

**SERT VE YUMUŞAK PORSELENLERDE PİŞİRİM
SICAKLIKLARI VE SÜRELERİNİN DÜŞÜRÜLMESİ**

Hanife KADIOĞLU

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan – 2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hanife KADIOĞLU'nun “Sert ve Yumuşak Porselenlerde Pişirim Sıcaklıkları ve Sürelerinin Düşürülmesi” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 13.03.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. ALPAGUT KARA
Üye	: Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye	: Prof. Dr. İSKENDER IŞIK
Üye	: Prof. Dr. HALDUN KURAMA
Üye	: Yard. Doç. Dr. VELİ UZ

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SERT VE YUMUŞAK PORSELENLERDE PİŞİRİM SICAKLIKLARI VE SÜRELERİNİN DÜŞÜRÜLMESİ

Hanife KADIOĞLU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Alpagut KARA
2009, 140 sayfa

Bu çalışmada sofraya eşyası bünyelerinde spodumenin etkisi, sert porselen (yüksek sıcaklık), yumuşak porselen (düşük sıcaklık) ve düşük sıcaklık hızlı pişirim olmak üzere üç ana başlık altında incelenmiştir. Yüksek sıcaklık çalışmalarında, K-feldspatlı-kuvarslı, K-feldspatlı-alüminalı ve Na-feldspatlı-kuvarslı bünyeler oluşturulmuştur. Spodumen ilavesi ile maksimum Li_2O miktarı % 0,5 olmasına rağmen sıvı faz oluşum sıcaklığının 10 ile 40°C arasında düştüğü, K-feldspatlı bünyelerin pişmiş mukavemet değerlerinin 100-250 kg/cm^2 kadar arttığı gözlenmiştir. Geliştirilen reçeteler maliyet açısından değerlendirildiğinde ise spodumenin feldspata kıyasla yaklaşık 3,5 kat yüksek maliyeti sebebiyle pişirim sıcaklıklarındaki azalmaya rağmen toplam reçete maliyetinde bir artış olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar çevresel anlamda değerlendirildiğinde ise % 2 spodumenli (S2) bünyede pişirim sıcaklığının yaklaşık 15°C düşmesiyle toplam maliyetin % 7 artmasına karşın, tasarruf edilen yıllık CO_2 emisyonunun 2,7 hektar ormanın bir yılda kullandığı CO_2 miktarına eşit olduğu hesaplanmıştır. Düşük sıcaklık çalışmaları sonucunda geliştirilen reçeteler arasından seçilen bünyeden (DD6) üretim denemesi gerçekleştirilmiştir. Bu deneme sonucunda 1180°C'de ve toplam 5,5 saat sürede pişebilen, krem renkli, ışık geçirgenliği yüksek, su emme değeri sıfır, TS 10850 Porselen Sofra Eşyası standardında yer alan ölçütleri karşılayan bir ürün elde edilmiştir. Düşük sıcaklık hızlı pişirim çalışmalarında ise spodumenin porselen karo hızlı pişirim koşullarında dahi vitrifikasyonu geliştirdiği gözlenmiştir. 1250°C'de toplam süre olarak 88 dakikada rulolu fırında pişirilen, şeffaflığı sert porselen bünyesinden daha yüksek olan bünyeler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Sert Porselen, Yumuşak Porselen, Spodumen, Lityum, Hızlı Pişirim

ABSTRACT

PhD Dissertation

LOWERING FIRING TEMPERATURE AND TIME IN HARD AND SOFT PASTE PORCELAINS

Hanife KADIOĞLU

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor : Doç. Dr. Alpagut KARA
2009, 140 pages**

In this study, the effect of spodumene in tableware bodies was investigated under three main parts; namely, hard paste porcelain (high temperature), soft paste porcelain (low temperature) and low temperature-fast firing. In high temperature studies, K-feldspar-quartz, K-feldspar-alumina and Na-feldspar-quartz bodies were formulated. With the spodumene incorporation, it was found that liquid phase was formed 10 to 40°C lower than that of the standard, even at 0.5 % Li₂O content. Additionally, 100 to 250 kg/cm² increase in fired breaking strength values of K-feldspar bodies was observed. Total cost of the formulations was, however, still high due to almost 3.5 times high price of spodumene compared to K-feldspar in spite of reduced peak firing temperatures. From environmental point of view, though, the calculations showed that 15°C decrease in peak firing temperature of S2 composition corresponds to annual CO₂ emission of forest with a size of 2.7 hectare. Amongst the developed formulations in low temperature studies, a suitable formulation (DD6) was chosen for industrial trials. As a result of the industrial trial, it was possible to produce a product, which is creamy cloured, translucent, zero water absorption and complies with TS 10850 Porcelain Tableware Standards after firing a 1180°C for a total firing of 5.5 hours. In low temperature-fast firing studies, it was shown that spodumene resulted in vitrification even at fast firing conditions of porcelain tile. The products with higher translucency than hard porcelain was fired in a roller furnace at 1250°C for 88 minutes.

Keywords : Hard Paste Porcelain, Soft Paste Porcelain , Spodumene, Lithium, Fast Firing

TEŞEKKÜR

Verdiği bilgiler ve yaptığı önerilerle çalışmalarımı yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Alpagut KARA'ya,

Çalışmamı işletme şartlarında yapma fırsatı tanıyan Kütahya Porselen A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Nafi GÜRAL'a, Genel Müdür Sayın Rüştü DÜVER'e, Porselen ARGE Alan Lideri Sayın Müzeyyen ŞİRİN'e,

Deneysel çalışmalarında bana sınırsız yardımda bulunan Kütahya Porselen A.Ş. ARGE personeli Sayın Fazlı KİRAZ, Sayın Sedat ÜZGÜN, Sayın Handan DÖNMEZ'e, Sayın Dilek YALÇINKAYA, ve Sayın Ahmet OKUYAN'a,

Test çalışmaları esnasında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Sayın Ali İSSİ ve Araş. Gör. Sayın Erhan AYAS'a,

Doktoraya başlamam için beni yüreklendiren; maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen babam Sayın Sabri KADIOĞLU'na, annem ve kardeşlerime,

Tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Hanife KADIOĞLU

Nisan - 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. PORSELEN SOFRA EŞYASI ÜRETİMİ	10
2.1. Porselenin Tarihçesi	10
2.2. Kütahya Porselen A.Ş.	12
2.3. Porselenin Sınıflandırılması	13
2.4. Porselen Hammaddeleri	14
2.4.1. Killer	14
2.4.2. Ergiticiler	16
2.4.4. Dolgu Malzemeleri	17
2.5. Porselen Üretimi	19
2.5.1. Porselenlerin şekillendirilmesi	20
<i>Tornalarda (plastik) şekillendirme</i>	20
<i>Döküm yoluyla şekillendirme</i>	23
<i>Presle şekillendirme</i>	26
2.5.2. Porselenlerin kurutulması	30
2.5.3. Sırlama	35
2.5.4. Pişirme	39
2.5.5. Dekorlama	47
2.6. Porselenin Nihai Ürün Özellikleri	49
2.6.1. Işık geçirgenliği	49
2.6.2. Mukavemet	52
2.6.3. Su emme	61

2.6.4. Çarpma ve parçacık kopma dayanımı	61
2.6.5. Isıl şoka dayanım	63
2.6.6. Mikrodalgaya dayanım	63
2.6.7. Deterjana dayanım	63
2.6.8. Sertlik	64
2.6.9. Kurşun, kadmiyum çözünürlüğü	64
3. SPODUMEN	66
3.1. Lityum ve Lityum Kaynakları	66
3.2. Spodumen	67
3.3. Spodumenin Seramik Sektöründeki Uygulama Alanları	68
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	74
4.1. Kullanılan Hammaddeler	74
4.2. Kullanılan Cihazlar	75
4.3. Numunelerin Hazırlanması	76
4.3.1. Reçetelerin hazırlanması	76
4.3.2. Çamurların hazırlanması ve döküm özelliklerinin tespiti	79
4.3.3. Numunelerin pişirilmesi	80
4.4. Numunelere Yapılan Testler	83
4.4.1. Küçülme değerinin tespiti	83
4.4.2. Su emme tayini	84
4.4.3. Deformasyon tayini	84
4.4.4. Mukavemet değerleri	84
4.4.5. X ışınları difraktometresi ile karakterizasyon	85
4.4.6. Işık geçirgenliği tayini	85
4.6.7. Kromatik koordinat ($L*a*b^*$) tayini	86
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	87
5.1. Reolojik Özellikler	87
5.2. Nihai Ürün Test Sonuçları	90
5.2.1. Yüksek sıcaklık denemeleri	90

5.2.2 Düşük sıcaklık denemeleri	106
5.2.3.Hızlı pişirim denemeleri	110
5.3. Üretim Denemesi	118
5.4. Maliyet Analizi	120
5.5. CO ₂ Emisyonları	122
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	123
6.1. Genel Sonuçlar	123
6.2. Öneriler	125
KAYNAKLAR	127

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Porselen sektöründe üretim maliyetleri	1
1.2. Deneysel çalışma aşamaları	7
2.1. Kuzey Song Hanedanlığı dönemine ait porselen ürünler	11
2.2. Kuvars dönüşümleri	18
2.3. Porselen sofraya eşyası üretimi	19
2.4. Filter presin şematik gösterimi	21
2.5. Vakum presin şematik gösterimi	21
2.6. Tornada tabak şekillendirilmesi (a) Sucuk dilimlerinin kalıp üzerine yerleştirilmesi (b) Kafanın dönerek çamuru şekillendirmesi	22
2.7. Tornalarda fincan şekillendirilmesi (a) Fincanların şekillendirilmesi (b) Kulp yapıştırma makinesi ile kulpların yapıştırılması	23
2.8. Boş döküm yoluyla şekillendirme	24
2.9. Dolu döküm yoluyla şekillendirme	25
2.10. Basınçlı döküm makinesi	26
2.11. Püskürtmeli kurutucu şematik gösterimi	27
2.12. Tabak şekillendirmede kullanılan presler	28
2.13. Yuvarlak olmayan formların şekillendirildiği pres ve rötuşlama sistemi	28
2.14. Presleme aşamaları	29
2.15. Bünyenin kuruma esnasında küçülmesi	31
2.16. Kuruma sırasında bünye hacmi-nem değeri grafiği	32
2.17. Sabit kurutma şartları altında kuruma periyotları	33
2.18. Kurutma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ortalama kritik nem değeri	34
2.19. Sırlama (Lippert) makineleri (a) daldırma yöntemi (b) püskürtme yöntemi	35
2.20. Sırlı dolomitik bünyenin kesiti (a) 2 saat öğütülmüş sırlın düzgün yüzeyi (b) 16 saat öğütülmüş sırlın kabarcıklı yüzeyi	38
2.21. Sır pişirim fırınları	39
2.22. Deformasyon ölçümleri için iki mesnet arasında pişirilmiş numuneler	42

2.23.	Çıkartma kesme makinesi	47
2.24.	Porselen tabak üzerine çıkartma uygulaması	48
2.25.	El ile file uygulaması	48
2.26.	Düzlemesel ve difüze yansıma ve geçirim (a) ürün üzerindeki sır tabakası (b) yarı geçirgen porselen plaka	50
2.27.	Işık geçirgenliği yüksek bünye	51
2.28.	Camsı fazdaki kuvars tanesi etrafında teğetsel gerilme ve tanjantiyal basma kuvvetleri	56
2.29.	Numunedeki çatlak ilerlemesinin SEM görüntüsü	57
2.30.	Çatlak yön değiştirme mekanizmasının SEM görüntüsü (a) müllit ilaveli bünyede (b) kyanit ilaveli bünyede	58
2.31.	Camsı faz içindeki kuvars tanesinin SEM görüntüsü	59
2.32.	Çarpma parçacık kopma aparatı	62
4.1.	Kütahya Porselen işletme fırınları pişirim eğrileri (a) hızlı pişirim (b) yavaş pişirim (tünel fırın)	81
4.2.	Üretim denemesi pişirim eğrisi	82
4.3.	Deformasyon ölçümü (a) çubuğun deformasyon ayağına yerleştirilmesi (b) deformasyon ölçümü	84
5.1	Yüksek sıcaklık denemeleri spodumen içeriği-toplam çekme/deformasyon grafikleri (a) hızlı fırın (b) tünel fırın	92
5.2	Yüksek sıcaklık denemeleri spodumen içeriği-mukavemet grafikleri (a) hızlı fırın (b) tünel fırın	94
5.3	Yüksek sıcaklık bünyelerine ait temsili XRD analizleri (a) S (b) SA (c) SAL grubu	96
5.4	Yüksek sıcaklık bünyelerinin parlatılmış yüzeylerden elde edilen geri saçılımlı elektron görüntüleri (a) S (b) S3 (c) SA (d) SA3 (e) SAL ve (f) SAL3	98
5.5	SAL grubu bünyelerin geri saçılımlı elektron görüntüleri (a) SAL (b) SAL2	99
5.6	Yüksek sıcaklık bünyeleri dilatometre eğrileri (a) S grubu (b) SA grubu (c) SAL grubu	103
5.7	150 dakikada pişirilen DD6 kodlu reçetenin temsili XRD grafiği	109
5.8	Düşük sıcaklık bünyeleri çakışık temassız dilatometre eğrisi	112
5.9	1200 ⁰ C 65 dakikada pişirilen numunelere ait parlatılmış yüzeylerin geri saçılımlı elektron görüntüleri (a) DD6-0 (b) DD6 (c) DD6/A-0 (d) DD6/A	113
5.10	1200 ⁰ C'de pişirilen bünyelerin XRD grafikleri	114
5.11	1200 ⁰ C'de pişirilen parlatılmış dağlanmış (a) K-feldspatlı (b)	115

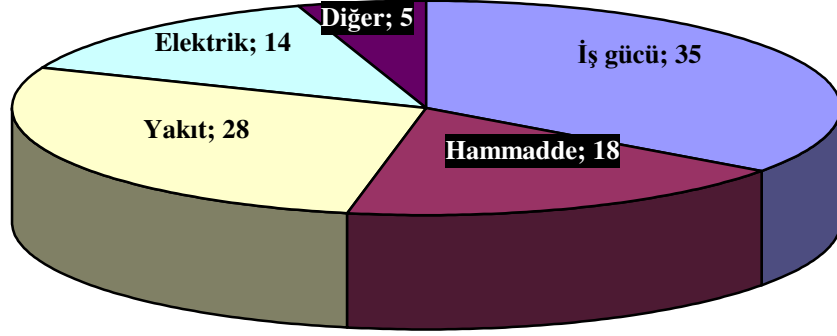
	Na-feldspatlı bünyelerin geri saçılımlı eletron görüntüleri ve kalıntı feldspat tanelerinden alınan EDS analizi	
5.12	1250 °C'de pişirilen numunelerin temsili XRD grafiği	116
5.13	1250 °C 65 dakikada pişirilen numunelerin geri saçılımlı elektron görüntüleri (a) DD6-0 (b) DD6 (c) DD6/A-0 (d) DD6/A	117
5.14	1250 °C 65 dakikada pişirilen dağlanmış numunelerin ikincil elektron görüntüleri (a) DD6 (b) DD6/A	118
5.15	Üretim denemesi numune fotoğrafı	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Mohs sertlik skalası	64
3.1. Ticari öneme sahip lityum mineralleri	67
4.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri	74
4.2. Reçetede kullanılan sert hammaddelerin $d_{(0,9)}$ değerleri	75
4.3. S grubu, SA grubu ve SAL grubu standart reçeteleri	76
4.4. Spodumenli reçeteler	77
4.5. Reçetelerin Seger formülleri	77
4.6. Düşük sıcaklık denemeleri için hazırlanan reçeteler	78
4.7. Düşük sıcaklık reçetelerinin Seger formülleri	78
4.8. Düşük sıcaklık hızlı pişirim denemelerinde kullanılan reçeteler	78
4.9. Düşük sıcaklık reçetelerinin Seger formülleri	79
4.10. Düşük sıcaklık denemeleri pişirim sıcaklıkları ve süreleri	82
4.11. Rulolu fırında yapılan denemelerde kullanılan fırın rejimleri	83
5.1 Sert porselen çamurlarının tane boyut dağılımları	87
5.2 Yüksek sıcaklık çamurlarının döküm özellikleri	88
5.3 DD6 kodlu düşük dereceli reçetenin döküm özellikleri	89
5.4 İşletme fırın denemeleri çekme, deformasyon ve mukavemet değerleri	90
5.5 Yüksek sıcaklık bünyeleri camsı faz oluşum sıcaklıkları	100
5.6 Yüksek sıcaklık denemeleri kromatik koordinat ($L*a*b^*$) değerleri	105
5.7 Düşük sıcaklık denemeleri su emme değerleri	107
5.8 Düşük sıcaklık denemeleri hesaplanan ışık geçirgenliği değerleri	108
5.9 Düşük sıcaklık denemeleri kromatik koordinat ($L*a*b^*$) değerleri	110
5.10 Düşük sıcaklık hızlı pişirim denemelerinin nihai ürün özellikleri	111
5.11 İşletme rulolu fırınında pişirilen numunelerin su emme değerleri	119
5.12 Üretim denemesinde hazırlanan granül özellikleri	119
5.13 Üretim denemesinde hazırlanan döküm çamuru özellikleri	120
5.14 Kütahya Porselen hızlı pişirim tünel fırın gaz tüketim değerleri	122

1. GİRİŞ

Porselen üretim sektöründe üretim maliyetlerine bakıldığında maliyetin büyük kısmının iş gücü olduğu görülmektedir. Bunun dışında diğer maliyetler hammadde, yakıt ve elektrik giderleridir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Porselen sektöründe üretim maliyetleri (Kütahya Porselen)

Porselen sofrası sektöründe işgücü maliyetlerinin azaltılması için daha az işgücü gerektirecek yeni teknolojiler geliştirilmektedir. Şimdiye kadar tabak tornalar yerine preslerin kullanılmaya başlanması, tezgah döküm yerine basınçlı döküm makinelerinin geliştirilmesi, fabrikalarda otomatik ray hatlarının ve yeni fırın teknolojilerinin geliştirilmesi iş gücü maliyetlerinin azaltılmasında önemli katkılar sağlanmıştır.

Firmalar muadil olabilecek hammadde araştırmaları yapmaktadırlar. Bunun yanı sıra, reçetelerinde çeşitli atıkların kullanılmasıyla hammadde maliyetlerinde düşüş sağlamaya çalışmaktadırlar. Ayrıca, hammadde ve enerji maliyetlerinin azaltılmasına yönelik pek çok bilimsel çalışma da yapılmaktadır (Andreola ve ark. 2008, Brangça ve Bergmann 2004, Cowan ve ark. 1950, Crespo ve Rincon 2001, Dana ve ark. 2004a, Dana ve Das 2004b, Dana ve ark. 2005, Esposito ve ark. 2005, Karamanov ve ark. 2006, Kurama ve ark. 2007, Luz ve Ribeiro 2007, Matteucci ve ark. 2002, Mukhopadhyay ve ark. 2006, Pontikes ve ark. 2007a, Raimondo ve ark. 2007, Rambaldi ve ark. 2007, Torres ve ark. 2007, Tucci ve ark. 2004, Tulyaganov ve ark. 2006a, Youssef ve ark. 1998).

Üretim prosesi yüksek miktarda enerji gerektirir ve enerji maliyeti toplam üretim maliyetleri arasında önemli bir yer tutar (Şekil 1.1). Dünya enerji krizi ve çevresel kirlenme nedeniyle enerji kullanımını düşürmeye yönelik çalışmalar oldukça önemlidir (Agrafiotis ve Tsoutsos 2001).

Enerji kaynaklarından olan kömür, fuel oil, benzin, doğal gaz gibi fosil yakıtlar, çevreye sera gazı olan karbondioksit verdiklerinden dolayı küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Dünyada tüketilen enerji miktarının artışına paralel olarak CO₂ emisyonu da artmaktadır. Karbondioksit emisyonu en az olan fosil yakıt doğal gazdır. Karbondioksit dışında diğer başlıca sera gazları metan (CH₄), nitrik oksit (NO), hidroflorokarbon (HFC), kükürthekezafloreürdür (SF₆).

Spence (2007) “Küresel Isınma Sağlıklı Bir Dünya İçin Çözümler” adlı eserinde, küresel ısınma nedeniyle sıcak hava dalgaları, kuraklıklar, sağanak yağmurlar, sel baskınları hortumlar ve kasırgaların artabileceğini belirtmiştir. Soğuk hava dalgası ve çetin kar fırtınalarında azalmalar olabileceğini ve bu azalma ile birlikte yağmur fırtınaları ve sellerin sık yaşanacağını ifade etmiştir. Alternatif enerji kaynaklarının kullanılması ve emisyonların azaltılması veya kesilmesi büyük maliyet tasarruflarının yapılmasına sebep olacaktır. Bir araştırma firması olan İklim grubu tarafından hazırlanan son raporda bazı sanayileşmiş ülkelerin karbondioksit emisyonlarını azaltmasıyla karlarını yükselttiklerini ifade etmişlerdir. Rapora göre İngiltere'nin Enerji Eylem Programı emisyonları kısımda ülkeyi bir milyar dolardan fazla paradan kurtarmıştır (Spence 2007).

Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi üretim maliyetinin % 16'sını oluşturan enerji maliyetlerinin ve % 18'lik kısmını oluşturan yakıt maliyetlerinin büyük kısmı pişirme aşamasından kaynaklanır. Farklı pişirim teknolojilerinin geliştirilmesinin yanı sıra, bünye gelişme sıcaklığının düşürülmesi ile ilgili olarak da çalışmalar yapılmaktadır.

Pişirim sıcaklığının düşürülmesi ile ilgili olarak, gerek sofraya eşyası, gerekse seramik karo bünyeler üzerine yapılan çalışmaların bazı örnekleri aşağıda verilmiştir:

1- Atıkların değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmalar:

- Youssef ve ark. (1998) duvar ve yer karosu bünyelerinde hammadde ve enerji maliyetini düşürmek amacıyla soda camı kullanmışlardır. Cam ilavesiyle bünyenin densifikasyon özelliklerinin geliştiğini tespit etmişlerdir.
- Crespo ve Rincon (2001) porselen stoneware reçetesinde granit atıkları ve fırın uçucu külleri kullanarak sinterleme sıcaklığını düşürmeyi başarmışlardır.
- Matteucci ve ark. (2002) porselen stoneware karolarda feldspat yerine soda kireç camı kullanarak sinterleme davranışlarını incelemişlerdir. Soda kireç camı ilavesinin densifikasyon hızını arttırdığını belirtmişlerdir.
- Dana ve ark. (2004) bünyede belirli oranda kuvars yerine uçucu kül kullanmışlardır ve pişirim sıcaklığının düştüğünü tespit etmişlerdir. Bünyede oluşan müllit miktarının arttığını ve mukavemet değerinin arttığını belirtmişlerdir.
- Brangça ve Bergmann (2004) geleneksel porselen bünyelerde feldspat yerine soda kireç cam atığı kullanarak pişirim sıcaklığını 1340 °C'den 1240 °C'ye düşürmeyi başarmışlardır. Ancak bünyenin sinterleme aralığı daralmıştır.
- Tucci ve ark. (2004) porselen stoneware karolarda Brangça ve Bergmann (2004)'a benzer bir çalışma gerçekleştirerek albit yerine soda kireç camı kullanmışlardır. Bünyede % 10 albit yerine % 10 cam kullanımıyla sinterleme sıcaklığının önemli derecede düştüğünü ve mekanik özelliklerin geliştiğini tespit etmişlerdir.
- Dana ve ark. (2005) geleneksel porselen karolarda uçucu kül ve yüksek fırın atıkları kullanmışlar ve bünyelerde daha erken vitrifikasyon sağlamışlardır. Atıkların kullanımıyla bünyede anortit ve müllit kristalin fazları gelişmiş ve böylece bünyenin mukavemeti artmıştır.
- Karamanov ve ark. (2006) bünyede %15 pişmiş porselen atığı kullanarak pişirim sıcaklığını düşürmüşlerdir.

- Torres ve ark. (2007) porselen stoneware yer karosu bünyelerinde granit ve kuvarsitin kesme ve parlatma atıklarını kullanmışlardır. Özellikle granit atıkları yüksek miktarda ergitici içerdiğinden sinterleme sıcaklığını düşürmüştür. Ayrıca, atıkların değerlendirilmesiyle hem üretim maliyeti düşürülmüş, hem de çevreye olumlu katkı sağlanmıştır.
- Rambaldi ve ark. (2007) seramik karo bünyelerinde porselen stoneware parlatma işlemi atıklarını feldspat yerine kullanmışlardır. Özellikle %10 atık ilavesiyle bünyenin mekanik özelliklerini değiştirmeden maksimum pişirim sıcaklığında düşme elde etmişlerdir. Ayrıca, mikroyapısal homojenliği nedeniyle elde edilen bünyelerin parlatılabilirliği artmıştır.
- Pontikes ve ark. (2007a) tuğla kiremit (kil karışım) bünyelerinde Bayer prosesinde çıkan boksit atıklarını kullanarak sinterleme sıcaklığını düşürmüşlerdir.
- Pontikes ve ark. (2007b) kil karışım bünyelerinde soda kireç cam atığı kullanarak sinterleme başlangıç sıcaklığını düşürmüşlerdir. Ayrıca daha düşük tane boyutlu cam atıklarının kullanımının da densifikasyonu geliştirdiğini tespit etmişlerdir.
- Luz ve Riberio (2007) porselen stoneware reçetelerde feldspat yerine cam tozu kullanmışlardır ve cam tozunun etkili bir ergitici olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada feldspatla birlikte az miktarda atık cam tozu kullanılmasıyla, bekledikleri fiziksel özelliklere sahip bünye elde edilmiştir.
- Raimondo ve ark. (2007) porselen porselen stoneware karolarda albit yerine TV/PC katot tüp ve ekran cam atıkları kullanmışlardır. Özellikle katot tüp cam atıkları kullanılan bünyelerin maksimum densifikasyon sıcaklığını ve gerekli aktivasyon enerjisini düşürmeyi başarmışlardır.
- Andreola ve ark. (2008) porselen stoneware karo bünyesinde albit yerine panel katot ışın tüp (CRT) cam atıkları kullanmışlar ve sinterleşme özelliklerini incelemişlerdir. Uygun miktarda atığın

feldspat ile yer değiştirmesiyle densifikasyonun arttığını, sinterleme sıcaklığının ve aralığının azalığını ve fiziksel özelliklerin geliştiğini tespit etmişlerdir.

2- Alternatif ergitici kullanılarak yapılan çalışmalar:

- Mukhopadhyay ve ark. (2003) stoneware bünyelerde uygun oranda talk/feldspat karışımının vitrifikasyon sıcaklığını 50 °C düşürdüğünü tespit etmişlerdir.
- Baran ve ark. (2003) tek pişirim bünyelerde bor içerikli firit kullanmışlardır ve anortit oluşum sıcaklığını 100 °C düşürmüşlerdir.
- Esposito ve ark. (2005) porselen ve stoneware karolarda potasyum feldspat yerine nefelin siyenit kullanarak sinterleme zamanını 100 dakikadan 25–30 dakikaya düşürmüşler ve daha homojen yapıda, dar boyut dağılımına sahip küçük porlu bir mikroyapı elde etmişlerdir. Bünyelerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.
- Tulyaganov ve ark. (2006) %1,5'u geçmemek kaydıyla Li₂O ilavesiyle pişirim sıcaklığını 100–120 °C düşürmeyi başarmışlardır.
- Tulyaganov ve ark. (2007) bünyeye ZnO'li sıvı ilavesi yaparak pişirim sıcaklığını düşürmüşler ve sinterleme aralığını geliştirmeyi başarmışlardır.
- Kurama ve ark. (2007) duvar karosunda bor atıklarını kullanarak, bünyenin sıvı faz oluşumunu arttırmak suretiyle vitrifikasyon derecesinin geliştiğini tespit etmişlerdir. Atık ilaveli bünyenin standart bünyeye göre daha gelişmiş fiziksel özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. .
- Tucci ve ark. (2007) porselen stoneware karoların mekanik özelliklerini geliştirmek için yaptıkları çalışmada spodumen kullanmışlardır ve spodumenin sinterleme sıcaklığını düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

Bu tez çalışmasında sofraya eşyası porseleni pişiririr sıcaklığını düşürmek için lityum kullanılmasına karar verilmiştir.

1970'li yıllarda seramik bünyelerde lityumun nefelin siyanit ve feldspatla beraber kullanıldığında ergitici olarak çok efektif rol oynayabileceği keşfedilmiştir. Tulyaganov ve ark (2006), standart porselen bünyesinde (%50 kaolen, % 25 kuvars ve % 25 feldspat) %2 ve %4 oranında Li_2CO_3 kullanarak pişiririr sıcaklığını 1350 °C'den 1200 – 1250 °C'lere indirmeyi başarmışlardır. Irish ve Haigh (1992) sağlık gereçleri bünyesinde spodumen kullanarak pişiririr sıcaklığının 20 – 30 °C düştüğünü ifade etmişlerdir.

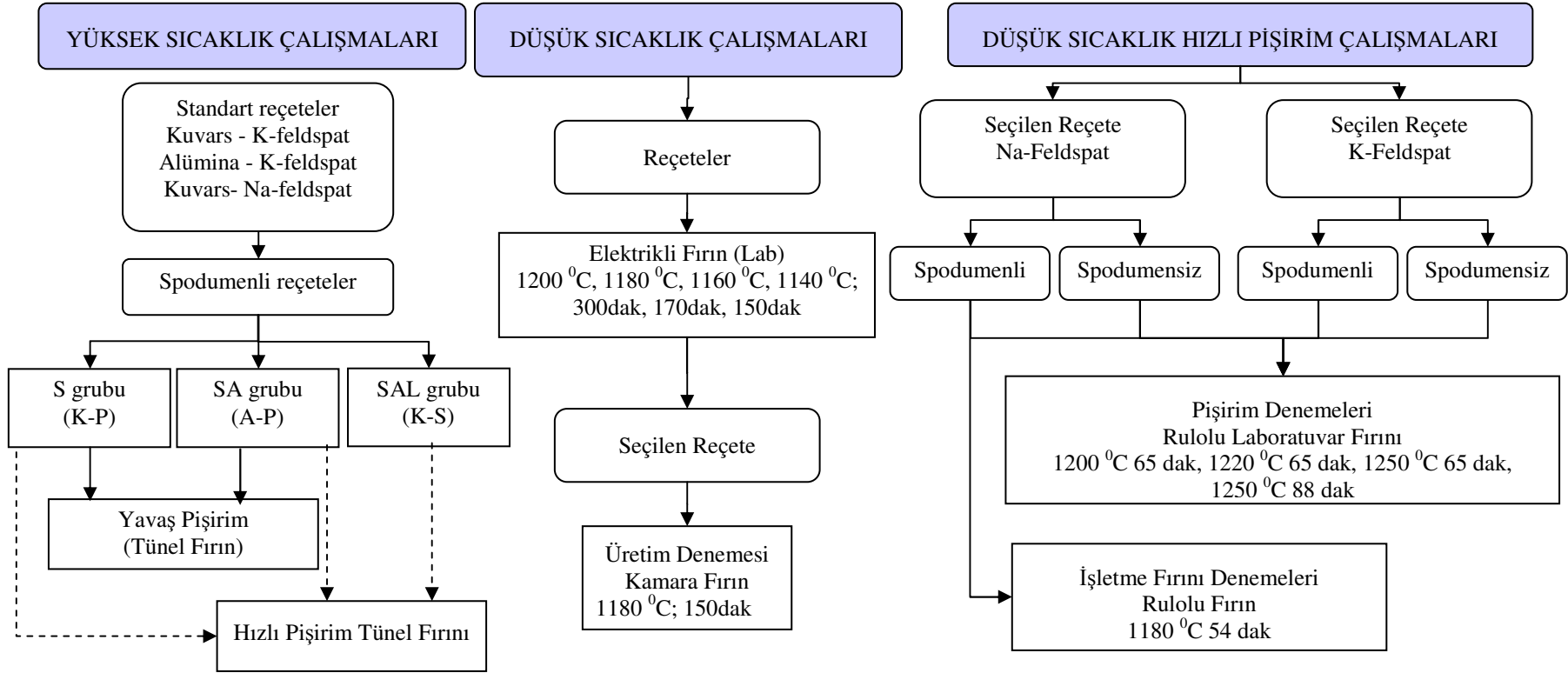
Yüksek maliyeti ve karbonat içeriği nedeniyle Li_2CO_3 bu çalışmada tercih edilmemiştir (karbonat varlığı hem bünyede pinhole sebep olacak, hem de CO_2 emisyonunu arttıracaktır). Bunun yerine, yaklaşık olarak % 8 Li_2O içeren, bir alüminyum silikat minerali olan, ticari olarak temin edilebilen spodumen kullanılmıştır.

Sert porselen sofraya eşyası bünyesinde spodumen kullanarak, bünyenin fiziksel özelliklerini bozmadan, pişiririr sıcaklığının düşürülmesini sağlamak; sert porselende seçilen reçeteden yola çıkarak şeffaflık derecesi yüksek, yumuşak porselen bünyesi geliştirmek ve spodumenin düşük derecede hızlı pişiriririme olan etkisini incelemek çalışmanın amacı olarak belirlenmiştir.

Değerlendirmede kolaylık sağlamak amacıyla çalışma 3 ana başlık altında incelenmiştir:

- 1- Sert porselen (yüksek sıcaklık) denemeleri
- 2- Yumuşak porselen (düşük sıcaklık) denemeleri
- 3- Düşük sıcaklık hızlı pişiririr denemeleri

Şekil 1.2'de çalışma aşamaları görülmektedir.



Şekil 1.2. Deneysel çalışma aşamaları

Yüksek sıcaklık denemelerinde Kütahya Porselen işletme şartlarına uygun standart reçete oluşturularak ağırlıkça % 2, % 4 ve % 6 oranında spodumen ilave edilmiş ve aynı oranda K-feldspattan azaltılmıştır (S grubu reçeteleri).

Özellikle Avrupalı otel müşterileri parçacık kopma dayanımı yüksek ürünler talep etmektedirler. Son zamanlarda bazı firmalar parçacık kopmaya karşı müşterilerine 3 – 5 yıl garanti vermektedirler. Literatürde alüminalı bünyelerin kuvarslı bünyelerden daha yüksek mukavemete sahip olduğu belirtilmektedir (Amigo ve ark. 2005). Ar-ge çapında yapılan denemelerde mukavemeti yüksek bünyelerin parçacık kopma dirençlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple alüminalı bünyelerin oluşturulması kararlaştırılmıştır. S grubu standart reçetesinde kuvars yerine alümina tercih edilmiştir ve reçetede K-feldspattan azaltılarak ağırlıkça %2, %4 ve %6 oranında spodumen eklenmiştir (SA grubu reçeteler).

Çalışmada spodumenin Na-feldspatlı bünyelerde etkisini araştırmak amacıyla bu reçetelerin de oluşturulmasına karar verilmiştir. S grubu standart reçetesinde K-feldspat yerine Na-feldspat kullanılmış ve reçetede Na-feldspattan azaltılarak ağırlıkça % 2, % 4 ve % 6 oranında spodumen ilave edilmiştir (SAL grubu reçeteler).

Bazı müşterilerden ışık geçirgenliği yüksek, kemik porseleni görünümünde ürün talepleri gelmektedir. Kemik porselen mukavemeti ve ışık geçirgenliği sert porselenden daha yüksek bir üründür. Ancak, sert porselenden daha düşük sıcaklıkta pişiriliyor olmasına rağmen, kemik külü maliyeti nedeniyle üretim maliyeti yüksektir. Çalışmada üretim maliyetlerinin düşürülmesi ana hedef olduğu için kemik porseleni gibi ışık geçirgenliği yüksek, açık krem renkli, düşük sıcaklıkta pişirilen, aynı zamanda reçete maliyeti yüksek olmayan bir ürün geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Düşük sıcaklık denemelerinde % 4 spodumenli porselen bünyesi (K-feldspat-kuvars) başlangıç reçetesi olarak seçilmiştir. Bünye gelişim sıcaklığını düşürebilmek amacıyla kuvars miktarı azaltılıp, ergitici miktarı arttırılmıştır. Özellikle ışık geçirgenliği değerine bakılarak seçilen reçetenin işletme koşullarında üretim denemesi gerçekleştirilmiştir.

Seçilen reçetenin spodumensiz hali ve K-feldspat yerine sodyum feldspat kullanılmış numuneleri hızlı pişirim rejimlerinde laboratuvar tipi roller fırında pişirilmiştir. Spodumenli ve spodumensiz reçetenin Kütahya Seramik fırınlarında 1180 – 1195 °C’lerde soğuktan soğuğa 52 – 54 dakikada pişirilmiştir. Hızlı pişirilen numunelerin su emme ve ışık geçirgenliği değerlerine göre kıyaslamaları yapılarak, spodumenin hızlı pişirime olan etkisi incelenmiştir.

2. PORSELEN SOFRA EŞYASI ÜRETİMİ

Sert porselen % 50 kil, % 25 feldspat ve % 25 kuvars içeren, % 0,5'den daha az açık poroziteye sahip, beyaz, yarı saydam ürün olarak tanımlanır (Chiang ve ark.1997; Batista ve ark. 2001; Mukhopadhyay ve ark. 2006; Karamanov ve ark. 2006; Lee ve Iqbal 2001).

