk hesaplarına geçilerek değişimler incelenmiştir. Hacim, yoğunluk ve bağıl yoğunluk hesaplamalarına geçiş denklemleri sırasıyla (4.1), (4.2), (4.3)'de gösterilmektedir. Bu hesaplama sonuçları Tablo 4.3'de görülmektedir.

$$V = \Pi \cdot (r_{\text{ort}})^2 \cdot h \quad (4.1)$$

r_{ort} : Ölçülen ardışık yarıçap değerlerinin ortalaması

h : Ardışık çap değerleri arasındaki yükseklik

$$d = m / V \quad (4.2)$$

d : Yoğunluk

m : Kütle

V : Geometrik hacim

$$\text{Bağıl yoğunluk (\%)} = (d / 3,986) \times 100 \quad (4.3)$$

Alüminanın teorik yoğunluğu: (3,986 g/cm³)

Tablo 4.3: A-30 numunesinin yoğunlaşma prosesi boyunca boyutsal ve yoğunluk değişim değerleri.

A-30	HAM NUMUNE	1100°C	1400°C	1570°C
h (mm)	22,140	21,760	20,520	19,000
V (cm³)	3,340	2,920	2,436	1,822
d (g/cm³)	2,312	2,377	2,849	3,810
bağıl yoğunluk, %	58,00	59,64	71,49	95,58

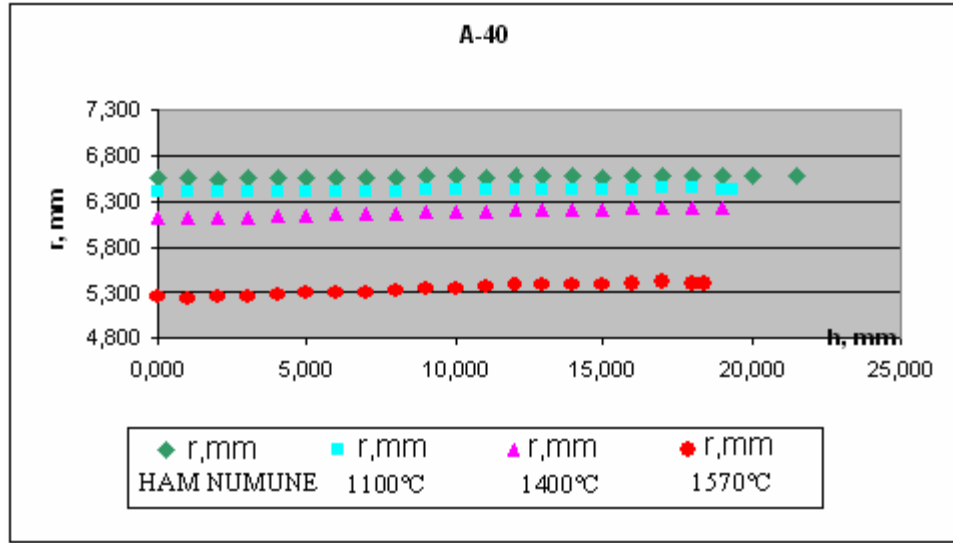
4.4.2. Numune A-40 Ölçüm Sonuçları

Bölüm 3.2.4'te anlatıldığı gibi 40 g alümina içeren silindir biçimli numunenin boyutları, ham numune olarak ve sırasıyla 1100°C, 1400°C ve 1570°C'de 7 dakika sinterlendikten sonra yüksekliği boyunca çapları dijital mikrometre ile ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları aşağıdaki Tablo 4.4'de gösterilmektedir.

