

## BORİK ASİT İLAVESİNİN ELEKTROPORSELEN BÜNYELERİN SİNERLEME DAVRANIŞLARI ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Tuna AYDIN<sup>1</sup>, Alpagut KARA<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 26555, Eskişehir

<sup>2</sup>Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 26555, Eskişehir

<sup>3</sup>Seramik Araştırma Merkezi, Eskişehir

---

### ÖZET

Bu çalışma kapsamında iki farklı elektroporselen bünye reçetesine (kuvars ve alümina esaslı) termal, ve sinterleme davranışlarının geliştirilmesi amacı ile belli oranlarda (ağırlıkça maksimum %2) borik asit ( $H_3BO_3$ ) ilavesinin etkileri incelenmiştir. Bünyelerin termal özellikleri temassız optik dilatometre cihazları ile araştırılmıştır. Ayrıca bünyelerin faz ve mikroyapısal gelişimi XRD (X-ışınları Difraktometresi) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) teknikleri ile incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında, kuvars ve alümina esaslı elektroporselen bünyelerin borik asit ilavesi ile sinterleme sıcaklıklarında da önemli sayılabilecek oranda bir düşüş sağlanabileceği görülmüştür. Sonuç olarak elektroporselen bünyelerde borik asitin alternatif bir ergitici olarak düşük oranlarda kullanım potansiyelinin olduğu ortaya konulmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Alümina, Elektroporselen, Borik Asit, Sinterleme.

### *INVESTIGATION OF BORIC ACID ADDITION ON SINTERING BEHAVIOR OF ELECTROPORCELAIN BODIES*

### ABSTRACT

In this study, certain amount of acid boric ( $H_3BO_3$ ) was added (max. 2 % by weight) into two different electroporcelain bodies (quartz and alumina based) in order to improve their firing behaviour and its effects were investigated. In addition, phase and microstructural properties of electroporcelain bodies was investigated by using XRD and SEM. As a result, it was observed that alumina and quartz based decreased the addition of acid boric. According to results boric acid can be used as an alternative fluxing agent in a small amounts in electroporcelain bodies.

**Keywords** Alumina, Electroporcelain, Boric Acid, Sintering.

---

### 1. GİRİŞ

Farklı aktif ergiticilerin (spodümen, borik asit ve atk cam kırıkları v.b.) ilavesi ile porselen pişirim kinetiklerinin ve süreçlerinin geliştirilebildiği (sıvı faz viskozitesinin düşmesi ve bununla beraber camsı faz miktarındaki artış) ve bu sayede pişirim sıcaklığının düşürülmesi ve/veya pişirim süresinin azaltılması gibi katkılarının olduğu yapılan çalışmalardan bilinmektedir. Borik asit ilavesinin de porselen bünyelerde lityum oksit ve cam kırıklarının etkilerine benzer etkileri olduğu yapılan bazı araştırmalarda gösterilmiştir [1,2]. Diğer yandan elektroporselen bünyeler üzerinde borik asit ilavesi ile ilgili herhangi bir çalışma mevcut değildir.

Borik asit seramik yapılarda ergitici olarak davranır. Borik asidin çok az miktarı seramik yapı içinde düşük viskoziteli camsı fazı geliştirerek pişme prosesi boyunca geniş bir etki gösterir [3,4].

Verilen bilgiler doğrultusunda alümina ve kuvars esaslı bünyelere; termal, mekanik ve sinterleme davranışlarının geliştirilmesi amacı ile ağırlıkça %1 ve %2 oranlarında borik asit ilavesi yapılmıştır. Ayrıca borik asit ilavesi ile alümina esaslı bünyelerde alümina tanelerinin kısmi olarak çözünerek müllit miktarı üzerine etkisinin olup olmadığı incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL TEKNİKLER VE REÇETE HAZIRLAMA