2.1. Porselenin Tarihçesi

Çin'de ilkel porselenden Seladona geçişin olduğu Doğu Han Hanedanlığı'ndan (M.S.25-220) itibaren her hanedanlık çeşitli porselenleriyle ünlü olmuştur (Yanga ve ark. 2005).

Bilinen ilk mavi-beyaz porselen Tang Hanedanlığı'na (M.S. 618 – 907) aittir (Cheng ve ark. 2005). Kuzey Song Hanedanlığı (M.S. 960–1279) Guan, Ge, Ru, Jun ve Ding ürünleriyle meşhurdur (Şekil 2.1). “Ru” ürünlerin üretimi Kuzey Song Hanedanlığı'nın ilk dönemlerinden başlamış ve Yuan Hanedanlığı'nda (M.S. 1271–1368) sona ermiştir. Bulut mavisi, açık yeşilimsi-mavi gibi sır renkleriyle bilinir. Ürünler çivi desteklerle üst üste pişirilmiştir (Yanga ve ark. 2005). Kompleks şekilli, beyaz porselenler çan fırınlarında üretilmiş ve Ding ürünler olarak ün kazanmıştır (Lia ve ark. 2005). Ge olarak ün kazanmış ürünler Ge fırınlarında üretilmiştir ve çatlak sırlıdır. Çatlaklar sarı ve siyah renktedir ve ürünün ayak kısmı siyah ve ağız kısmı mordur. Bu ürünlerin taklidi Ming Hanedanlığı (M.S. 1368–1644) döneminde yalnızca siyah çatlaklı olarak üretilmiştir (Xie ve ark. 2007).



Guan Porselen



Ru Porselen



Ge Porselen



Jun Porselen



Ding Porselen

Şekil 2.1. Kuzey Song Hanedanlığı dönemine ait porselen ürünler (Google görseller)

Çinliler porselen hammaddesi olarak “Petunse” adını verdikleri feldispatik kayaç ile beyaz pişen kaolen kullanmışlardır.

Porselen çamurunu, istenilen plastikliğe erişebilmesi için uzun süre dinlendirmişlerdir. Sır değişik saydamlıkta birkaç tabaka halinde uygulandığı için mat-parlak görünümündedir.

Porselen üreticileri Ming Hanedanlığı (M.S.1368–1644) sırasında ünlü mavi-beyaz sır altı porselenini üretmişlerdir. Sır üstüne boyama ve genel dekorlama teknikleri bu dönemde gelişmiştir. Qing Hanedanlığı (M.S. 1644–1912) zamanında geniş renk seçenekleri elde edilmiştir.

M.S. 1100’lü yıllardan 1500’lü yıllara kadar porselen yapımının sırları Kore ve Japonya’ya yayılmıştır (Gates 2001). Koimari porselenleri Japonya’da Kyushu adasında 17. yy’ın başlarında Kokutani-stili, Kinran-stili, Kakiemon-stili ve Nabeshima-stili olmak üzere 4 çeşit olarak üretilmiştir. Tüm çeşitleri sır üstü ve sır altı kırmızı, sarı, yeşil, violet ve mavi renklerden oluşmaktadır ve yüksek sosyal sınıflarda kullanılmıştır (Kajihara ve ark. 2007).

12.-14. yy’ lar arasında Venedikli tüccarlar “fine porselen” ürünlerini ilk kez Avrupa’ya getirmişlerdir. O dönemde Avrupa’daki ürünler opak, kahverengi

ve kalın kil ürünleri olduğundan ince, beyaz ve geçirgen olan bu porselenler çok değerli olarak görülmüş ve bu ürünlerin yalnızca Çin'de bulunan hammaddelerle yapıldığına inanılmıştır.

1575 yılında Floransa'da ilk yumuşak porselenler denenmiştir. Cam, kil ve kum karışımından oluşan bu ürünler deneysel çalışmaların ötesine geçememiştir (Ryan ve Radford 1997).

Sır altı mavi renkte, transparanlığı çok yüksek olmayan gerçek (sert) porselen Avrupa'da ilk kez 1709'da Meissen fabrikasında üretilmiş olup, J.G. Hoeroldt ve J.J. Kaendler tarafından geliştirilmiştir (Uda ve ark. 1999).

Türkiye'de ilk porselen denemeleri Osmanlı İmparatorluğu zamanında, 18.yy sonlarında İstanbul – Haliç yöresinde özellikle Galata ve Balat' daki küçük atölyede yapılmıştır. İlk porselen fabrikası olan Yıldız Porselen ve Çini Fabrikası, 1892 yılında Fransızların destekleriyle kurulmuştur (Arcasoy, 1983).

Günümüzde sofraya ve süs eşyası sektöründe 8 adet büyük ve orta ölçekli firma bulunmaktadır. Büyük ve orta ölçekli firmalar arasında Kütahya Porselen, Güral Porselen (Heriş), Edip Çini, Altın Çini (Kütahya), Porland Porselen (Bilecik), Sanat Toprak (Pazaryeri/Bilecik) ve Yıldız Çini (Topkapı/İstanbul) sayılabilir. Ayrıca, sektörde kapasiteleri 10 bin ton/yıl civarında olan, 250-300 civarında küçük ölçekli ve atölye düzeyinde üretici mevcuttur. (Yılmaz 2006).

2.2. Kütahya Porselen A.Ş.

Kütahya Porselen, 1973 yılında Türkiye'nin Seramik başkenti Kütahya' da Sümerbank, Vakıfbank, DESİYAB, Sınai Kalkınma Bankası, Esbank, İş Bankası ve Kütahya Belediyesi ile beraber çok ortaklı bir halk şirketi olarak kurulmuştur. 1984 yılında sermaye artırımına yönelmiş ve gerekli olan garantör ücreti Gürallar Şirketler Grubu tarafından temin edilmiştir. Şirketin aynı tarihte bankalar hisseleri Gürallar Şirketler Grubuna devredilmiş ve finansman-yatırım eksikleri tamamlanmıştır. Kapasitesini ilk etapta, yılda 3200 ton'dan 7500 ton'a çıkaran Kütahya Porselen, üretim kapasitesini 2002 yılında 10.000 ton' a yükseltmiştir. 160.000 m² kapalı alana ve 1300'den fazla çalışana sahiptir.

Günümüzde Kütahya Porselen sofraya eşyaları üretim kapasitesini Porselen ve Naturaceram markaları adı altında toplam 60 milyon parçadır. Bu kapasite ile başta yurtiçi olmak üzere yedi kıtada 42 ülkede doğrudan veya dolaylı olarak tüm dünyanın hizmetine sunulmaktadır. İhracatın büyük çoğunluğu kalite beklentisi ve satın alma gücü yüksek AB ve ABD'ye yapılmaktadır.

2.3. Porselenlerin Sınıflandırılması

Porselenler kullanımına göre sofraya eşyası, sağlık gereçleri, kimyasal, teknik ve elektrik porselenleri olarak sınıflandırılırlar. Porselenlerin tümü kuvars, feldispat ve kaolen hammaddelerinden oluşur. Ayrıca kaolen, kuvars ve alkalice zengin firitten oluşan özel firit porselenleriyle, kaolen, pegmatit ve kemik külünden oluşan kemik porseleni ifade edilmesi gereken porselen türleri arasındadır.

Pişirim sıcaklığına göre yapılan diğer sınıflandırmada porselen ürünler, sert ve yumuşak porselen olmak üzere ikiye ayrılır. Sert porselenler 1380 – 1400 °C' de pişirilirken, yumuşak porselenlerin pişirim sıcaklığı yaklaşık 1200 - 1250 °C civarındadır ve enerji maliyetinin düşük olması nedeniyle üretim maliyeti sert porselenden daha düşüktür (Tulyaganov ve ark. 2007).

Sert porselenler genel olarak % 50 kaolen, % 25 feldispat ve % 25 kuvarstan oluşmaktadır (Tulyaganov ve ark. 2006a). Pişmiş sert porselenin özellikleri ışık geçirgenliği, bünyesinin beyazlığı, yüzey sertliği ve dayanımıdır. Sırı şeffaf olduğundan sır altı ve sır içi dekorlamaya uygundur.

Yumuşak porselenlerin bisküvi pişirimleri yüksek, sır pişirimi ise daha düşük sıcaklıkta yapılmaktadır. % 50–65 oranında kemik külü içeren kemik porselenleri (bone china) de yumuşak porselen sınıfına girmektedir (Kibici 2002). İlk kez M.S. 1800 yılında Josiah Spode II tarafından geliştirilmiş ve ticari olarak üretilmiştir. Günümüzde uzak doğu ülkeleri de dahil olmak üzere pek çok ülke tarafından üretilmektedir. Beyazlığı, ışık geçirgenliği, yüksek sır ve dekorasyon kalitesi ve yüksek mukavemeti ile en çekici ve en pahalı sofraya eşyasıdır (Kara ve Stevens 2002).

Sert porselenler ve kemik porseleni ürünlerin her ikisi de beyaz ve ışık geçirgenliği olan ürünlerdir. Bone china yüksek oranda kristal faz içeren bir mikroyapıya sahiptir ve bu sebeple parçacık kopma direnci yüksektir. Fakat üzerine uygulanan sır nedeniyle bone china ürünlerin çizilmeye karşı dayanımları (sertlik) sert porselenlerden daha düşüktür. Sert porselenlerde ise camsı fazın yüksek olması sebebiyle kenar kısımları kolayca kopar. Sırlarında daha fazla silika içeren sert porselenlerin aşınma dirençleri ve kimyasal kararlılıkları yüksektir (Çapoğlu ve Messer 2004).

2.4. Porselen Hammaddeleri

Çoğu porselen ürünler 3 tip bileşenden oluşur: killer, ergiticiler ve dolgu malzemeleri. Killer bünyeye plastiklik verir, böylece şekillendirme kolaylaşır ve bünyenin ham mukavemeti artar. Ergiticiler pişme sırasında ergiyerek camsı faz oluşturur ve nihai ürünün mukavemetini sağlar, pişme sıcaklığını düşürür. Dolgu malzemeleri ise, pişmiş bünyenin termal genleşmesini kontrol altına alır (Ryan ve Radford 1997). Bu hammaddeler aşağıda açıklanmaktadır.

2.4.1. Killer

Kilin tanımı ilk defa 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, tane boyutu ve pişirilince sertleşmeyi içeren esaslar çoğunlukla sabit kalmışsa da, bu tanım o zamandan beri birçok kez değiştirilmiştir. AIPEA (Association Internationale Pour L'etude Des Argiles; International Association For The Study of Clays) komitesi killeri, doğal olarak oluşmuş, ince taneli, uygun miktarda su ile karıştırıldığında plastik hale gelen ve kurduğunda veya piştiğinde sertleşen mineraller olarak tanımlamıştır (Işık 1996 ve Bergaya 2008).

Ana kayalardan fiziksel erozyonla dönüşerek oluşan birincil kil mineralleri ve kimyasal ayrışma yoluyla oluşan ikincil kil mineralleri olmak üzere oluşumlarına göre ikiye ayrılır (Fagel 2008).

Yüklerine göre tabakalı kil mineralleri 3 grupta incelenir (Bergaya 2008):

- Yüksüz mineraller (talk, pyropillit, kaolen),
- Negatif yüklü mineraller (smektit, vermikülit),
- Pozitif yüklü mineraller (çift tabakalı hidroksitler).

Genel olarak akışkan hale gelmeden bünyesine daha fazla su alan killer daha plastiktir. Bu Atterberg plastiklik indeksinin temelidir. Kuru kile yavaşça su ilave edildiğinde kil plastik olmaya ve yapışmaya başlar.

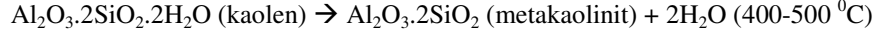
Her kil tanesinin etrafında kararlı film tabakası oluşması için gerekli minimum su miktarı, kilin kuru ağırlığının yüzdesi olarak ifade edilir. Daha fazla su ilave edildiğinde kil yumuşar ve kendi ağırlığı ile akışkan duruma gelir. Bu aşamanın değerini ilk aşamadaki gibi net olarak tayin etmek güçtür. İlk aşamada elde edilen değer P_w plastiklik limiti, ikinci aşamada elde edilen değer L_w sıvı limiti olarak tanımlanır. Atterberg plastiklik limiti $L_w - P_w$ şeklinde ifade edilir. Plastiklik limiti P_w , kilin yüzey alanına ve bünyesinde bulunan katyonların miktarına bağlıdır. Sıvı limitinde kil etrafında oluşan film tabakası maksimum kalınlığa ulaşır ve ilave edilen daha fazla su bünyede serbest halde kalır (Worrall 1986).

Seramik bünyelerde uygun killerin kullanımı plastikliği ve mukavemeti sağlar. Kaolen ve bağlama kili olmak üzere iki tip kil kullanılır. Her ikisi de kaolinitik yapıdadır ve ana safsızlık olarak kuvars ve minör safsızlık olarak da Fe_2O_3 ve TiO_2 içerir. Killerin tane boyutları kaolenlere göre daha incedir. Bu sebeple bağlama killeri bünyeye daha fazla plastiklik sağlarlar. Yapısında bulunan safsızlıklar seramik ürünün pişme rengini etkiler (Das ve ark. 2005a).

Kaolen hammaddesi kaolinit, mika grup mineralleri ve kuvars karışımından oluşur. Karışım oranları kaolenin ısıtılma sırasındaki davranışını etkiler. Kristobalit fazlalığı seramik ürünlerin termal genleşmesini istenmeyen şekilde artırabilir, alfa-beta dönüşümü sırasında ürünlerin çatlamasına sebep olabilir.

Daha az serbest kuvars içeren killerde daha fazla müllit oluşur. Oluşan miktar, faz diyagramlarından teorik olarak hesaplanan değere yakındır. Kaolinitik killerde müllit ve kristobalit oluşumu görülür ve yapıda iğnemsil birincil müllit baskındır. İllitik killer potasyumca zengin olduğundan pişirme sırasında büyük miktarda eriyik bölgeleri oluşur, kristobalit oluşumu önlenir. Pişirme prosesi dehidroksilasyon, kil minerallerinin yeniden düzenlenmesi, müllit oluşum prosesi ve densifikasyon özelliklerine etki eder (Castelein ve ark. 2002; Dondi ve ark. 2001; Chen ve Tuan 2001; Aras 2004; Carty 2002).

Kaolenin 1050 °C'ye kadar olan pişiriminde aşağıdaki reaksiyona göre müllit oluşumu gerçekleşir:



$2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \text{ (metakaolinit)} \rightarrow \text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} \text{ (Al-Si spinel)} + \text{SiO}_2 \text{ (amorf)}$ (yaklaşık 950 °C)



Kaolen ısıtıldığında absorbe olan su 100 °C'de uzaklaşır ve en zayıf kimyasal bağ kırılır. 400–500°C'de dehidroksilasyon başlar. Dış oktahedral tabakadaki hidroksil grupları iç taraftakilere göre daha kolay uzaklaşır ve dehidroksilasyon esnasında yapıda SiO₄ tetrahedral grup daha fazla kalır. 950 °C'ye ısıtıldığında SiO₄ grupları AlO₄ grupları ile kombine olur ve Al-Si spinel faz yapısı oluşur (Chena ve ark. 2004).

Müllit Al₂O₃-SiO₂ ikili sisteminde oluşan sert, yoğun ve kararlı bir kristalin fazdır. Silis oranı yüksek killerin müllit oranı diğer kaolenlere oranla daha düşüktür. Müllit alümina varsa oluşabilir. Sistemde kaolinit oranını azaltmak müllit oluşumu için gerekli alümina oranını azaltmak demektir. Killerdeki kuvars safsızlığı kaolinit oranını düşürür; bu da müllit oluşumu için gerekli alümina miktarının azalması anlamına gelmektedir (Chakraborty 2003, Seymour ve ark. 2001).

2.4.2. Ergiticiler

Ergiticiler yüksek oranda alkali ve toprak alkalileri içerirler. Alkali miktarı arttıkça ergitme yeteneği artar. Alüminyum silikat olan feldspatlar lityum feldspat (spodumen) dışında üç boyutlu bir Si-Al ağ yapısına sahiptir (Kibici 2002). Feldspatlar alkali içeriklerine göre potasyum feldspat veya ortoklas (K₂O. Al₂O₃. 6SiO₂), sodyum feldspat veya albit (Na₂O. Al₂O₃. 6SiO₂), anortit (CaO. Al₂O₃. 2SiO₂), baryum feldspat veya celsian (BaO. Al₂O₃. 2SiO₂), lityum feldspat (Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂) olarak adlandırılırlar (Ryan ve Radford 1997). Das ve Dana (2003) sodyum feldspat içerikli porselen bünyelerin, potasyum feldspat içerikli bünyelerden daha düşük sıcaklıklarda sinterleştiğini belirtmişlerdir (Das ve Dana 2003).

Porselen sır ve çamurlarında kullanılan mermer, kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşlarının ısı ve basınç altında başkalaşıma uğrayarak kristalleşmesiyle oluşur (Sarız ve Nuhoğlu 1992). Kimyasal bileşimi CaCO_3 olan mermerleri oluşumlarına göre 4 ana grupta toplamak mümkündür.

Birinci grup mermerler (hakiki mermerler) genellikle iyi kristalleşmiştir ve bileşimlerinde çok az yabancı madde içerirler. Kalsiyum karbonat kristallerinden oluşurlar ve % 95 oranında kalsit içerirler. Bu tür mermerler homojen bir yapı gösterirler, kolayca işlenebilirler.

İkinci grup mermerler (kireç taşları, kalkerler) kimyasal çökeltme ve içine kalkerli organik atıkların girmesinden oluşurlar. Bileşimlerinde % 90'dan fazla CaCO_3 ve az miktarda MgCO_3 bulunur.

Üçüncü grup mermerler (traverten ve oniks mermerleri) çözülmüş CaCO_3 içeren suların yer kabuğunun boşluklarında ve yeryüzünde, basıncın ve sıcaklığın düşmesiyle CaCO_3 'ün kristallenmesi sonucu oluşur. Gelen suların içerdiği gazlı bileşiklerin çok veya az olması, oluşma yerindeki bitki varlığı ve suyun sıcaklığı gibi etkenler traverten veya oniks tiplerinin oluşumunu etkiler. Kaba dokulu ve gözenekli olanlara "traverten", ince taneli ve gözeneksiz olanlara da "oniks" denir.

Dördüncü grup mermerler (magmatik mermerler) yeterince büyüklükte blok sağlanabilen magmatik kökenli kayalardır. Diğer mermer tiplerine göre dayanıklılıkları yüksektir (Tabak 1995).

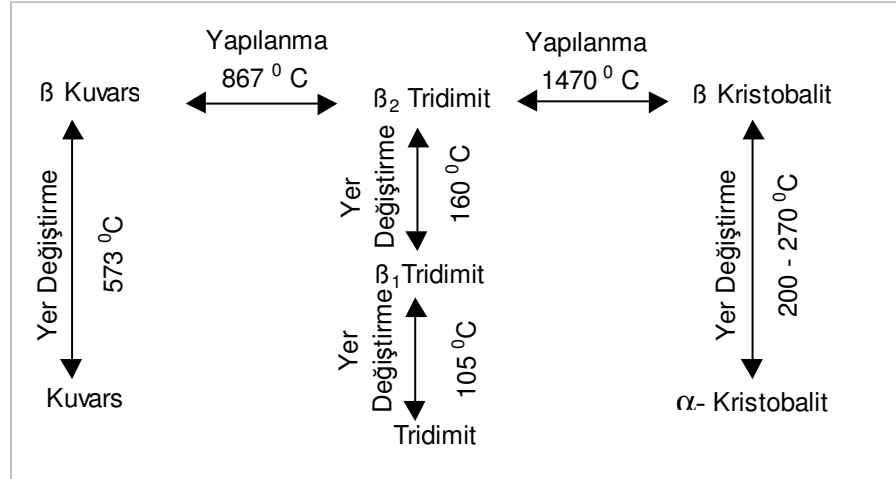
CaCO_3 , MgCO_3 bileşiminde olan dolomitin kalsitten ayrı özellikte bir mineral olduğunu ilk kez Fransız Jeolog Dolomiev Sylusion belirlemiştir. Ticari olarak dolomit çeşitli ısı işlemlere tabi tutulabilir. Kalsinasyon işlemi uygulanmamış dolomite "ham dolomit" denir. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısı işlem uygulanan dolomite kalsine dolomit ve $1850\text{--}1950\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ısı işlem uygulanmış dolomite de "sinter dolomit" adı verilir.

2.4.3. Dolgu Malzemeleri

Seramik bünyede plastik olmayan ve ergitici görevi görmeyen hammaddeler dolgu malzemeleri olarak tanımlanır (Ryan ve Radford 1997). Porselen

bünyelerinde kuvars ve alümina dolgu malzemesi olarak kullanılan hammaddelerdir.

Silikanın üç temel ve dört ara yapıyla toplam 7 katı polimorfu mevcuttur. Şekil 2.2 bu polimorfik yapıları göstermektedir.



Şekil 2.2. Kuvars dönüşümleri (Erkmen, 1996).

Oda sıcaklığında α -kuvars karardır. $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de yer değiştirme reaksiyonu neticesinde β -kuvars dönüşür. $867\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de β -kuvars çok yavaş bir şekilde β_2 -tridimite dönüşür. $1470\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar kararlı kalan tridimit, bu sıcaklıkta β -kristobalite dönüşür. Her iki dönüşüm de tersinirdir. Sıcaklığın azalması ile $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de β_2 -tri-dimit β_1 -tridimite ve $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de de α -tridimite dönüşür. β kristobalit $200 - 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda α kristobalit haline geçer (Erkmen, 1996).

Seramik endüstrisinde elektroporselen bünyelerinde kullanılan yüksek saflıkta alümina, "Bayer prosesi" ile elde edilir. Tabular alümina düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş alüminanın döner fırınlarında yüksek sıcaklıkta (yaklaşık $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) işlem görmesi sonucu üretilir. Ergimiş alümina kalsine alüminanın ergitilmesiyle üretilir. Her iki malzeme $> \% 99,5\text{ Al}_2\text{O}_3$ ve $\leq \% 0,3$ oranında Na_2O içerir. Kalsine alümina özel uygulamalar için gerekli tane boyutu, kristal tipi ve kimyasal özellikte üretilir (Brown ve ark. 1991; Aytekin 1988).

63µm elek üstü değeri % 2-2,5'tur. Hazırlanan çamur daha sonra kullanılacak şekillendirme yöntemine göre farklı aşamalardan geçer.

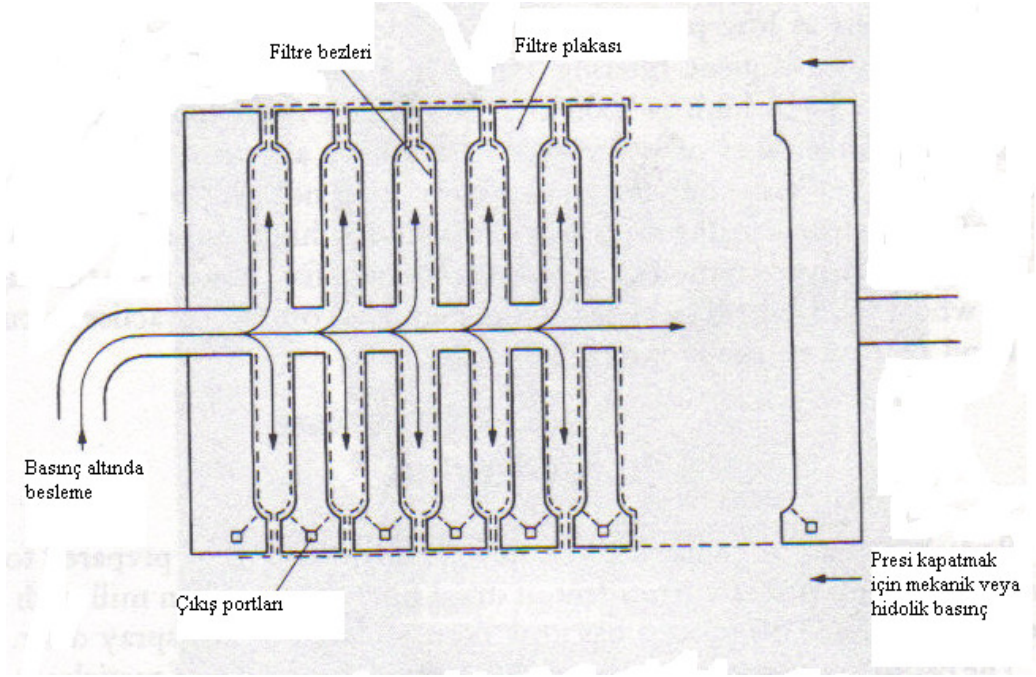
2.5.1. Porselenlerin şekillendirilmesi

Kütahya Porselen'de forma göre porselen sofraya eşyası ürünler tornalarda, döküm yoluyla veya presle şekillendirilirler.

Başlangıç kalıp maliyeti alçı kalıp maliyetinden daha yüksek olmasına rağmen, kullanım ömrü ve vardiyada üretim sayısının diğer yöntemlere göre çok daha yüksek olması nedeniyle, presle şekillendirme en çok tercih edilen yöntemdir. Ancak, çorbalık, sütlük gibi kompleks formlu ürünler, presle şekillendirilmeleri mümkün olmadığından döküm yoluyla şekillendirilmektedirler. Fincan ve kupalar da presle şekillendirilemezler. Dökümle şekillendirme yöntemi ile vardiyada üretilmesi hedeflenen sayıya ulaşamayacağı için, bu tip ürünler tornalarda plastik şekillendirilirler.

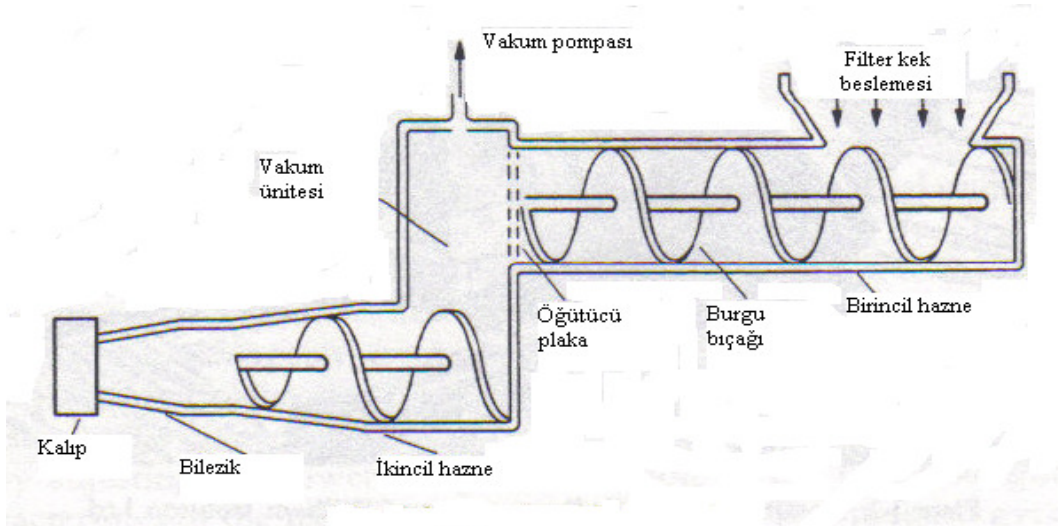
Tornalarda (plastik) şekillendirme

Değirmenlerde uygun elek bakiyesi değerine ulaşan çamur süzülerek ve miknatıslardan geçirilerek kuyulara alınır. Kuyulardan pompalar yardımıyla filter preslere basılır. Çamur çok sayıda plaka ile bağlantılı olan merkezi girişe gelir (Şekil 2.4). Çamurun geçemeyeceği gözeneklilikteki bezden su süzülür. Plakalar arasında plastik çamur kekleri oluşur. Filtrasyonun ilk aşamalarında su boşalım hızı fazladır, ancak oluşan kek kalınlığı arttıkça su akışı zorlaşır. Çamur karakteristiğine ve paketlenmeye göre gerekli basınç ve filtrasyon zamanı değişir (Ryan ve Radford 1997).



Şekil 2.4. Filter presin şematik gösterimi (Ryan ve Radford 1997)

Çamurdaki havayı almak ve nem miktarını azaltmak için vakum presler kullanılır. Çamur vakum presten geçtikten sonra homojen hale gelir, işlenebilirliği artar ve tornalarda şekillendirmek için hazır hale gelir. Şekil 2.5’de vakum preslerin şematik gösterimi verilmiştir (Ryan ve Radford 1997).



Şekil 2.5. Vakum presin şematik gösterimi (Ryan ve Radford 1997)

Vakum preslerden çıkan sucuklar zayıtı en aza indirgeyecek şekilde belirli boyutlarda kesildikten sonra paletlere dizilerek rutubetli dinlenme odalarında stoklanır. Vakumdan çıkar çıkmaz tornalarda kullanılmaya başlandığında, şekillendirme sırasında üründe çatlakların oluşmasına sebep olacağından, sucuk çamur dinlenme odalarında 2 - 3 gün bekletilmelidir.

Stoklanan sucuklar tornalarda şekillendirilmek üzere belirli boyutlarda kesilir. Kesilen sucuk massenin dilim kalınlığı modele göre değişiklik gösterir. Dilim kalınlığının yanlış seçimi nihai üründe deformasyon, kalıp izi gibi hataların gelmesine sebep olabilir, bu sebeple her model için optimum kalınlık tespit edilmelidir.

Kesilen dilimler tornalarda bulunan kalıplar üzerine yerleştirilir. Torna kafası dönerek kalıp üzerinde bulunan çamuru sıkıştırır. Bu sırada fazlalık çamur talaş halinde arabalara atılır. Tornalarda tabak şekillendirilmesi Şekil 2.6'da verilmiştir (Neer 2002).

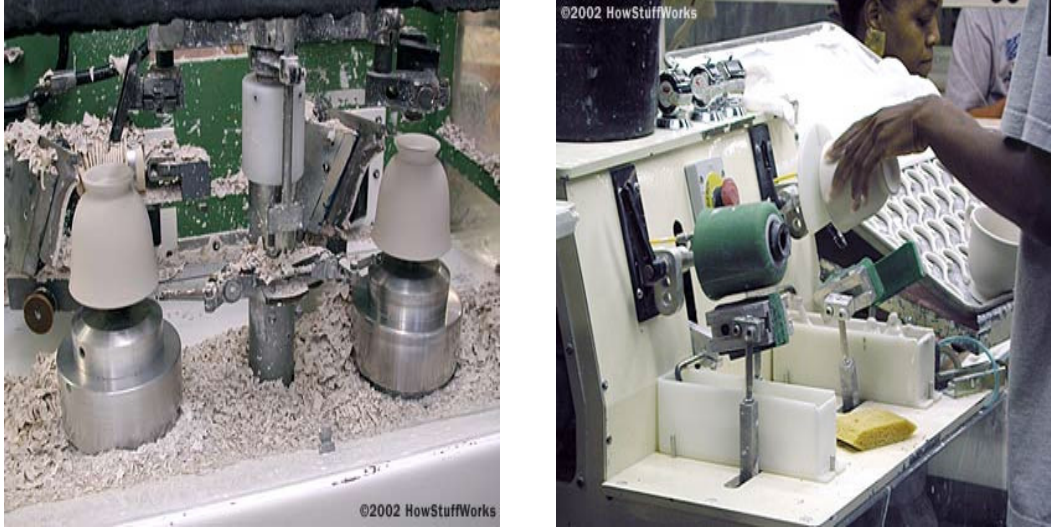


Şekil. 2.6 Tornado tabak şekillendirilmesi (a) Sucuk dilimlerinin kalıp üzerine yerleştirilmesi (b) Kafanın dönerek çamuru şekillendirmesi (Neer 2002).

Ürün şekillendirildikten sonra kurutmaya girer. Kurutma çıkışı arabalara yerleştirilir ve bisküvi fırınlarına verilir.

Fincan grupları tornada şekillendirildikten sonra ön kurutmaya girer. Kurutma çıkışı ayrı bir yerde döküm yoluyla şekillendirilen kulplar elle veya

makine ile yapıştırılır. Tornalarda fincan şekillendirilmesi ve kulpların yapıştırılması Şekil 2.7’de verilmiştir (Neer 2002).



Şekil 2.7 Tornalarda fincan şekillendirilmesi (a) Fincanların şekillendirilmesi (b) Kulp yapıştırma makinesi ile kulpların yapıştırılması (Neer 2002).

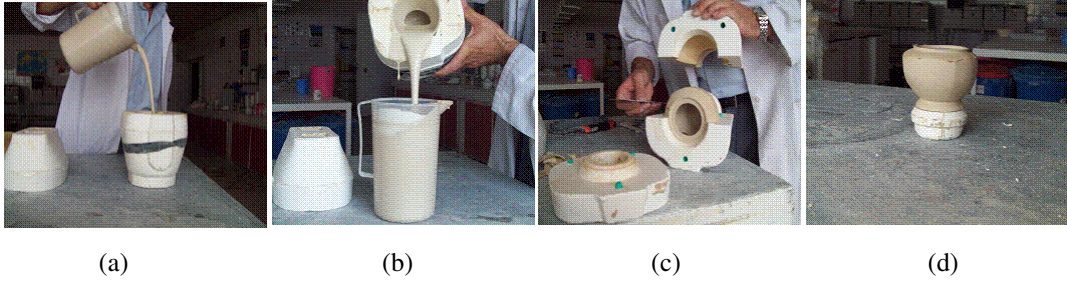
Kulpları yapıştırılan fincanlar yeniden kurutmaya girer. Kurutma çıkışı fincanlar ağız ağza kapatılarak bisküvi fırınlarına verilir.

Döküm yoluyla şekillendirme

Preslenerek ve torna ile şekillendirilemeyen ürünlerin (çorbalık, sütlük, demlik, biblo vb.) şekillendirilmesinde kullanılan yöntemdir. Döküm çamuru elektrolit (disperse edici, dağıtıcı) ve yeterli miktarda su ilavesi ile hazırlanır. Dağıtıcı kimyasallar “deflokülan” olarak adlandırılırlar. Dispersiyonda elektriksel yüklenme nedeniyle taneler arasındaki itici kuvvetlerin artışıyla ve/veya komşu taneciklerin sterik olarak birbirine yaklaşmasını önleyerek kararlılık sağlanır (Panya ve ark. 2004). Silikatlar, karbonatlar veya fosfatlar gibi sodyum tuzları çamurlar için iyi deflokülanlardır (Funk ve Dinger 1994).

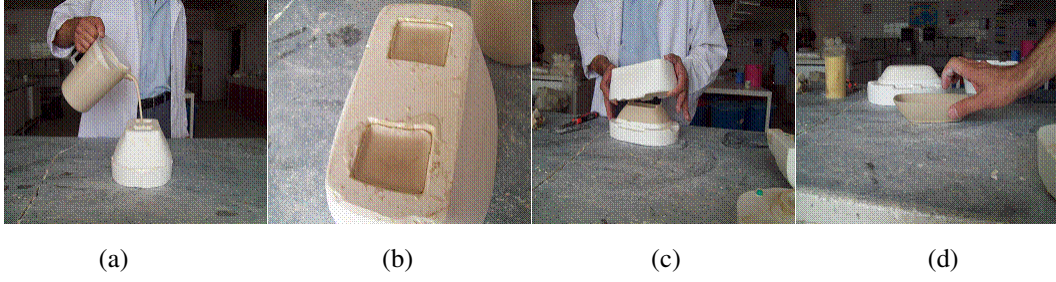
Ürün formuna göre boş döküm ve dolu döküm olmak üzere iki çeşit döküm yöntemi uygulanmaktadır. Vazo, çorbalık, sütlük gibi içi boş ürünler boş döküm yoluyla, kayık, sosluk altı gibi ürünler de dolu döküm yoluyla şekillendirilirler.

Boş dökümde alçı kalıbın porları, kalıpla temas halinde bulunan çamurun suyunu çeker. Böylece kalıp duvarları üzerinde katı tabaka bırakır. Bu süreç kapiler emme ile kalıp yüzeyindeki seramik bünyenin kalınlığının artmasıyla devam eder. Kalıp içinde rijit parça oluşana kadar kalıp suyu geçirmeye devam eder. Kalıptaki nem içeriği yükseldikçe parçanın kalınlık alma hızı da azalır. Yeterli kalınlığa ulaşıldığında kalıp içinde kalan fazla çamur boşaltılır. Bünyenin mukavemet kazanması için bir süre kalıp içinde bekletilir. Bekleme sırasında parça kurumaya ve çekmeye başlar. Parçanın kalıptan çıkması için çekmenin mutlaka olması gereklidir. Yeterince kuruma sağlandığında kalıp ayrılır. Kenarlar ve kalıp ek yerleri bıçak ve ıslak sünger yardımıyla rötuşlanır (Lehman 1991; Schilling 1991; Schwartz 1991). Boş döküm yoluyla şekillendirme aşamaları Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. Boş döküm yoluyla şekillendirme (a) çamurun kalıba dökülmesi (b) ürün istenilen kalınlığa ulaştığında çamurun geri boşaltılması (c) kalıbın ayrılması (d) rötuşlanmaya hazır ürün (Kütahya Porselen).