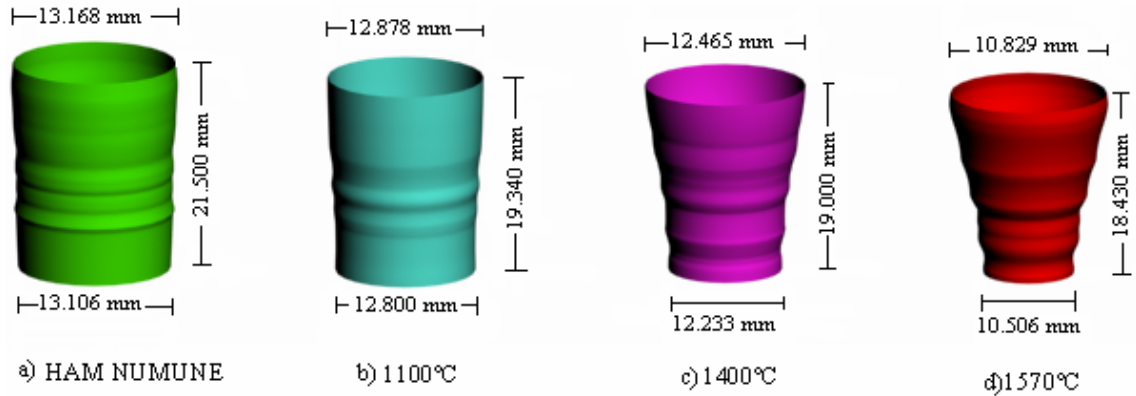
Tablo 4.4: A-40 numunesinin boyutsal ölçüm sonuçları.

YUKSEKLİK, mm	R(ÇAP),mm "Ham Numune"	R(ÇAP), mm 1100°C	R(ÇAP), mm 1400°C	R(ÇAP), mm 1570°C
0,000	13,106	12,800	12,233	10,506
1,000	13,107	12,805	12,242	10,491
2,000	13,100	12,798	12,246	10,500
3,000	13,104	12,802	12,266	10,530
4,000	13,109	12,807	12,287	10,562
5,000	13,115	12,815	12,306	10,587
6,000	13,122	12,822	12,319	10,601
7,000	13,122	12,822	12,325	10,609
8,000	13,135	12,837	12,356	10,652
9,000	13,151	12,854	12,383	10,684
10,000	13,150	12,854	12,392	10,695
11,000	13,138	12,842	12,396	10,710
12,000	13,155	12,867	12,435	10,774
13,000	13,148	12,860	12,438	10,767
14,000	13,158	12,875	12,441	10,782
15,000	13,132	12,879	12,436	10,777
16,000	13,158	12,882	12,462	10,810
17,000	13,158	12,884	12,481	10,845
18,000	13,159	12,885	12,466	10,829
18,430				10,829
19,000	13,161	12,875	12,465	
19,340		12,878		
20,000	13,166			
21,500	13,168			

Şekil 4.6'da A-40 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin grafiksel gösterimi verilmektedir. Şekil 4.7'de ise silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin şekilsel gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 4.6: A-40 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin grafiksel gösterimi (yatay eksen; tabandan itibaren yükseklik değeri ve dikey eksen; karşılık gelen yarıçap değerleri).



Şekil 4.7: A-40 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin şekilsel gösterimi

A-40 numunesinin ham olarak ağırlığı; 7,2200 g, olarak bulunmuştur. 1100°C'de belirtilen koşullarda sinterlendikten sonra ağırlığı; 6,3442 g olarak ölçülmüştür. Numunenin ağırlığı tekrar 1400°C ve 1570°C'de sinterlendikten sonra ölçülmüş ve sinterleme süresince numune miktarının sabit kaldığı görülmüştür.

Ardışık çap değerleri ve bu değerler arası mesafe(yükseklik) değerleri kullanılarak numunenin her bir formu(ham, sırasıyla 1100°C, 1400°C ve 1570°C'deki formlar) için

geometrik hacim (V) değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümlerden de yoğunluk hesaplarına geçilerek değişimler incelenmiştir. Bu sonuçlar Tablo 4.5'te gösterilmektedir.

Tablo 4.5: A-40 numunesinin yoğunlaşma prosesi boyunca boyutsal ve yoğunluk değişim değerleri.