Daha önce yapılmış olan bir çalışmanın devamı olarak aynı reçeteler üzerinden %1 ve %2 borik asit ilavesi ile reçeteler hazırlanmıştır [2]. Reçetelerden hazırlanan maksimum %2 borik asit içeren ve standart alümina kuvars esaslı numunelerin, termal özellikleri, sinterleme davranışları ve mekanik (elastik modül) özellikleri araştırılmıştır. Termal özelliklerin araştırılmasında *Misura 3.32 ODHT 1600/80* marka optik mikroskop ve *Misura flex ODLT* marka deformasyon ölçüm cihazı kullanılmıştır. Mekanik testler için *Panometrics – NDT model 5800* marka sonik modüllü ölçüm cihazı, faz karakterizasyonu için *Rigaku Rint 2200* marka X-ışınları difraktometresi ve mikroyapı karakterizasyonu içinse *Zeiss Supra 50 VP* marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

**Tablo 2.1.** Alümina ve kuvars esaslı bünyeler için hazırlanan reçeteler  
( A.M.: Alümina esaslı bünye, K.M.: Kuvars esaslı bünye)

(% ağırlıkça)	KİL	KAOLEN 1	KAOLEN 2	K- FELDSPAT	KUVARSA	BORİK ASİT (%)	ALÜMİNA
A.M	35	-	-	25	-	1-2	40
K.M	20	10	20	30	20	1-2	-

## 3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Termal Özellikler

Şekil 3.1 %2 borik asit ilaveli kuvars esaslı porselen bünye (K.M+%2B, B: borik asit) ve standart kuvars (K.M) esaslı porselen bünyeler üzerinde gerçekleştirilen optik dilatometre analizlerinin mukayeselerini göstermektedir. Analiz esnasında uygulanan koşullar genel elektroporselen üretim koşullarına yakın tutulmaya çalışılmış olup tepe sıcaklığı 1320°C ve bu sıcaklıkta bekleme süresi 15 dakikadır. %2 borik asit ilaveli kuvars esaslı bünyenin sinterleme başlangıcı 907°C, standart kuvars esaslı bünyenin ise 948°C olarak tespit edilmiştir. Diğer bir deyişle, %2 borik asit ilaveli bünye yaklaşık 40°C daha erken sinterleşmeye başlamıştır. Bunda borik asidin kuvars tanelerini çözmesi önemli bir rol oynamıştır. Yüksek sıcaklıklarda kuvarsın çözünmesi ile camsı fazın viskozitesinde bir artış görülmektedir. En yüksek sinterleme hızı standart kuvars reçetesi için 1187°C de, %2 borik asit ilaveli bünyenin ise 1190°C de elde edilmiştir. Diğer yandan %2 borik asit ilavesi bünyenin 1320°C de şişme (bloating) eğilimi göstermesine neden olmuştur.

Şekil 3.2. % 2 borik asit ilaveli alümina esaslı porselen bünye ile (A.M+%2B) standart alümina (A.M) porselen bünyeye yapılan optik dilatometre analiz sonucunu göstermektedir. Aynı pişirim koşulları altında sinterleme başlangıcı standart bünye için 941° C, %2 borik asit ilaveli masse için 980°C'dir. Sinterlemenin en hızlı olduğu sıcaklık alümina bünye için 1197°C, %2 borik asit ilaveli bünye için ise 1234°C'dir. Şekilden de görülebildiği gibi %2 borik asit ilavesi sonucunda, toplam çekme miktarında yaklaşık %2'lik bir artış olmuştur. Yüksek sıcaklıklarda AM +%2B kodlu bünye daha çabuk sinterlenmiştir. Bunun nedeni olarak sıvı faz viskozitesinin standart bünyeye göre düşük olması verilebilir. 1320 °C de küçülme değerleri AM kodlu standart bünye için %5,8 ve AM +%2B için %6,9 dır.