Dolu döküm yoluyla şekillendirmede, çamur daha uzun sürelerde kalıpta bekletilerek içi dolu şekilleri üretilir. Çamurun suyu emilene kadar kalıpta bekletilir (Lehman 1991). Döküm aşamaları Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9. Dolu döküm yoluyla şekillendirme (a) çamurun kalıba dökülmesi (b) çamurun suyu tamamen emilene kadar kalıpta bekletilmesi (c) kalıbın ayrılması (d) rötuşlanmaya hazır ürün (Kütahya Porselen).

Döküm ile şekillendirmenin başarısı, çamurun reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve kontrolü ile elde edilir. Reoloji basit olarak malzemenin akışı ve deformasyon karakteri olarak tanımlanabilir (Bougher, 2001). Düşük spesifik yüzey alanlı malzeme ve benzer minerolojik yapıda ve aynı yüzey alanına sahip, fakat farklı tane boyut dağılımına sahip malzemenin gösterdiği reolojik özellikler farklıdır (Onoda ve Hench 1978).

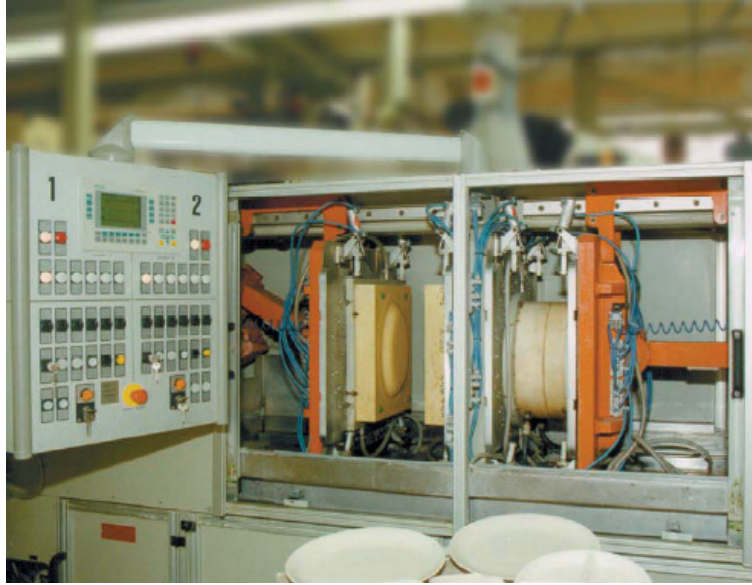
Çamurun iyi özelliklerde olması döküm işleminin başarısı için tek başına yeterli değildir. Çamuru damarsız veya hava kabarcığı olmadan dökmek mümkündür, fakat aynı zamanda kalıp poroz duvarlarından su geçişine olanak sağlamalıdır, böylece parça uniform olarak şekillenebilir (Schwartz 1991).

Tezgahta yapılan dökümle vardiyada üretilen ürün sayısından daha fazla sayıda ürün şekillendirilmesine olanak sağlayan basınçlı dökümde, kalıp filtrasyonu sağlar ve döküm zamanı çamur basıncı ile kontrol edilir. Basınçlı dökümde çamurun su içeriği ve kuruma küçülmesi %3-3,5' dan %1-1,5' a düşer, fakat küçülme anizotropiktir. Basınçlı hava kuruma ve parçanın kalıptan ayrılması için kullanılır.

Basıncın artmasıyla döküm zamanı azalır fakat yüksek basınca dayanıklı kalıp ve ekipmanlar gerektirdiğinden maliyeti artırır. Yüksek basınçlı dökümle 4 MPa basınca kadar çıkılabilir ve küçük parçalar şekillendirilebilir.

Basınçlı dökümde kalıp kurutma işlemi yoktur. Çamur kalıba diyafram pompalarla basılır. Dökümden sonra kalıp açılır ve parça vakumlu tutucularla kalıptan alınır. Dolum noktası ve kalıp ek yerlerin izleri rötuşlanır ve parça

kurutulur (Reed, 1994). Genellikle kayak gibi döküm ürünlerinin şekillendirildiği basınçlı döküm makinesi Şekil 2.10'da verilmiştir (Dorst , 2008).



Şekil 2.10. Basınçlı döküm makinesi (Dorst , 2008)

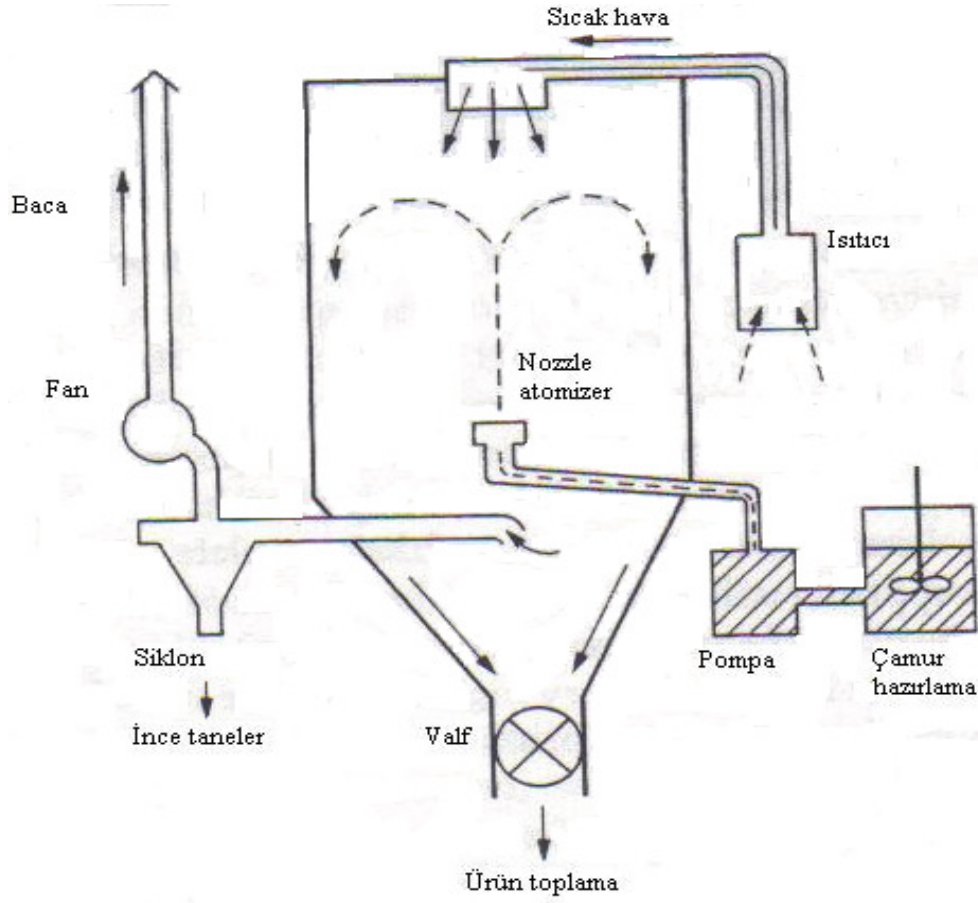
Basınçlı döküm yoluyla şekillendirilen ürünlerin yüzey kalitesi tezgahta dökülenlerin kalitesinden daha iyidir. Alçı kalıplarda döküm sayısı arttıkça yüzeyde bozulmalar meydana gelir. Basınçlı döküm kalıplarında ise yüzey erozyonları hemen hiç yoktur. Bu yöntemle şekillendirilen ürünlerin yüzeyleri çok düzgündür. Kenarlar tüm dökümlerde sabit kalır, yani ilk dökümle son döküm arasında ürünün şeklinde hiçbir fark olmaz. Parçanın nem içeriği normal döküm yoluyla şekillendirilenlerden daha düşük olması nedeniyle, kalıptan alma esnasında deformasyon problemi en aza indirilmiştir (Schwartz 1991).

Presle şekillendirme

Değirmenlerde uygun elek bakiye değerine gelen çamur kuyuya alınır. Proses ilâveleri yapıldıktan sonra çamur pompalarla püskürtmeli kurutucuya basılır. Püskürtmeli kurutucudan elde edilen granüller preslerde basılarak tabak, kase gibi ürünler şekillendirilir.

Püskürtmeli kurutucu ile çamurun ani olarak sıcak hava ile karşılaşması sonucu, küresel ve homojen taneler halinde granül elde edilir (Reed 1994). Şekil

2.11’de püskürtmeli kurutucunun şematik gösterimi verilmiştir (Ryan ve Radford 1997).

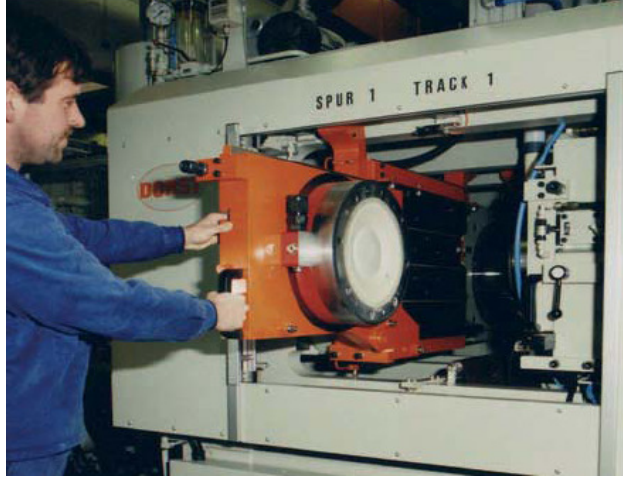


Şekil 2.11. Püskürtmeli kurutucu şematik gösterimi (Ryan ve Radford 1997)

Püskürtmeli kurutucuya basılan çamurun yoğunluğu, köpük içeriği, katı yüzdesi ve viskozitesi gibi özellikleri önemlidir. Enerji tasarrufu sağladığından yüksek katı içeriği olan çamurlar tercih edilir.

Püskürtmeli kurutucuya basılacak çamura deflokülan, bağlayıcı, plastikleştirici, bazen yağlayıcı ve köpük önleyiciler gibi organik maddeler ilâve edilir. Deflokülanlar taneleri dağıtmak ve gerekli sıvı miktarını azaltmak için kullanılır. Plastikleştiriciler bağlayıcının işlenebilirliğini artırır ve nem duyarlılığını azaltır. Nem ikincil bir plastikleştirici olarak rol oynar ve granüller arasında adsorbe olarak presleme kontrol altına alınır. Yağlayıcılar kalıptaki aşınmayı azaltır ve preslenmiş ürünün uniformluğunu sağlar.

Porselen sofa eşyaları kombinasyon presleme ile preslenir. Kombinasyon preslemede kullanılan kalıp rijit elik veya poliüretan plastik malzemeden yapılmıştır. Şekil 2.12’de sofa eşyası üretilimi için uygun olan bir pres görölmektedir.



Şekil 2.12. Tabak Şekillendirmede kullanılan presler (Dorst , 2008).

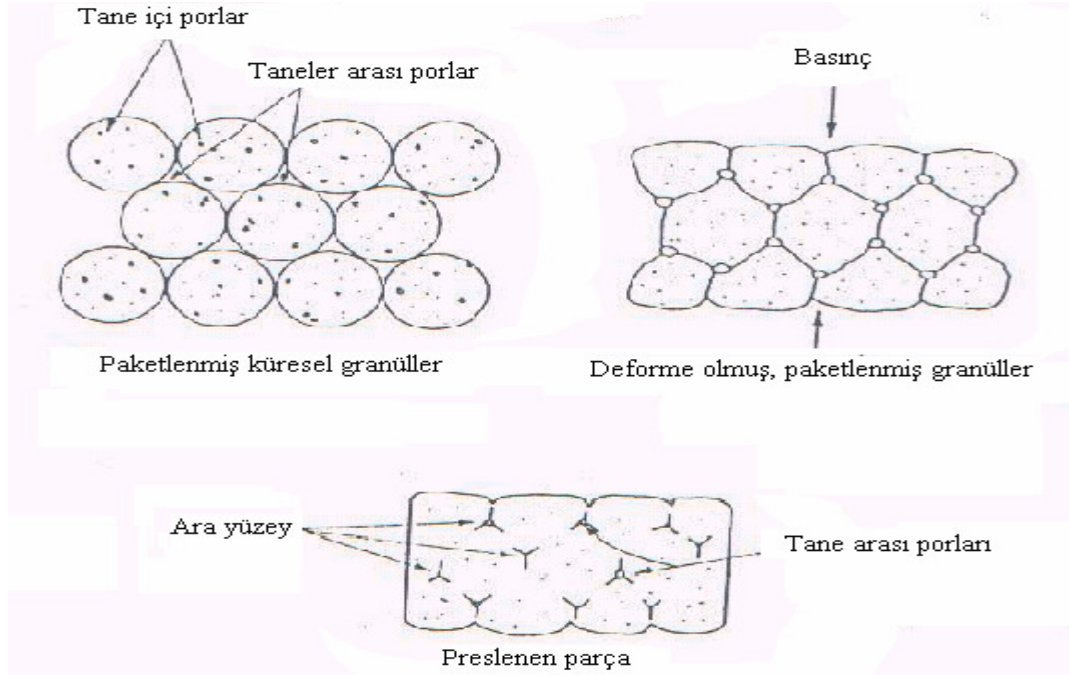
Günümüzde kompleks Őekli ürünlerin Őekillendirilebilmesi için yeni presler ve rötuşlama sistemleri geliştirilmiştir. Böylece sadece dökümle Őekillendirilebilen bazı ürünlerin preste Şekillendirilmesine olanak sağlamıştır. Şekil 2.13’de Dorst firmasına ait yuvarlak olmayan formların Şekillendirildiği pres ve rötuşlama sistemi görölmektedir.



Şekil 2.13. Yuvarlak olmayan formların Şekillendirildiği pres ve rötuşlama sistemi (Dorst 2008).

İyi bir toz akışı, uygun hacimsel doldurmanın sağlanması, uniform dolumun gerçekleşmesi ve hızlı preslemenin yapılabilmesi için gereklidir. Akış hızı granülün belirli bir hacme kadar dolması için geçen süredir.

Presleme problemlerini azaltmak için kalıp doldurma yoğunluğu yüksek olmalıdır. Böylelikle granüller arasındaki hava miktarı azalır (Reed 1994).



Şekil 2.14. Presleme aşamaları (Reed 1994).

Presleme Şekil 2.14’de görüldüğü gibi üç aşamadan meydana gelir :

- Birinci Aşama - Granül akışı ve yeniden düzenlenme
- İkinci Aşama - Granül deformasyonu
- Üçüncü Aşama - Granül yoğunlaşması

Birinci aşamada düşük basınç altında darbe granüllere temas ettiğinde, granüller kayar ve yeniden düzenlenir.

İkinci aşamada basınç granüllerin görünür basıncını aştığında granüller deformasyona uğrar. Granül deformasyonu ile boşlukların hacminde ve boyutunda küçülme meydana gelir. Bağlayıcı sistem yumuşadığında granül

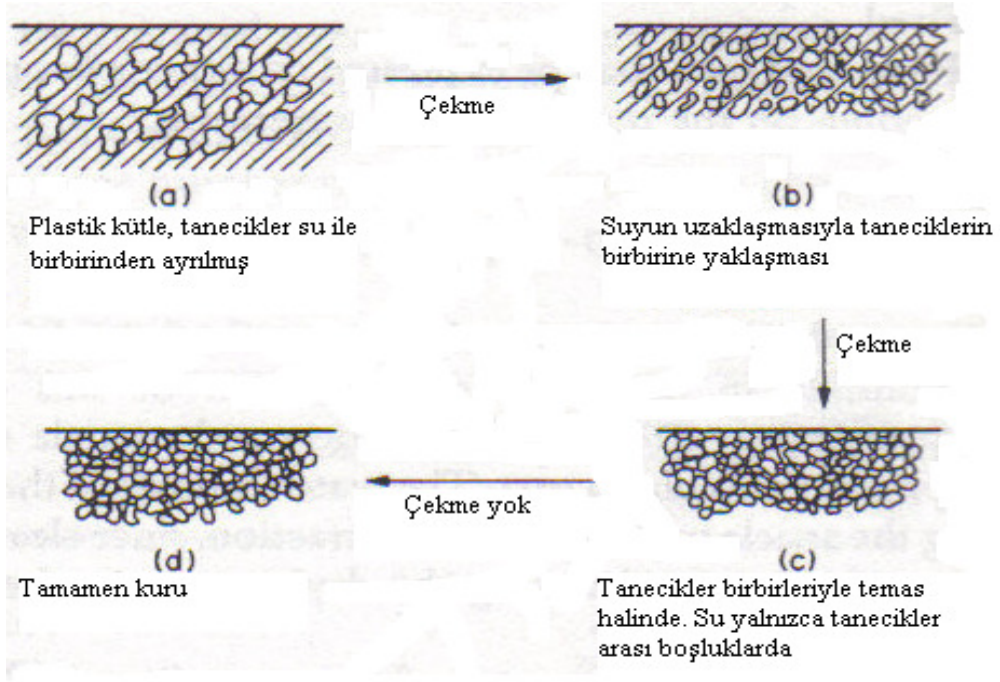
basıncı 1 MPa'dan daha azdır. Yüksek bağlayıcı ve/veya düşük plastikleştirici ilâveli yoğun granülleri sıkıştırmak için daha yüksek basınç gereklidir.

Üçüncü aşama yüksek basınçta tanelerin kayması ve yeniden düzenlenmesi sonucu oluşan sıkı paket yapının yoğunlaşmasıyla başlar. İdeal olarak, deforme olmuş granüller arasındaki boşluklar yok olur ve granüllerde ara yüzey oluşmaz. Yüksek basıncın uygulanması ve bazı agregaların ve/veya yoğunlaşmayı bloke eden anizometrik partiküllerin kırılmasına neden olur. Granül yoğunluğu kısmen yüksek olduğunda deformasyon ve yoğunlaşma eş zamanlı oluşur (Reed 1994).

2.5.2. Porselenlerin kurutulması

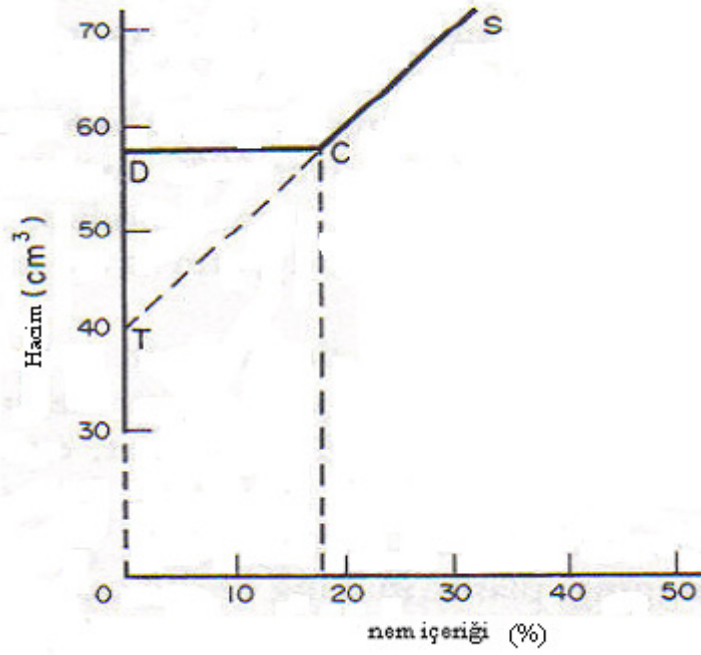
Kurutma, poroziteli bir malzemeden taşıma veya buharlaştırma yoluyla su uzaklaştırılmasıdır. Şekillendirmeden sonra yapılması gereken önemli bir işlemdir. Pişmemiş ürünler normalde mekanik olarak zayıftır ve deformasyona uğramadan veya kırılmadan ancak 100 kPa'lık bir gerilmeye dayanabilir. Küçülmenin oluşturduğu yüzey gerilmeleri eğilme mukavemetinin karşılayabileceği değeri aştığında yüzey çatlakları meydana gelir. Tabakalanmanın olduğu düşük mukavemetli bölgeler çatlamağa daha yatkındır (Reed 1991).

Bünye kurduğunda su yüzeyden uzaklaşır ve iç bölgelerdeki suya yerini bırakır. Su içeriği azalmaya başlayınca, tanecikler birbirine yaklaşır. Taneler birbirine temas ettiğinde hala aradaki boşlukta su vardır. Taneler arasında kalan bu su uzaklaştığında artık küçülme meydana gelmez (Şekil 2.15).



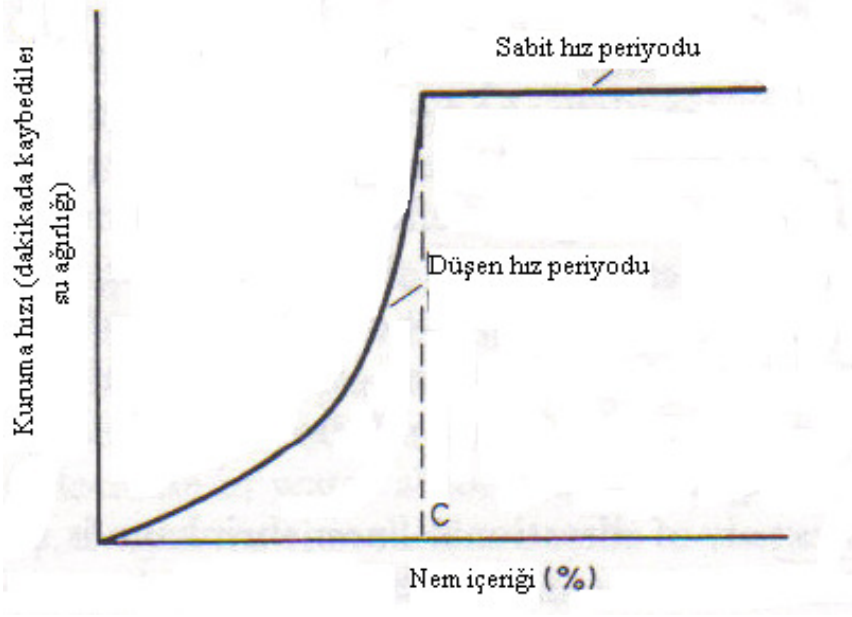
Şekil 2.15. Bünyenin kuruma esnasında küçülmesi (Ryan ve Radford 1997).

Şekil 2.16’da nem içeriğine karşılık hacim grafiği verilmiştir. Buna göre başlangıçta yüksek nem içeriğinden su uzaklaşırken küçülme oluşur. Her buharlaşan suyun 1 gramına karşılık, bünyede 1cm^3 ’lük hacim küçülmesi meydana gelir. Nem içeriği C noktasına geldiğinde taneler birbiriyle temas haline gelmiştir ve nem yalnızca taneler arasındaki boşluklarda kalmıştır. Bu suyun uzaklaşması numunenin hacminde bir değişikliğe yol açmaz. C noktasındaki nem değeri “kritik nem değeri” olarak tanımlanmaktadır. C noktasının üzerindeki değerlerde kurutma çatlamalara sebep olmamak için yavaş yapılmalıdır. Kritik değer altındaki değerlerde ise numune daha hızlı bir şekilde ve güvenle kurutulabilir.



Şekil 2.16. Kuruma sırasında bünye hacmi-nem değeri grafiği (Ryan ve Radford 1997)

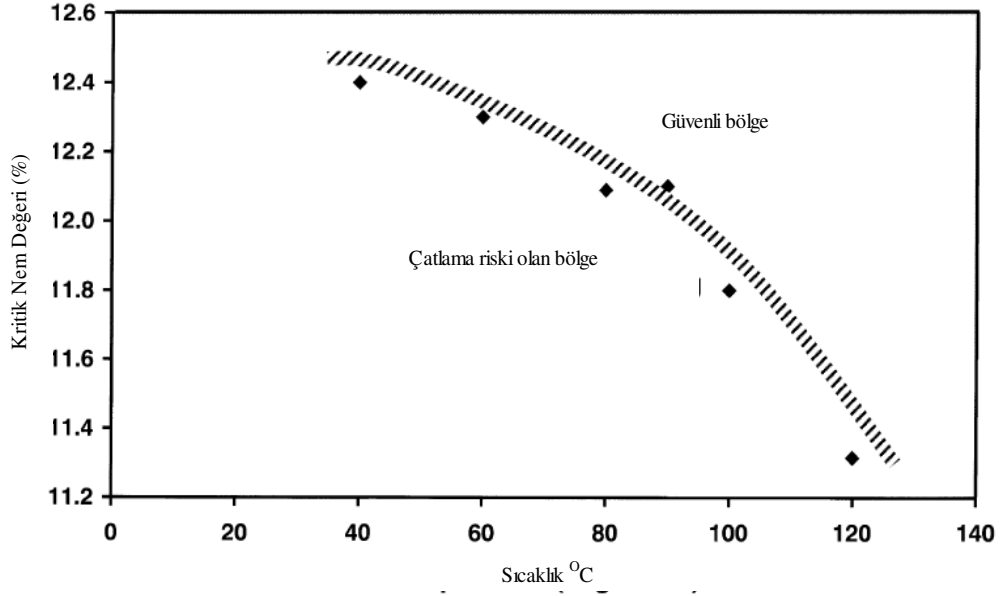
Kritik nem değerine kadar aynı şartlarda yapılan kurutma işleminde kuruma hızı sabit gider, bu aşamaya “sabit hız periyodu” denir. Kritik nem değerinin altında ise taneler arasında su tabakası yoktur ve iç kısımlardaki su difüzyon yoluyla yüzeye taşınır. Bu sebeple kuruma hızı düşer ve ürün tamamen kuruyana kadar da hız düşmeye devam eder. Bu aşamaya “düşen hız periyodu” denir. Şekil 2.17’de kuruma periyotları gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Sabit kurutma şartları altında kuruma periyotları (Ryan ve Radford 1997)

Kuruma süresi kurutucudaki ürün yoğunluğuna, kurutucu sıcaklığına, hava sirkülasyon hızına ve ortamdaki neme bağlıdır (Ryan ve Radford 1997).

Potter ve ark. yaptıkları çalışmada kritik nem değerinin sıcaklığa bağlı olduğunu ve hesaplanabileceğini belirtmişlerdir. Şekil 2.18’de sıcaklığa karşı kritik nem değeri grafiği verilmiştir. Grafikte çatlama riski olan bölge ve güvenli bölge işaretlenmiştir (Pottera ve ark. 2003).



Şekil 2.18. Kurutma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ortalama kritik nem değeri. Çizgiler kuruma sırasında güvenli nem içeriği limitlerini göstermektedir (Pottera ve ark. 2003).

Bünyedeki nemin uzaklaşması mekanik mukavemeti arttırır. Bununla birlikte kuruyan ham ürünlerin kırılması, nem içeriğine sahip bünyelerin kırılmasına oranla daha fazladır. Ürünler çok hızlı kurutulursa mekanik mukavemet düşebilir ve bazı durumlarda kırılmalara neden olabilir. Kurutma prosesi ekonomik ve enerji sarfı bakımından incelenmesi gerekmektedir.

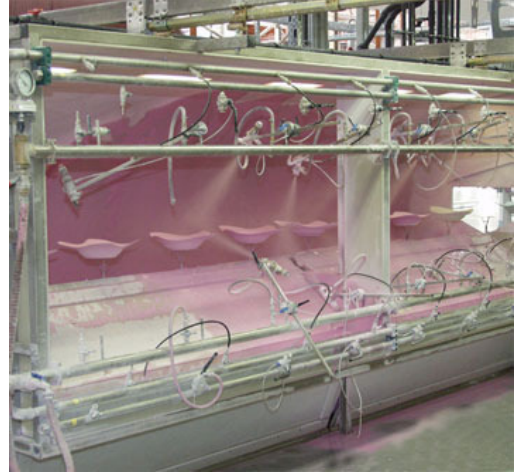
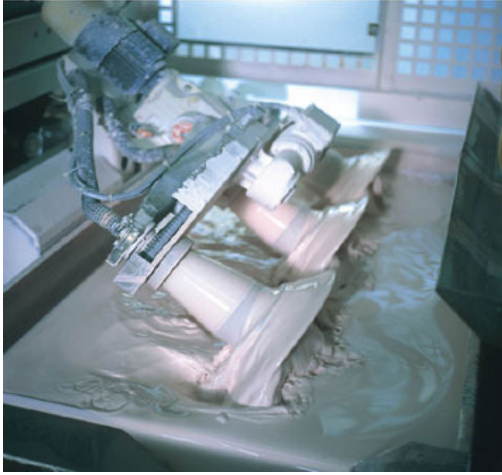
Kurutma sırasında 2 iletim söz konusudur: Isı ürün yüzeyinden derinliklere inerken, bünye içinden de su buharı ürün yüzeyine doğru difüze olmaktadır. Bu olay homojen olarak gerçekleşmezse üründe gerilmelerin oluşmasına neden olur: homojen olmayan ısı genişleme farklılıklarına neden olurken, homojen olmayan kuruma çekme farklılıklarına neden olur. Bu gibi gerilmeler ısı ve kurutma hızı arttığında artacaktır.

Isı transferi genel olarak endüstriyel kurutmayı kısıtlamadığından, ürün yüzeyi ve iç kısımlardaki sıcaklık farkı önemsizdir. Nem dağılımı, örneğin; iç kısımlardaki nem büyük etkiye sahiptir. Bu özellikle hızlı kurutma prosesinde (20 dakika veya daha az) önemlidir (Amoros ve ark. 2003).

2.5.3. Sırlama

Sırlamanın iki ana amacı vardır. Birincisi genelde gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yapıya sahip olan bünyeyi, gözeneksiz düz bir yüzeye sahip cam tabakasıyla kaplayarak daha hijyenik ve daha kolay temizlenebilir bir duruma getirmektir. İkinci neden ise estetik açıdan güzel bir görünüm oluşturmak ve dekorlama olanaklarını arttırmaktır. Sırlı bir yüzeyi seramik boyalar ve çeşitli dekor teknikleri uygulayarak değişik şekillerde süslemek mümkündür. Sır aynı zamanda ürünün mukavemetini, sertliğini ve kimyasal dış etkilere karşı dayanımını artırır (Kartal 1998).

Sırı uygulamanın en yaygın yolu numuneyi sıra daldırmak veya püskürtme tabancaları ile ürün yüzeyine püskürtmektir. Sırın konsantrasyonu, akışkanlığı ve tiksotropisi, bisküvi ürünün porozitesi, ürünün yüzeyindeki sır kalınlığını etkiler. Özellikle daldırma metodu kullanıldığında bu parametrelerin kontrolü oldukça önemlidir (Ryan ve Radford 1997). Şekil 2.19’da endüstride kullanılan sırlama makineleri görülmektedir.



Şekil 2.19. Sırlama (Lippert) makineleri (a) daldırma yöntemi (Lippert (a) 2008)
(b) püskürtme yöntemi (Lippert (b) 2008)

Daldırma yönteminde “tripleks” adı verilen makineler kullanılır (Şekil 2.19.a). Bisküvi ürünler makine bantlarına aktarılır ve otomatik olarak vakum yardımıyla ürüne göre uygun ölçülerde seçilen bomselerin üzerine aktarılır. Bomselerin bulunduğu kollar sır içine dalar ve 1-2 saniye sonra sıradan çıkar. Bu sırada kafalar kendi eksenini etrafında döner. Sır kurduğunda vakum kafalardan

sırlanan ürünleri alır ve yükleme bandına aktadır. Burada ürünlerin ayakları silinerek fırın arabalarına yerleştirilir.

Püskürtme yönteminde pistole makineleri kullanılır (Şekil 2.19.b). Bisküvi ürünler tel ayaklar üzerine yerleştirilir ve çeşitli açılarda birçok pistolenin bulunduğu yoldan geçirilir. Yol tamamlandığında ürünler makineden alınır ve ayakları silinerek fırın arabalarına yerleştirilir.

Sırların kullanım koşullarına göre aranan özelliklerin farklı olması ve aynı oksit değeri için farklı hammaddelerin kullanılabilmesi çok değişik sır reçetelerinin doğmasına neden olmuştur. Sır reçetelerini bileşimleri bakımından birbiriyle karşılaştırmak, erime davranışları ve kullanım özellikleri açısından yorumlayabilmek için Seger formülü ortaya konulmuştur (Kartal 1998). Seger formülünde metal oksitler, bazik oksitler (R_2O , RO), amfoter oksitler (R_2O_3) ve asidik oksitler (RO_2) olarak 3'e ayrılır ve bazik oksitlerin toplamı 1 olacak şekilde bir oran oluşturulmuştur (Kibici 2002).

Pişirim sırasında tanecikler erirken ve kaplama yoğunlaşırken kaplama kalınlığı da azalır. Ergime başlar ve uygulandığı tabakada kristalin ve camsı faz arasında difüzyon başlar. Difüzyon derecesi ve bağlanma hammadde kompozisyonu, viskozite, yüzey gerilimi ve pişirim rejimine bağlıdır. Bu süreç esnasında bünye ve sır arasında bir ara tabaka oluşur.

Pişirim sırasında bünye ve sır arasında reaksiyon başladığında adezyon karakteristikleri şekillenir. Erimiş sır bünyedeki porlara sızar ve bünyenin tane sınır fazını camlaştır ve reaksiyona girer. Sızma-reaksiyon tabakası oluşurken, reaksiyonlar güçlü veya zayıf bir ara yüzey oluştururlar (Kopar ve Ducman 2007).

Sır ve bünye arasındaki gerilmeleri tanımlamak için "Steger metodu" kullanılır. Bu metotta ölçülen numune sırlı olduğu için dilatometre yönteminde oluşabilecek hatalar önlenmiş olur. İki bölge farklı genişleme hızları gösterdiğinde diferansiyel genişleme veya çekmeleri dengeye ulaştırmak için gerilim katsayısı yükselir. Bu özellik soğuma sırasında oldukça önemlidir. Sır bünyeye bağlanırken denge hali iki durumda oluşur, bünye sırdan daha fazla çekerse sırda baskı kuvvetleri oluşur veya sır bünyeden daha fazla çekiyorsa sırda gerilme kuvvetleri oluşur. Sır ve bünyenin genişmeleri eşit olduğunda gerilme oluşmayacaktır. Baskı gerilmeleri altındaki yüzey bünyeyi konveks olarak, gerilme altındaki yüzey

bünyeyi konkav olarak döndürür. Gerilimler eşit olduğundaysa numune düz kalır. Hızlı pişirmede sırn soğuma sırasındaki termal genişmesi, yavaş soğumanın olduğu dilatometrik ölçüm değerinden farklıdır. Çünkü hızlı soğumada oluşan fazlar yavaş soğumada oluşanlardan daha farklıdır ve bünye ile sırn sıcaklıkları endüstriyel soğutmada farklılık gösterir.

Bünye ile sır arasındaki uyumun iyi olması sırn mukavemetini sağlar ve termal şok direncini artırır (Peterson ve ark. 2007).

Geleneksel pişirmede sırn yüzey kompozisyonu eriyiğin viskozitesiyle bağlantılıdır. Sinterlemenin son aşamasında eriyikte kristalin fazlar çekirdeklenir ve büyümeye başlar. Daha düşük sıcaklık aralıklarında, yüksek viskozite eriyikte kristallerin çekirdeklenmesini önler. Hızlı pişirmede kuvars tam olarak çözünmez, yeterli sürede pişirim kuvars tanelerinin tam olarak çözünmesini sağlar (Froberg ve ark. 2007).

Dumitrache ve ark. feldispatik ham sırlar üzerine yaptıkları çalışmada, 1360 – 1390 °C aralığında pişen hızlı pişirim sırları için limit moleküler formülü belirlemişlerdir. Buna göre;

- 1358 – 1391 °C aralığında pişen sırların bazik oksit oranları %14,62 – 16,5'dir.
- Aynı sırlar için asidik oksit konsantrasyonu %74,33 – 78,38'dir.
- SiO₂/Al₂O₃ mol oranı 7,59 – 15,24 aralığında değişir.
- Bazik oksitler azalırken, amfoter oksitlerin özellikle de Al₂O₃'in artışı, ergime sıcaklığında belirgin artışa neden olur.
- Asidik oksitlerin oranının azalmasına karşın amfoter oksitlerin oranı arttığında sırn yüzey gerilimi belirgin şekilde artar ve erime kabiliyeti azalır.
- Sıcaklık artışı ile birlikte bazik oksitlerin oranının düşmesi genellikle yüzey gerilimini artırır ve sırn mekanik özellikleri iyileşir (Dumitrache ve ark. 2007).