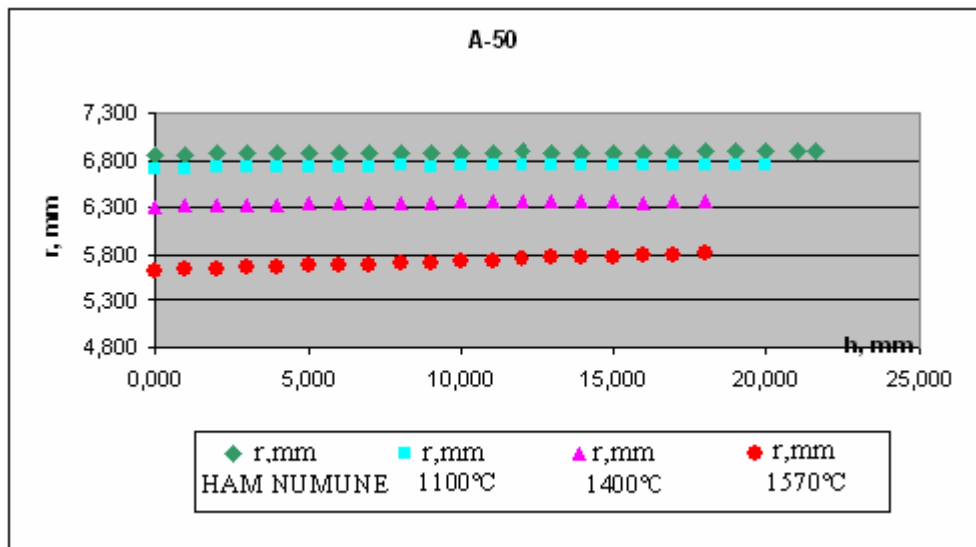
A-40	HAM NUMUNE	1100°C	1400°C	1570°C
h (mm)	21,500	19,340	19,000	18,430
V (cm³)	2,914	2,469	2,283	1,645
d (g/cm³)	2,477	2,569	2,779	3,856
bağıl yoğunluk, %	62,14	64,45	69,72	96,74

4.4.3. Numune A-50 Ölçüm Sonuçları

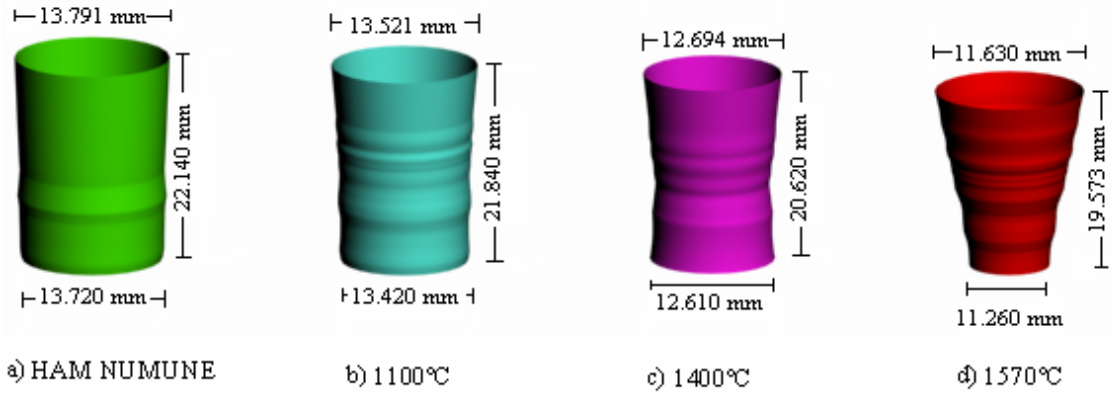
Bölüm 3.2.4'te anlatıldığı gibi 50 g alümina içeren silindir biçimli numunenin boyutları, ham olarak ve sırasıyla 1100°C, 1400°C ve 1570°C'de 7 dakika sinterlendikten sonra yüksekliği boyunca çapları dijital mikrometre ile ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları aşağıdaki Tablo 4.6'da gösterilmektedir. şekil 4.8'de silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin grafiksel gösterimi verilmektedir. şekil 4.9'da ise silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin şekilsel gösterimi verilmektedir.