Şekil 3.3 ve 3.4 sırası ile % 2 borik asit ilaveli kuvars ve alümina esaslı bünyelere yapılan piroplastik deformasyon grafikleri verilmiştir. Şekil 3.3 incelendiğinde %2 borik asit ilaveli kuvars esaslı bünyenin ilk deformasyona uğradığı sıcaklık 939°C'dir ve bu sıcaklıktaki deformasyonu 0.000146cm olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklığa kadar bünyede belli miktarda genleşme gözlenmiş daha sonra sıvı fazın oluşması ile beraber bünyede deformasyon görülmeye başlanmıştır. Sıcaklığın artması ile beraber bünye daha fazla yumuşamaya başladığında dolayı deformasyon miktarlarında artış olmuştur. Ölçülen piroplastik deformasyon değerleri numunenin normal düzlemindeki değerinden uygulanan kuvvetin etkisi ile saptığı değeri göstermektedir [6]. Sıcaklığın artması ve borik asidin de etkisi ile viskozitenin düşmesi neticesinde deformasyon değerleri artmış ancak cihazın ölçüm değerlerinin aşılması nedeni ile bekleme sıcaklığındaki deformasyon değeri ölçülememiştir. Standart kuvars esaslı bünye ile bir kıyaslama yapıldığında borik asit ilavesi sonucunda viskozitenin düştüğü ve bunun neticesinde de deformasyon değerlerinin borik asit ilaveli bünyede daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Bu sonuç üretim koşulları açısından yorumlandığında optimum miktarda borik asit kullanılarak kuvars esaslı bünyelerde sinterleme davranışlarının tepe sıcaklığı ve hızlı pişirim açısından geliştirilebileceği söylenebilir.

Kil içeren bünyeler ısıtıldıkları zaman piroplastisite gösterirler. Piroplastik deformasyon seramik malzemelerin ısıya maruz kaldığında kendi ağırlığı altında eğilerek deformasyona uğramasıdır. Piroplastik deformasyonun büyüklüğü piroplastik indeks (PI) ile belirlenmektedir. Bir numenin piroplastik indeksi aşağıda verilen formülasyon kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$PI = S.D^2 / L^4 \quad [6]$$

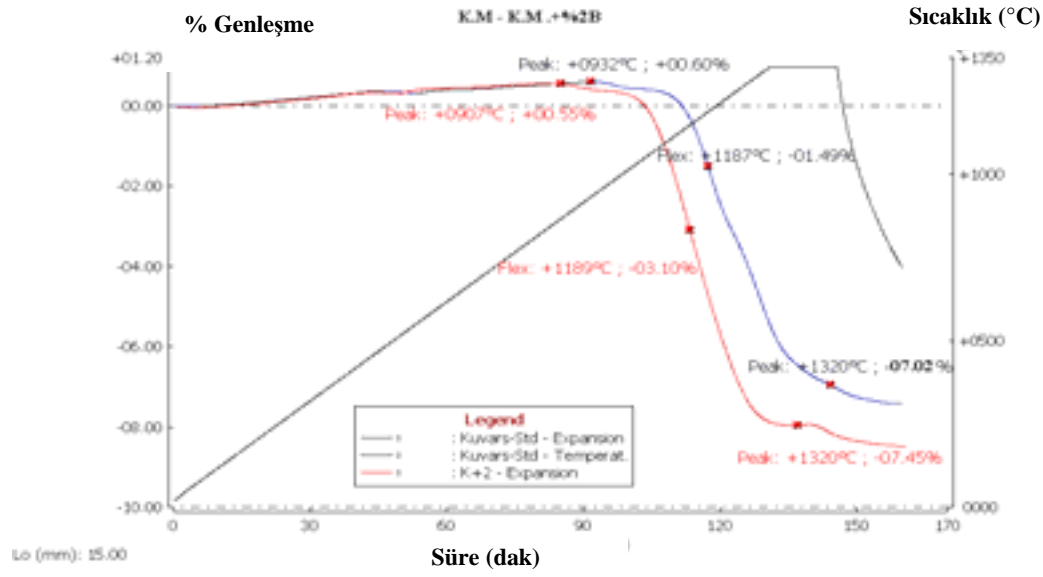
PI: piroplastik indeks (cm<sup>-1</sup>)

S: maksimum deformasyon (cm)