Genellikle sırlar kuvvetli asit ve bazlar dışında sulu ortamlarda iyi kimyasal kararlılık gösterirler. Sırların korozyonu faz kompozisyonu ile yakından ilgilidir. Wollastonit ve pseudowollastonit kristalleri asidik ve nötral sulu sistemlerde korozyona uğramaya yatkındır. Diopsit, korundum ve kuvars

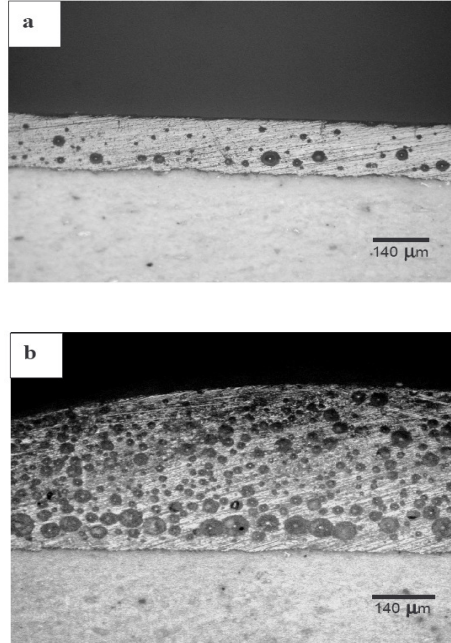
kristalleri sulu sistemlerde iyi kimyasal direnç gösterirler (Froberg ve ark. (b) 2007).

Seramik sırların kuvvetlendirilmesi, yüksek refrakterliği olan, yüksek sertliğe ve/veya mukavemete sahip korundum, müllit, zirkon, rutil, β -spodumen, andaluzit gibi camsı matris içinde çözünmeyen kristallerin ilavesi ile sağlanır. Örneğin; sırda zirkon kullanıldığında, zirkon kristallerinin oluşumu sıra opaklık verir ve sırnın mekanik mukavemetini artırır (Llusara ve ark. 2005).

Sırnın tane boyutu ve kalınlığı sır yüzeyinin kalitesini etkiler. Wattanasiriwech ve ark. dolomitik bünyelerde kullanılan sır üzerine yaptıkları çalışmada aşağıdakileri tespit etmişlerdir:

- Ortalama tane boyutu $1\mu\text{m}$ ve altında olduğunda sır yüzeyinde toplanmalar gözlenmiştir.
- Sır kalınlığındaki artış toplanma etkisini arttırmıştır.
- Toplanmış sırların yüzeylerinde fazla miktarda hava kabarcıkları mevcuttur.

Şekil 2.20'de öğütme zamanları farklı sırların kesitleri görülmektedir (Wattanasiriwech ve Wattanasiriwech 2006).



Şekil 2.20. Sırlı dolomitik bünyenin kesiti (a) 2 saat öğütülmüş sırnın düzgün yüzeyi (b) 16 saat öğütülmüş sırnın kabarcıklı yüzeyi (Wattanasiriwech ve Wattanasiriwech 2006)

2.5.4. Pişirme

Ürünler sırlandıktan sonra fırın arabalarına yerleştirilir. Pişirim hızlı veya yavaş yapılabilir. Şekil 2.21’de sır pişirim fırını görülmektedir.



Şekil 2.21. Sır pişirim fırınları (Neer 2002)

Pişirme prosesi genellikle seramik üretiminde son aşamadır. Yeni şekillenmiş, mukavemeti düşük olan bünyeyi, mukavemet kazanarak daha dayanıklı hale getirme sürecidir. Uygun olmayan fırın rejimleri hatalı ürünlerin oluşmasına neden olur (Pennisi, 1991). Endüstriyel fırınlarda sert porselen iki aşamada pişirilir. Ham porselen ürünün 980 – 1000 °C’de bisküvi pişirimi yapılır, sırlandıktan sonra 1400 °C’ de sırlı pişirimi gerçekleştirilir. Zamandan ve/veya enerjiden tasarruf etmek için günümüzde hızlı pişirim teknikleri kullanılmaktadır (Dannert ve ark. 2001).

Kil gibi geleneksel hammaddeler karmaşık minerolojik kompozisyona sahiptir ve sinterleme özelliklerini tanımlamak zordur. Filosilikatlar ve kuvars, feldspat gibi hammaddelerin sinterlemesi esnasında nihai ürünün özelliklerini etkileyen birçok faz dönüşümleri gerçekleşir. Özellikle kil grubu mineraller burada çok önemlidir (Sousa ve Holanda, 2005).

Üç bileşenli porselen bünyelerde sinterleme şu aşamalardan meydana gelir:

- a) 550 °C’de kaolinitin metakaoline dönüşmesi.
- b) 573 °C’de alfa kuvarsın beta kuvarsa dönüşümü.
- c) 700 °C’de Sanidin (alkali feldispat karışımı) oluşumu

- d) 980 °C'de metakaolenin spinel tip yapıya dönüşümü
- e) 990°C'de amorf silikanın ötektik eriyik oluşumuna yardımcı olması
- f) 985°C'de ortoklas-silika ötektiği oluşumu ve ilk sıvı fazın meydana gelmesi
- g) 1100 °C'de kil bölgelerinde birincil müllit oluşumu, potasyum feldspatın eriyip alkalilerin feldspat bölgesinin dışına difüze olması.
- h) 1200 °C'de eriyiğin silikaca doymaya başlaması, kristobalitin çekirdeklenmesi (cam faz veya kuvars tanecikleri)
- i) Son aşamada ikincil müllitlerin feldspat bölgelerinde çekirdekleşip büyümesi, kuvarsın çözünümü (> 1200 °C) (Carty 2003 ve Tulyaganov ve ark 2006a)

Müllit 1100 – 1150 °C'de kristalize olur, 1150 – 1400°C arasında ise sıcaklığın veya zamanın artmasıyla değişmez. Bu da camsı fazdaki alümina ($R_2O + RO$) ergitici oranının sıcaklıkla değişmediğini gösterir. Müllit oluşumu tamamlandıktan sonra camsı fazdaki alümina miktarı sabit kalır (korundum çözünümü sıfıra yakın olduğundan burada ihmal edilebilir). XRD verilerine göre feldspat 1150 °C'nin altında ergir ve bu sıcaklığın üstünde camsı fazdaki ergitici seviyesi sabitlenir. Diğer bir deyişle, camsı fazdaki ergitici:alümina oranı sabittir. Camsı fazdaki silika seviyesi sıcaklık arttıkça artar ve çözünen silika miktarıyla uyumludur.

Safsızlıklar faz sınırını değiştirebilir, müllitten başka yapıların kristalize olmasına sebep olabilir. Aynı zamanda bu hipotez cam fazına müllit çözünümünü reddeder. Bu veriye göre camsı fazdaki müllit seviyesi 1150 – 1400 °C arasında sabittir.

Pişme sırasında oluşan camsı faz miktarı, ergitici miktarıyla ve tepe sıcaklığıyla tanımlanır. Özellikle alkali seviyesi camsı faz içerisindeki alümina çözünürlüğünü tanımlar. Çünkü deneysel veriler alümina:ergitici oranının sabit olduğunu göstermiştir (Carty 2002).

Müllit seviyesi camsı fazdaki alümina çözünürlüğünden ve alkali seviyesinden etkilenir. $R_2O:Al_2O_3$ oranı hemen hemen sabittir, böylece camsı fazdaki silika seviyesi ve buna uyumlu olarak kuvars çözünüm seviyesi sıcaklık

ve tepe sıcaklığında bekleme süresiyle tanımlanır (camsı fazın silika ile doymuş olması gerekmektedir; Carty 2003).

Dana ve ark. (2004a) yaptıkları bir çalışmada, sistemdeki kuvarı azaltıp yerine Al₂O₃ içeriği daha fazla olan baca tozu kullanmışlardır. Baca tozu içeren bünyelerin müllit seviyesinin daha fazla olduğunu tespit etmişler ve bunun sebebinin kalıntı kuvar miktarının azalması olduğunu belirtmişlerdir (Dana ve ark. 2004a).

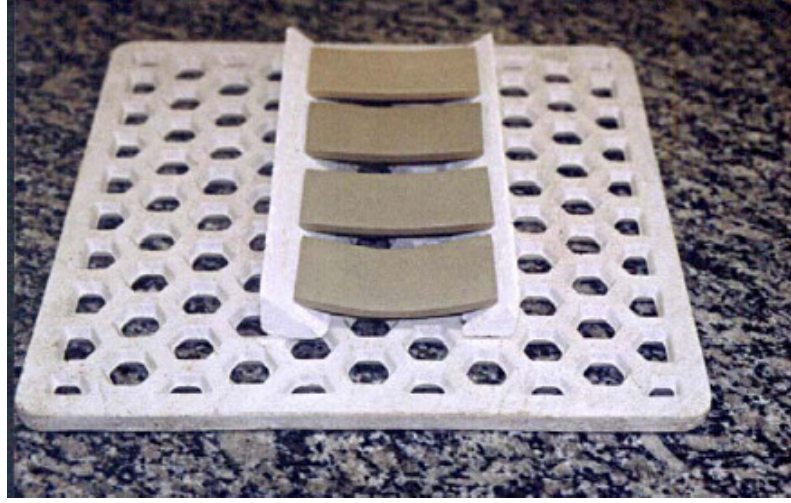
Becker ve ark. kuvar çözünümlüyle birlikte bir miktar müllitin de çözüldüğünü ifade etmişlerdir. K-feldspat içerikli bünyelerin daha yüksek oranda müllit içermesinin nedenini, camsı fazın viskozitesinin Na-feldspat içerikli bünyelerden daha yüksek olmasına bağlamışlardır. Camsı faz viskozitesinin yüksek olması kuvar çözünümlü engellemektedir (Becker ve ark. 2000).

Su kaybı çıkarıldıktan sonra porselen kompozisyonu faz diyagramına işaretlenerek teorik müllit oluşum miktarı terazi kuralı ile hesaplanabilir. Eğer bünyede kullanılan kilde serbest kuvar mevcutsa hesaplanan değerden sapmalar gözlenir (Carty 2002).

Piroplastik deformasyon seramik bünyenin ısı işlem sırasında ağırlık nedeniyle eğilmesidir ve pişme sırasındaki şekil kaybı olarak tanımlanabilir. Piroplastiklik pişme sırasında sıvı fazların fazlalığından veya bu fazların viskozitesinin düşüklüğünden kaynaklanır ve piroplastiklik indeksi (PI) ile ifade edilir (Bernardin ve ark. 2006):

$$PI = SB^2/L^4$$

Burada S maksimum deformasyon miktarı, B çubuğun kalınlığı ve L destekler arası mesafedir. Fırın sıcaklığı, ısıtma hızı ve pişirme süresi piroplastik deformasyonu etkiler. Deformasyon ölçümü için fırında pişirilen numuneler Şekil 2.22'de verilmiştir (Bernardin ve ark. 2006).



Şekil 2.22. Deformasyon ölçümleri için iki mesnet arasında pişirilmiş numuneler (Bernardin ve ark. 2006)

Noriot ve Carty (2003) hazırladıkları bir düzenekle numunede deformasyon davranışını gözlemlemişlerdir. Kıyaslama yapmak amacıyla numune ile birlikte standart alümina çubuk kullanılmıştır. Fırın karşısına dijital kamera yerleştirilerek belirli periyotlarda fotoğraf çekimi yapılmıştır. Bu şekilde malzemenin artan sıcaklıklarda çekme ve deformasyon davranışı incelenmiştir (Noriot ve Carty, 2003).

Pişme sırasında toplanan deformasyon verilerine göre iki deformasyon olayı gözlenir. Her iki mekanizmada da viskoz akış vardır. Ancak, farklı hızlarda oluşur. Deformasyon, ısıtma hızının değişmesiyle ve fırın sıcaklığı yükselmesi sırasında meydana gelen deformasyonun hızıyla değişir. Çoğu bünyede yüksek hızdaki deformasyon henüz yüksek sıcaklığa ulaşmadan düşük sıcaklıklarda oluşur ve sistemin mikroyapısal gelişimine bağlıdır. Bu tür deformasyon kararsız hal şartlarında oluşur. İkincil deformasyon olayı maksimum sıcaklıkta bekleme süresinde gerçekleşen sürünme olarak bilinir. Kuvars çözünümü tepe sıcaklığında maksimum pikte 1-2 saatte tamamlanır ve müllit seviyesi sabit kalır. Böylece kompozisyon kararlı hale ulaşır. Oluşan deformasyonun büyük kısmı birinci tip olarak tanımlanan deformasyondur (Buchtel ve ark. 2004; Noiro ve Carty 2003).

Düşük sıcaklıklarda 990°C 'nin üzerinde ve 1150°C 'nin altında feldspat bölgelerinin yakınında düşük viskoziteli cam bölgeleri oluşur. 1150°C 'nin üzerinde tüm sistemin viskozitesindeki artışla birlikte müllit kristalleri piropplastik deformasyonu engeller. Bu sıcaklık aralığında difüzyon yavaştır. Sıcaklık arttıkça

difüzyon hızı artar ve sıvı fazın homojenizasyonu sağlanır. Ergitici fazın dağılımı ötektik sıcaklığı düşürür, böylece piroplastik deformasyon düşük sıcaklıklarda oluşur.

Piroplastik deformasyon maksimum sıcaklıkta bekleme süresinden çok ısıtma hızının bir fonksiyonudur. Hızlı ısıtma hızları iyon değişimi için yeterli zamanı sağlamaz ve daha büyük ölçekli heterojenliklerin oluşmasına neden olur ve deformasyonu eğilimini artırır. Hızlı ısıtma hızlarında numunelerde daha yüksek deformasyon gözlenmiştir. Fakat fırın halkası (buller halkası) koyulduğunda hızlı ısıtmanın daha düşük ısı değerini gösterdiği tespit edilmiştir (Carty 2002). Yavaş ısıtma ürün deformasyonunu azaltabilir ancak, uzun ısıtma süresinin toplam deformasyonu olumsuz yönde etkileyebileceği de unutulmamalıdır (Noriot ve Carty, 2003).

Sıvı faz viskozitesi deformasyonda önemli parametrelerden biridir. Bernardin ve ark. (2006) talk ve albit içeren bünyeler üzerine yaptıkları bir çalışmada, kullanılan talk miktarı albit miktarının iki katı olmasına rağmen, talklı bünyelerin deformasyonu daha düşük çıktığını tespit etmişlerdir. Bunun sebebini, albitin sistem viskozitesini talka göre daha fazla düşürmesine bağlamışlardır (Bernardin ve ark. 2006).

Rambaldi ve ark (2007) bünyenin makroskobik olarak homojenitesi arttıkça deformasyonun azaldığını ileri sürmüşlerdir. SEM analizlerine göre daha homojen olan bünyede daha düşük deformasyon değeri elde etmişlerdir. İlk ötektiğin oluşmaya başladığı sıcaklıklarda sistemde düşük viskoziteli sıvı faz bölgeleri oluşur. Kuvars çözünümünün arttığı sıcaklıklarda sistem viskozitesi artacağından deformasyon hızı da azalır (Rambaldi ve ark. 2007). Carty (2002) daha ince ergitici taneciklerinin, alkali difüzyon mesafesinin azalması nedeniyle, camsı fazın homojenitesini arttırdığını ve bunun da deformasyon değerini azalttığını ifade etmiştir (Carty 2002).

Eğrilme ve kaynamayı deformasyondan ayırmak gerekir. Eğrilme uniform olmayan tanecik paketlenmesinin pişme sırasında farklı çekmeler göstermesinden kaynaklanır. Örneğin; tabağın dudak kısmı merkezden daha fazla sıkıştırılırsa pişme sırasında büzülürken basma gerilimlerini dengelemek için dudak eğrilecektir. Eğer paketleme farkı çok fazlaysa çatlama oluşacaktır. Buna

karşılık eğer dudak merkezden daha az sıkıştıysa bu kez çekme gerilmesi etkisinde kalacak ve pişme sırasında çatlamalar meydana gelecektir.

Kabarma bünyede oluşan gaz kabarcığının pişme sırasında son aşamada genişmesiyle oluşur. Kabarcık oluşumunun redüksiyon reaksiyonlarının sonucu olarak ortaya çıkması beklenir, genellikle demiroksit oksijeni serbest bırakır. Çoğu zaman bünyelerdeki demir seviyeleri büyük hacimli gaz kabarcığı oluşumuna yetecek seviyede değildir. Bunun için en uygun düşünce bünyedeki porlarda bulunan havanın genişmesi olayıdır. Pişme sırasında büzülmeyle birlikte gaz basıncı artar ve sıcaklık ideal gaz akışı için uygundur. Porlar içindeki basınç yüzey geriliminin bir sonucudur. Porun genişme yeteneği camsı fazın viskozitesiyle sınırlıdır. Böylece camsı faz viskozitesi por büyümesine karşı basınç ve yüzey gerilimi oluşturur. Kuvarsın tümü camsı faz içersinde çözülmüşse, artan sıcaklık cam viskozitesinde hızlı düşüşe neden olur. Viskozitenin düşmesiyle porlar içindeki basınç, porun genişmesi için yeterli hale gelir ve makroskobik olarak kabarcıklanma olayı meydana gelir. Mikroyapısal olarak por küresel olur ve por duvarlarında müllit iğneleri görünür (por genişmesi müllit yüklü cam matrikse doğru olur). Homojen bir karışım sağlanmışsa kabarcıklanma bünyenin genelinde gözlenir.

$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde $990\text{ }^{\circ}C$ 'de ötektik eriyik oluşur, $1150\text{ }^{\circ}C$ 'de müllit kristalizasyonu tamamlanır ve deformasyon en çok bu sıcaklık aralığında görülür (Carty 2003).

Hızlı pişirim teknolojisinde, hammadde ve karışımların termal dönüşümleri etkilenmektedir. Isıtma hızı arttıkça kaolenlerdeki endotermik ve ekzotermik reaksiyonların başlama hızı ve DTA eğrisindeki piklerin şiddetleri artmaktadır. $1200\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar müllit oluşumu artmakta, ancak $1250\text{ }^{\circ}C$ 'den sonra sabit kalmaktadır. Hızlı pişirim kristallerin anizotropisini etkilemekte, sıcaklık artışıyla da kristalin boyutları artmaktadır (Castelein ve ark. (a) 2001; Castelein ve ark. (b) 2001). Müllit fazı densifikasyondan önce oluşursa wisker şeklinde müllit kristalleri elde edilebilmekte, ancak burada anizotropik tane büyümesi gözlenmektedir. Buna karşılık yoğun malzemelerde eş eksenli taneler elde edilebilmektedir (Kong ve ark. 2004).

Porselen stoneware ürünler üzerine yapılan bir araştırmada müllit kristalizasyonu sıcaklığının yaklaşık 985⁰C olduğu, müllit kristalizasyonunda hacimsel çekirdekleşmenin baskın mekanizma olduğu, 3 boyutlu müllit büyümesinin de çokgen-şekilli morfolojide olduğu görülmüştür (Romero ve ark. 2006).

Birçok yazar müllit oluşumunu hızlandırmak için Fe₂O₃, TiO₂, ZnO gibi ilaveler kullanmışlardır. Porselen yarı vitrifiye olmuş bir bünye olarak hem kristalin, hem camsı faz içerir. Fe₂O₃ yüksek konsantrasyonlarda en etkili mineralizördür. Kalıntı kuvars ve cam mineralizatör varlığında iki aşamada reaksiyona girer. Camdaki Al⁺³ iyonlarıyla mineralizatör katyonları yer değiştirir ve ardından artık silika içine Al⁺³ iyonları difuze olur. Katyonun mineralize etme işlemi yapıya geçişindeki kolaylığa bağlıdır. Katyonun yarıçapı ve potansiyeli oksijen bağ mukavemeti katyonun geçiş gücünü kontrol eden faktörlerdir (Bhattacharyya ve ark. 2005).

Müllit büyümesine etki eden etkilere biri de fırın atmosferidir. Özellikle Fe₂O₃ içeren bünyelerde oksitleyici ortamda Fe₂O₃ nedeniyle sıvı faz daha akışkan olur ve bu kütle iletimi ve tane büyümesini kolaylaştırır. Redüktif ortamda Fe₂O₃'in FeO'ya dönüşmesi kuvars oluşumu için mineralizatör görevi görür ve bu müllit tane büyümesini zorlaştırır (Lee ve ark. 2008).

Sofra eşyası gibi çift pişirim yapılan ürünlerde enerji tüketiminin çoğu 3:2 müllit oluşumu süreçlerinde ve alfa-beta kuvars faz dönüşümü sırasındaki hacim değişikliği zamanında gerçekleşir. Bu olay çift pişirimin dezavantajıdır. Monoporoza duvar karosu gibi tek pişirimde ise, az miktarda kuvars kullanılır. Anortit faz (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) oluşumu gerçekleşir (Baran ve ark. 2003).

Kimyasal ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan müllit porselenlerinde refrakterliği geliştirmek için, minimum seviyede serbest kuvars ve camsı faz, maksimum seviyede kristalin faz içermesi sağlanmaktadır. Kuvars camsı faz içinde eriyebilmeli veya ilave alümina ile birleşerek maksimum seviyede müllit oluşturmalıdır. Birbirine kenetlenmiş müllit kristallerinin ve korundum tanelerinin varlığı çatlak ilerlemesini engeller ve bünyenin mukavemeti artar. Serbest kuvars içermeyen bünyeler cam ergitme krozelerini üretmek için kullanılır (Das ve ark. 2005b).

Sinterlenmiş seramik bünyelerde açık ve kapalı olmak üzere iki çeşit por bulunmaktadır. Açık porlar yüzeye açık iken kapalı porlar yüzeye açık değildir ve tamamen izole olmuşlardır. Sinterlemenin ilk aşamasında tüm porlar açıktır ve sinterleme ilerlerken açık porların sayısı azalırken kapalı porların sayısı artar. Porların miktarı porozite olarak tanımlanır ve ağırlıkça yüzde olarak verilir. Porlar; por çevresinde mekanik mukavemetin düşmesine, optik saçılımın artmasına (opaklık artışı) ve termal iletkenliğin azalmasına neden olur (Yanagida ve ark. 1996). Açık porlar kapandıktan sonra Fe^{+3} Fe^{+2} 'ye indirgenirse kabarma olayı gözlenebilir. Bunu önlemek için sert porselende, pişirim süresinin bir bölümünde, açık porlar kapanmadan, redüktif ortamda pişirim uygulanır (Batista ve ark., 2001).

İyi toz karakteristikleri seramiklerin uygun densifikasyonu için önemlidir. Toz topaklanması mevcutsa, şekillendirme sırasında bunların kırılması oldukça zordur. Bu topaklanmalar pişme sırasında büyük porların yapıda kalmasına sebebiyet verebilir (Valant ve Suvorov 2003).

Pişmiş porselen üründe yaklaşık % 60 oranında amorf faz (camsı) bulunmaktadır. Doygunluğa ulaşılan kadar camsı faz içinde kuvars çözünümü devam eder. Kuvarsın tane boyutu çözünüm miktarını etkilemez ancak, difüzyon hızını etkiler (McConville ve Carty 2003).

Pişme sırasında oluşan camsı faz miktarı, ergitici miktarıyla ve tepe sıcaklığıyla tanımlanır. Özellikle alkali seviyesi camsı faz içerisindeki alümina çözünürlüğünü belirler, çünkü deneysel veriler alümina:ergitici oranının sabit olduğunu göstermiştir. Kuvars çözünüm kinetiği ihmal edilirse, camsı fazdaki silika seviyesinin tamamen sıcaklığa bağlı olduğu söylenebilir. Sıcaklık arttıkça camsı fazdaki kuvars miktarı artar. Ayrıca, numunelerin maksimum sıcaklıkta uzun süre (2 saat) bekletilmesi suretiyle yapılan bir çalışmada, kuvars çözünümünün tane boyut dağılımından bağımsız olduğu görülmüştür (Carty 2002).

2.5.5. Dekorlama

Porselenlerin renklendirilmesi 4 farklı şekilde olabilir. Bunlar :

- Bünynenin renklendirilmesi
- Bünye yüzeyinde, fakat sır altında
- Sır içinde
- Sır yüzeyinde

Bünnyeye veya sıra renk ilavesi basit bir dekorasyon tekniğidir, ancak yalnızca tek renkli ürünler elde edilebilir. Sofra eşyası üretiminde kompleks desenlerin uygulanabildiği sır içi ve sır üstü dekorlama tekniği kullanılır. Sır içi tekniğinde dekorların mekanik ve kimyasal dayanımları yüksektir. Sır üstü pişirim genellikle 700 – 800 °C'de gerçekleştirilir ve kullanılabilecek renk paleti oldukça geniştir. Bu tür uygulamalarda altın ve platin yaldızlar kullanılabilme imkanı mevcuttur. Fakat bu tip uygulamaların mekanik etkilere ve kimyasallara dayanımı düşüktür.

Bilgisayar ortamında tasarlanan desen, özel makinelerle çıkartma kağıtları üzerine basılır. Çıkartma kağıdı üzerinden desenin şekline göre kesim yapılarak desen çıkarılır. Çıkartma kesme makinesi Şekil 2.23'de görülmektedir.



Şekil 2.23. Çıkartma kesme makinesi (Google görseller).

Desenli kağıt su içine koyulur ve desenin bulunduğu ince tabakanın kağıttan ayrılması sağlanır. Ürün üzerine dikkatlice yerleştirilerek özel raklelerle

tabaka düzleştirilir. Ürün kurutulduktan sonra pişirim işlemi gerçekleştirilir. Şekil 2.24’de çıkartma yapıştırma uygulaması görülmektedir.



Şekil 2.24 Porselen tabak üzerine çıkartma uygulaması (Neer 2002)

Altın yıldız veya platin uygulamaları çıkartma bünyesinde olabileceği gibi el veya makinelerle fileleme tekniği de kullanılmaktadır. Bunun için uygun oranlarda seyreltilen yıldız fırça yardımıyla ürün üzerine uygulanır. File uygulaması Şekil 2.25’de görülmektedir.



Şekil 2.25. El ile file uygulaması (Neer 2002)

2.6. Porselenin Nihai Ürün Özellikleri

Porselen sofraya eşyaları için Türk Standartları Enstitüsü (TSE) TS 10850 standardını oluşturmuştur. Standartta nihai üründen beklenen özellikler tanımlanmış ve kriterleri verilmiştir. Bu özellikler şunlardır:

- Işık geçirgenliği
- Su emme
- Çarpma ve parçacık kopma dayanımı
- Isıl şoka dayanım
- Mikrodalgaya dayanım
- Deterjana dayanım
- Sertlik
- Kurşun kadmiyum çözünürlüğü (TS 10850)

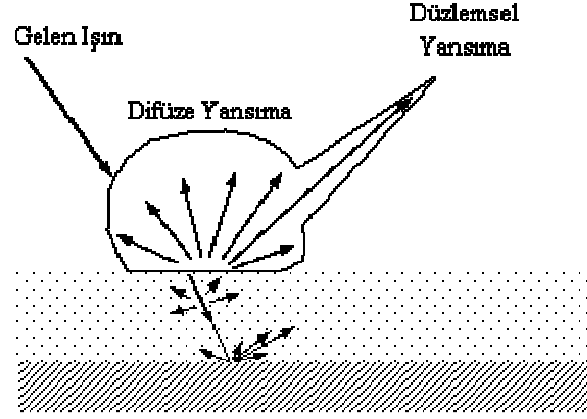
2.6.1. Işık geçirgenliği

TS 10850 Porselen Sofra Eşyası standardının atıfta bulunduğu TS EN 1184/Ocak 2002 “Gıda Maddeleriyle Temas Eden Malzemeler-Seramik Malzemelerin Yarı Şeffaflığı İçin Deney Yöntemleri” standardında “Şeffaflık ışığı geçirme özelliğidir ve porselen sofraya takımlarının önemli bir estetik özelliğidir. Yarı şeffaflık porselen sofraya takımlarını seramik sofraya takımlarının diğer çeşitlerinden ayırt etmede kullanılan özelliklerden biridir” şeklinde tanımlama yapılmıştır (TS EN 1184).

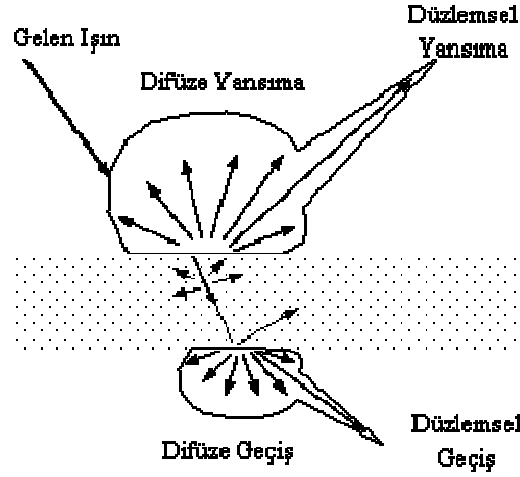
Her atom, nötron, proton ve çekirdeğin etrafında dönen elektronlardan oluşur. Bazı elektronlar çekirdeğe yakın bazılarına da uzaktır. En uzakta bulunan elektronlar malzemenin özelliğini belirlemesi açısından önemlidir. Işık bir enerji formudur ve dalgalar halinde veya fotonlar halinde yayılır. Işık dalgaları veya fotonları malzemedeki elektronlar ile etkileşebilir. Malzemedeki elektronlar ışığın enerjisini absorbe edebilir ve ışık malzemedeki elektronlar tarafından hareketlidir ve ışığın enerjisini absorbe ederek daha yüksek enerji seviyelerine çıkarlar. Seramiklerde ise elektronlar serbestçe hareket edemezler ve iki komşu

atom tarafından paylaşılırlar. Gelen ışığın enerjisini absorbe edemezler, bu sebeple ışık malzemeden geçer ve malzeme yarı şeffaf görülür (Richerson 1999).

Malzemede meydana gelen düzlemsel ve difüze yansımaların şematik gösterimi Şekil 2.26'da verilmiştir (Kingery ve ark. 1976).



(a)



(b)

Şekil 2.26. Düzlemsel ve difüze yansıma ve geçirim (a) ürün üzerindeki sır tabakası (b) yarı geçirgen porselen plaka (Kingery ve ark. 1976).

Sert porselende bulunan müllit fazının refrakter indeksi 1,64, camsı fazın yaklaşık 1,5 ve kuvarsın da 1,55'tir. Yoğun olarak sinterlenmiş bir porselen bünyede camsı faz içinde gömülü iğnemsiz müllit kristalleri ve erimeden kalan iri kuvars taneleri mevcuttur. Müllit ve kuvars tane boyut farkı ve refraktif indeksleri arasındaki fark büyük olduğundan, ince taneli müllit "saçılma" etkisi

yaratacağından porselenin ışık geçirgenliğini düşürür. Bu sebeple bünyenin ışık geçirgenliğini arttırmak için camsız faz miktarını arttırıp, müllit miktarını düşürmek gerekir. Yüksek oranda feldspat içeren diş porselenlerinde camsız faz miktarı yüksek olup, dolayısıyla ve transparantlıkları da yüksektir.

Işık geçirgenliği malzemedeki por (refraktif indeksi 1) miktarı, dağılımı ve şeklinden büyük ölçüde etkilenir. Vitrifikasyonun sağlandığı, büyük porlar içermeyen homojen bünyelerin ışık geçirgenliği daha iyidir. % 50 müllit içeren bünyenin ışık geçirgenliğinin bozulma derecesi % 5 por içeren bünye ile eşdeğerdir (Kingery ve ark. 1976).

Malzemede ışık geçirgenliği elde etmenin bir yolu da camsız faz ile kristalin fazların refraktif indekslerini yakın tutmaktır. Uygulamada sert porselen için bu mümkün değildir. Çünkü müllit ve camsız faz arasındaki kırılma indisi farkı yüksektir. Kırılma indeksi yakınlığına en güzel örnek ise kemik porselenidir. Kemik porseleninde camsız fazın refraktif indeksi 1,56 civarındadır ve bu değer kristalin fazlara çok yakındır. Bu sebeple camsız faz miktarı sert porselenden çok daha az olmasına rağmen ışık geçirgenliği daha yüksektir (Kingery ve ark. 1976).

Seramik bünyelerde ikincil müllit kristalleri eriyiğin daha az viskoz olmasına ve dolayısıyla camsız fazın daha fazla kuvars çözmesine neden olur. Tepe sıcaklığında kuvars ve ikincil müllit kısmen çözünürken, birincil müllit taneleri irileşir bu da malzemenin geçirgenliğini sağlar (Batista ve ark. 2001). Şekil 2.27'de ışık geçirgenliği yüksek bir porselen tabak görülmektedir.



Şekil 2.27. Işık geçirgenliği yüksek bünye (Mifflin 2008)

Seramik bünyelerin geçirgenliği kalınlık, mikroyapı, tane boyutu, kullanılan pigmentler, porozite ve pişirim sayısı gibi birçok faktörden etkilenir. Işık geçirgenliği, siyah zemin üzerindeki numuneden yansıyan ışığın, beyaz zemin üzerinde bulunan aynı numuneden yansıyan ışığa oranı ile hesaplanabilir. Bu zıt oran CR katsayısı olarak tanımlanır ve malzemelerin şeffaflık dereceleri kıyaslanabilir. 0 ve 1 arasında değişir ve büyük CR değerleri düşük geçirgenliği gösterir (Zhang ve ark. 2004; Ilie ve Hickel 2008).

2.6.2. Mukavemet

Cam ve kristallerde kırılma olması için önce çatlağın oluşması ve sonra ilerlemesi gerekmektedir. Mukavemetin artışı için çatlağı kontrol etmek veya malzemeyi toklaştırmak gerekir. Çatlağın özelliklerinin kontrol edilebilmesi çok zordur. Bunun yerine ikincil aspekt oranı yüksek kristallerin gelişimi, yüksek mukavemetli seramik, metal parçacıklarla, kısa ve/veya uzun fiberler, doğrudan metal oksidasyonu ile malzemelerin tokluğu artırılabilir (Kingery ve ark. 1976).

Tucci ve ark. (2007) porselen stoneware karo bünyesi ile yaptıkları bir çalışmada spodumen ilave edilen bünyede uzun ikincil müllit kristallerinin varlığı, porların daha küçük ve homojen olması nedeniyle mukavemet değerinin daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Lityum bileşiklerinin daha düşük ergime derecesine sahip olduğu, lityumun sodyum ve potasyuma göre çok daha hareketli olmasından dolayı daha düşük derecede ötektik oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Oluşan düşük viskoziteli camsı fazın ikincil müllit kristallerinin gelişimine izin verdiğini belirtmişlerdir. Bunun yanı sıra camsı faz içinde bulunan alümina, boksit gibi yüksek mukavemetli taneciklerin, çatlak ilerlemesini durdurduğunu eklemişlerdir (Tucci ve ark. 2007).

TS 10850 Porselen Sofra Eşyası standardında porselenin nihai ürün mukavemetine ilişkin bir test zorunluluğu yoktur ancak zorunlu testlerden olan Çarpma Parçacık Kopma direncini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Çalışmada nihai mukavemete ilişkin denemeler mevcut olduğundan, nihai ürün özellikleri başlığında bu konuya da değinilmiştir.

Mevcut literatürde porselenin mukavemeti 3 teoriyle açıklanmaktadır:

1- Müllit hipotezi: İğnesel müllit kristallerinin birbiriyle kenetlenmesiyle mukavemet sağlanır. Daha fazla müllit içeriği daha fazla müllit iğneleri ve dolayısıyla daha yüksek mukavemet anlamına gelir.

2-Matris takviye hipotezi: Camsı faz ve kristalin tanecikler arasındaki genleşme katsayısı farklılıkları nedeniyle camsı fazda baskı gerilmeleri oluşur. Baskı gerilmeleri ne kadar büyükse mukavemet o kadar yüksektir.

3- Dispersiyon-Mukavemetlendirme hipotezi: Kuvars ve müllit gibi disperse olmuş kristaller Griffith çatlağı boyutunu sınırlandırır ve dolayısıyla mukavemeti artırır (Stathis ve ark. 2004; Cavalcante ve ark. 2004).

Stathis ve ark. (2004) Taguchi metodunu kullanarak mukavemeti etkileyen parametreleri incelemişlerdir. Bünyenin gelişimi ve birbirleri ile bağlantılı porların azalması bünye mukavemetini arttırmaktadır. Ancak en fazla etkiye sahip olan parametre kuvars tane boyutudur. Tane boyutunun büyük olması daha büyük ve düzensiz porların oluşumuna neden olmaktadır. Boyut küçüldükçe porlar daha küçük ve küresel olmakta ve mukavemet artışı gözlenmektedir. Optimum değeri 5 – 20 µm aralığında olduğunu, daha iri ve daha ince tanelerin mukavemeti olumsuz yönde etkilediğini ifade etmişlerdir. 5 µm'den daha ince taneli kuvars olduğunda müllit seviyesinin daha yüksek olmasına ve kalıntı kuvars miktarının daha düşük olmasına rağmen, mukavemet değeri 5-20 µm kuvars içeren bünyelerden daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni açıklamak için camsı faz gerilim durumunu kuvars tanelerinin latis parametresini ölçmüşlerdir. Latis parametresinin daha yüksek olması, kuvars tanesinin gerilme ve camsı fazın baskı gerilmeleri altında olduğunu gösterir. En yüksek latis parametresi değerine sahip bünyelerin mukavemetlerinin de yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak, bünye mukavemetinin matris takviye hipotezi ile açıklanabileceğini ifade etmişlerdir (Stathis ve ark. 2004).