Tablo 4.6: A-50 numunesinin boyutsal ölçüm sonuçları

YÜKSEKLİK, mm	R(ÇAP), mm "Ham Numune"	R(ÇAP), mm 1100 °C	R(ÇAP), mm 1400 °C	R(ÇAP), mm 1570 °C
0,000	13,720	13,420	12,610	11,260
1,000	13,727	13,433	12,633	11,287
2,000	13,732	13,440	12,642	11,304
3,000	13,736	13,447	12,651	11,321
4,000	13,738	13,454	12,658	11,329
5,000	13,747	13,467	12,675	11,362
6,000	13,745	13,467	12,678	11,381
7,000	13,744	13,469	12,684	11,387
8,000	13,756	13,483	12,702	11,427
9,000	13,747	13,477	12,703	11,435
10,000	13,767	13,497	12,729	11,466
11,000	13,765	13,495	12,732	11,475
12,000	13,777	13,507	12,747	11,512
13,000	13,773	13,507	12,749	11,548
14,000	13,765	13,501	12,737	11,557
15,000	13,756	13,494	12,721	11,561
16,000	13,756	13,496	12,714	11,574
17,000	13,773	13,515	12,725	11,608
18,000	13,777	13,517	12,722	11,624
19,000	13,777	13,515	12,713	11,625
19,573				11,630
20,000	13,777	13,513	12,703	
20,620			12,694	
21,000	13,777	13,509		
21,840		13,521		
22,140	13,791			



Şekil 4.8: A-50 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin grafiksel gösterimi (yatay eksen; tabandan itibaren yükseklik değeri ve dikey eksen; karşılık gelen yarıçap değerleri).



Şekil 4.9: A-50 silindirik numunenin sinterleme boyunca boyut değişiminin şekilsel gösterimi

A-50 silindirik numunenin ham olarak ağırlığı; 8,1322 g olarak ölçülmüştür. 1100°C’de belirtilen koşullarda sinterlendikten sonra numunenin ağırlığı; 7.7712 g olarak ölçülmüştür. Numunenin ağırlığı tekrar 1400°C ve 1570°C’de sinterlendikten sonra ölçülmüş ve sinterleme süresince numune miktarının sabit kaldığı görülmüştür.

Ardışık çap değerleri ve bu değerler arası mesafe(yükseklik) değerleri kullanılarak numunenin her bir formu (ham, sırasıyla 1100°C, 1400°C ve 1570°C’deki formlar) için geometrik hacim (V) değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümlerden de yoğunluk hesaplarına geçilerek değişimler incelenmiştir. Bu sonuçlar Tablo 4.7’de gösterilmektedir.

Tablo 4.7: A-50 numunesinin yoğunlaşma prosesi boyunca boyutsal ve yoğunluk değişim değerleri.

A-50	HAM NUMUNE	1100°C	1400°C	1570°C
h (mm)	22,140	21.840	20.620	19.573
V (cm³)	3,320	3,118	2,610	2.001
d (g/cm³)	2,449	2,492	2,977	3,883
bağıl yoğunluk, %	61,45	62,52	74,70	97,43

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. NUMUNE A-30, A-40 VE A-50'YE AİT SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Her bir numunedeki ölçüm ve hesaplanan geometrik sonuçlar Tablo 5.1'de gösterilmektedir.

Tablo 5.1: A-30, A-40 ve A-50 numunelerine ait deneysel geometrik sonuçlar.

A-30	"HAM"	1100 °C	1400 °C	1570 °C
Çap üst limit değeri, mm	13,481	13,163	12,339	10,750
Çap alt limit değeri, mm	13,200	12,910	12,102	10,225
Yükseklik, mm	22,140	21,760	20,520	19,000
d (g/cm ³)	2,312	2,377	2,849	3,810
Bağıl yoğunluk, %	58,00	59,64	71,49	95,58
Hacim, V, cm ³	3,340	2,920	2,436	1,822
A-40	"HAM"	1100 °C	1400 °C	1570 °C
Çap üst limit değeri, mm	13,168	12,878	12,481	10,845
Çap alt limit değeri, mm	13,106	12,800	12,233	10,491
Yükseklik, mm	21,500	19,340	19,000	18,430
d (g/cm ³)	2,477	2,569	2,779	3,856
Bağıl yoğunluk, %	62,14	64,45	69,72	96,74
Hacim, V, cm ³	2,914	2,469	2,283	1,645
A-50	"HAM"	1100 °C	1400 °C	1570 °C
Çap üst limit değeri, mm	13,791	13,521	12,749	11,630
Çap alt limit değeri, mm	13,720	13,420	12,610	11,260
Yükseklik, mm	22,140	21,840	20,620	19,573
d (g/cm ³)	2,449	2,492	2,977	3,883
Bağıl yoğunluk, %	61,45	62,52	74,70	97,43
Hacim, V, cm ³	3,320	3,118	2,610	2,001