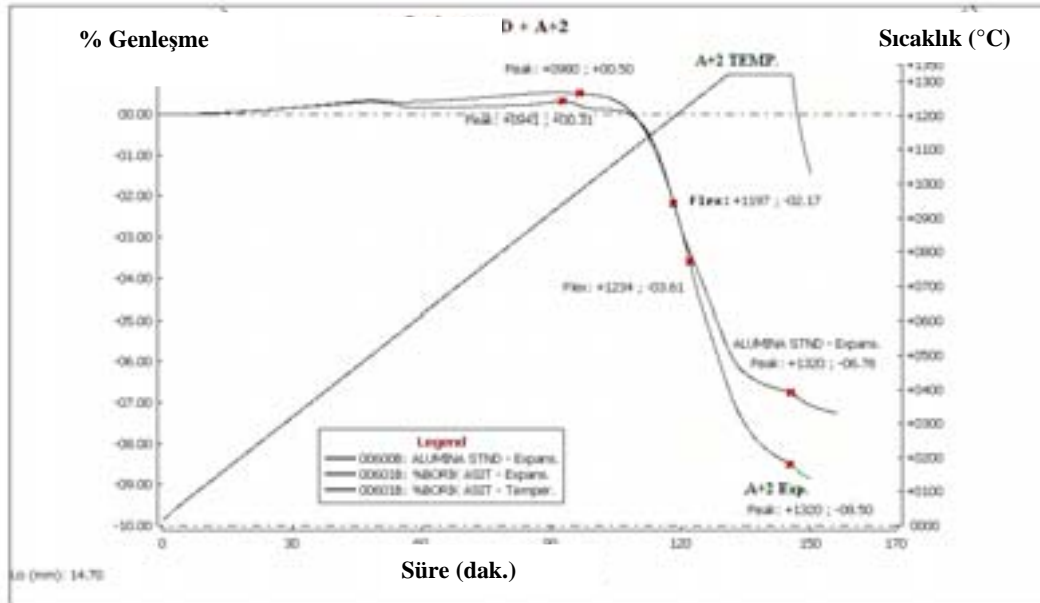
D: numune kalınlığı (cm)

L: mesnetler arası mesafe (cm)

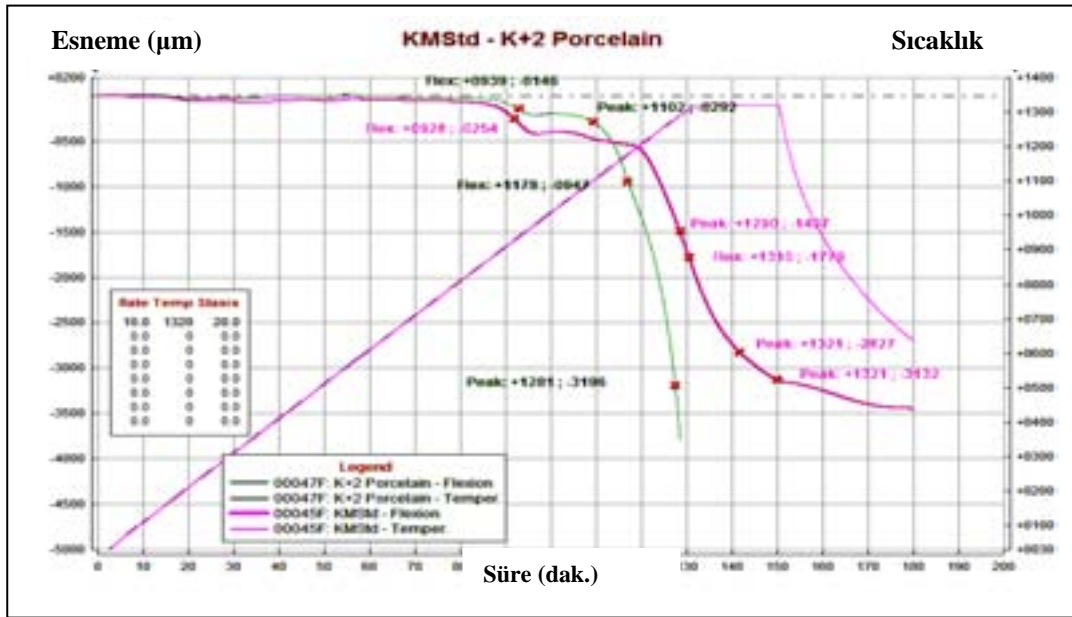
Şekil 3.4 % 2 borik asit ilaveli alümina esaslı bünye ile standart alümina esaslı bünyenin piroplastik deformasyon eğrileri verilmektedir. Bu eğrilere göre, % 2 borik asit ilaveli bünyenin ilk deformasyona uğradığı sıcaklık 932 °C' dir. Bu sıcaklıkta ki deformasyon değeri ise 0,000185cm olarak ölçülmüştür. Sıcaklığın artması ve borik asitin ilavesi ile viskozitenin düşmesi neticesinde deformasyon değerleri artmış ve 1320°C de 0.03706 cm değerine ulaşılmıştır. Alümina esaslı bünyelerde viskozite değerleri alüminanın yüksek sıcaklıklara karşı olan kararlı yapısından dolayı kuvars esaslı bünyelere göre daha düşüktür. Ayrıca, kuvarsın camsı fazın içinde çözünmesi ve bunun sonucunda camsı fazın viskozitesi artması neticesinde alümina esaslı bünyelerde kuvars esaslı bünyelere göre daha yüksek deformasyon değerleri görülmüştür.