Carbajal ve ark. (2007) başlangıç reçetesinde kuvars ve kaolen miktarını değiştirerek iki farklı porselen stoneware karo bünyesi geliştirmişlerdir. Kuvars oranı daha yüksek olan (B) bünyeye ayrıca sır ilave etmişlerdir. Aynı sıcaklıkta pişirilen bünyelerden daha fazla kaolen içeren bünyede (A) baskın faz kuvars olmakla beraber müllit fazının da oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak, B bünyesinde

daha fazla camsı faz olduğu ve müllit bulunmadığı görülmüştür. Bünyelerin nihai özellikleri kıyaslandığında, porozitelerinin yaklaşık aynı değerde olduğu ve mukavemetin B bünyesinde daha yüksek olduğu görülmüştür. B bünyesindeki mukavemet artışını camsı fazda daha fazla kuvars taneleri bulunmasına ve por boyutunun daha küçük olmasına bağlamışlardır. Yüksek gerilimli kuvars tanelerinin çatlağın yönünü değiştirmesiyle mukavemet artışı sağladığını ifade etmişlerdir. Müllit takviye hipotezinin daha çok camsı fazda dağılmış ikincil müllit kristalleri olduğunda etkili olduğunu belirtmişlerdir (Carbajal ve ark. 2007).

Cavalcante ve ark. (2004) hazırladıkları 4 farklı porselen stoneware karo bünyesinin mukavemetlerini mikroyapısal açıdan ve mukavemet teorilerine istinaden değerlendirmişlerdir. Genel olarak (1- porozite) değeri arttıkça 3 nokta ve 4 nokta mukavemetleri ve kırılma toklukları da artış göstermiştir. Ancak en yüksek (1-porozite) değerine sahip bünyenin mukavemet değerlerinin diğerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu bünyenin SEM görüntüsü incelendiğinde porların daha küçük boyutlu ve düzensiz şekilli olduğu tespit edilmiştir. En yüksek mukavemet değerlerine sahip bünyelerin porları daha küreseldir. Müllit içeriğine göre yapılan kıyaslamada ise 3 nokta mukavemet değerlerinin müllit artışıyla birlikte arttığı görülmüş ve müllit hipotezinin efektif olduğu ifade edilmiştir. Ancak, 4 nokta mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri ile müllit miktarı arasında bir ilişki bulunamamış ve çalışmada müllit kristallerinin şekilleri incelenmemiştir.

Matriks takviye hipotezine göre değerlendirme yapmak için bünyelerin toplam gerilimlerini (σ) Formül 2.2'ye göre hesaplamışlardır:

$$\sigma = \frac{\Delta\alpha \Delta T}{\left(\frac{1+\nu_m}{2E_m} \right) + \left(\frac{1-2\nu_p}{E_p} \right)} \quad (2.2)$$

Burada E young modülü, ν poisson oranı, $\Delta\alpha$ termal genişleme katsayısı farkı, ΔT sıcaklık farkıdır. Formülde m camsı fazı, p tanecik sayısını ifade etmektedir. Kuvars tanelerinin σ değeri negatif çıkmıştır ve burada gerilme gerilimleri hâkimdir. Hesaplanan değerlere göre müllit ve zirkon gerilim değerleri

pozitif çıkmıştır ve baskı gerilmeleri altındadır. İlave yük gelmediği müddetçe, çatlağın ilerlemesi baskı gerilmelerinin yoğun olduğu bölgeye geldiğinde durur. Hipotezde müllit içeriği ile mukavemeti ilişkilendirmişlerdir.

Porselende çatlaklar taneler ve camsı faz arasındaki genleşme katsayısı farklılığından kaynaklanır. Eğer taneler camsı fazdan daha çok küçülürse σ değeri negatif olur ve taneler etrafında çatlaklar gözlenir. Camsı faz tanelerden daha çok küçülürse σ pozitif olur ve kristalin tanelerde radyal çatlaklar gözlenir.

Faz kompozisyonuna göre tanelerin gerilmeleri hesaplandığında müllit ve zirkon tanelerinin pozitif σ , buna karşın kuvars ve korundum tanelerinin de negatif σ değerine sahip olduğu görülmüştür. Müllit içeriği arttıkça 3 nokta mukavemet değerinin artmasını buna bağlamıştır.

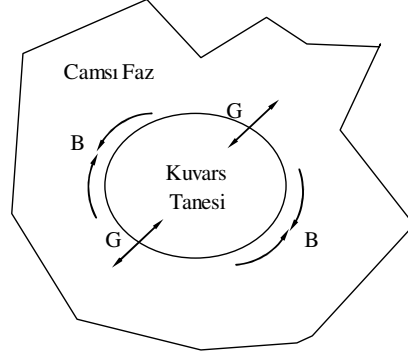
Üçüncü hipoteze göre mukavemet ilişkisini araştırmak amacıyla bünyelerin kritik çatlak boyutlarını (a_c) Formül 2.3 'e göre hesaplamışlardır:

$$a_c = \left(\frac{Z}{Y} \right)^2 \left(\frac{K_{IC}}{MOR} \right)^2 \quad (2.3)$$

Burada $Y=1,93$ ve $Z=\pi/2$, K_{IC} kırılma tokluğu ve MOR 4 nokta mukavemet değerleridir. Tüm bünyeler için değerlerin benzer olduğu ifade edilmiş ve mukavemetle arasında bir ilişki kurulamamıştır.

Sonuç olarak, bünye mukavemetinin matriks takviye hipotezi ile açıklanabileceğini ve kuvarsın ters etkisine karşılık, müllit ve zirkon gibi tanelerin mukavemeti arttıracağını ifade etmişlerdir (Cavalcante ve ark. 2004).

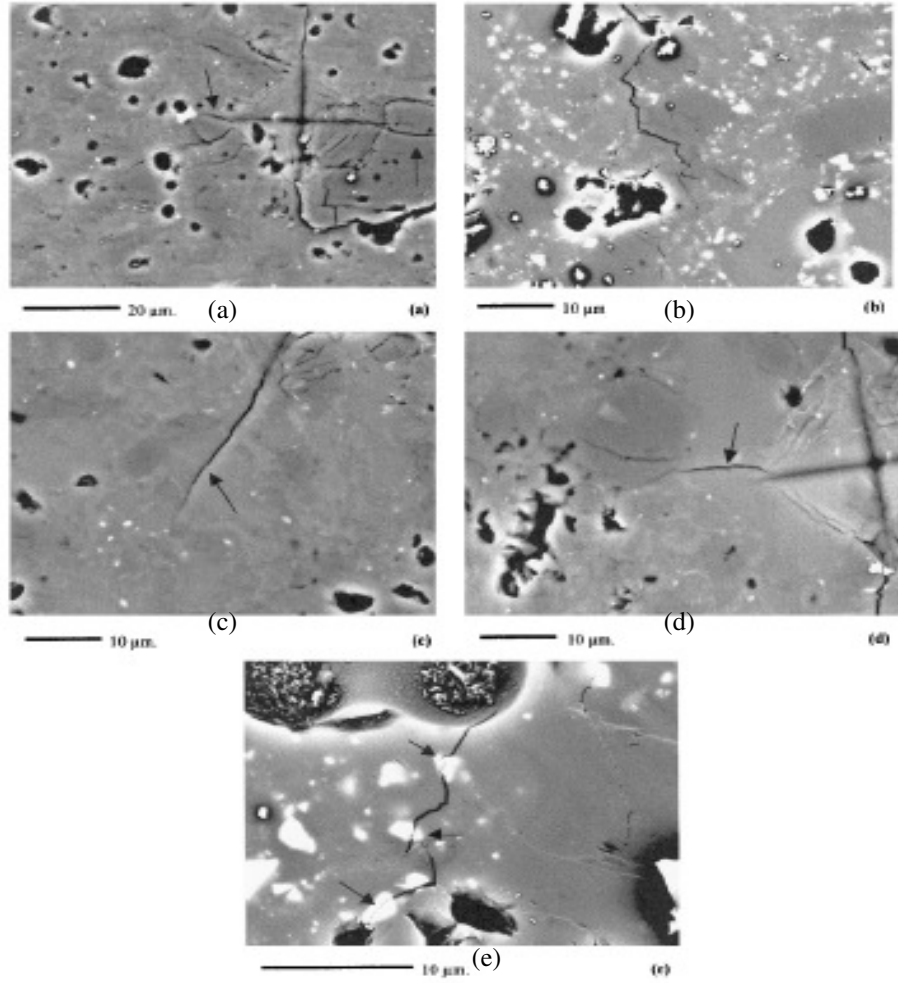
McConville ve Carty (2003) de bünye mukavemetinin kuvars tane boyutu ile olan ilişkisine dikkat çekmişlerdir. Bünyenin soğutulması sırasında camsı fazla arasındaki genleşme farklılığından dolayı kuvars taneciklerinin etrafında gerilmeler meydana gelir (Şekil 2.28). Kritik tane boyutuna ulaşıncaya kadar tane boyutu arttıkça oluşan gerilmeler artar. Bu değer aşıldığında, tanede oluşan mikro çatlağın gerilimin bir kısmını almasından dolayı gerilmeler yeniden azalmaya başlar. Çatlak ilk önce camsı fazda değil, kuvars taneleri etrafında oluşmaktadır.



Şekil 2.28 Camsı fazdaki kuvars tanesi etrafında teğetsel gerilme ve tanjantiyal basma kuvvetleri (B: radyal gerilimler ; G: tanjantiyal gerilimler ; MacConville ve Carty 2003).

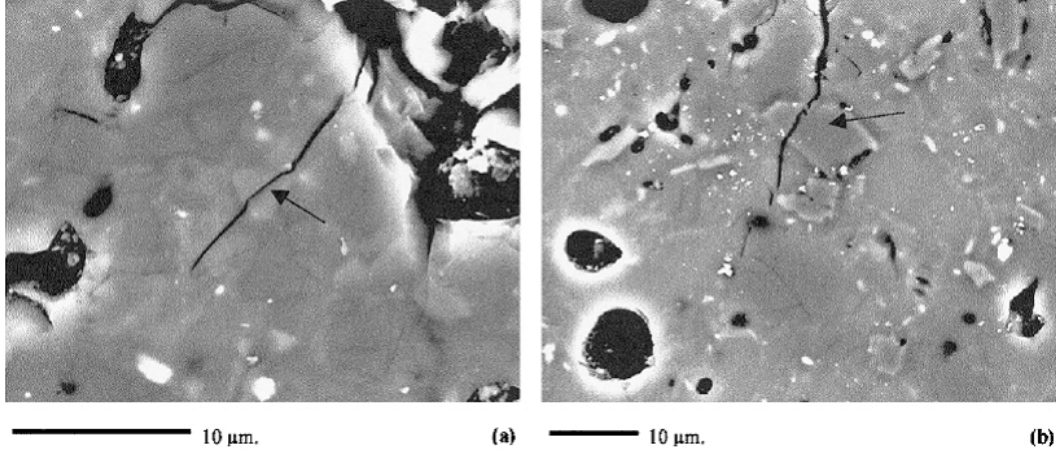
Kuvars tanelerindeki gerilim seviyesi arttıkça, yük altında, tanedeki mikro çatlağın oluşması için gereken gerilim azalır. Tane tamamen çatladığında daha fazla yük, camsı fazın da çatlamasına neden olur ve bünyede kırılma meydana gelir. Başka bir deyişle, kuvars tanelerinin etrafındaki gerilim seviyesi arttıkça mukavemet azalır. Kritik tane boyutuna ulaşıldığında tanelerdeki gerilim maksimum değerdedir ve mukavemet minimum değerdedir (McConville ve Carty 2003).

Leonelli ve ark. (2001), porselen stoneware karo bünyelerindeki çatlak ilerlemesi ve mukavemet arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Kuvars taneleri etrafında oluşan mikroçatlaklar, çatlak ilerlemesini durdurur (Şekil 2.29a). Çatlağın kuvars kristalleri yakınında yön değiştirdiği görülmüştür (Şekil 2.29b). Çatlak feldspat bölgelerinde ilerlerken, gerilimli kuvars tanesine ulaşana kadar yön değiştirmez (Şekil 2.29c ve d). Zirkon taneleri çatlağın ilerlemesini durdurmada çok etkili değildir (Şekil 2.29.e). Bu bünyelerin mukavemetleri de düşük çıkmıştır. Şekil 2.29.e'de zirkon kristallerinin çatlak ilerlemesini durdurmada etkisiz olduğu görülmektedir.



Şekil 2.29. Numunedeki çatlak ilerlemesinin SEM görüntüsü (Leonelli ve ark. 2001).

Müllit ve kyanit ilave edilen bünyelerde ise müllit ve kyanit kristallerinde yalnızca çatlak sapma mekanizmasının olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.30). Sonuç olarak müllit ve kyanit kristallerinin artması ile mukavemet değerlerinde artış tespit edilmiş ve dispersiyon mukavemetlendirme hipotezinin geçerli olduğu savunulmuştur (Leonelli ve ark. 2001).



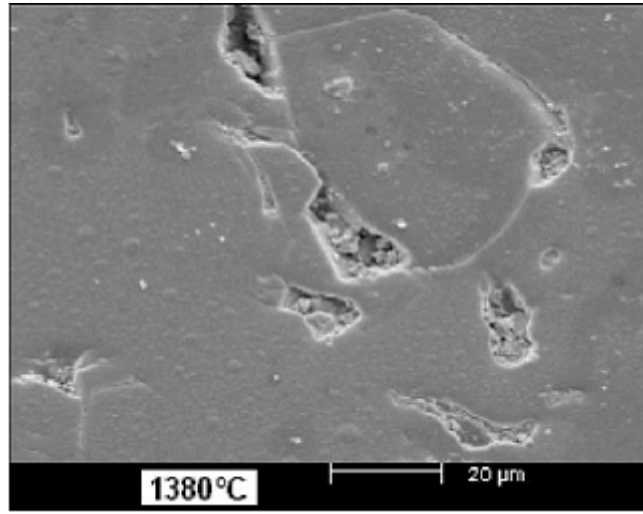
Şekil 2.30. Çatlak yön değiştirme mekanizmasının SEM görüntüsü (a) müllit ilaveli bünyede (b) kyanit ilaveli bünyede (Leonelli ve ark. 2001)

Dana ve Das (2004) standart porselen bünyesinde K-feldspat yerine CaO ve MgO içerikli yüksek fırın curuf atıklarını ilave ederek 4 farklı bünye oluşturmuşlardır. Yapılan XRD analizlerinde atık miktarı arttıkça kuvars ve müllitin azaldığını, buna karşılık anortit, gehlenit ve kristobalit oluştuğunu tespit etmişlerdir. %20 atık içeren bünyenin açık porozite miktarı, % 15 atık içeren bünyenin açık porozite miktarından daha yüksek çıkmıştır. Buna rağmen % 20'lik atık içerikli bünyenin mukavemeti artmıştır. SEM analizlerinde anortit ve az miktarda kalıntı kuvars kristallerinin camsı faz içinde homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Soğuma sırasında camsı faz ve kuvars ve anortit kristalleri arasındaki genleşme katsayısı farklılığından dolayı kuvars tanelerinin etrafında dairesel çatlakların oluştuğu gözlenmiştir. Bu sebeple oluşan ön gerilimlerin fazlalığının mukavemet artışına sebep olduğunu ifade edilmiştir (Dana ve Das 2004b).

Braganca ve Bergmann (2003) %50 kaolen, %25 kuvars ve %25 feldspat içeren standart porselen bünyesini farklı sıcaklıklarda pişirmişler ve nihai ürün özelliklerini karşılaştırmışlardır. Sıcaklık arttıkça mukavemetin artmasını görünür porozitenin azalmasına, dolayısıyla bulk yoğunluğunun artmasına bağlamışlardır. En yüksek sıcaklık değerine ulaşıldığında, görünür porozitede artış ve mukavemet değerinde düşüş gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık, Fe₂O₃ dekompozisyonu nedeniyle oksijenin serbest kalmasına ve bünyede şişmeye sebep olmuştur. Büyük boyutlu

porların gerilimi yoğunlaştırması, kırılma için gerekli gerilimin azalmasına sebep olmuştur. Başka bir deyişle, daha düşük yük değerinde kırılma meydana gelmiştir.

Şekil 2.31'deki SEM görüntüsünde çatlakın kuvars taneciği etrafında olduğu görülmektedir. 45µm boyutunda olan bu kuvars tanesinin camsı fazla reaksiyona girmesi zordur ve tane etrafında çok az bir kısım eriyebilir. Kuvars ve camsı faz arasındaki genleşme katsayısı farklılığından dolayı kuvars tanesi etrafında çatlak oluşur ve bu durum mukavemeti sınırlandırır. En yüksek sıcaklıkta pişirilen numunelerde kuvars miktarının azalmış olmasına rağmen, mukavemet değerindeki düşüşü numune yoğunluğuna bağlamışlardır ve mukavemet artışında en etkili parametrenin yoğunluk olduğunu ifade etmişlerdir. Maksimum mukavemetin elde edildiği bünyenin SEM görüntüsünde tespit edilen ikincil müllit kristallerinin, mukavemet artışında etkili olduğuna dikkat çekmişlerdir (Bragança ve Bergmann 2003).



Şekil 2.31. Camsı faz içindeki kuvars tanesinin SEM görüntüsü (Bragança ve Bergmann 2003)

Carty ve Pinto (2002) alümina ve silika porselen bünyelerinde farklı tane boyutuna sahip doldurucuların mukavemete olan etkisini araştırmışlardır. % 36,5 kil, %34 nefelin siyenit ve % 29,5 kuvars/alümina oranlarına göre hazırlanan reçeteler aynı koşullarda pişirilmiştir. Kuvarşlı bünyelerde artık kuvars miktarının sabit kaldığını tespit etmişlerdir. Tüm bünyelerde alkali miktarı aynı olması sebebiyle kuvars çözünümü sabit kaldığı için, çözünümün tane boyutu ile değil, alkali seviyesiyle alakalı olduğunu belirtmişlerdir. Kuvarsın tane boyutu ve

mukavemet arasındaki yukarıda tanımlanan ilişkiyi McConville ve Carty tarafından 2003 yılında yapılan çalışma ile doğrulanmıştır.

Kuvars içerikli bünyeler aynı kompozisyonundaki alüminalı bünyelere göre daha düşük mukavemet gösterirler. Alumina daha güçlü (mukavemeti arttıran), fakat daha pahalı bir doldurucu malzemedir. Bünyeden kuvarsı tam olarak çıkarmak yüksek oranda piroplastik deformasyona neden olabilir. Dolayısıyla porselenden tamamen çıkarmaktan ziyade kalıntı kuvars minimize edilebilir. Uygun miktarda kuvars kullanılmasıyla yüksek mukavemetli bünye elde edilebilir (Carty ve Pinto 2002).

Amigo ve ark. (2004) elektrik insulator malzemeleri alanında farklı miktarlarda kuvars, müllit ve korundum ana fazlarını oluşturacak şekilde silikalı ve alüminalı bünyeler oluşturmuşlardır. Bünyede camsı faz ve kuvars miktarı azaldıkça ve buna karşılık korundum miktarı arttıkça mukavemet değerinin arttığı belirtilmiştir. Müllit seviyesi tüm bünyelerde hemen hemen sabit kalmış ve mukavemet arasında bir ilişki kurulamamıştır. Alümina ve silika porselenlerin dilatometre eğrileri incelenmiş ve kuvarslı bünyelerin genleşme katsayısının – özellikle kuvars dönüşümünün olduğu sıcaklıkta- alüminalı bünyelerden daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Amigo ve ark. 2004).

Kırılma tokluğu malzemede çatlakların ilerlemesine karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür. Çatlak başlangıç hammaddelerinin iyi paketlenmemesinden dolayı boşluk veya kötü sinterlenmiş bölge olarak oluşur. Camsı fazdan daha yüksek termal genleşmeye sahip partiküller yerel olarak yoğun gerilimlerin oluşmasına neden olurlar. Farklı kristal yönelmesine sahip komşu taneler arasındaki çekme farklılıkları gerilim oluşumuna neden olur ve bu gerilimler çatlakların ilerlemesini hızlandırır. Camda tam olarak erimeyen kısımlar olduğunda çatlaklar oluşur. Çoğu çatlaklar da taşıma sırasında meydana gelir.

Malzemeye yük uygulandığında çatlak ucundaki gerilimler belirli bir değere ulaşmadıkça çatlak boyunca artış meydana gelmez. Başka bir deyişle kritik çatlak boyuna ulaşılmadıkça kırılma meydana gelmez (Lehman 1993).

Batista ve ark. (2001) sert porselen ve kemik porseleni bünyelerinin kırılma tokluklarını incelemişlerdir. Camsı faz artışının kırılma tokluğunu düşürdüğünü belirtmişlerdir. Dolayısıyla %70'e varan oranda camsı faz içeren sert

porselen bünyelerinin, %70 kristalin faz içeren kemik porseleninden daha düşük kırılma tokluğuna sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Batista ve ark. 2001).

2.6.3. Su Emme

TS 10850 standardında porselen nihai ürünün su emme tayini tanımlanmıştır. Buna göre şekillendirilen ham ürün veya bisküvi ürün sırsız olarak sıvı pişirim fırınına verilir. Fırın çıkışı su emme testine tabi tutulduğunda bulunan değer %0,5'i aşmamalıdır.

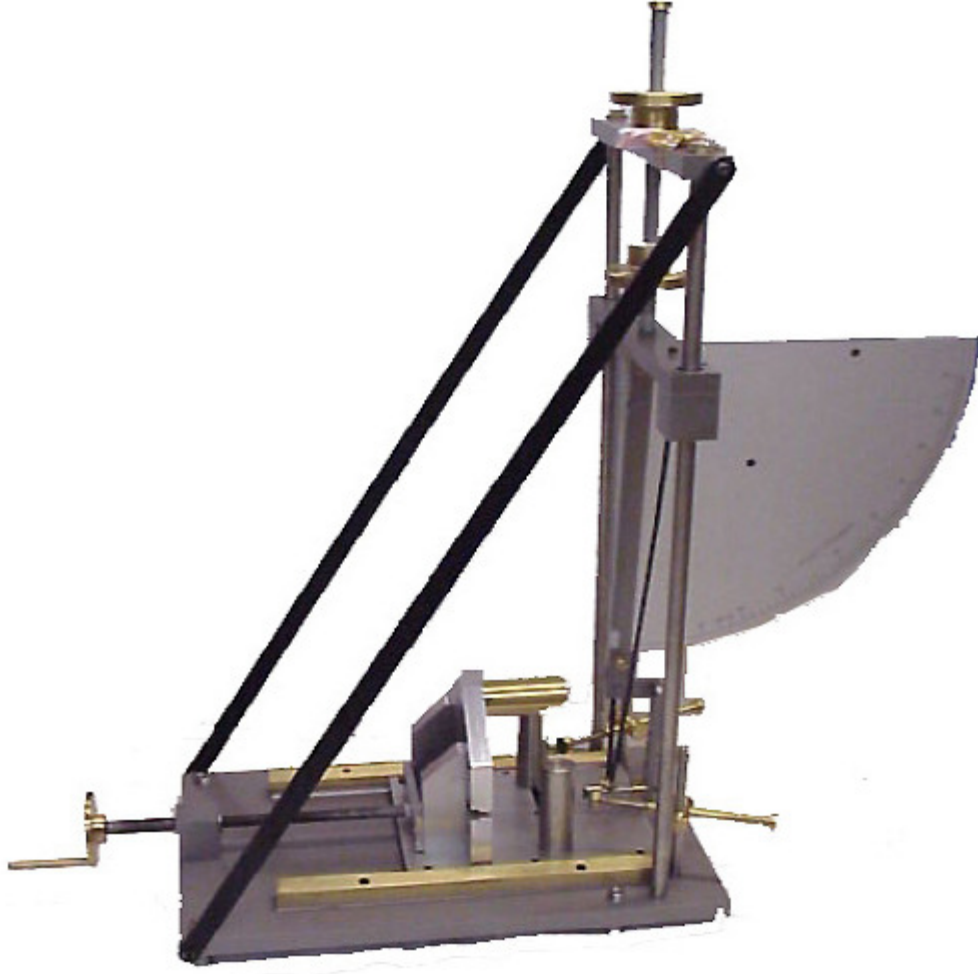
Ürünün su emme değeri 2.4'deki formüle göre hesaplanır:

$$\% \text{ Su Emme} = [(S - D)/D] \times 100 \quad (2.4)$$

Formülde S son tartım, D ilk tartım değerlerini ifade etmektedir.

2.6.4. Çarpma ve parçacık kopma dayanımı

Nihai ürünün kullanım sırasında kopmalara karşı direncini ölçmek üzere geliştirilen Şekil 2.32'de gösterilen aparat kullanılır. Belirli ağırlıktaki çekiç ile kırılma gerçekleşene kadar kuvvet artırılarak ürün kenarına çarptırılır (Ryan ve Radford, 1997).



Şekil 2.32. Çarpma-parçacık kopma aparatı (E.J.Payne 2008)

Numuneler cihaz üzerine yerleştirilir ve kenarlarda bulunan özel vidalarla cihaza sabitlenir. Çekiç standartta tanımlanan yüksekliğe kaldırılarak serbest bırakılır ve numuneye çarpması sağlanır. Kırılma olana kadar çekicinin yüksekliği kademeli olarak arttırılır. Kırılmanın olduğu andaki değer çarpma-parçacık kopma değerini verir. Ürün cinsine göre porselenin sahip olması gereken minimum değerler TS 10850 Porselen Sofra Eşyası standardında verilmiştir (Kütahya Porselen).

6 oz' luk çekiç parçacık kopma dayanımı için ve 4 oz' luk çekiç çarpma dayanımı için kullanılır. Parçacık kopma direnci bünyenin mukavemetinden ve ürünün formundan etkilenir (Ryan ve Radford 1997).

2.6.5. Isıl şoka dayanım

Ani sıcaklık değişimleriyle karşılaşıldığında malzemede büyük hacimli gerilimler oluşur. Pozitif termal genişleme gösteren bünyelerde sıcaklığın ani yükselmesi ile yüzey basma gerilmeleri altında kalır. Numunenin basma mukavemeti yüksekse, ısıtma esnasında nadiren bünye kırılır. Soğuma esnasında tam tersi olarak çekme gerilimleri oluşur. Düşük termal genişlemeye sahip olan bünyeler, daha az gerilimin oluşması nedeniyle daha yüksek termal şok direncine sahiptir (Ryan ve Radford 1997).

TS 10850 Porselen Sofra Eşyası standardına göre etüv sıcaklığı 120 °C'ye getirilir. Numuneler 30 dakika bu sıcaklıkta bekletildikten sonra ani olarak oda sıcaklığındaki suyun içine daldırılır. Üründe çatlama olup olmadığı (sırdaki veya bünyedeki çatlaklar) kontrol edilir. Ürünlerde çatlama oluşana kadar sıcaklık 150°C'lik artışlarla aynı işlemler tekrarlanır. İşlem 150°C'ye kadar devam ettirilir. Standarda göre 150 °C'de teste tabi edilen ürünlerde çatlama olmamalıdır.

2.6.6. Mikrodalgaya dayanım

TS 10850 Porselen Sofra Eşyası standardına göre numuneler mikrodalga fırına yerleştirilir ve sırasıyla 2 dakika, 7 dakika ve 15 dakika süreyle maksimum güçte ısıtılır. Mikrodalga çıkışı numunelerde çatlak olmamalıdır. Mikrodalga testi 800 °C'lik dekorlar için uygulanmaz. Özellikle altın yıldız ve platin yıldız gibi metalik dekorların mikrodalga fırına koyulması elektrik arkına neden olabileceğinden tehlikelidir ve hem ürüne, hem de cihaza zarar verir.

2.6.7. Deterjana dayanım

Porselen ürünün deterjana dayanımı TS EN 14483-3 Nisan 2006 Camsı ve Porselen Emayeler- Kimyasal Korozyona Dayanıklılığın Tayini – Bölüm 3: Bazik

Sıvıların Sebep Olduğu Korozyona Dayanıklılığın Tayini – Altıgen Prizma Şeklindeki Deney Cihazı İle” standardına göre yapılır. Test prensibinde 6 adet ürün deney süresinde aynı anda ve aynı sıcaklıktaki bazik deterjan çözeltisine maruz bırakılır. Deney sonunda birim alan başına kütle kaybı hesaplanır. TS 10850 Porselen Sofra Eşyası standardına göre ev tipi porselenlerde kütle kaybı 5mg’ı ve otel tipi porselenlerde 15 mg’ı geçmemelidir.

2.6.8. Sertlik

Seramik malzemelerin sertlikleri Vickers, Knoop, Barcol, Brinell, Wallace micro-tanımlama ve Rockwell testleri ile tayin edilebilmektedir. Bu ölçümlerde optik sistemin çözünürlüğü ve testi yapan operatör faktörleri doğru ölçümü zorlaştırmaktadır. Bu sınırlamaları en aza indirgeyen ve son yıllarda uygulaması gittikçe yaygınlaşan Martens test, çoğu katı malzemenin sertliğini ölçmek için uygundur (Shahdada ve ark. 2007).

TS 10850 Porselen Sofra Eşyası standardında porselen ürünlerin sertliklerinin Mohs skalasına göre 6 Mohs sertliğine sahip olmaları gerektiği belirtilmiştir. Mohs kalemleri ile yüzey çizilmeye çalışılır ve numuneyi çizen kalem numarası ürünün sertliğini verir (TS 10850) .

Mohs sertlik sıralaması Çizelge 2.1’de verilmiştir (Ryan ve Radford 1997):

Çizelge 2.1. Mohs sertlik skalası

Kalem No	Malzeme
1	Talk
2	Gypsum
3	Kalsit
4	Florit
5	Apatit
6	Feldispat
7	Kuvars
8	Topaz
9	Korundum
10	Elmas

2.6.9. Kurşun, kadmiyum çözünürlüğü

Kurşun antik çağlarda sırlarda kullanılmıştır. Kurşun kullanılan sırlar kurşun kullanılmayan sırlardan çok daha düzgün yüzeylidir. Sert porselen ürünler

yüksek derecede pişirildiğinden kurşun bileşiklerine ihtiyaç duyulmaz ve kullanılan sırlar kurşun içermez (Ryan ve Radford 1997).

Çoğu porselen sofa eşyaları renkli tasarımlarla sır üstü el yapımı veya transfer teknikleriyle dekore edilmektedir. Dekor uygulandıktan sonra ürünler 700 – 800⁰C’de pişirilerek dekorun sır içine gömülmesi sağlanır. Sır üstü dekorlar düşük derecede pişirilmeleri ve çok değişik parlak renklerin elde edilmesi nedeniyle yaygındır. Tüm sır üstü dekorların deterjanlara dayanımları düşüktür. Sır üstü renklerde kullanılan kurşun, kadmiyum, krom, çinko ve ağır metaller insan sağlığı için potansiyel sağlık tehlikesi oluştururlar (Sheets 1998).

Kurşun akut bir zehirdir ve zehirlilik derecesi 3-4 (orta dereceden – çok zehirliye) arasındadır. Uzun süreli maruz kalmada, özellikle çocuklarda, böbrek ve karaciğerlere zarar verir, kalıcı nörolojik rahatsızlıklara yol açar, beyin rahatsızlıklarına ve ölüme neden olabilir (Abou-Arab, 2001).

Kadmiyum oksit selenyum ve diğer elementlerle birlikte parlak sarı, turuncu ve kırmızı renk verir. Yüksek miktarda kadmiyum kullanılması, kadmiyumun çözünüp yiyeceklere karışmasına neden olur ve bu insan sağlığı açısından tehlikelidir (Li ve ark 2006).

Numune içine % 4’lük asetik asit çözeltisi doldurularak güneş ışığı almayacak şekilde kapalı ortamda bekletilir. 24 saat bekletilen numunelerden test çözeltisi alınır ve atomik absorpsiyon veya ICP cihazında Pb ve Cd değerleri okutulur. TS EN 1388-1’e göre teste tabi tutulan numuneler TS ISO 6486-2 standardında belirtilen değerleri geçmemelidir.

3. SPODUMEN

3.1. Lityum ve Lityum Kaynakları

Lityumun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu yaklaşık %0,06'dır. Ana kaynakları killi, mineraller ve tuzlu yer altı sularıdır. Ticari ölçekte üretimi minerallerden ve salamuralardan yapılmaktadır (Büyükburç 2003).

Lityum 1817 yılında Johann Arfvedson tarafından bulunmuştur. Arfvedson İsveç'te Utö adasında rutin mineral araştırmalarında yaptığı analizlerde petalit cevherinde $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ spodumen ve lepidolit mineralleri içinde lityum elementini bulmuştur. 1818 yılında Christian Gmelin alevde parlak kırmızı renk veren lityum tuzunu elde etmiştir. Her iki bilim adamı da lityumu tuzundan ayırtırmayı başaramamışlardır.

Element 1818 yılında William Thomas Brande ve Sir Humphrey Davy'nin lityum oksit üzerinde elektroliz yöntemini kullanmalarına kadar ayırtırmamıştır. Bunsen ve Matiesen 1855 yılında lityum kloriti elektroliz ederek daha yüksek miktarlarda lityum elementini ayırtırmayı başarmışlardır. 1923 yılında Alman şirketi Metallgesellschaft tarafından erimiş lityum klorit ve potasyum kloritin elektroliziyle lityum metalinin ticari üretimi gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Diğer alkali metaller doğal ortamda bulunurken, lityum metali mineral içinde keşfedildiğinden dolayı Yunanca' da taş anlamına gelen "Lityum" adı verilmiştir.

Lityum gümüşi yumuşak bir metaldir. Tüm metallerin en hafifidir ve yoğunluğu suyunkinin yarısı kadardır. 1. grupta yer alan lityum aynı zamanda diğer alkalilerde olduğu gibi 2. grup toprak alkali metallerin özelliklerini de gösterir, tek valans elektronuna sahiptir ve 1 elektronunu vermeye hazırdır. Lityum çok aktiftir ve su ile çok kolay reaksiyona girdiğinden doğada serbest halde bulunmaz.

Aleve tutulduğunda koyu kırmızı renk alır, fakat kuvvetle yandığında alev parlak beyaza döner. Lityum oksijen ve su ile birleştiğinde tutuşur ve yanar. Oda sıcaklığında nitrojenle reaksiyona giren tek metaldir. Lityum yüksek spesifik ısı kapasitesine $3582 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, ve sıvı formdayken geniş sıcaklık aralığına sahiptir (Wikipedia 2008).

Ticari öneme lityum sahip mineralleri spodümen, lepidolit, petalit ve amblygonittir (Çizelge 3.1). En önemli bileşiği ise lityum karbonattır (Li_2CO_3) ve hem minerallerden hem de salamuralardan elde edilebilmektedir. Ancak salamuralardan eldesi proses maliyetinin yüksek olmasından dolayı pek tercih edilmemektedir (Büyükburç 2003).

Çizelge 3.1. Ticari öneme sahip lityum mineralleri (Büyükburç 2003).

Mineral	Formül	Ticari % LiO_2
Spodümen	$\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	1,5-7
Lepidolit	$\text{K}_2(\text{LiAl})_5\text{[Si}_{6-7}\text{Al}_{2-1}\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4]$	3,0-4,0
Petalit	$\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$	3,0-4,5
Amblygonit	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$	8,0-9,0

Lityum karbonat cam ve seramiklerde kullanılan en saf lityum bileşiğidir. Suda çözünürlüğü çok düşük olduğundan ham sırlarda kullanılabilir. Bu tür sırlarla zengin renkler elde edilebilir. Amblygonit kaya kütleleri arasında bulunmaktadır. Doğal rengi beyazdan griye değişir. Spesifik yoğunluğu $3 - 3,1 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Lepidolit genellikle lityum mika olarak da adlandırılmaktadır. Küçük çakmaktaşlarında mor kütleler halinde, genellikle rubidyum gibi diğer alkalilerle birlikte (Taylor ve Bull 1980). Petalit lityum alüminyum silikat yapısındadır. Spesifik yoğunluğu 2,42'dir (Taylor ve Bull 1980).

Ülkemizde ekonomik değere sahip lityum kaynakları bulunmamaktadır. Yozgat-Sorgun bölgesinde bulunan pegmatitlerin içinde lepidolit varlığı bilinmesine rağmen yapılan çalışmalardan önemli bir sonuç elde edilememiştir. Bazı göllerimizde yapılan araştırmalarda lityum içeriğinin 40 ppm'i aşmadığı, ancak tuz gölünün lityum içeriğinin 325 ppm olduğu tespit edilmiştir. Bor madeni çıkarılan Kestelek, Emet, Kırka ve Bigadiç sahalarında bor içeriği ile ters orantılı olarak lityum bulunduğu anlaşılmıştır (Büyükburç 2003).

3.2. Spodümen

Yaklaşık olarak %8 Li_2O içeren spodümen, doğada en zengin lityum kaynağı olan alüminyum silikat mineralidir (Amarante 1999). İlk olarak 1800'lü yıllarda Brezilya'lı bilim adamı Jose Binifacio de Andrada e Silva tarafından

İsveç’de petalit minerallerine gömülmüş olarak keşfedilmiştir. Kuzey Amerika, Brezilya, USSR, İspanya, Çin, Portekiz, Arjantin, Avusturalya ve Zimbabve gibi Afrika’nın bir kısmında bulunmaktadır (Azom 2008). Renksiz doğal spodumen kristalleri yüksek miktarlarda Brezilya’da Minas Gerais’da bulunur (Ferraz ve ark. 2007).