Numunelerde ölçülen üst limit çap değerleri incelendiğinde; her bir numunenin sinterleme prosesi süresince, sinterleme sıcaklığı arttıkça ölçülen değerlerin azaldığı gözlenmiştir. Prosesin en son basamağı olan 1570 C'de. küçülme miktarları; A-30 numunesinde %20,3, A-40 numunesinde %17,6 ve A-50 numunesinde %15,7'dir. Görüldüğü gibi kullanılan alümina miktarı arttıkça gözenek miktarı azalacağından % küçülme miktarları azalmıştır.

Numunelerde ölçülen alt limit çap değerleri incelendiğinde de; proses boyunca aynı şekilde sıcaklıkla ölçülen değerlerin azaldığı gözlenmiştir. Prosesin en son basamağı olan 1570 C'de. küçülme miktarları; A-30 numunesinde %22,5, A-40 numunesinde %20 ve A-50 numunesinde %17,9'dur. Üst limit çap değeri için geçerli olan sonuç bunun içinde geçerlidir.

Hacim değişimi incelendiğinde; her numunede sinterleme prosesi süresince, sinterleme sıcaklığı arttıkça hacim küçülmektedir. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla tane hareketinin artması ve daha fazla büzülmenin gerçekleşmesidir. Tabloda da görüldüğü gibi, toplam hacim küçülmesi ve büzülmenin her numunede en fazla 1570°C'de olduğu görülmüştür.

Her bir numunede sinterleme prosesi sonunda küçülme miktarları hesaplandığında, numuneler A-30, A-40 ve A-50 için sırasıyla %45,5, %43,5 ve %40'dır. Numunede kullanılan alümina toz miktarı arttıkça, gözenek miktarı azalacağından sinterleme sonunda daha az küçülme meydana gelecektir. Katı inorganik dolgu(alümina) oranı en fazla olan numune için bu hacimsel küçülme farkı, doğal olarak, en az bulunmuştur. Bunun tersini söylersek, her zaman sinterlemeden sonra düşük yoğunlukta gözenekler çok olacağından daralma yüksek yoğunluklu olandan daha fazla olacaktır. Sinterlenen numunenin hacimce küçülmesi, atomlar arası gözeneklerin küçülmesinin en önemli göstergesidir.

Yoğunluk değişimleri incelersek; sinterleme prosesi süresince, sıcaklık değerleri yükseldikçe daha fazla atomun yayınması gerçekleşeceğinden, daha çok atom birleşerek yoğunlaşacak ve gözenekler kapanacaktır. Bu çalışmada da her bir numunenin sinterleme prosesi süresince, bağıl yoğunluk değerlerine bakacak olursak, bu değerlerin

sıcaklık artışıyla yükseldiği görülmüştür. Sinterleme prosesinin en son basamağı olan 1570°C'deki ulaşılan bağıl yoğunluk değerleri incelendiğinde, kullanılan alümina miktarı arttıkça, bağıl yoğunluk değerlerinin numune miktarı ile doğal olarak arttığı görülmüştür.

Sonuç olarak; seramiklerde sinterleme prosesi sonunda hacimsel bir küçülme meydana gelmektedir. Katı inorganik dolgu(alümina) miktarı arttıkça bu küçülme oranı azalmıştır. Ayrıca hacmin azalması sonucu her bir numunede sinterleme prosesi sonunda yoğunluk artmaktadır. Kullanılan alümina miktarı arttıkça sinterleme prosesi sonucunda ulaşılan bağıl yoğunluk miktarı da artmıştır.