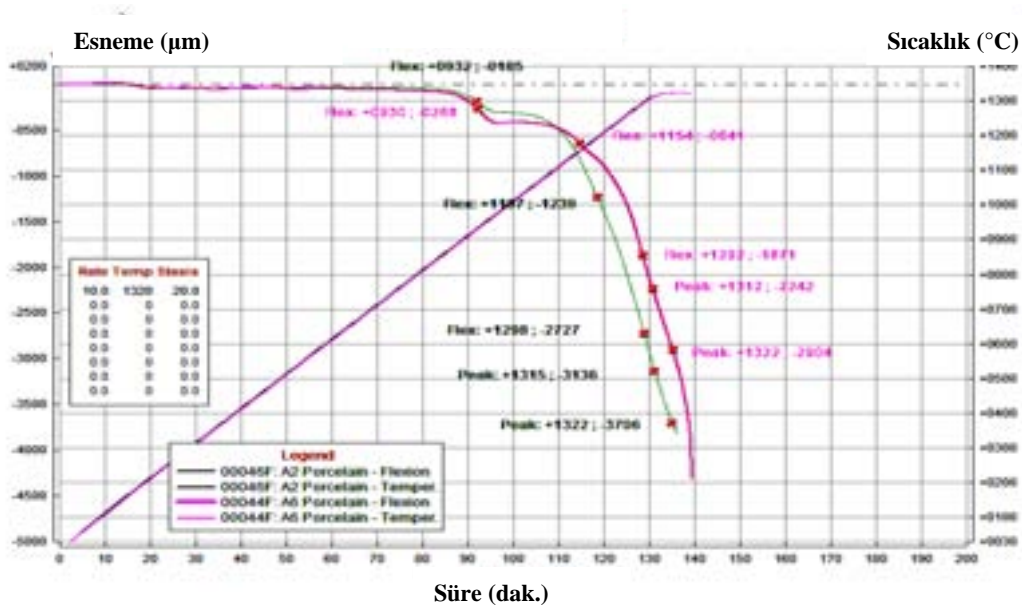
Şekil 3.1. K.M ve K.M .+2B bünyelerinin sinterleme eğrileri



Şekil 3.2. A.M. ve A.M .+2B bünyelerinin sinterleme eğrileri



Şekil 3.3. K.M. ve %2 borik asit ilaveli bünyelerine ait pirolastik deformasyon eğrileri