Transparanlığı nedeniyle yarı değerli mücevher olarak kullanılan spodumen renksiz veya sarı (triphane), pembe (kunzit) ve yeşil (hiddenit) renklere sahiptir. Cevherin rengi bünyesinde bulunan Mn, Fe ve Cr gibi safsızlıklara göre değişir (Lima ve ark. 2008).

Lityum alüminyum silikat minerallerinin 3 polimorfu bulunmaktadır. Alfa spodumen doğal olarak oluşan düşük sıcaklıkta kararlı monoklinik piroksen yapıya sahip formudur. Diğer iki formu yüksek sıcaklıkta silika ile birlikte gelişir. Beta spodumen yüksek sıcaklıkta silika polimorfu olan keatit ile eşyapısal tetragonal formdadır. Gama spodumen (beta ökriptit) ise beta kuvarsla eşyapısal hekzagonal simetridedir. Alfa, beta ve gama dönüşümleri tersinirdir. Beta ve gama spodumen doğada bulunmaz, ancak gama spodumen ve beta kuvars arasındaki virgilit katı solüsyonu Peru’da Macusani volkanik camlarında bulunmaktadır. Alfa spodumen Al ile birlikte 6 koordinasyon sayısına sahiptir ve çok yoğundur. Bu sebeple çekirdekleşme ve tane büyümesi prosesleri çok yavaş gerçekleşir (Lagache ve Sebastian 1991). Flotasyon ve ağır ortam ayırma yöntemleri ile seramik ve cam sektöründe kullanıma uygun spodumen konsantresi elde edilir (Amarante ve ark. 1999).

Doğal alfa spodumen 1080⁰C’ye ısıtıldığında tersinmez faz dönüşümü gerçekleşir ve tetragonal kristal yapıdaki beta spodumene dönüşür (Ferraz ve ark. 2007).

3.3. Lityumun Seramik Sektöründeki Uygulama Alanları

Lityum 20.yy’dan itibaren seramik sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Lityumun olası yararlarını görmek için denemeler yapılmalıdır. Daha fazla lityum daha iyi sonuç vermeyebilir, önemli olan beklenen özelliği sağlamak için optimum koşulları saptayabilmektir. Tüm durumlarda uygulamaya bağlı olarak pişirme süresi ve pişirim sıcaklığını düşürür.

Seramik sektöründe sır reçetelerinde kullanıldığında lityumun sağladığı faydalar şu şekilde özetlenebilir:

- Camın viskozitesini düşürerek daha iyi akış ve daha ince sırlama yapma olanağı sağlar. Termal genleşmeyi sınırlandırmaya ve çatlamayı kontrol altına almaya yarar. Daha ince kaplamalar sıcaklık değişimlerinden daha az etkilenir.
- Camın esnekliğini ve parlaklığını artırır. Sırdaki rengi belirgin olarak geliştirir.
- Yüksek ergiticilik kapasitesi sayesinde sırnın daha hızlı ve/veya daha düşük sıcaklıklarda gelişmesini sağlar.
- Lityum ilavesiyle hızlı pişirim için gerekli olan düşük genleşmeli sırlar elde edilir. Sır formülleri %0,5 – 25 arasında lityum içerir.
- Diğer ergiticilerle karşılaştırıldığında daha az miktarda lityumlu ergitici yeterli olduğundan daha düşük termal genleşme potansiyeli gösterirler.
- Çekme ve genleşme hızları sırdaki oksit ağırlığına bağlıdır. Diğer ergiticilerden daha az kullanıldıklarından daha düşük termal genleşmeye dolayısıyla da daha yüksek termal şok direncine sahiptirler.
- Lityumlu sırlar diğer alkalili sırlara göre daha düşük yoğunluğa sahiptirler.
- Lityum sırların yüzey gerilimini artırır. Daha ince kaplamalı, daha uniform ve güçlü yüzeyler elde edilebilir.
- Kimyasal saldırılara karşı daha iyi direnç gösterir.

Lityum seramik bünyelerde kullanıldığında şu faydaları sağlar:

- En küçük boyutlu element olarak en aktif ergiticidir ve ürünü sinterlemek için gerekli enerjiyi azaltmak için çok elverişlidir.
- Ergitici olarak lityum camsı faz içinde tam olarak çözünür ve fırın sıcaklığı ve/veya süresini azaltmasının yanı sıra genleşmeyi de azaltır.

- Yüksek miktarda lityum ilaveleri termal olarak kararlı ürünlerin elde edilmesinde kullanılır. Bu ürünler dondurucudan doğrudan fırına koyulabilir. Bu durumda spodumen beta faza dönüşür ve düşük genleşmeli lityum alümina silikat oluşturarak bünyenin genleşme katsayısını düşürür, hızlı pişirime olanak sağlar ve ısıl şok direnci uygulamaları için uygun ürün eldesi sağlar.
- Düşük genleşmeli beta spodumen termal şok direnci sağlar.
- Minör seviyedeki lityum ilaveleri, özellikle diğer ergiticilerle kombine edildiğinde daha düşük sıcaklıkta camsı faz oluşumunu iletir. Daha yüksek miktarlarda spodumen bünyenin daha düşük sıcaklıkta vitrifikasyonu demektir. Tam olarak vitrifiye olmuş seramiklerin bünye mukavemeti artar. Porselen karo bünyelerinde düşük poroziteyi ve iyi mekanik özellikleri (çarpma mukavemeti, sertlik, dayanıklılık ve şekil kararlılığı) sağlamak için kullanılır.
- Lityum camsı faz viskoitesini hızlandırırken su emmeyi de düşürür.
- Spodumen, kullanılan miktara ve ilave edilen diğer ergiticilere bağlı olarak, bünyenin porozitesini arttırır veya düşürür. Bulk yoğunluğu da etkilenir.
- Birçok test göstermiştir ki lityum bünyenin mekanik mukavemetini arttırır.
- Lityum ilavesiyle daha düşük sıcaklıklardaki pişirim yapıldığı için refraker ömrü uzar ve çevresel emisyonlar azalır.
- Fırın tamir ve astarlama maliyetlerini azaltır (Merivale 2003).

1970'li yıllarda lityumun nefelin siyanit ve feldspat gibi diğer ergiticilerle beraber kullanıldığında ergitici olarak çok efektif bir rol oynayabileceği keşfedilmiştir. Lityum ilavesiyle kimyasal direnç artar ve daha sert, düzgün ve daha dirençli düşük dereceli camlar, sırlar ve kaplamalar elde edilir.

Petalit ve spodumen kombinesiyile sıfır su emmeli ve yüksek ısıl şok direncine sahip rezistanslar, düşük çekmesi ve yüksek ısıl direnci nedeniyle spodumen kullanılarak refrakter malzemeler üretilmektedir. Spodumen artışı

porselenin termal şok direncini 250 C'den 750'ye yükseltir, bunun nedeni beta spodumen kristalin fazın artışıdır (Kichkailo ve ark. 2005).

Son zamanlarda, seramik sağlık gereçleri kompozisyonlarında lityum ilavesinin teknik özelliklere olan etkisi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Lityum kullanımının temel avantajı vitrifikasyon sıcaklığını belirgin derecede düşürmektir. İlave olarak, lityum kullanılması termal genleşme katsayısını düşürür, bu da bazı ısıl şok uygulamalarında önemlidir (Irish ve Haigh 1992).

Cowan ve ark. (1950) nefelin siyenitle birlikte kullanılan spodumen içerikli bünyelerin feldspat-spodumen içerikli bünyelerden çok daha efektif olduğunu; spodumen ilavesinin bünyenin döküm özelliklerini kullanılan kil, hazırlama metodu ve elektrolit cinsi ve yüzdesi kadar etkilemediğini; çoğu örnekte beta spodumen içerikli bünyelerin daha fazla pişme küçülmesi gösterdiğini tespit etmişlerdir (Cowan ve ark. 1950).

Irish ve ark. da benzer şekilde, spodumen ile feldspat ve nefelin siyeni kombine ederek pişirim sıcaklığını düşürmeye çalışmışlardır. Nefelin siyenitle kombine edilen kompozisyonlarda feldspatla kombine edilenlere göre pişirim sıcaklığının daha fazla düştüğünü; spodumen ilavesinin nefelin siyenit içerikli bünyelerde kuru bulk yoğunluğunu arttırdığını buna karşılık feldspat içerikli bünyelerde azalttığını; şekillendirme işleminde özel yöntemler gerektirmediğini ve döküm özelliklerinin tatmin edici olduğunu tespit etmişlerdir (Irish ve Haigh 1992).

Tulyaganov ve ark. (2006a) lityum kaynağı olarak lityum karbonat kullanmışlar ve oluşturdukları bünyeleri farklı sıcaklıklarda pişirmişlerdir. Lityum ilavesiyle pişirim sıcaklığının 100 – 200⁰C aşağıya çekildiğini; ikincil müllit oluşumunun 1200 ⁰C'lerde gerçekleşirken, lityum içerikli bünyelerde bu oluşumun 1150 ⁰C'de gerçekleştiğini; yüksek lityum içeriği ile müllit ve kuvars piklerinin yok olduğunu tespit etmişlerdir (Tulyaganov ve ark. 2006a).

Rastelli ve ark. (2004) porselen stoneware karo bünyesine spodumen ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Lityumun zeta potansiyelini düşürdüğü için çamurun kararlılığını arttırdığını ve viskoziteyi düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Lityum yüksek dereceli hidrasyona sahiptir, en küçük iyondur ve böylece itici

kuvvetleri arttırır; sonuç olarak da çamur stabilizasyonunu arttırır ve zeta potansiyelini düşürür (Rastelli ve ark. 2004).

Tucci ve ark. (2007) bünyeye alümina ile birlikte spodumen ilavesi yaparak mekanik mukavemeti geliştirmeyi başarmışlardır. Spodumen ilavesiyle düşük viskoziteli sıvı faz oluşma yeteneği artmış, sinterleme performansı gelişerek porozite düşmüş ve uzun iğnemi müllit kristallerinin gelişmesi sağlanmıştır. Mekanik özelliklerin gelişimi ve pişirim sıcaklığının düşmesi ile, enerji kullanımı ve atık miktarının azalması anlamında pozitif etki yaratılmıştır (Tucci ve ark. 2007).

Tulyaganov ve ark. (2004) spodumen kullanarak lityum alüminosilikat cam seramiği sentezlemişlerdir. Ti içerikli camlarda öncelikle virjilitin kristallendiğini; kristallenme derecesinin 900 °C’de geliştiğini; ikincil faz olarak Zn-gahnit fazı kristallenirken camsı matris içine gömülmüş halde virjilitin spodumen kristallerine dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Camın ergime sıcaklığını 1600 °C’den 1500 °C’ye düşürmeyi başarmışlardır (Tulyaganov ve ark. 2004).

Hu ve ark. (2004) lityum alüminosilikat cam seramiğinde çekirdekleştirici olarak TiO₂ ve ZrO₂ karışımını kullanmışlar ve bu durumda kristalizasyonun çekirdekleşme sıcaklığına daha az duyarlı olduğunu ve camın çekirdekleşme verimliliğinin daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir (Hu ve ark. 2004). Barbieri ve ark. (2004) Li₂O oranı arttıkça kristalizasyon eğiliminin arttığını tespit etmişlerdir (Barbieri ve ark. 2004).

Lityum silikat sistemlerine P₂O₅ ilavesi çok etkili bir çekirdekleştirici görevini görmektedir (James ve ark. 1997). P₂O₅ miktarı arttıkça çekirdekleşme yoğunluğu artarken büyüme hızı azalır. Mikroyapı düzlemsel çok kristalli agregasyonlardan birbirine kenetlenmiş çubuğumsu kristallere ve hatta küremsi kristalin fazlara dönüşür (Zheng ve ark. 2008).

Mukavemet ve tokluktaki artış nedeniyle lityum bazlı cam seramikler potansiyel dental seramik olarak kullanılmaktadır. Ancak lityum iyonlarının potansiyel zehirli konsantrasyonların çözünümü nedeniyle çözünme hızı iyi karakterize edilmelidir. Lityum azalması veya Al₂O₃ artışı ile çözünme hızı azalır (Anusavice ve Zhang 1997).

Henry ve Hill (2003) florplogopit ($Mg_3KAlF_2O(SiO_3)_3$) cam seramiklerinde lityum içeriğinin mikroyapı, sertlik ve işlenebilirlik üzerine etkilerini incelemişlerdir. Lityum ve potasyumun florplogopit fazın kristalleşmesini ilerlettiğini ve mikroyapıyı geliştirdiğini; florplogopit fazı arttıkça sertliğin düştüğünü fakat mikroyapıdaki gelişimin azalmadığını; mikroyapının iyi işlenebilirliği sağladığını; lityumun kordiyerit oluşumunu engellediğini tespit etmişlerdir (Henry ve Hill 2003).

Bona ve ark. (2004) lithia disilikat ve lösit bazlı seramiklerin kırılma tokluğu özelliklerini karşılaştırmışlardır. En yüksek elastik modülü, en yüksek Vickers sertliği, en yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu değeri lithia bazlı seramiklerde elde edilirken en yüksek Possion oranının lösit bazlı seramiklerde olduğu görülmüştür (Bona ve ark. 2004).

Fattah ve Abdellah (1997a) beta ökriptit ($Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$) fazının 1000 0C 'de negatif genleşme gösterdiği, beta spodumene ($Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) dönüşüm gerçekleştiğinde genleşmenin pozitif yönde doğru çıktığını tespit etmişlerdir (Fattah ve Abdellah 1997a). Çalışmanın devamında lityum arttıkça ve silika azaldıkça hızlı nötron akışına karşı duyarlılığın arttığını tespit etmişlerdir. (Fattah ve Abdellah 1997b).

Brackett ve ark. (2008), sitotoksit yanıtları incelediklerinde lityum disilikat içeren diş porselen bünyelerinin başlangıçta biyolojik risklerinin yüksek olduğu, ancak zamanla bu riskin hızla azaldığını belirtmişlerdir (Brackett ve ark. 2008).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Değerlendirmede kolaylık sağlamak amacıyla çalışma 3 ana başlık altında incelenmiştir:

- 4- Sert porselen (yüksek sıcaklık) denemeleri
- 5- Yumuşak porselen (düşük sıcaklık) denemeleri
- 6- Düşük sıcaklık hızlı pişirim denemeleri

Çalışma aşamaları Şekil 1.2'de kısaca özetlenmiştir. Kullanılan tüm hammaddeler Kütahya Porselen A.Ş.'den tedarik edilmiştir. Numunelerin hazırlanması ve testlerin yapılması firmada mevcut arge imkânlarıyla gerçekleştirilmiştir.

4.1. Kullanılan Hammaddeler

Çalışmada kullanılan spodumen Otavi/Almanya firmasından temin edilmiştir. Çizelge 4.1'de Spectro X Lab2000 XRF cihazında yapılan hammadde kimyasal analizleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Li ₂ O	A.Z*
Kaolen	47,06	37,21	0,64	0,24	0,33	0,14	1,93	0,07	-	12,18
K-Feldspat	68,26	17,57	0,11	0,25	0,08	2,47	10,80	0,00	-	0,43
Kuvars	98,92	0,36	0,06	0,14	0,08	0,06	0,16	0,05	-	0,14
Spodumen	65,20	25,12	0,15	0,21	0,10	0,34	0,57	0,05	7,5	0,36
Kil	45,01	34,21	0,93	0,28	0,26	0,20	1,59	0,90	-	16,33
Halloysit	44,89	38,39	0,26	0,14	0,34	0,27	2,50	0,08	-	12,35
HTM-30**	0,00	99,00	0,01	0,09	0,02	0,23	0,01	0,01	-	0,30
Albit	70,05	18,89	0,06	1,24	0,05	9,15	0,27	0,13	-	0,13

* A.Z : Ateş Zayıtı

** HTM 30 : Kalsine Al₂O₃

Feldspat, kuvars, HTM-30, albit ve spodumenin Malvern Instruments Hydro 2000G tane boyut dağılımı cihazında ölçülen d90 değerleri Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Reçetede kullanılan sert hammaddelerin $d_{(0,9)}$ değerleri

Hammadde Adı	$d_{(0,9)}$ μm
K- Feldspat	66,2
Kuvars	50,1
Spodumen	45,1
HTM-30	15,5
Albit	51,4

4.2. Kullanılan Cihazlar

Teraziler : Hammaddelerin nemlerine Metler Toledo marka nem cihazında bakılmıştır. Tartımlar Sartorius/Almanya marka 0,01 gr hassasiyetli elektronik terazide yapılmıştır.

Çamur Hazırlama : Yüksek sıcaklık denemelerinde öğütme işlemi Kütahya Porselen markalı 3 kg'lık bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilmiştir. IKA marka laboratuvar tipi mikser kullanılarak döküm çamuru hazırlanmıştır. Düşük sıcaklık ve hızlı pişirim denemeleri için Ceramic Instruments/İtalya marka jet değirmenler kullanılmıştır.

Kurutma : Her üç tip denemede de çamurlar ve numuneler Nüve/Türkiye marka etüvde 110°C 'de ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) kurutulmuştur.

Pişirme : Yüksek sıcaklık denemelerinde pişirimler, Kütahya Porselen hızlı pişirim fırınında (1380°C , 6 saat) ve yavaş pişirim tünel fırınlarda (1320°C , 22 saat) gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklık denemeleri Protherm marka laboratuvar tipi elektrikli fırında (farklı sıcaklık ve sürelerde), Kütahya Seramik Yer Karosu-1 roller fırınında (1180°C , 54 dk) ve Kütahya Seramik Yer Karosu-2 roller fırınında (1195°C , 52 dk) pişirilmiştir. Hızlı pişirim denemeleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bünyesinde bulunan Nanetti/İtalya marka ER-30 model laboratuvar tipi roller fırınında farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Test Cihazları : Hazırlanan çamurun viskozite değerleri fortcup viskozimetresiyle, sinterlenen numunelerin mukavemetleri Kalite/Türkiye marka mukavemet cihazıyla, faz analizi Rikagu/Japonya Rint 2000 difraktometresiyle (XRD), dilatometre eğrileri Netsch/Almanya marka DIL 402 EP cihazıyla, kromatik koordinatlar ($L*a*b^*$) değerleri Data Color marka renk ölçüm cihazıyla, ışık geçirgenliği TES/Türkiye marka 1330A model dijital lüksmetreyle, SEM

görüntüleri Zeiss Supratam 50 VP ile, temassız dilatometre eğrileri Misura (Expert System Solution)/İtalya marka cihaz ile ölçülmüştür.

4.3. Numunelerin Hazırlanması

Tüm yüksek sıcaklık reçeteleri ve düşük sıcaklık denemelerinde seçilen reçete 3 kg üzerinden hazırlanmıştır. İlk etapta çamurların özelliklerinin araştırılmadığı, yalnızca su emme ve ışık geçirgenliği testlerinin yapıldığı düşük sıcaklık ve düşük sıcaklık hızlı pişirim denemelerinde 300 gr üzerinden yükleme yapılmıştır. Çamurların hazırlanması ve döküm özelliklerinin tespiti için Kütahya Porselen çalışma talimatlarından yararlanılmıştır.

4.3.1. Reçetelerin hazırlanması

Yüksek sıcaklık denemelerinde rasyonel analize göre % 25 feldspat, % 25 kuvars ve % 50 kaolinit olacak şekilde başlangıç reçetesi oluşturulmuştur ve kuvars-K-feldspat grubu (S grubu) reçetelerin standart reçetesi olarak alınmıştır. Başlangıç reçetesinde kuvars yerine Al_2O_3 kullanılarak Al_2O_3 -K-feldspat grubu (SA grubu) standart reçetesi, K-feldspat yerine Na-feldspat kullanılarak da kuvars-Na-feldspat grubu (SAL grubu) standart reçetesi oluşturulmuştur. Standart reçeteler Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. S grubu, SA grubu ve SAL grubu standart reçeteleri

Hammadde	S Ağırlıkça %	SA Ağırlıkça %	SAL Ağırlıkça %
Kaolen	54	54	54
K-Feldspat	17	17	-
Albit	-	-	17
Kuvars	26	-	26
Kil	3	3	3
HTM-30	-	26	-

Standart reçetelere ağırlıkça % 2, % 4 ve % 6 oranlarında spodumen girilmiş, aynı oranda feldspattan (K-feldspat ve Na-Feldspat) azaltılmıştır. Spodumenli reçeteler Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Spodumenli reçeteler

Hammadde	S Grubu Reçeteler			SA Grubu Reçeteler			SAL Grubu Reçeteler		
	S1 Ağ. %	S2 Ağ. %	S3 Ağ. %	SA1 Ağ. %	SA2 Ağ. %	SA3 Ağ. %	SAL1 Ağ. %	SAL2 Ağ. %	SAL3 Ağ. %
Kaolen	54	54	54	54	54	54	54	54	54
K-Feldspat	15	13	11	15	13	11	-	-	-
Kuvars	26	26	26	-	-	-	26	26	26
Kil	3	3	3	3	3	3	3	3	3
HTM-30	-	-	-	26	26	26	-	-	-
Spodümen	2	4	6	2	4	6	2	4	6
Albit	-	-	-	-	-	-	15	13	11

Yüksek sıcaklık denemeleri için oluşturulan tüm reçetelerin Seger formülleri Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Reçetelerin Seger formülleri

Reçete	Na ₂ O + K ₂ O+ Li ₂ O mol	Al ₂ O ₃ mol	SiO ₂ mol
Std	0,8	4,8	21,7
S1	0,8	4,6	20,6
S2	0,8	4,4	19,7
S3	0,8	4,3	18,9
STDA	0,8	9,9	13,0
SA1	0,8	9,4	12,4
SA2	0,9	9,1	11,8
SA3	0,9	8,7	11,3
STDAL1	0,8	4,7	20,9
SAL1	0,8	4,5	20,0
SAL2	0,8	4,3	19,2
SAL3	0,8	4,2	18,5

Test sonuçları ve hammadde maliyetleri göz önüne alınarak, %4 spodumen içeren S2 kodlu reçetenin düşük sıcaklık denemelerinde başlangıç reçetesi olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Reçetede kuvars miktarı azaltılarak aynı oranda feldspat miktarı artırılmıştır (ağırlıkça %'ye göre). Ergitici miktarını daha da arttırmak amacıyla son iki reçetede kaolen miktarı da azaltılmış ve aynı oranda feldspat miktarı artırılmıştır. Oluşturulan reçeteler Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Düşük sıcaklık denemeleri için hazırlanan reçeteler

Hammadde	DD1 Ağ.%	DD2 Ağ.%	DD3 Ağ.%	DD4 Ağ.%	DD5 Ağ.%	DD6 Ağ.%
Kaolen	54	54	54	54	49	44
Kil	3	3	3	3	3	3
Spodümen	4	4	4	4	4	4
Feldspar	18	23	28	33	38	43
Kuvars	21	16	11	6	6	6

Düşük sıcaklık denemelerinin Seger formülleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Ergitici miktarının artmasıyla alkali oksit mol oranları artmış ve Al_2O_3 ve SiO_2 mol oranları azalmıştır.

Çizelge 4.7. Düşük sıcaklık reçetelerinin Seger formülleri

Reçete	$Na_2O + K_2O + Li_2O$ mol	Al_2O_3 mol	SiO_2 mol
DD1	0,8	4,0	16,8
DD2	0,9	3,7	14,6
DD3	0,9	3,4	12,8
DD4	0,9	3,2	11,4
DD5	0,9	2,9	10,8
DD6	0,9	2,6	10,3

Spodümenin hızlı pişirime (rulolu fırında) olan etkisini araştırmak amacıyla düşük sıcaklık denemelerinde en olumlu sonuçların alındığı DD6 kodlu reçete seçilmiştir. Albitli reçetenin etkisini anlamak için K-feldspat yerine Na-feldspat kullanılarak DD6/A reçetesi oluşturulmuştur. Daha etkili bir kıyaslama yapabilmek için her iki reçetenin spodümensiz halleri hazırlanmıştır. Reçeteler Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Düşük sıcaklık hızlı pişirim denemelerinde kullanılan reçeteler

Hammadde	DD6 Ağırlıkça %	DD6-0 Ağırlıkça %	DD6/A Ağırlıkça %	DD6/A-0 Ağırlıkça %
Kaolen	44	44	44	44
Kil	3	3	3	3
Spodümen	4	0	4	0
K-Feldspat	43	47	-	-
Na-Feldspat	-	-	43	47
Kuvars	6	6	6	6

Reçetelerin seger formülleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. K-feldpat ile oluşturulan spodümenli ve spodümensiz reçetelerin alkali toplamaları sırasıyla 0,90

ve 0,91 moldür. Buna karşılık reçetede Al_2O_3 ve SiO_2 oranı artış göstermiştir. İken Na-feldspatlı reçetelerde 0,84 mol civarındadır.

Çizelge 4.9. Düşük sıcaklık reçetelerinin Seger formülleri

Reçete	Na_2O mol	K_2O mol	Li_2O mol	Al_2O_3 mol	SiO_2 mol
DD6	0,19	0,61	0,11	2,61	10,25
DD6_0	0,21	0,69	-	2,72	10,80
DD6/A	0,63	0,11	0,10	2,53	9,83
DD6/A_0	0,71	0,11	-	2,61	10,29

4.3.2. Çamurların hazırlanması ve döküm özelliklerinin tespiti

3 kg'lık yükleme : Homojen karışımın sağlanması için reçetede tüm hammaddeler 3 kg'lık bilyalı değirmenlere yüklenmiş ve 1,5 litre su ilave edilerek yarım saat döndürülmüştür. Öğütme işleminin ardından çamur tepsilere boşaltılarak etüvde $110^{\circ}C \pm 5'$ de kurutulmuştur.

Kuruyan çamur 860 ml suyun içine mikser altında yavaş yavaş camsuyu ile birlikte ilave edilmiştir. Tüm reçetelerde kullanılan cam suyu miktarı, kuru madde üzerinden % 0,33 - % 0,35 aralığındadır. Toplam çekme değerlerinde sağlıklı bir kıyaslanmanın yapılabilmesi için su miktarı, özellikle aynı grup için sabit tutulmaya çalışılmıştır. Tüm ilaveler tamamlandıktan sonra yarım saat karıştırılan çamurların Malvern Hydro 2000 G tane boyut dağılımı cihazında tane boyutları kontrol edilmiştir.

Hazırlanan çamur $63\mu m$ 'lik elekten süzölmüş ve benek hatasını önlemek için mıknatıs tutulmuştur. 1000ml'lik balon jöje kullanılarak çamurun litre ağırlığı kontrol edilmiştir. Bunun için balon jöjenin elektronik terazide darası alınmış ve huni yardımıyla içine 1000ml çizgisine gelene kadar çamur doldurulmuştur. Yeniden tartılan çamur dolu balon jöjenin ağırlığı, çamurun litre ağırlığı değeri olarak kaydedilmiştir.

Akışların tespiti için fortcup viskozimetresinin haznesine 475 ml'lik çamur doldurulmuş ve altına 250 ml'lik mezür yerleştirilmiştir. Haznedeki tıkaç kaldırıldığı anda kronometreye basılmıştır. Mezüre akan çamur seviyesi 200 ml olduğu anda kronometre durdurulmuş ve değer saniye cinsinden V1 (1. viskozite) olarak kaydedilmiştir. Tıkaçla delik kapatılarak mezürdeki çamur yeniden

hazneye doldurulmuştur. 5 dakika bekletildikten sonra aynı işlemler tekrarlanmış ve kronometrede okunan değer V2 (2. viskozite) olarak kaydedilmiştir.

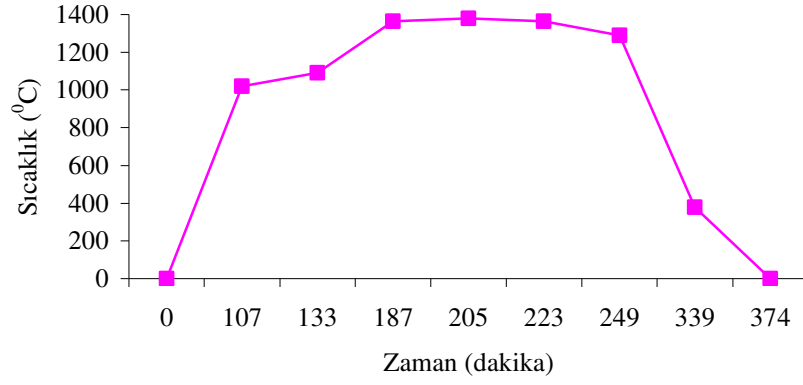
Kalınlık alma değerlerini tespit etmek amacıyla çamurlardan 2'şer adet fincan dökümü yapılmış ve döküm tamamlanır tamamlanmaz kronometreye basılmıştır. 10 dakika sonunda kalıplardan biri ters çevrilerek fazla çamurun boşalması sağlanmıştır. 20 dakika sonra da diğer kalıp içindeki fazla çamur boşaltılmış ve fincanların kalıptan çıkabilmesi için 5-10 dakika bekletilmiştir. Elle rahatlıkla tutulabilecek kadar mukavemet kazanan fincanlar maket bıçağı yardımıyla ortadan kesilmiştir. Kumpas yardımıyla kalınlıklar ölçülerek 10 dakikalık kalınlık alma ve 20 dakikalık kalınlık alma değeri olarak kaydedilmiştir. Ölçüm sırasında her fincan için aynı kesitten ölçüm yapılmasına özen gösterilmiştir.

Döküm özellikleri kontrol edilen çamurlardan test numuneleri ve tabletler dökülmüştür. Hazırlanan numuneler etüvde 110 ± 5 °C'de kurutulmuştur.

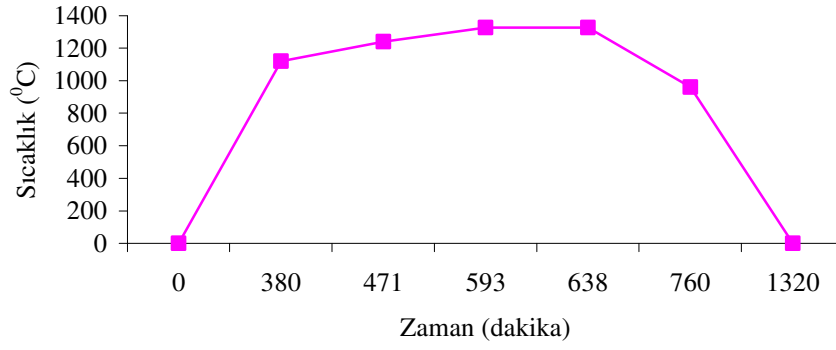
300 gr'lık yükleme : Jet değirmenlere 300 gr kuru madde, 100 ml su ve binde 3 oranında cam suyu ilave edilerek 15 dakika boyunca öğütülmüştür. Öğütme süresi tamamlanan çamurlar 63µm'lik elekten süzölmüştür. Mıknatıstan geçirildikten sonra ayna tabletler dökülmüştür. Hazırlanan numuneler etüvde 110 °C ± 5 'de kurutulmuştur. Kuruyan tabletler laboratuvar tipi elektrikli kamara ve roller fırınlarda ve Kütahya Seramik Fabrikası işletme fırınlarında pişirilmiştir.

4.3.3. Numunelerin pişirilmesi

Yüksek sıcaklık (sert porselen) çalışmalarında hazırlanan numuneler Kütahya Porselen hızlı ve yavaş pişirim fırınlarına verilmiştir. Maksimum sıcaklık değerleri farklı olduğundan, fırın karşılaştırılması yoluna gidilmemiş ve sonuçlar ayrı değerlendirilmiştir. Sert porselen üreticileri tarafından tercih edilmediğinden, SAL grubu (kuvars-Na-feldspat) bünyelerin tünel fırında pişirilmesine gerek duyulmamıştır. Pişirim eğrileri Şekil 4.1'de verilmiştir.



(a)



(b)

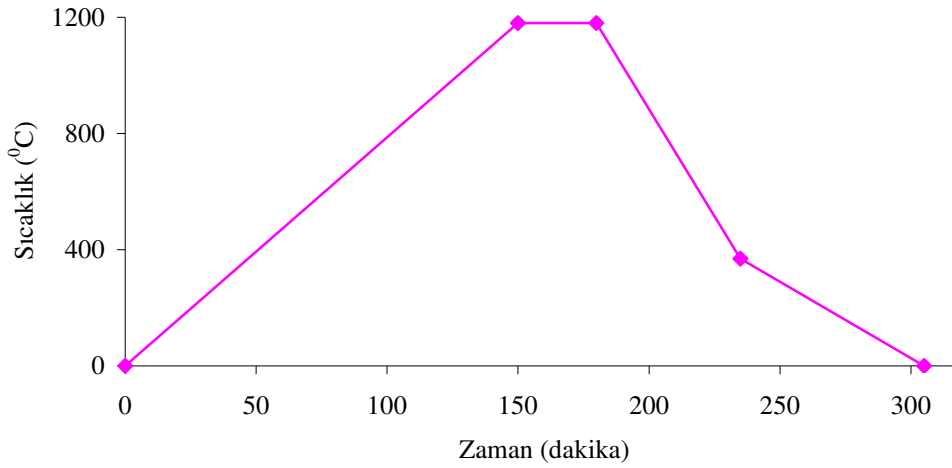
Şekil 4.1. Kütahya Porselen işletme fırınları pişirim eğrileri (a) Hızlı pişirim (b) Yavaş pişirim (tünel fırın)

Düşük sıcaklık çalışmaları Kütahya Porselen Arge biriminde bulunan laboratuvar tipi elektrikli kamara fırında pişirilmiştir. Sıcaklığın ve sürenin etkisini araştırmak amacıyla farklı fırın rejimleri denenmiştir (Çizelge 4.10). Her pişirimde maksimum sıcaklıkta kalma süresi sabit tutulmuştur (30 dakika).

Çizelge 4.10. Düşük sıcaklık denemeleri pişirim sıcaklıkları ve süreleri

Rejim	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)
1	1200	300
2	1200	170
3	1200	150
4	1180	300
5	1180	170
6	1180	150
7	1160	300
8	1160	170
9	1160	150
10	1140	300
11	1140	170
12	1140	150

Çalışmanın devamında, yapılan testler sonucunda ışık geçirgenliği ve su emme değeri uygun olan bünye ve rejim seçilerek üretim denemesi yapılmıştır. Üretim denemesinde şekillendirilen fincanlar, tabaklar ve döküm mamulleri Kütahya Porselen tünel bisküvi fırınında 980⁰C’de 23 saatte pişirilmiştir. Bisküvi mamüller Kütahya Porselen arge bünyesinde geliştirilen düşük dereceli sır ile sırlanarak TCK marka 8m³ hacimli kamara fırında 1180⁰C’de toplam 5 saatte pişirilmiştir. Pişirim eğrisi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Üretim denemesi pişirim eğrisi

Spodumenin hızlı pişirime olan katkısını görmek amacıyla yapılan hızlı pişirim denemelerinde Anadolu Üniversitesi bünyesinde bulunan rulolu fırında

farklı sıcaklık ve sürelerde pişirimler gerçekleştirilmiştir. Fırın rejimleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Rulolu fırında yapılan denemelerde kullanılan fırın rejimleri

Rejim	Sıcaklık (°C)	Isıtma Bölgesi Geçme Zamanı (dakika)	Ateş Bölgesi Geçme Zamanı (dakika)	Toplam Pişme Zamanı (dakika)
1	1200	24	16	65
2	1220	24	16	65
3	1250	24	16	65
4	1250	32	21	88

Hızlı pişirim roller fırınlarında üretim durumunu görmek için, DD6/A kodlu reçeteden döküm yoluyla 28 cm kayık ürünleri şekillendirilmiştir. Ürünler tel altlıklara sarılıp Kütahya Seramik Yer-1 işletme roller fırınında 1180⁰C’de 54 dakikada pişirilmiştir.

4.4. Numunelere Yapılan Testler

Küçülme değerinin tayini, su emme, deformasyon, mukavemet testleri TS standartları baz alınarak oluşturulan Kütahya Porselen çalışma talimatlarına göre yapılmıştır. Işık geçirgenliği tayini için bu çalışmada kullanılmak üzere yeni bir metot geliştirilmiştir. XRD, SEM analizleri Anadolu Üniversitesi bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Küçülme değerinin tespiti

Hazırlanan döküm çamurundan dolu döküm yolu ile 20x6x2,5 cm boyutlarında çubuk dökülmüştür. Yeterli mukavemet değerine ulaşan numuneler kalıptan çıkarılmıştır. Çubukların orta kısmı 100 mm’ lik metalik levha ile işaretlenmiştir. Yaklaşık 4 – 5 saat oda sıcaklığında kurutulan çubuklar daha sonra etüvde 110 ±5 ⁰C’de bir gece bekletilmiştir. Kuruyan çubukların işaretli kısımları kumpas yardımıyla ölçülmüş ve 100’den çıkarıldıktan sonra kalan değer kuru küçülme olarak tespit edilmiştir. Çubuklar Kütahya Porselen sır fırınlarında pişirildikten sonra, aynı ölçme işlemi tekrar edilerek toplam küçülme değeri tespit edilmiştir.