Bu çalışmalara, farklı boyutlarda seramikler hazırlanarak veya farklı seramik tozu kullanılarak, sinterleme prosesi süresince numunelerin şekil değişiklikleri incelenerek devam edilebilir. Ayrıca farklı monomer-karşıt bağlayıcı kullanarak veya farklı şekillendirme yöntemleri kullanarak da, elde edilen seramiklerin sinterleme prosesi sonunda şekil değişiklikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] GEÇKİNLİ, E., 1992, *İleri teknoloji malzemeleri*, İTÜ Matbaası, Gümüşsuyu, İSTANBUL.
- [2] AYDIN, İ., 1994, *Near-net-shape forming of ceramics*, Doktora Tezi, The University of London.
- [3] Engineering Ceramics, 1994, *U.S. Materials, Applications, Markets*, Tecnomics Pub. Com. Inc., Lancaster, Pennsylvania.
- [4] TOY, Ç., BAYKARA, T., 1994, 21.Yüzyılın malzemesi seramikler, *Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi*, 317(4), 6-13.
- [5] PALACI, Y., 2001, *Alüminanın özelliklerine şekillendirme yönteminin, katkıların ve sinterleme sıcaklığının etkisi*, Doktora Tezi, İ.T.Ü.Fen Bilim. Ens.
- [6] KAYALI, E.S., 1995, *Seramik malzemelerin mekanik davranışı*, ders notları, İ.T.Ü. Kimya Met. Fak. Metalürji Müh. Böl. Maslak, İstanbul.
- [7] BARSOUM, M., 1997, *Fundamentals of ceramics*, McGraw-Hill, Sigapur.
- [8] KURT, A.O., www.sakarya.edu.tr/~aokurt [1 Haziran 2007]
- [9] SAİTO, S., 1998, *Advanced Ceramics*, Oxford University Pres.
- [10] BRADY, G.S., CLAUSER, H.R., 1979, *Materials Handbook*, Mc Graw-Hill Book Company, Eleventh Edition, New York.
- [11] İNAN, U., 2005, *Farklı sinterleme sıcaklıklarının ağırlıkça %2 MnO ve %2 TiO₂ katkılı alümina seramiğinin mikroyapısal ve fiziksel özelliklerine olan etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilim. Ens.
- [12] REED, J., 1995, *Principles of Ceramic Processing*, Wiley, Newyork.
- [13] RICHERSON, D.W., 1992, *Modern ceramic engineering*, Marcel Dekker Inc., New York.
- [14] RICHERSON, D.W., 1990, *Modern ceramic engineering*, Marcel Dekker Inc., New york.
- [15] WALDER, K.S., 1949, Injection molding of ceramics materials, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 28 (11), 459-461.

- [16] ÖZBAŞ, Z., 2003, *Seramik malzemelerin Jel-döküm yöntemiyle hazırlanması ve bazı özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniv. Fen Bilim. Ens.
- [17] LIU, H.C., 2004, *Near-net-shape forming of advanced structural ceramic devices*, Doktora Tezi, Standford University.
- [18] LANGE, F.F., 2001, Shape forming of ceramics powders by manipulating the interparticle pair potensial, *Chemical Engineering Science*, 56 (9), 3011-3020.
- [19] NOVAK, S., KOSMAC, T., 1998, Interactions in aqueous Al₂O₃-AlN suspensions during the HAS process, *Materials Science and Engineering*, A256, 237-242.
- [20] YOUNG A.C., OMATETE O.O., JANNEY, M.A., MENCHHOFER P.A., 1991, Gelcasting of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 612-618.
- [21] U .S. Pat. 5,145,908, 1992.
- [22] OMATETE, O.O., JANNEY, M.A., NUNN, S.D., 1997, Gelcasting: From laboratory development toward Industrial production, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 407-413.
- [23] GILISSEN, R., ERAUW, J.P., SMOLDERS, A., VANSWİJGENHOVEN, E., LUYTEN, J., 2000, Gelcasting, a near net shape technique, *Materials and Design*, 21, 251-257.
- [24] RAHAMAN, M. N., 1998, *The Handbook of Ceramic Engineering*, Editor Marcel Dekker, Oak Ridge
- [25] ERGUN, C., ÖZDEMİR, E., 2007, *Mühendislik Seramik Parçaların İleri Fabrikasyon Yöntemleri*, [online], İTÜ Makina Fakültesi, <http://www.metalurjimalzeme.com> [1 Temmuz 2007].
- [26] ARCASOY, A., 1983, *Seramik teknolojisi*, Marmara Üniversitesi, Beşiktaş, İSTANBUL.
- [27] AVCI, Ş., 1996, *Seydişehir alüminasının sinterlenebilirliğinin arttırılması ve tane büyüme kinetiğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilim. Ens.
- [28] BROPHY, J.H., ROSE, R.M., WULF J., *The structure and properties of materials*, Volume II, John Wiley&Sons, New York.
- [29] GERMAN, R.M., 1996, *Sintering theory and practice*, John Willey & Sons.Inc., New York, NY.
- [30] GERMAN, R.M., 1994, *Powder metallurgy Science* , 2nd ed.MPIF, New Jersey
- [31] <http://www.turkcadcaml.net/rapor/otoinsa/sinterleme.html> , [15 Haziran 2007].
- [32] GERMAN, R.M., 1989, *Liquid phase sintering*, Plenum, New York.