Şekil 3.4. A.M. ve A.M. +%2 bünyelerine ait pirolastik deformasyon eğrileri

Tablo 3.2. A.M.ve K.M. bünyelerinin pirolastik deformasyon indeksleri

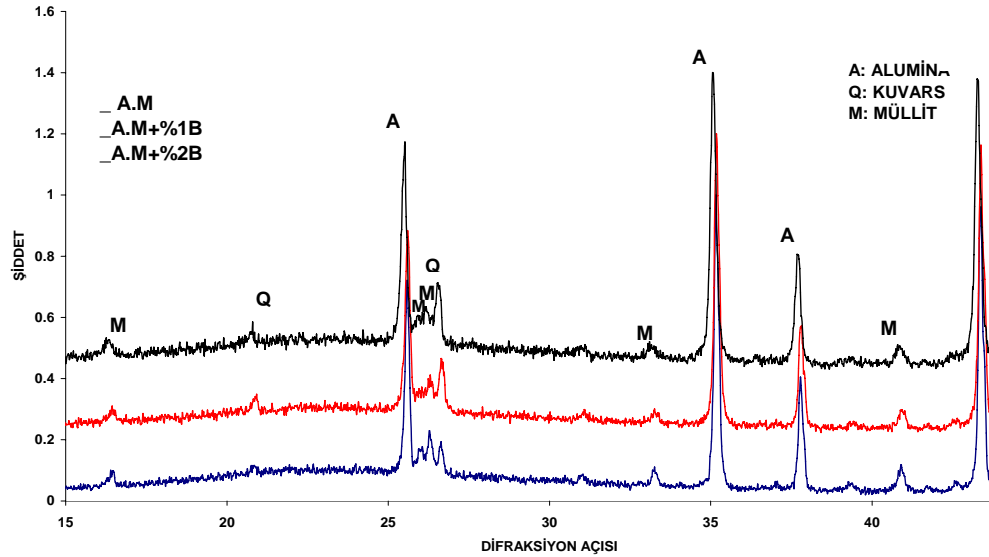
	Sıcaklık (°C)	L (cm)	D (cm)	S (cm)	PI (cm <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-4</sup>
A.M.	1322	7	8,4	0,02904	8,53
K.M.	1321	7	7,45	0,03132	7,24

**Tablo 3.3.** A.M.+%2B ve K.M.+%2B bünyelerinin piroplastik deformasyon indeksleri

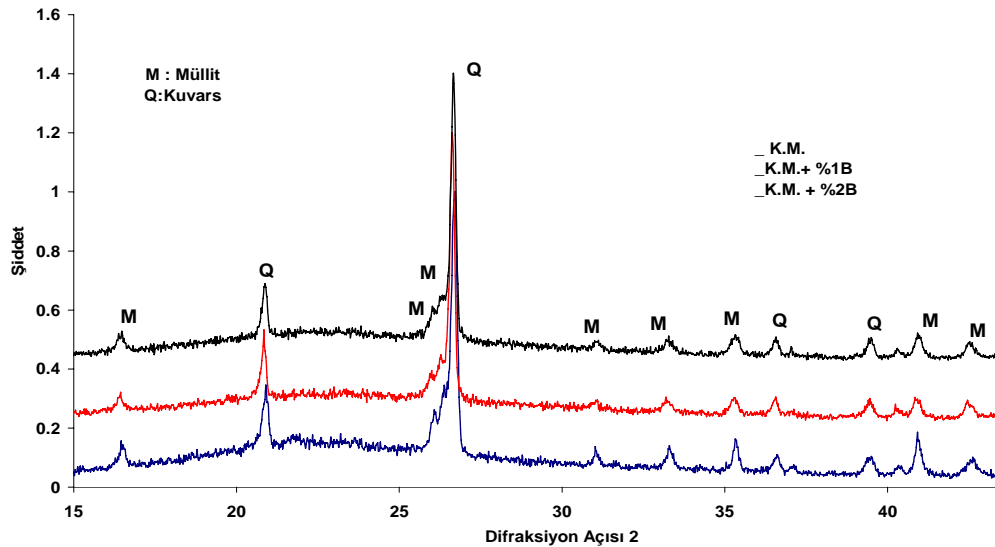
	SICAKLIK	L (cm)	D (cm)	S (cm)	PI (cm <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-4</sup>
<b>A.M.+%2B</b>	1322	7	7,55	0,03706	8,79
<b>K.M.+%2B</b>	1281	7	7	0,03196	6,52

### 3.3. Faz ve Mikroyapısal Gelişim

Bu çalışmada, borik asit ilavesi ile sinterlemenin daha hızlı ve /veya daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Şekil 3.5. de görüldüğü gibi %1 ve 2 oranlarında borik asit ilavesi ile alümina esaslı bünyelerde camsız faz miktarında artma olduğu söylenebilir. XRD analizlerinde tespit edilen kalıntı kuvars da kullanılan kilden gelmektedir. Şekil 3.6. da %1 ve %2 borik asit ilaveli kuvars esaslı elektroporselen bünyelere yapılan XRD analizleri verilmiştir. Artan oranlarda borik asit ilavesi ile kuvars tanelerinin çözündüğünü söyleyebilmek mümkündür.