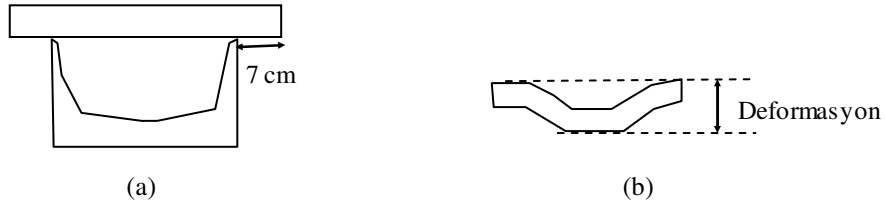
4.4.2. Su emme tayini

Fırın çıkışı elektronik terazi yardımıyla numunelerin ilk tartım değerleri tespit edilmiştir. Numuneler 2 saat boyunca kaynatıldıktan sonra sudan alınmıştır. Yüzeyleri bez yardımıyla kurulandıktan sonra yeniden tartımı alınmış ve bulunan değer son tartım olarak kaydedilmiştir. Formül 4.1' e göre % su emme değeri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = (\text{Son tartım} - \text{İlk Tartım}) / \text{İlk Tartım} \times 100 \quad (4.1)$$

4.4.3. Deformasyon tayini

Hazırlanan döküm çamurlarından 20x6x2,5 cm boyutlarında çubuk dökülmüş ve kalıptan alınan çubuklar önce oda sıcaklığında 4 – 5 saat, sonra da etüvde 110 ± 5 °C'de bir gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutma çıkışı çubuklar deformasyon ayağına yerleştirilerek Kütahya Porselen sır fırınlarına verilmiştir (Şekil 4.4a).



Şekil 4.3. Deformasyon ölçümü (a) çubuğun deformasyon ayağına yerleştirilmesi (b) deformasyon ölçümü

Fırın çıkışı eğrilen çubuğun en alt noktası ile çubuğun başlangıç noktası arasındaki mesafe kumpas yardımıyla ölçülmüş (Şekil 4.4.b) ve mm cinsinden deformasyon değeri bulunmuştur.

4.4.4. Mukavemet değerleri

Kuru mukavemet için etüvde kurutulan çubuklar ve nihai mukavemet değeri için sır fırınlarından çıkan çubuklar Kalite/Türkiye marka mukavemet cihazında kırılmıştır. Kırılma değeri p olarak kaydedilmiş ve mukavemet değerleri formül 4.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Mukavemet} = (3 \times p \times l) / 2 \times b \times h^2 \quad (4.2)$$

Formülde, l çubuğun boyu, b çubuğun eni ve h çubuğun yüksekliğidir.

4.4.5. X ışınları difraktometresi (XRD) ile karakterizasyon

Sinterlenen mamüllerden 1 cm²'lik parça kesilmiş ve Rikagu marka XRD cihazı ile 2θ açısı 5derece ile 55 derece arası taranmıştır. Elde edilen pikler standart piklerle karşılaştırılmıştır.

4.4.6. Işık geçirgenliği tayini

Düşük sıcaklık denemelerinde ışık geçirgenliği yüksek olan bünye geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu sebeple, reçete geliştirme çalışmalarında ve seçilen reçete için yapılan hızlı pişirim denemelerinde kıyaslama yapmak amacıyla bünyelerin ışık geçirgenlikleri tespit edilmiştir.

“TS EN 1184 – Gıda Maddeleriyle Temas Eden Malzemeler – Seramik Malzemelerin Yarı Şeffaflığının Tayini İçin Deney Yöntemleri Metot A” ’daki tanıma göre 2 mm kalınlığındaki plakadan geçen ışık şiddeti fotometre yardımıyla ölçülerek seramik malzemenin ışık geçirgenliği tespit edilir. Bunun dışında literatürde renk tayin cihazı kullanarak malzemelerin ışık geçirgenliklerinin kıyaslanabileceği belirtilmiştir (Zhang ve ark. 2004; Ilie ve Hickel 2008).

Çalışmada standartta yer alan tanıma en uygun olacak şekilde yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Numunede en ufak bir deformasyon bile renk tayin cihazının yüzeye tam oturması sağlanamadığı için diğer yöntem tercih edilmemiştir.

Sinterlenmiş ayna tabletler Şekil 4.5’de gösterildiği gibi ışık kaynağı üzerine yerleştirilmiştir. TES/Türkiye marka 20000 lükslük ölçüm kapasitesine sahip lüksmetre ile geçen ışının şiddeti ölçülerek kaydedilmiştir. Numune kalınlığı mikrometre yardımıyla ölçülmüştür. Her bir numunenin 2 mm kalınlığındaki geçirgenliği formül 4.3’e göre hesaplanmıştır.

Zhang ve ark. (2004) numune kalınlığı ve ışık geçirgenliği arasında lineer bir ilişki olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada numune kalınlıkları en fazla 0,4 mm değişiklik gösterdiğinden ilişki lineer olarak kabul edilmiş ve ters orantı kurularak Formül 4.3 geliştirilmiştir.

$$\text{Geçirgenlik} = \text{Cihazda ölçülen değer (lüks)} \times \text{Numune kalınlığı (mm)} / 2 \text{ (mm)} \quad (4.3)$$

4.4.7. Kromatik koordinat ($L^*a^*b^*$) tayini

Numune yüzeyleri temiz bir bezle silinerek Data Color marka renk tayin cihazında $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülmüştür. Ölçüm sırasında numunenin cihaza tam olarak oturması sağlanarak, boşluklardan dışarı ışığın patlaması önlenmiştir. ΔE değeri Formül 4.4'e göre hesaplanmıştır.

$$\Delta E = \sqrt{(L_m - L_s)^2 + (a_m - a_s)^2 + (b_m - b_s)^2} \quad (4.4)$$

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. Reolojik Özellikler

3 kg'lık değirmenlerde hazırlanan sert porselen çamurlarının tane boyut dağılımları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Ortalama $d_{(0,9)}$ değeri S grubu için 42 μm , SA grubu için 22 μm ve SAL grubu için 37 μm 'dir. Na-feldspatın tane boyutu K-feldspattan daha düşük olduğu için SAL grubu reçetelerin tane boyutları daha incedir. HTM-30 hammaddesinin tane boyutu kuvarstan daha ince olduğu için SA grubu çamurların tane boyutları daha ince çıkmıştır (hammadde tane boyutları için bakınız Çizelge 4.2).

Çizelge 5.1. Sert porselen çamurlarının tane boyut dağılımları

Reçete Kodu	d(0,1)	d(0,5)	$d_{(0,9)}$ μm	< 63 μm (%)
S	2,7	10,7	42,3	96,6
S1	2,7	10,7	42,2	96,6
S2	2,7	10,6	41,9	96,7
S3	2,8	10,6	41,9	96,6
SA	2,8	7,4	20,5	99,2
SA1	2,6	7,4	23,5	98,9
SA2	2,6	7,4	23,6	98,2
SA3	2,6	7,3	21,6	99,3
SAL	2,6	9,0	34,1	97,5
SAL1	2,8	9,9	36,3	98,0
SAL2	2,6	10,1	40,1	96,9
SAL3	2,6	9,7	38,6	97,2

Yüksek sıcaklık çamurlarının döküm özellikleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. SA grubunun (alümina-K-feldspat) litre ağırlığı değerleri diğer bünyelere göre daha yüksektir. Bunun sebebi, alümina yoğunluğunun kuvarstan daha fazla olmasıdır (Kuvars 2,65 g/cm³; Alümina 3,97 g/cm³; Lide ve Frederikse 1997–1998).

Çizelge 5.2. Yüksek sıcaklık çamurlarının döküm özellikleri

Reçete Kodu	Litre ağırlığı (gr/l)	V1 (sn/200ml)	V2 (5dk) (sn/200ml)
S	1715	60	65
S1	1716	48	55
S2	1715	47	55
S3	1717	47	56
SA	1740	65	76
SA1	1740	80	92
SA2	1740	76	88
SA3	1739	68	71
SAL	1688	50	54
SAL1	1690	50	54
SAL2	1688	45	50
SAL3	1688	50	52

Çamurların akış ve tiksotropi değerlerinin döküm prosesine uygun olduğu görülmüştür. Numune hazırlama işleminde herhangi bir problemle (kalıba yapışma, katman oluşumu vb.) karşılaşılmamıştır.

S grubunda % 2'lik spodumen artışı ile birlikte V değerinde bir azalma olmasına rağmen, daha fazla ilavenin akışı etkilemediği görülmüştür. SAL grubunda hemen tüm bünyelerde değer sabit kalmıştır. SA grubunda ise spodumen ilavesi-akış değerleri arasında bir ilişki kurulamamıştır.

Cowan ve ark. (1950) döküm çamurlarını farklı sürelerde bekleterek, pH değerlerini ölçmüşlerdir. Spodumen içeren süspansiyonların, spodumensiz olanlar kadar kararlı olmadığını ifade etmişlerdir. Ancak, reolojik özelliklerde spodumenin kullanılan kil çeşidi ve miktarı, hazırlama metodu, kullanılan elektrolit tipi ve miktarı kadar etkili olmadığını belirtmişlerdir.

Rastelli ve ark. (2004) porselen stoneware karo bünyeleri üzerine yaptıkları bir çalışmada ise standart bünye reçetesine zirkon ve spodumen ilave ederek çamurun reolojik özelliklerini reometre ile ölçmüşlerdir. Sonuç olarak, lityum ilavesinin zeta potansiyelini düşürdüğünü ve dolayısıyla çamurun viskozitesini de azalttığını ifade etmişlerdir. Bunun nedenini, lityumun yüksek derecede hidrasyon özelliğine sahip çok küçük bir iyon olması sebebiyle, itme kuvvetlerini baskın hale getirmesine bağlamışlardır.

Bu çalışmada porselen sektöründe işletme şartlarında uygulanan akış ölçme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile hassas ölçümlerin yapılabilmesi mümkün değildir. Ayrıca Rastelli ve ark. (2004)'nın yaptıkları çalışmada porselen

bünyelerinde ağırlıkça %10 spodumen kullanılmasına karşın, bu çalışmadaki bünyeler maksimum %6 spodumen içermektedir. Ölçümlerde gözlenen değişiklikler, Cowan ve ark. (1950) da belirttiği gibi, muhtemelen çamur hazırlama koşullarından (elektrolit miktarı, karıştırma/öğütme koşulları vb.) kaynaklanmaktadır. Kesin yargıya varabilmek için, sabit koşullarda (aynı hammadde/su/elektrolit miktarı) hazırlanan çamurların reometre veya Brookfield viskozimetresi ile ölçülmesi uygun olacaktır. Çamurun döküm prosesine uygun olması yeterli görüldüğü için hassas ölçümlere gerek duyulmamıştır.

Ortalama kuru mukavemet değerleri S grubu için $26 \text{ kg/cm}^2 (\pm 1,5)$, SA grubu için $25 \text{ kg/cm}^2 (\pm 1,4)$ ve SAL grubu için $27 \text{ kg/cm}^2 (\pm 1,5)$ dir. Tüm reçetelerde aynı kaolen ve kil sabit miktarda kullanılmıştır. Kuru mukavemet değerindeki standart sapmalar dahilinde olan küçük değişiklikler, numune hazırlama ve ölçüm koşullarından kaynaklanmaktadır. Tüm çamurlar, taşıma ve bekleme sırasında maruz kalabilecekleri etkenlere karşı yeterli mukavemet değerine sahiptir.

Düşük sıcaklık denemelerinde seçilen DD6 kodlu reçetenin döküm özellikleri Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3. DD6 kodlu düşük dereceli reçetenin döküm özellikleri

Özellik	Değer
Litre Ağırlığı (gr/l)	1710
V1 (sn/200ml)	62
V2 (5dk) (sn/200ml)	70
Kalınlık Alma 10 dk (mm)	2,8
Kalınlık Alma 20 dk (mm)	4,1
Kuru Mukavemet (kg/cm^2)	21

Bünyenin litre ağırlığı ve akış değerleri döküm sürecine uygundur. Numunelerin kalıptan çıkarılmasında problem yaşanmamıştır. Kuru mukavemet değerinin sert porselen bünyelerinden daha düşük olmasının sebebi, kullanılan toplam kil oranının %57’den %44’e düşmesidir. Bu değer, üretim koşulları için yeterlidir. Ancak, gerekli görüldüğünde bünyeye organik bir bağlayıcı ilave edilerek kuru mukavemet değeri artırılabilir. Organik bağlayıcı ilave etmek maliyeti arttıran bir unsurdur.

5.2. Nihai Ürün Test Sonuçları

Daha kolay değerlendirmenin yapılabilmesi için bu bölümde sonuçlar yüksek sıcaklık, düşük sıcaklık ve düşük sıcaklık hızlı pişirim reçeteleri olmak üzere 3 ayrı alt başlık halinde verilmiştir.

5.2.1. Yüksek sıcaklık reçeteleri

Kütahya Porselen hızlı pişirim ve yavaş pişirim (tünel fırın) fırınına verilen numunelerin toplam çekme, deformasyon ve nihai ürün mukavemetleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. Çizelgede verilen değerler 3 verinin ortalamasıdır.

Çizelge 5.4. İşletme fırın denemeleri çekme, deformasyon ve mukavemet değerleri

Reçete Kodu	FIRIN	Toplam Çekme (%)		Deformasyon (mm)		Nih. Ürün Muk. (kg/cm ²)	
		Ort	Std Sapma	Ort	Std Sapma	Ort	Std Sapma
STD	HF*	12,4	0,15	9,0	0,21	447	32
S1		12,6	0,12	8,7	0,51	557	50
S2		12,3	0,10	10,6	0,55	565	40
S3		12,5	0,15	11,8	0,31	555	32
STD	TF**	12,1	0,10	8,8	0,91	516	42
S1		12,0	0,06	10,4	0,51	545	27
S2		11,6	0,06	11,1	0,71	776	30
S3		11,8	0,06	12,0	0,87	625	42
STDA	HF	15,1	0,06	7,5	0,15	895	45
SA1		15,2	0,10	7,7	0,06	936	33
SA2		15,1	0,06	7,3	0,58	969	48
SA3		14,3	0,15	6,7	0,31	1133	53
STDA	TF	15,3	0,15	6,9	0,21	862	55
SA1		15,6	0,06	5,6	0,60	931	36
SA2		15,5	0,10	6,5	0,64	972	58
SA3		14,7	0,15	5,6	0,55	1055	49
STDAL	HF	11,9	0,06	11,1	0,23	600	39
SAL1		11,7	0,10	10,7	0,40	530	44
SAL2		12,0	0,06	12,5	0,31	465	44
SAL3		11,8	0,10	12,2	0,40	598	42

* Hızlı pişirim

** Yavaş pişirim (Tünel Fırın)

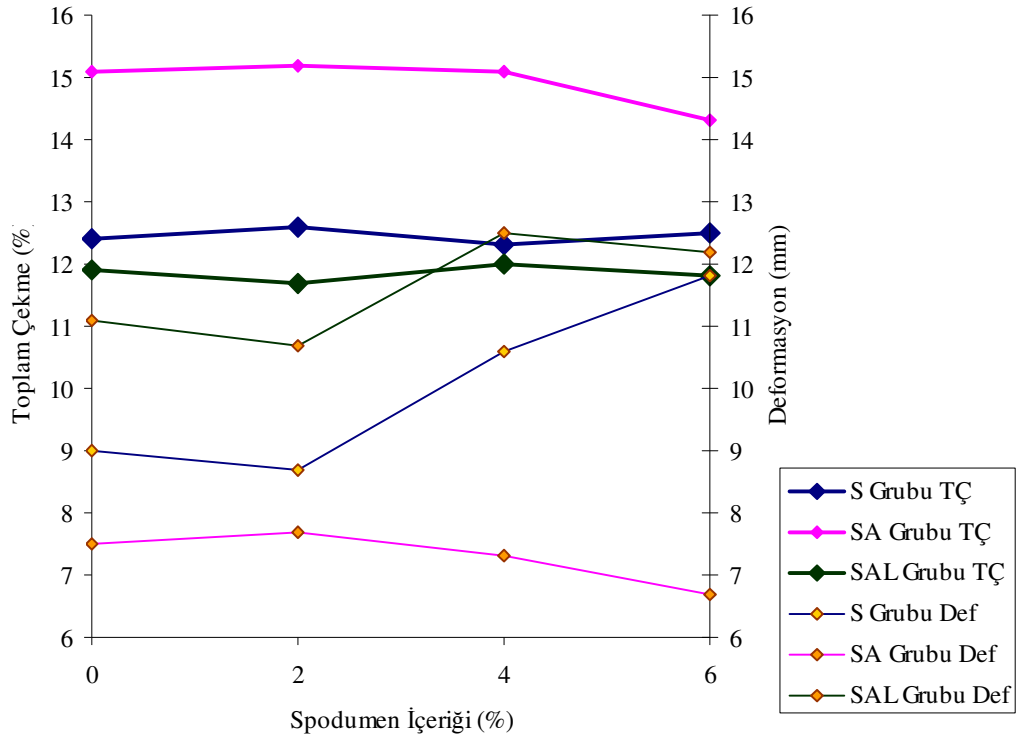
Şekil 5.1'de spodumen içeriği-toplam çekme/deformasyon grafikleri verilmiştir. Kuvarlı bünyelerde (S ve SAL grupları) spodumen miktarı arttıkça toplam çekme değerleri yaklaşık olarak sabit giderken, deformasyon değerlerinde küçük bir artma eğilimi olduğu görülmüştür.

Lityum en küçük yarıçapa sahip en aktif alkali olduğundan (Merivale 2003) camsı fazın viskozitesini Na ve K'a göre daha fazla düşürmektedir. Bu

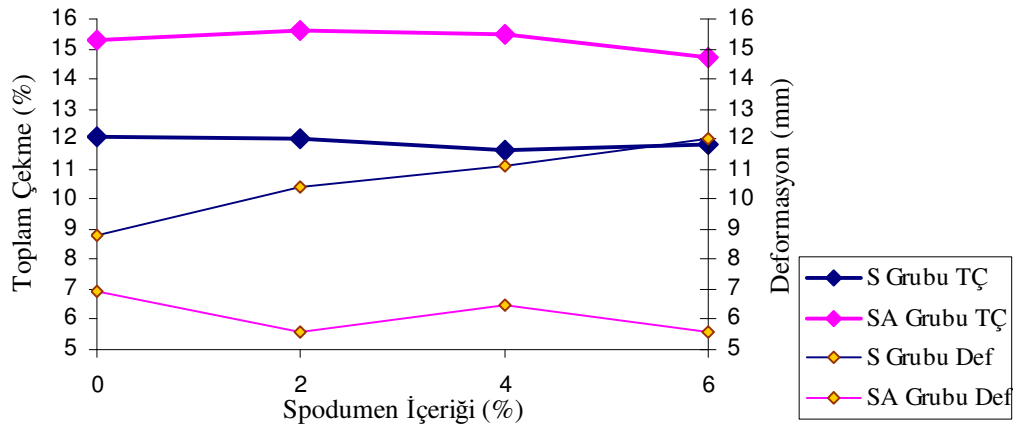
sebeple, düşük sıcaklıkta feldspat bölgelerinde oluşan camsı faz cepleri ve ceplerin çevreleri arasında viskozite farkı daha fazladır. Sistemin dengeye ulaştığı yüksek sıcaklıklarda da düşük viskozite, camsı fazın daha rahat sürünme davranışı göstermesine sebep olur. Düşük sıcaklıktaki heterojenlik ve yüksek sıcaklıktaki rahat sürünme davranışı spodumenli bünyelerin daha fazla deformasyon değerine sahip olmasını açıklamaktadır (bakınız XRD analizleri).

XRD analizlerine göre lityumlu bünyelerde daha fazla kuvars çözünümü gerçekleşmiştir. Çözünen kuvars, camsı fazın viskozitesini artırır. Lityumlu bünyelerde deformasyon değerinin çok daha fazla olmamasının sebebi budur.

Kuvarslı bünyelerdeki olayın tersine, alüminalı bünyelerde spodumen artışı ile deformasyon değerlerinde düşme eğilimi olduğu görülmektedir. %2 ve %4 spodumenli bünyelerin toplam çekme değerleri standart sapmalar dahilindedir. Ancak oran % 6'ya çıktığında çekme % 14'e düşmüştür. Yapılan SEM analizlerinde por büyümesi (bloating) olmadığı tespit edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.1. Yüksek sıcaklık denemeleri spodumen içeriği-toplam çekme/deformasyon grafikleri (a) hızlı fırın (b) tünel fırın (TÇ : toplam çekme; Def : deformasyon)

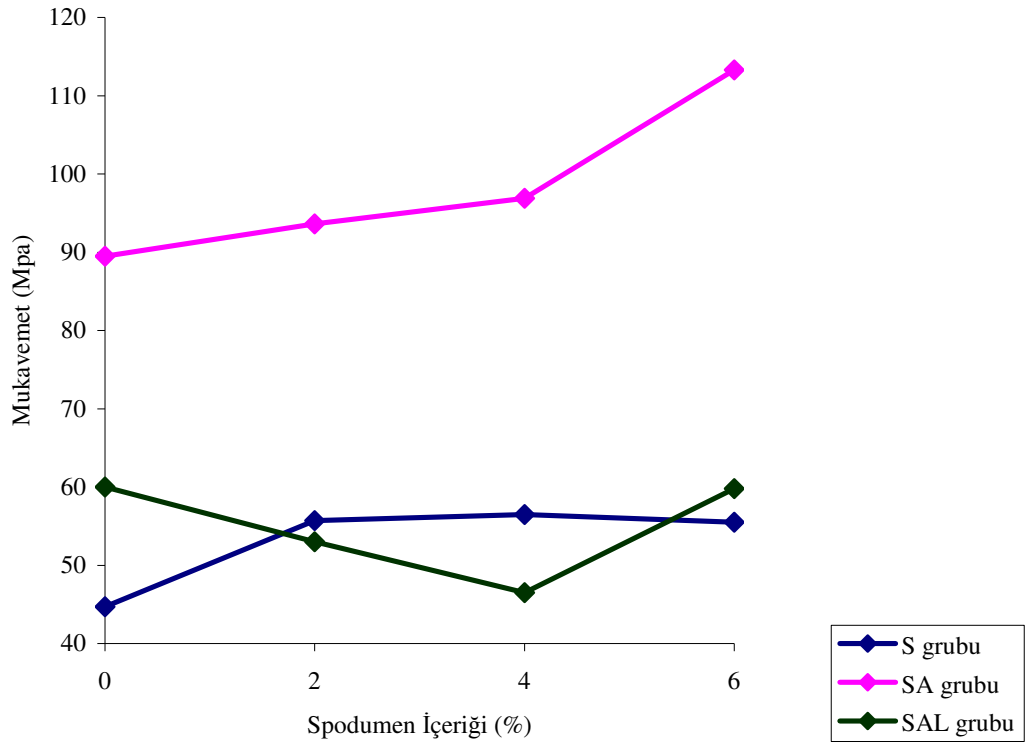
SAL grubunda toplam çekme değerleri ortalama %0,5 daha az iken, deformasyon değerleri yaklaşık 2 mm daha fazladır. Bunun nedeni, 700 – 1000 °C arasında, potasyum esaslı sıvı fazın viskozitesinin sodyum esaslı sıvı fazdan daha

yüksek olmasıdır. Daha düşük viskozite, daha yüksek deformasyon eğilimi anlamına gelmektedir (Leonelli 2001).

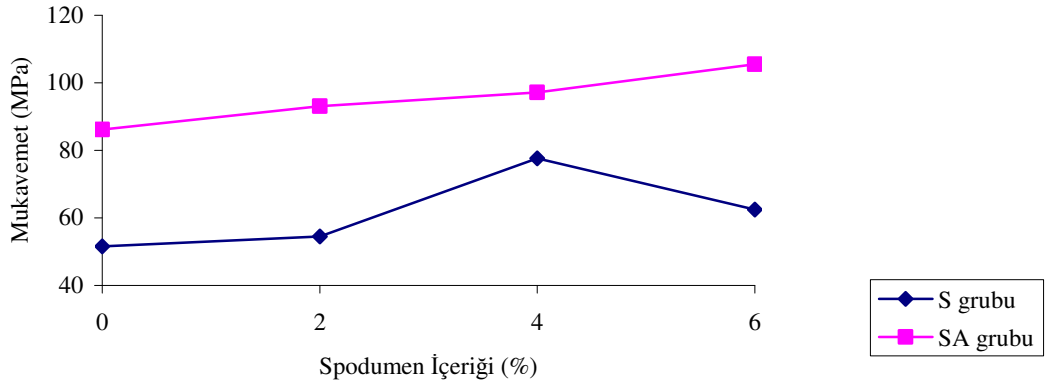
Viskozite, kuvars içeren bünyelere göre daha düşük olmasına rağmen, alüminalı bünyelerin deformasyon değerleri, kuvarslı bünyelerden daha düşük çıkmıştır. Belnou (2004) alümina tanelerinin sıvı faz yayılımında bariyer etkisinin olduğunu ifade etmiştir. Şekil 5.4'de alüminalı bünyelerin SEM görüntüleri değerlendirildiğinde, camsı fazın hareketini sınırlayan alümina taneleri görülmektedir. Camsı fazın rahat sürünme davranışı gösterememesi, daha düşük deformasyona neden olmaktadır.

Alüminalı bünyelerin toplam çekme değerlerinin kuvarslı bünyelerden % 2,5 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni kullanılan HTM-30 hammaddesinin kuvarstan daha ince taneli olmasıdır. Kuvarsın $d_{(0,9)}$ değeri 50 μm iken, HTM-30'un 15 μm 'dir. Tane boyutu küçüldükçe, daha iyi paketlenme olmakta, dolayısıyla difüzyon mesafesi kısalmaktadır.

Bünyelerin pişmiş mukavemet grafikleri Şekil 5.2'de verilmiştir.



(a)



(b)

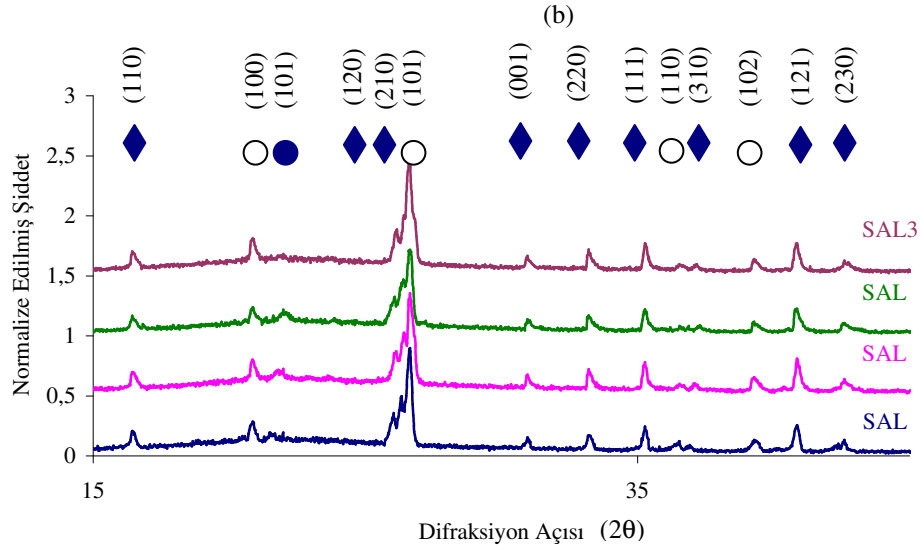
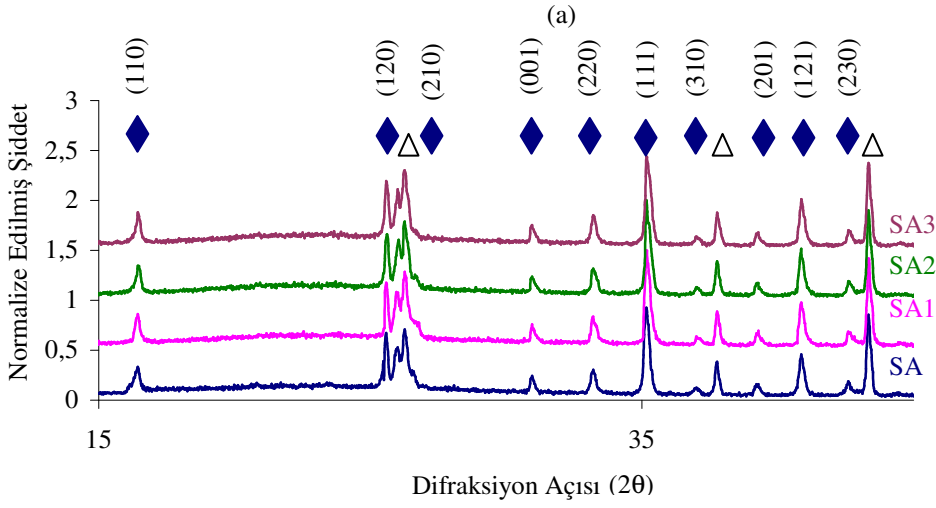
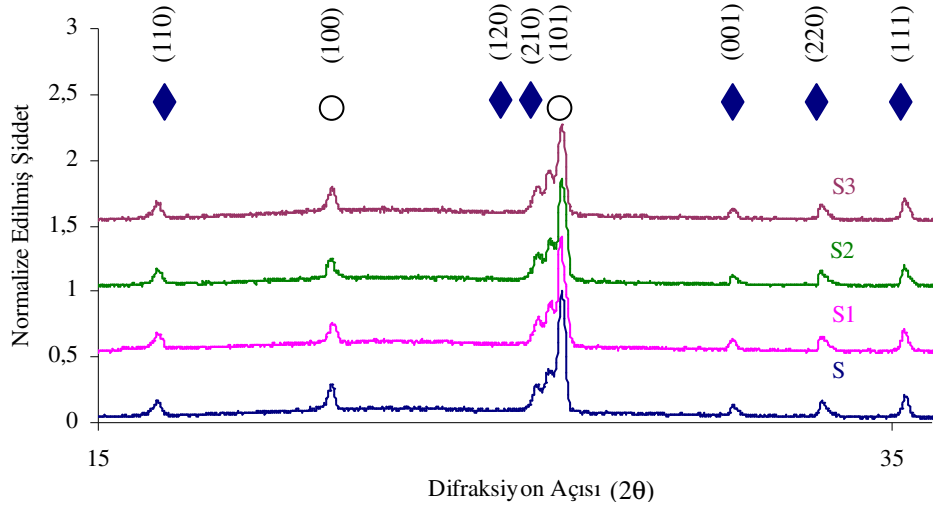
Şekil 5.2. Yüksek sıcaklık denemeleri spodumen içeriği-mukavemet grafikleri (a) hızlı fırın
(b) tünel fırın

S grubunda, hızlı pişirim fırınında % 2 spodumen ilavesi ile mukavemet değerinin arttığı görülmüştür. % 4'lük ve % 6'luk bünyelerde mukavemet değerinde artma eğilimi olduğu görülmektedir. Ancak, değerler standart sapmalar

dahilinde olduğu için daha fazla ilavenin mukavemeti etkilemediği söylenebilir. Tünel fırında ise, % 4'lük ilavede, standart bünyeye göre mukavemette artış olmuştur. Daha fazla ilave ile, değerler değişiklik göstermemiştir.

SA grubu reçetelerde hızlı ve yavaş pişirimde % 4'lük spodumenli bünyenin mukavemet değeri standart bünyeye göre artış göstermiştir. En yüksek mukavemet değeri % 6 spodumenli bünyedir.

Çalışmada elde edilen sonuçlara paralel olarak, Irish ve Haigh (1992) ve Yamuna ve ark. (2001)'in çalışmalarında da spodumen ilavesi ile mukavemette artış olduğunu tespit etmişlerdir. Müllit teorisine göre, bünyede müllit seviyesi arttıkça mukavemet artar. Tulyaganov ve ark. (2006) ve Oberzan ve ark. (2009) spodumen ilavesinin müllit oluşumunu arttırdığını ifade etmişlerdir. Her iki grubun (S ve SA) XRD pikleri incelendiğinde, spodumenli bünyelerin müllit pik şiddetlerinde bir artış olduğu söylenebilir (Şekil 5.3).



(c)

Şekil 5.3. Yüksek sıcaklık bünyelerine ait temsili XRD analizleri (a) S (b) SA (c) SAL

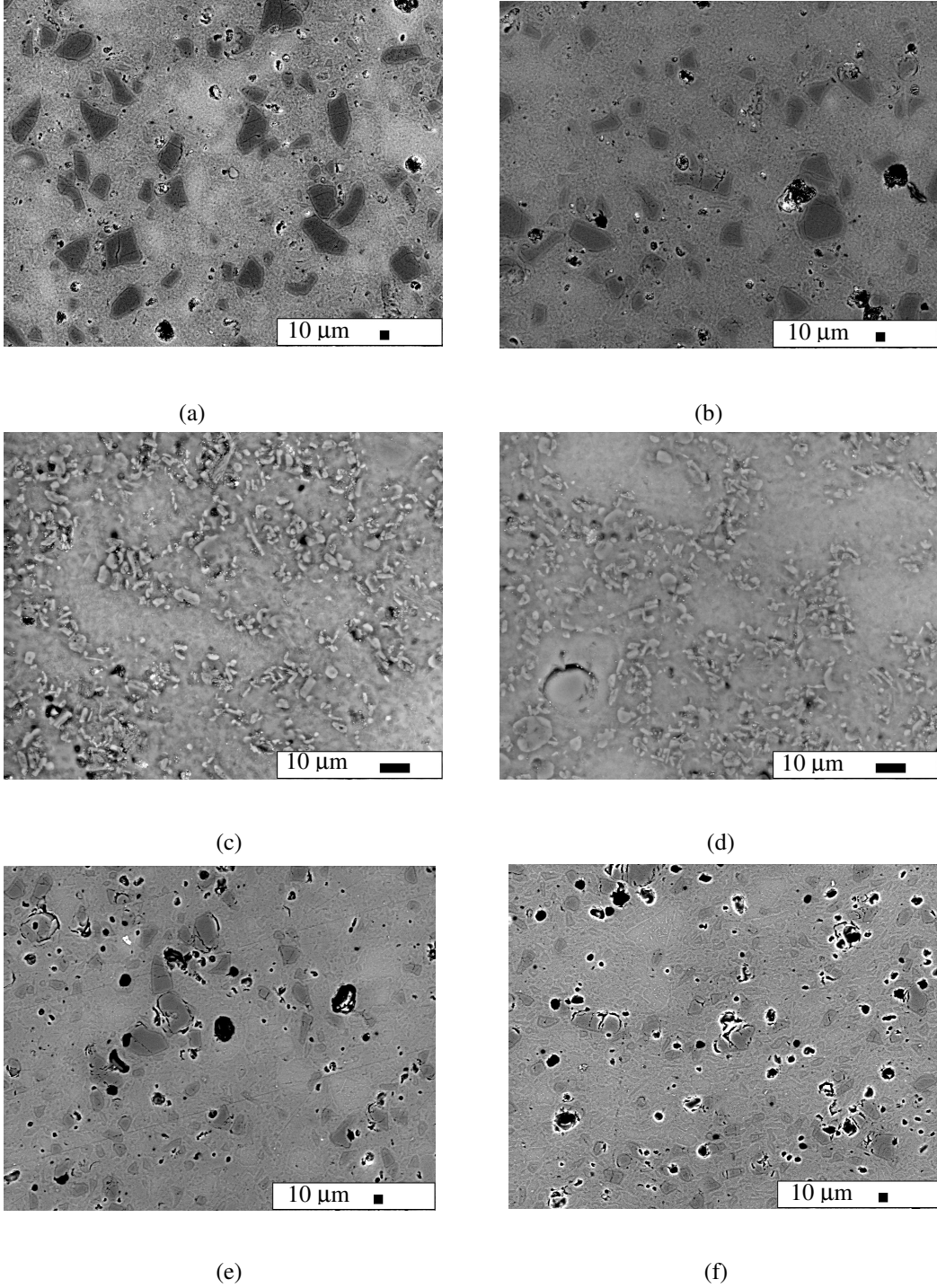
grubu ◆ müllit ○ kuvars △ korund ● kristobalit

Matris takviye hipotezine göre bünyede mukavemeti etkileyen en önemli faktör kalıntı kuvars miktarıdır. Soğuma sırasında 573°C 'de $\beta \rightarrow \alpha$ kuvars dönüşümü gerçekleşir. Camsı faz ve kuvars tanesi arasındaki genleşme katsayısı farklılığından dolayı, taneler etrafında çevresel çatlaklar oluşur. Kalıntı kuvarsın miktarının düşük olması bünyede daha az çatlak oluşumu anlamına gelmektedir. Malzeme içinde çatlakların bulunması mukavemeti sınırlandırır (Bona ve ark. 2004). İlgili XRD analizleri incelendiğinde (Şekil 5.3), spodumen artışı ile birlikte kuvars pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca, temsili SEM görüntülerinde de (Şekil 5.4), spodumenli bünyelerde kalıntı kuvars miktarının azaldığı ve kuvars tane boyutununun sıvı fazın içinde çözünmesinden dolayı küçüldüğü görülmektedir. Li_2O miktarı arttıkça kalıntı kuvarsın azaldığı Oberzan ve ark. (2009) tarafından da tespit edilmiştir. Spodumenli bünyelerde sıvı fazın viskozitesi daha düşük olduğu için, kuvars daha fazla çözünmüştür. Bünyede kalıntı kuvars miktarının azalması ile de mukavemette artış gözlenmiştir. Stathis ve ark. (2004) kalıntı kuvars miktarı ile mukavemet arasında bir ilişki kuramazken, Ece ve Nakagawa (2002) ve Stubna ve ark. (2007) bünyedeki kalıntı kuvars miktarının kuvars taneleri etrafındaki mikro çatlaklar nedeniyle mukavemeti olumsuz yönde etkilediğini ifade etmişlerdir.