- [33] BAYKARA, T., 1998, *İleri malzemeler* , Ulusal bilim ve teknoloji politikaları için değerlendirmeler, TÜBİTAK-MAM Matbaası, Haziran, Gebze, Kocaeli.
- [34] HANDWERKER, C.A., MORRIS, P.A., COBLE, R.L., 1989, Effect of chemical inhomogenities on grain growth and microstructure in Al₂O₃, *J.Am.Ceram.Soc.*, 72 (1) 130-136.
- [35] HA, C., JUNG, Y., KIM, J., JO, C., PAIK, U., 2002, Effecet of particle size on gelcasting process and green properties in alumina, *Materials Science and enginnering*, A337, 212-221.
- [36] JANNEY, M.A., NUNN, S.D., WALLS, C.A., OMATETE, O.O., OGLE, R.J., WESTMORELAND, G., 1998, Development of low-toxicity gelcasting aystems, *J.Am. Ceram. Soc.*, 81 (3), 581-591.
- [37] ROHINI KUMAR, D.B., RMI REDDY, M., MULAY, V.N., KRISHNAMURTI, N., 2000, Acrylic co-polymer emulsion binders for green machining of ceramics, *Europan Polymer Journal*, 36, 1503-1510.
- [38] KAŞGÖZ, A., ÖZBAŞ, Z., KAŞGÖZ, H., AYDIN, İ., 2005, Effects of monomer composition on the mechanical and machinability properties of gel-cast alumina green compacts, *Journal of European Ceramic Society*, 25, 3547-3552.
- [39] ÖZKAN, N., BRISCOE, B.J., 1997, Overall shape of sintered alumina compacts, *Ceramics International*, 23, 521-536
- [40] SHAW, N.J., BROOK, R.J., 1986, Structure and grain coarsening during the sintering of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* ,69(2), 107-110
- [41] ERKALFA, H., MISIRLI, Z., BAYKARA, T., 1998, The effect of TiO₂ and MnO₂ on densification and microstructural development of alumina, *Ceramics International*, 24, 81-90

ÖZGEÇMİŞ

18.01.1976.tarihi Sakarya/Karasu doğumluyum. İlkokulu Levent Lütü Banat İlköğretim Okulu'nda okudum. Ortaokul ve liseyi Yenilevent Lisesi'nde tamamladım. 1992 yılında bu liseden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne girdim. 1998 yılında da bu bölümü bitirdim. Ardından aynı tarihte İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı'nda yüksek lisansa başladım. 2000-2005 yılları arasında PTT Poliklinik Başhekimliği, Biyokimya Laboratuvarında çalıştım. 2005 yılında tekrar aynı bölümde yüksek lisansına devam ettim.

1998 tarihli İTÜ Pedagojik Formasyon Sertifikası sahibiyim.