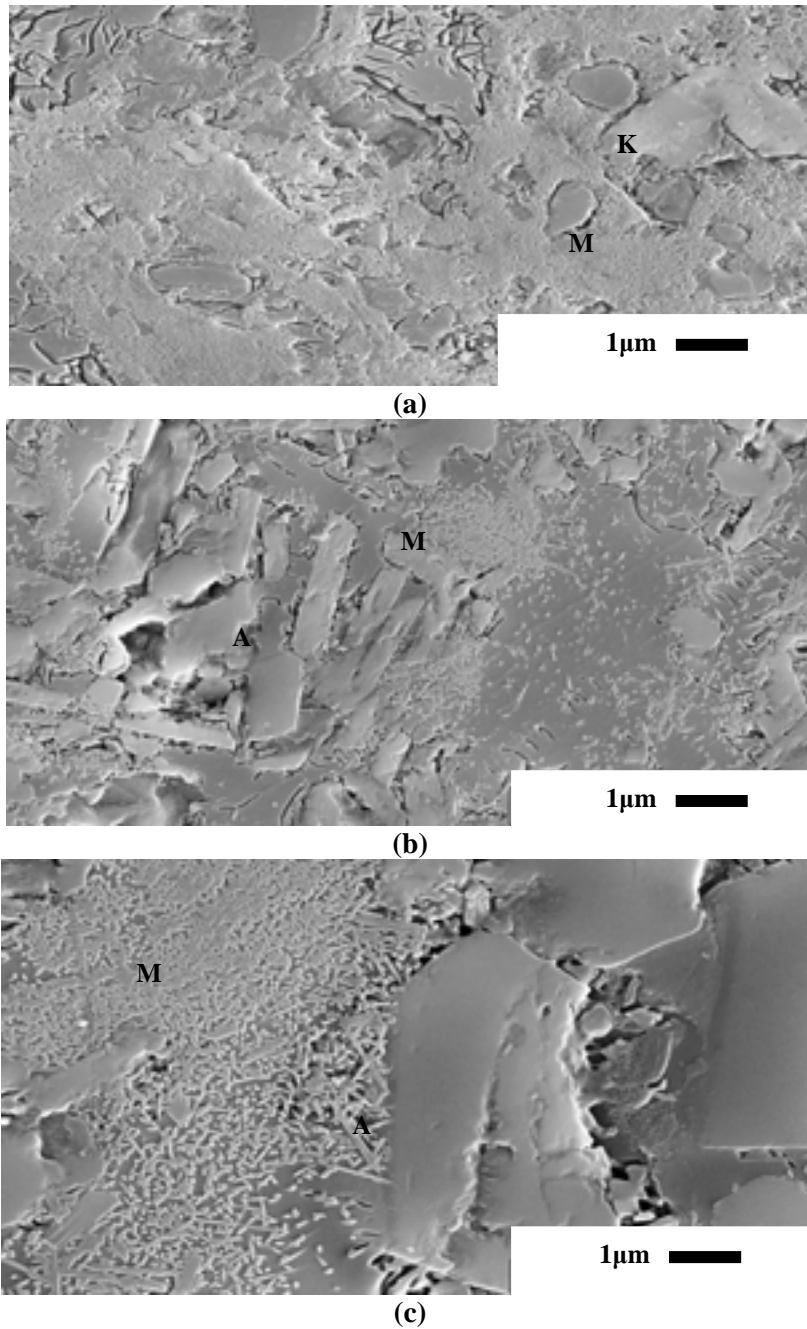


Şekil 3.5. A.M. ve borik asit ilaveli Alumina bünyelerinin XRD analizleri



Şekil 3.6. K.M.ve borik asit ilaveli kuvars bünyelerinin XRD analizi

Şekil 3.7 (a) ve (b) (c) de K.M + %2B ve A.M.+ %2B kodlu elektroporselen bünyelerin parlatılarak HF ile dağlanmış yüzeylerinden alınan temsili SEM görüntülerini verilmektedir. Şekil 3.7 (a) dan K.M + % 2B bünyede camsı faza gömülü durumda kalıntı kuvars (K) ve müllit kristalleri mevcut olup kuvars taneleri etrafında termal gerilimlerden kaynaklanan çatlaklarda bulunmaktadır.. Şekil 3.7 (b) ve (c) A.M.+%2B kodlu bünyeye ait SEM görüntüleridir. Bu görüntülerden görülebildiği üzere 1-2  $\mu\text{m}$  uzunluğunda çubuksu alümina kristallerinin (A) yanında baskın olarak camsı fazın içinde dağılmış nano boyulu iğnesel müllit kristalleri(M) bulunmaktadır. Yüksek büyütmelerde yapılan incelemelerden düşük miktarda da olsa bir kimyasal etkileşim olduğu (üçüncül müllit oluşumu) izlenimi uyandırmaktadır. Alümina esaslı bünyelerde üçüncül (tertiary) müllit oluşumu daha önceki çalışmalarda da bahsedilmektedir [14].



Şekil 3.7. (a)K.M.+%2B ve (b) (c) A.M.+%2B elektroporselen bünyelerin SEM görüntüleri

#### 4. SONUÇLAR

Borik asit ilavesi özellikle alümina esaslı bünyelerde camsı faz miktarında artışa neden olmuştur. Alümina esaslı bünyelerde camsı fazdaki bu artış beraberinde piropplastik deformasyon indekisinde artışa neden olmuştur. Camsı fazın artışı ile gelen olumsuzluklar (mikro çatlak oluşumu v.b.) tepe sıcaklığının ve/veya pişirim süresinin düşürülmesi ile giderilebilecek olumsuzluklardır. Borik asit ilavesi kuvars esaslı bünyede sinterleme başlangıç sıcaklığında yaklaşık 40°C lik bir azalma sinterlemenin daha hızlı olmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, bu çalışmanın sonucunda hammadde maliyetleri de göz önüne alındığında, alüminanın kuvarsa göre yüksek olan maliyeti böhmite ve boksit gibi alternatif alümina kaynağı hammaddeler kullanarak telafi edilebilir.

#### 5. KAYNAKLAR

1. AYDIN T, *Alümina Esaslı Elektroporselen Bünyelerin Geliştirilmesi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2006)
2. Aydın T, Kara A., *Alümina Esaslı Elektroporselen Bünyelerin Geliştirilmesi*, Seres 2007, 678-688
3. Yavuz, S.Y., *İzolator üretimi*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Eskişehir, Türkiye (1994).
4. Korucuoğlu V.S., Taş C.Ö., *Boron doped porcelain tiles*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye, (2005)
5. Tucci A., Esposito L., *Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix*, Journal of European Ceramic Society, 24 (2004)
6. Tulyaganov D.U., Fernandes H.R., *Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies*, Journal of European Ceramic Society, 26, (2006)
7. Restrepo J.J., Dinger D.R., *Controlling Of Pyroplastic Deformation Of Triaxial Porcelain By Using Analytic Dilatometer*, Vol. 8, No 4, Ağustos-2003
8. Vilceç S.E, *Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process*, Qulicer 2002, con 57
9. Ronald H. L., *Alumina in electrical porcelain*, Indiana University of Pennsylvania, Indiana, USA
10. Liebermann J.R., *Avoding quartz in alumina porcelain for high voltage insulator*, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 80, No.6, P 37, (2001)
11. Fassbinder G., *A new ceramic body concept for high voltage insulator*, Process Engineering, DKG 79, No.8, (2002)
12. Walter, H.G., *Almina as a Ceramic Material*, The American Ceramic Society, No.4, USA, (1970)
13. Liebermann J.R., *The standard and trend for alumina porcelain insulator*, Forum of Technology, 17, (2000).
14. Lee W.E., Iqbal Y., *Influnce of mixing on mullite formation in porcelain*, J. Eur. Ceram. Soc. 83 (12) (2000), 3121-3127