S ve SA reçetelerinde, spodumensiz ve maksimum spodumen içerikli bünyelerin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.4.a, b, c ve d) spodumenli bünyelerin daha homojen ve porlarının daha küçük ve yuvarlak olduğu görülmektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi, spodumen ilavesi camsı fazın viskozitesini düşürmektedir. Sıvı faz viskozitesinin düşmesi ile porların yok olması kolaylaşır ve küçük porlar kaybolur. Büyük porlar daha kolay yuvarlaklaşarak küçülür ve izole hale gelir (Kara ve ark. 2006). Daha küçük, küresel ve homejen por dağılımı olan bünyelerin mukavemetleri daha yüksektir (Stathis ve ark. 2004).

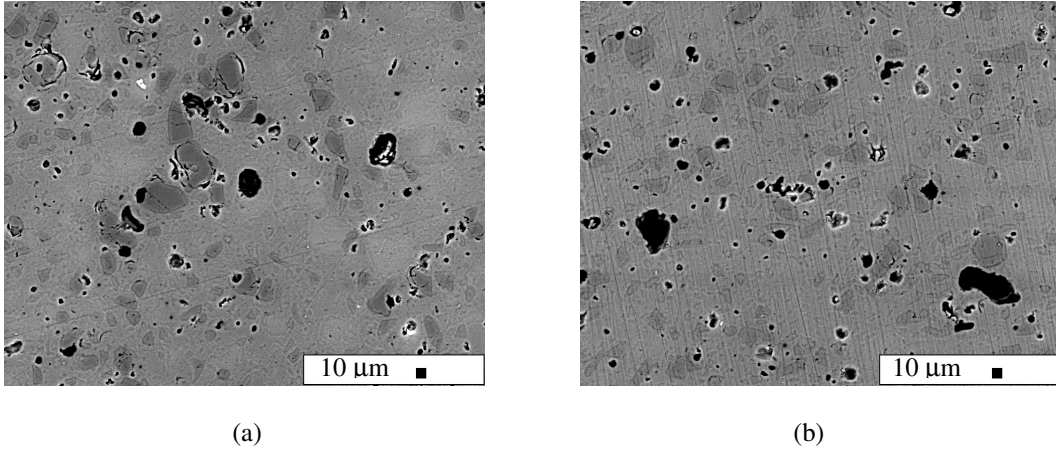
SA grubu bünyelerin mukavemet değerleri kuvars içerikli bünyelerden yaklaşık $400 - 450 \text{ kg/cm}^2$ daha yüksektir. Dispersiyon takviye hipotezine göre camsı faz içinde dağılan korund, müllit gibi kristallerin bulunması mukavemeti artırır. XRD analizlerine göre alümina grubu bünyelerin müllit pik şiddetleri daha yüksektir (Örneğin; (111) düzleminde S grubu 700'ler seviyesinde iken, SA grubu

1300'ler seviyesindedir). Şekil 5.4.c ve d'de camsı faz içinde dağılmış korund (Al_2O_3) taneleri görülmektedir. Kuvarlı bünyelerde olduğunun aksine bu bünyelerde taneler etrafında mikro çatlaklar mevcut değildir. Bu ise alümina esaslı bünyelerde mukavemetin yüksek olmasını sağlayan diğer önemli faktördür.



Şekil 5.4. Yüksek sıcaklık bünyelerinin parlatılmış yüzeylerinden elde edilen geri saçılımlı elektron görüntüleri (a) S (b) S3 (c) SA (d) SA3 (e) SAL ve (f) SAL3

K-feldspatlı bünyelerin aksine Na-Feldspatlı bünyelerde spodumen artışı ile birlikte mukavemet değerleri düşüş göstermiştir. Maksimum spodumen içeren bünyede mukavemet artarak yeniden artmaya başlamıştır. Şekil 5.5’de spodumensiz (SAL) ve % 4 spodumenli (SAL2) bünyelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bünyelerde, XRD analizlerine ve SEM görüntülerine göre mukavemet düşüşünü açıklayacak belirgin bir farklılık görülmemiştir.



Şekil 5.5. SAL grubu bünyelerin geri saçılımlı elektron görüntüleri (a) SAL (b) SAL2

Kabayashi ve ark. (2003) yaptıkları bir çalışmada, kuvarsin tamamının kristobalite dönüştüğü bünyelerde mukavemet artışı olduğunu ifade etmişlerdir. Ancak, mevcut çalışmada kristobalit pik şiddeti spodumen artışı ile beraber artış göstermesine rağmen mukavemet değerlerinde düşme meydana gelmiştir. Hiç kristobalit içermeyen, % 6 spodumen içerikli bünyenin mukavemeti yeniden artış göstererek spodumensiz bünye ile aynı seviyeye gelmiştir.

Spodumensiz albitli bünyenin (SAL) mukavemet değerleri, spodumensiz ortoklaslı bünyeden (S) daha yüksek olduğu görülmektedir. % 6 spodumenli bünyeler (SAL3 ve S3) arasındaki fark standart sapmalar dahilindedir. Müllit pik şiddetleri daha düşük seviyelerde olmasına rağmen (Örneğin; (110) düzlemindeki müllit pik şiddeti S için 580 ve SAL için 405 değerindedir), albitli bünyenin mukavemetlerinin daha yüksek olmasının sebebi daha az kalıntı kuvars içermesidir. Na-feldspatlı sistemin viskozitesi daha düşük olduğu için sistemde kuvars daha fazla çözülmüştür. Bu sebeple temsili XRD analizlerinde de kuvars pik şiddeti S grubunda 3000 seviyelerinde iken, SAL grubunda 1700 civarındadır.

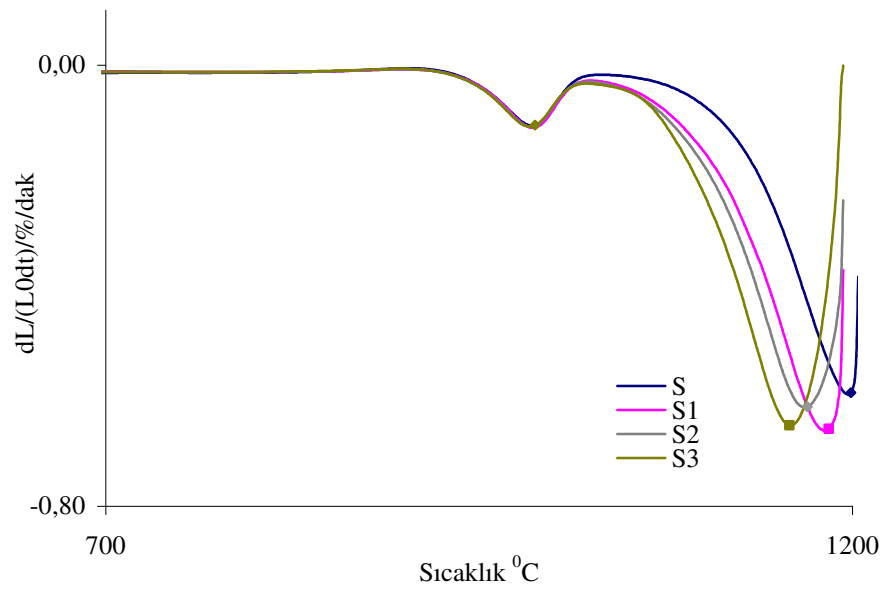
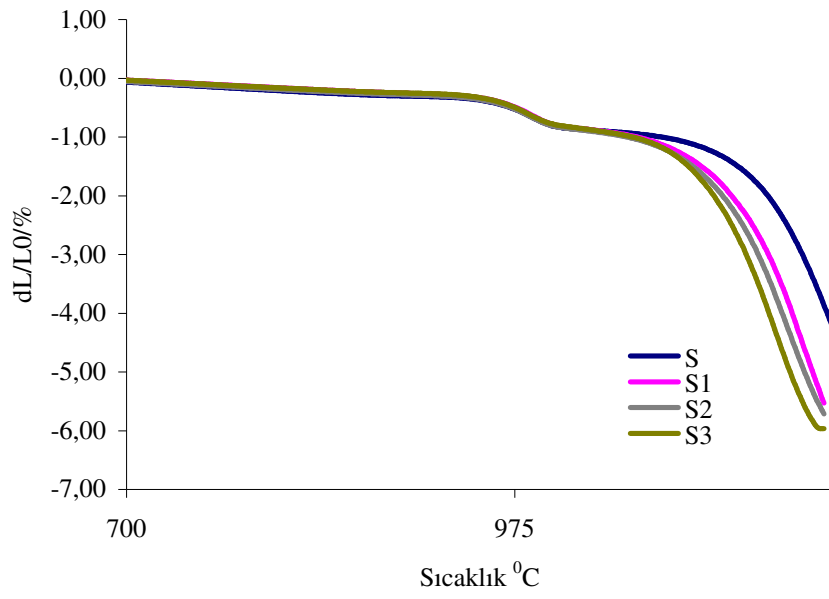
SEM görüntülerinde (Şekil 5.4) de SAL grubu bünyelerinin kuvars tanelerinin daha az ve daha küçük boyutlu olduğu görülmektedir.

XRD analizine göre kristobalit pikine yalnızca SAL grubu bünyelerde rastlanmıştır. Zawrah ve Hamzawy (2002) müllit oluşumunun kristobalit oluşumunu önlediğini ifade etmişlerdir. Ferrari ve Gualtieri (2006) kristobalit oluşumu için yüksek viskozitesinden dolayı K'ca zengin eriyiğin uygun olmadığını ifade etmiştir.

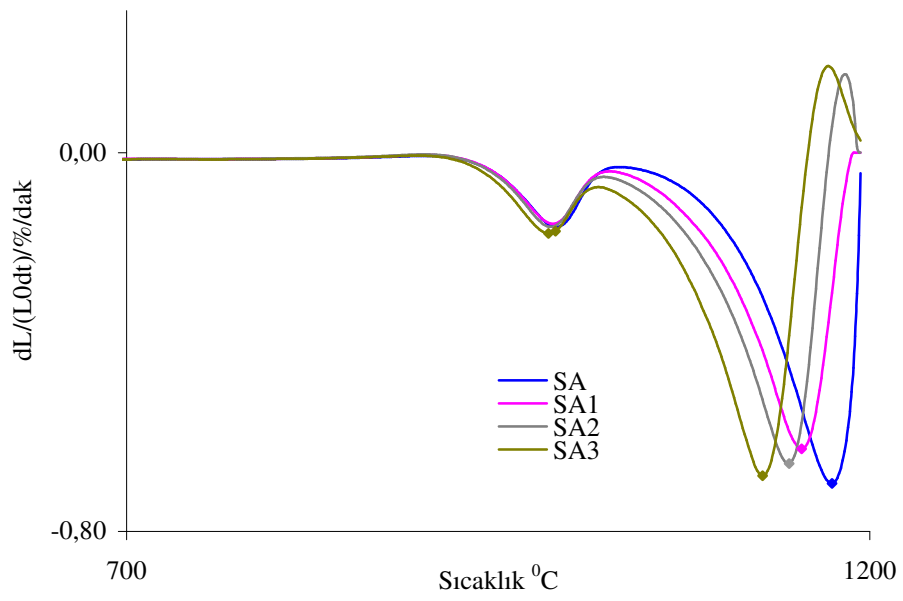
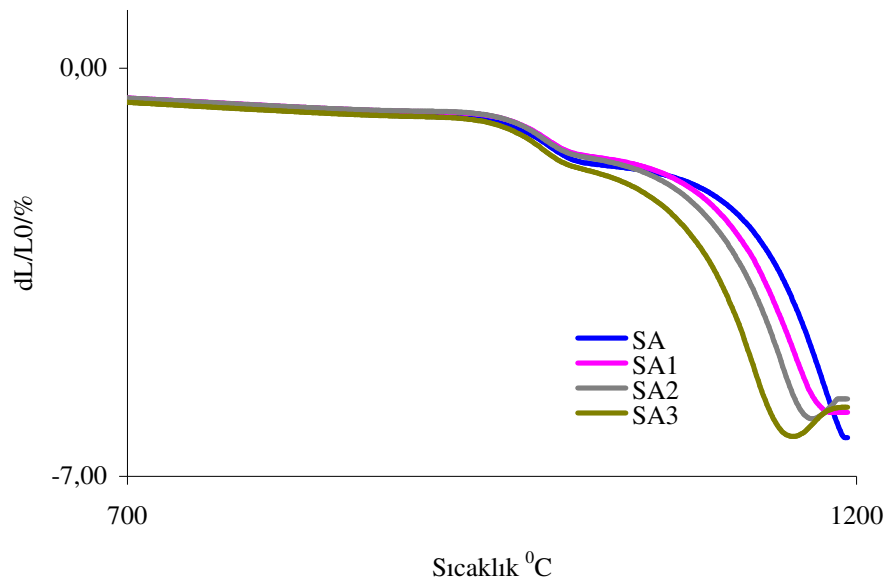
Lityum bünyede feldspat metakaolinit sınırındaki ötektik sıcaklığını düşürür. Bu sayede spodumenli bünyelerde daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşumu gözlenir (Tulyaganov ve ark. 2006). Çalışmada ağırlıkça en fazla %0,5 Li₂O kullanılmasına rağmen (% 6 spodumen), sıvı faz oluşumu başlangıç sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür (Şekil 5.6). Çizelge 5.5'de bünyelerin sıvı faz oluşum sıcaklıkları verilmiştir (10 °C/dak).

Çizelge 5.5. Yüksek sıcaklık bünyeleri sıvı faz oluşumu başlangıç sıcaklıkları

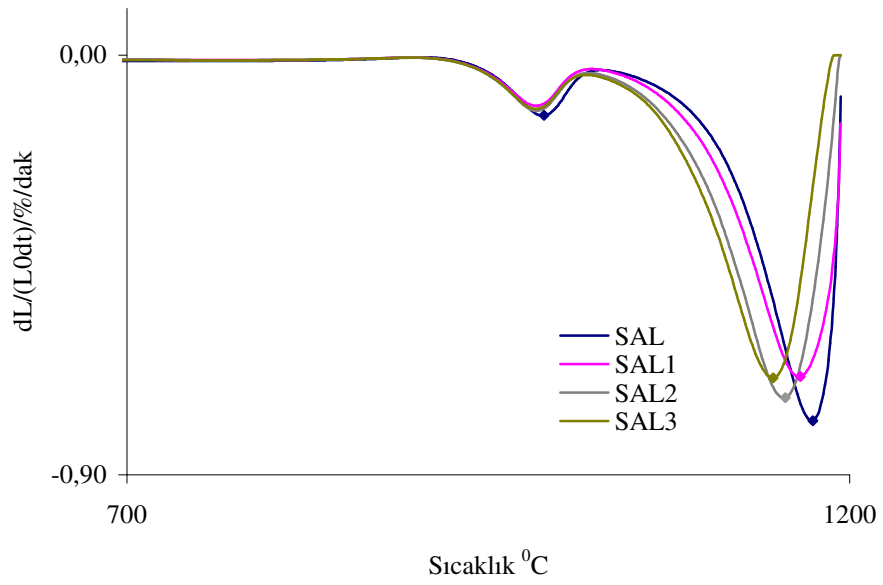
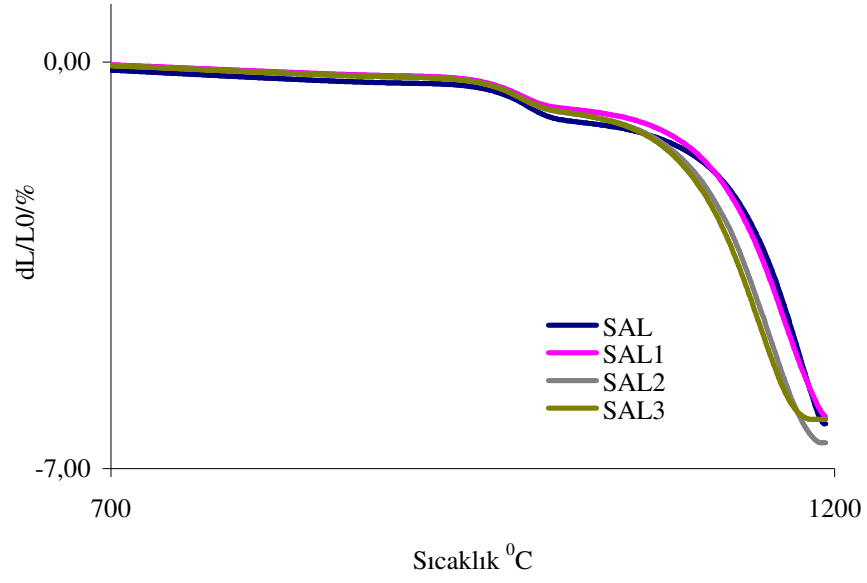
Bünye Kodu	Sıvı Faz Oluşum Başlangıç Sıcaklığı (°C)
S	1199
S1	1184
S2	1169
S3	1158
SA	1175
SA1	1154
SA2	1146
SA3	1128
SAL	1175
SAL1	1154
SAL2	1146
SAL3	1128



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.6 Yüksek sıcaklık bünyeleri dilatometre eğrileri (a) S grubu (b) SA grubu (c) SAL grubu

Daha erken sıvı faz oluşumu, sinterlemenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesini sağlar (Bernardin ve ark. 2007; Tulyaganov ve ark. 2001). % 6 spodumen içeren bünye (% 0,5 Li₂O), standart bünyeye göre yaklaşık 40⁰C daha düşük sıcaklıkta pişirilebilir. Tulyaganov ve ark. (2006) %1,5 Li₂O ilavesi ile pişirim sıcaklığını 100 – 120⁰C düşürmüşlerdir. Bu çalışmada % 0,5 gibi düşük bir oranda bile lityumun pişirim sıcaklığını düşürmede önemli etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

SA grubu alüminalı bünyelerin sıvı faz oluşum sıcaklıkları S grubu kuvarslı bünyeden daha düşüktür. Bunun nedeni kullanılan alüminanın tane boyutunun kuvarstan daha küçük olmasıdır. Sıvı fazın viskozitesi tane boyutundan etkilendiğinden (Porte ve ark. 2004) ve difüzyon mesafesi kısaldığından (Kara ve ark. 2006) tane boyutu küçüldükçe sinterleme gelişir.

Bünyelerin Datacolor marka renk tayin cihazında ölçülen kromatik koordinat ($L^*a^*b^*$) değerleri Çizelge 5.6'da görülmektedir. Çizelgede L* beyazlık, a* yeşillik (tüm değerler negatif) ve b* sarılık (tüm değerler pozitif) değerini ifade etmektedir. Hesaplanan ΔE değeri grup bazında her bir fırın için ayrı hesaplanmıştır.

Çizelge 5.6. Yüksek sıcaklık denemeleri kromatik koordinat ($L^*a^*b^*$) değerleri

Reçete Kodu	FIRIN	L*	a*	b*	ΔE
STD	HF*	88,60	-0,51	0,87	-
S1		88,29	-0,45	1,12	0,40
S2		88,55	-0,52	1,01	0,15
S3		88,28	-0,42	1,34	0,58
STD	TF**	89,10	-0,45	2,29	-
S1		89,82	-0,42	2,36	0,72
S2		89,92	-0,38	2,79	0,96
S3		90,54	-0,38	3,33	1,78
STDA	HF	90,54	-0,21	4,77	-
SA1		89,78	-0,20	3,93	1,13
SA2		89,93	-0,20	3,67	1,26
SA3		89,49	-0,14	4,48	1,09
STDA	TF	90,99	-0,16	4,47	-
SA1		90,22	-0,11	3,94	0,94
SA2		89,82	-0,15	3,69	1,41
SA3		90,56	-0,11	3,59	0,98
STDAL	HF	87,82	-0,73	1,04	-
SAL-1		87,81	-0,72	1,27	0,23
SAL-2		87,74	-0,69	1,27	0,25
SAL-3		88,13	-0,71	1,32	0,42

* Hızlı pişirim

** Yavaş pişirim

Eğer ΔE değeri 1'den küçükse bu iki renk arasında fark yoktur, 2'den büyükse renk arasındaki farkı ayırt edebilir. 1'den büyük ve 2'den küçük değerler gözlemci tarafından % 50 ihtimalle ayırt edilebilir (Uludağ ve ark. 2007; Andreola ve ark 2008; Öztürk ve ark. 2008). Çizelgedeki tüm ΔE değerleri 2'nin altındadır ve spodumenli reçeteler ile standartlar arasında göz ile ayırt edilebilir bir fark mevcut değildir.

S bünyesi standart olarak kabul edildiğinde, SA grubu ΔE değerleri 3 – 4,5 arasında değişmektedir. Beyazlık ve sarılık değerinin kuvars grubu bünyelerine göre daha yüksek olduğu gözle de görülebilmektedir. Camsı faz içinde çözünmeden kalan alümina taneleri ışık saçıcı etki göstermekte ve bu da bünyenin hem daha opak olmasına, hem de renk değerlerinin farklı olmasına sebep olmaktadır.

Tulyaganov ve ark. (2006a ve b) yaptıkları çalışmalarda spodumen miktarı arttıkça bünye renginde pembeleşme olduğunu tespit etmişler ve bu renk değişimini spodumen-demir ilişkisine bağlamışlardır. Yamuna ve ark. (2001) müllit beta spodumen kompozitleri üzerine yaptıkları çalışmada pembe rengin beta spodumen oluşumu ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir. Ancak safsızlık olarak Fe_2O_3 içermeyen bünyelerde beta spodumen bulunmasına rağmen pembelik olmadığını, pembeliğin Fe_2O_3 - beta spodumen ilişkisinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Oberzan ve ark. (2009) beta spodumen fazı içeren yüksek alüminalı bünyelerinde de pembe noktalar olduğunu açıklamışlardır. Mevcut çalışmada spodumen en fazla % 6 oranında kullanılmıştır. Bu bünyenin kimyasal bileşimine göre maksimum % 0,5 Li_2O oranına tekabül etmektedir ve yapıda β -spodumen katı solüsyonu oluşmamıştır (Şekil 5.6). Tulyaganov ve ark. (2006 a ve b)'in çalışmalarında pembelik olan bünyeler lityum oranının yüksek olduğu ve yapıda beta spodumen katı solüsyonunun oluştuğu bünyelerdir.

5.2.2 Düşük sıcaklık denemeleri

Laboratuvar tipi elektrikli fırında, farklı sıcaklık ve sürelerde pişirilen numunelerin su emme değerleri Çizelge 5.7’de ve Şekil 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Düşük sıcaklık denemeleri su emme değerleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	DStd %	DD1 %	DD2 %	DD3 %	DD4 %	DD5 %	DD6 %
1140	150	3,89	2,91	2,32	0,64	0,09	0,07	0,11
	170	3,38	2,43	1,5	0,41	0	0,04	0,07
	300	2,71	0,44	0,17	0,14	0,08	0,09	0,1
1160	150	2,82	1,49	0,55	0,05	0	0	0
	170	2,76	0,96	0,41	0,05	0	0,04	0
	300	2,66	0,51	0,11	0,09	0,04	0,04	0,04
1180	150	0,36	0,04	0,02	0,02	0,12	0,04	0,07
	170	0,33	0,06	0	0,02	0	0,07	0,09
	300	0,33	0,19	0,22	0,08	0,1	0,08	0
1200	150	0,28	0,06	0,05	0,06	0,07	0,06	0,02
	170	0,14	0,13	0,03	0,07	0,1	0,14	0,07
	300	0,12	0	0	0	0	0	0

Tüm bünyelerde sıcaklık arttıkça su emme değerlerinin düştüğü; DD4 kodlu bünyeden itibaren su emmenin tüm sıcaklıklar için %0,5’in altında olduğu görülmüştür. Alkali miktarı ve sıcaklık arttıkça su emme değerinin düşmesi beklenen bir durumdur (Carty 2002).

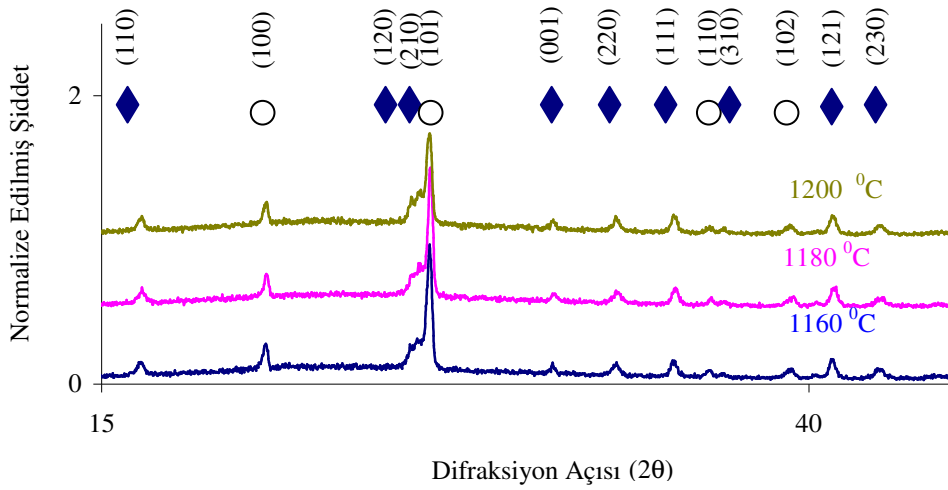
Su emme değerlerine paralel olarak sıcaklık arttıkça ışık geçirgenliği değeri de artmıştır (Çizelge 5.8). Bünyedeki ergitici miktarı arttıkça da ışık geçirgenliği değerleri artış göstermiştir. Bu sonuç Parmelee ve Ketchum (1926)’un “genellikle ergitici artışı ile ışık geçirgenli artar” ifadesini doğrulamaktadır.

Çizelge 5.8. Düşük sıcaklık denemeleri hesaplanan ışık geçirgenliği değerleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	DStd lüx/mm	DD1 lüx/mm	DD2 lüx/mm	DD3 lüx/mm	DD4 lüx/mm	DD5 lüx/mm	DD6 lüx/mm
1140	150	11	12	41	49	121	137	215
	170	16	17	42	49	131	187	232
	300	20	49	76	167	150	203	249
1160	150	56	59	74	147	199	233	354
	170	44	71	74	170	254	264	362
	300	51	95	97	192	268	494	406
1180	150	24	54	25	64	270	400	623
	170	47	90	182	321	465	414	656
	300	76	123	225	331	582	728	918
1200	150	47	84	114	132	339	485	635
	170	61	132	182	272	457	536	749
	300	169	232	463	496	577	725	1073

Müllit ile camısı fazın refraktif indeksleri arasındaki fark büyük olduğundan, müllit ışık geçirgenliğini olumsuz yönde etkileyen bir faktördür (Kingery ve ark. 1976). DD6 kodlu reçetenin XRD piklerinde 1200 °C'de pişen numunenin müllit pik şiddeti daha yüksek olmasına rağmen geçirgenlik değeri daha yüksektir. Bunun nedeni camısı faz miktarının daha fazla olmasıdır (Şekil 5.7).

Gelişmenin sağlandığı, büyük porlar içermeyen homojen bünyelerin ışık geçirgenliği daha iyidir. %50 müllit içeren bünyenin ışık geçirgenliğinin bozulma derecesi %5 por içeren bünye ile eşdeğerdir (Kingery ve ark. 1976). Sıcaklık artışı ile camısı faz artar ve bünyede porlar izole olarak yuvarlaklaşmaya başlar. Daha az por, daha fazla geçirgenlik anlamına gelmektedir.



Şekil 5.7. 150 dakikada pişirilen DD6 kodlu reçetenin temsili XRD grafiği (müllit \blacklozenge kuvars \circ)

Reçetelerin kromatik koordinat ($L^*a^*b^*$) değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir. Çizelgede L^* beyazlık, a^* pozitif olduğu için kırmızılık ve b^* pozitif olduğu için sarılık değerlerini temsil etmektedir.

Çizelge 5.9. Düşük sıcaklık denemeleri kromatik koordinat ($L^*a^*b^*$) değerleri

	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	DStd	DD1	DD2	DD3	DD4	DD5	DD6
L*	1140	150	89,14	88,48	88,59	87,91	86,48	85,84	84,54
		170	89,34	89	88,7	88,01	86,08	85,52	84,07
		300	89,63	86,27	88,86	87,27	85,31	84,53	83,29
	1160	150	90,49	89,29	88,44	86,46	85,59	84,3	83,42
		170	90,24	87,87	87,91	86,56	85,9	84,7	83,31
		300	89,83	88,8	88,42	86,89	85,37	84,62	85,37
	1180	150	89,51	87,56	86,94	85,93	84,87	84,24	83,69
		170	89,68	87,29	86,68	85,13	84,33	84,03	84,33
		300	91,91	89,9	88,43	87,32	85,13	84,32	84,55
	1200	150	88,54	87,65	86,15	85,46	84,84	84,57	83,95
		170	88,94	88,63	87,52	86,55	85,25	83,43	84,65
		300	89,76	87,1	86,7	85,45	85,35	84,66	84,59
a*	1140	150	4,94	5	4,31	3,78	3,79	3,94	4,27
		170	5,01	5,15	5,23	3,71	3,83	4,07	4,24
		300	5,28	3,72	3,64	4,03	4,44	4,75	5,17
	1160	150	3,67	2,69	2,88	3,34	3,55	3,73	3,71
		170	4,44	4,16	3,29	3,52	3,45	3,76	3,97
		300	4,26	3,1	2,92	3,15	3,46	3,48	3,46
	1180	150	2,19	2,32	2,52	2,65	2,7	3,06	2,86
		170	2,15	2,36	2,52	2,55	2,94	2,7	2,91
		300	3,19	2,42	2,46	2,84	3,29	3,44	3,56
	1200	150	1,89	1,85	1,78	2,26	2,26	2,4	2,55
		170	1,97	2,05	2,01	2,31	2,33	2,18	2,76
		300	2,56	2,36	2,62	2,4	2,77	2,79	3,07
b*	1140	150	10,50	10,58	9,84	8,91	9,05	9,26	9,56
		170	10,83	11,02	10,99	8,62	9,06	9,47	9,57
		300	10,48	8,96	8,34	8,89	9,96	10,27	10,69
	1160	150	9,27	7,59	7,61	8,45	8,85	8,97	8,94
		170	10,30	9,58	8,16	8,62	8,69	8,92	9,06
		300	10,36	8,01	7,84	8,31	8,92	8,66	8,92
	1180	150	6,96	7,38	7,77	8,09	8,17	8,78	8,55
		170	6,95	7,85	7,81	8,52	8,83	8,37	8,74
		300	8,39	7,23	7,51	8,03	9,08	8,97	8,94
	1200	150	6,86	7,11	7,21	8,29	8,29	8,31	8,73
		170	6,83	7,06	7,08	7,62	7,69	7,91	8,69
		300	8,09	7,83	8,21	8,06	8,74	8,71	9,06

Yüksek sıcaklıkta pişirilen numunelerin a* değeri negatif iken (yeşillik), b* değerleri 2,5 değerinin altında ölçülmüştür. Düşük sıcaklıkta pişirilen numunelerin kızılımsı sarı olmasının nedeni, oksidif atmosferde pişirilmesidir. Redüktif atmosferde demir metalik halde kalır. Müllit demir iyonlarını bünyesine aldığı için, bünyenin renginin kırmızı olması önlenir (Kara ve ark. 2006).

Oksitleyici atmosferde ise demir hematite dönüşür (Lee ve ark. 2008). Hematit ise bünye renginin kırmızı olmasına neden olur (Ferrari ve Gualtieri 2006).

Bünyelerin su emme ve ışık geçirgenliği değerleri dikkate alınarak, DD6 kodlu bünyeden üretim denemesi yapılmasına karar verilmiştir. Üretim deneme sonuçları Bölüm 5.3’de verilmiştir. Hızlı pişirim denemeleri için de DD6 kodlu reçete baz alınmıştır.

5.2.3. Düşük sıcaklık hızlı pişirim çalışmaları

Spodumenli ve spodumensiz, Na-feldspatlı ve K-feldspatlı bünyelerin farklı rejimlerde, laboratuvar tipi rulolu fırında pişirilmesiyle elde edilen sonuçlar Çizelge 5.10’da verilmiştir.

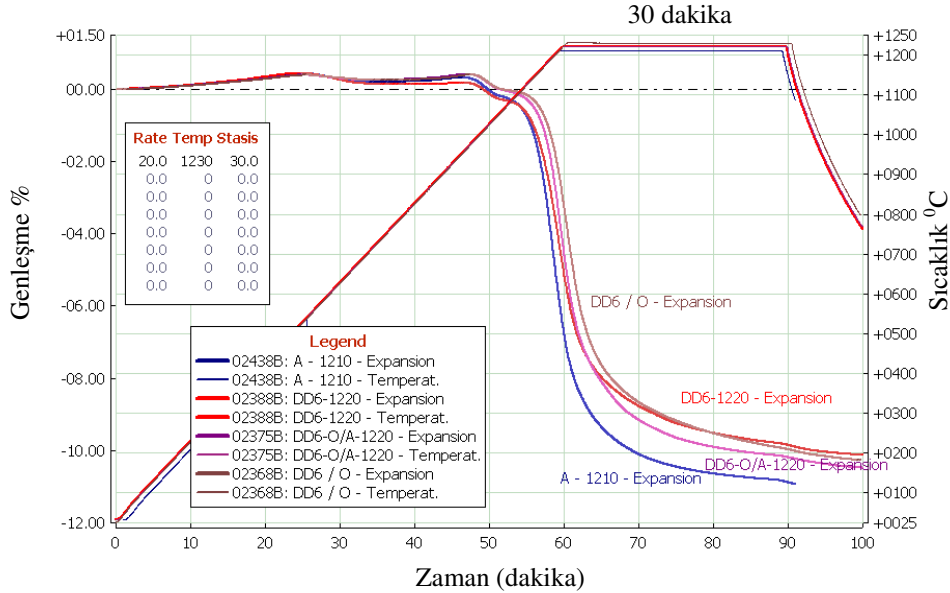
Çizelge 5.10. Düşük sıcaklık hızlı pişirim denemelerinin nihai ürün özellikleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Reçete Kodu	Su Emme (%)	L*	a*	b*	Geçirgenlik Katsayısı
1200	65	DD6	1,38	87,05	1,85	7,13	252
		DD6-0	3,75	89,9	1,83	6,33	22
		DD6/A	0	86,63	0,66	7,24	3875
		DD6/A-0	1,99	89,59	0,87	7,35	826
1220	65	DD6	0,12	84,48	0,97	6,86	736
		DD6-0	1,33	86,69	1,34	6,86	580
		DD6/A	0	82,66	0,18	8,56	8294
		DD6/A-0	0	86,65	0,15	7,23	1248
1250	65	DD6	0	84,35	0,22	6,68	2887
		DD6-0	0,02	84,86	0,45	6,45	840
		DD6/A	0	85,13	-0,65	6,3	8019
		DD6/A-0	0	84,82	-0,39	6,69	6916
1250	88	DD6	0	84,1	-0,01	6,51	4650
		DD6-0	0	84,25	0,63	6,52	1551
		DD6/A	0	84,88	-0,82	6,23	14470
		DD6/A-0	0	84,9	-0,55	6,59	11210

Su emme değerleri karşılaştırıldığında, spodumenli bünyelerin spodumensiz bünyelerden daha iyi geliştiği tespit edilmiştir. Özellikle albit kullanılan bünyenin 1200°C sıcaklıkta bile su emme değeri sıfır çıkmıştır. Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ diyagramının ötektik sıcaklığı K₂O-Al₂O₃-SiO₂ diyagramından daha yüksektir (Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde 1050°C ve K₂O-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde 990°C; Bernardin ve ark. 2007). Diğer yandan, Na₂O camsı fazın viskozitesini K₂O’dan daha fazla düşürür. Bu da Na₂O’lu bünyelerin K₂O’lu bünyelerden daha

çabuk gelişmesini açıklar (Becker ve ark. 2000). 1230 °C'ye 20 °C/dak rejim ile elde edilen temassız dilatometre eğrileri de Na-feldspatlı bünyelerin daha erken sıcaklıklarda geliştiğini kanıtlamaktadır (Şekil 5.8). Salem ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, daha erken gelişimi sağladığı için Na-feldspat veya nefelin siyenitin daha uygun olduğunu ifade etmiştir.

Ayrıca, yüksek feldspatlı bünyelerde ışık geçirgenliği bünyenin gelişmişliğinin bir ölçüsüdür. Çünkü, camsı faz arttıkça ışık geçirgenliği artmaktadır. Bünye geliştikçe porların yuvarlaklaşmaya başlayarak izole hale gelmesi de ışık geçirgenliğini arttıran en önemli faktördür. Çalışmada su emme değerinin en yüksek olduğu DD6-O kodlu reçetenin 1200°C'deki ışık geçirgenliği değeri en düşüktür.

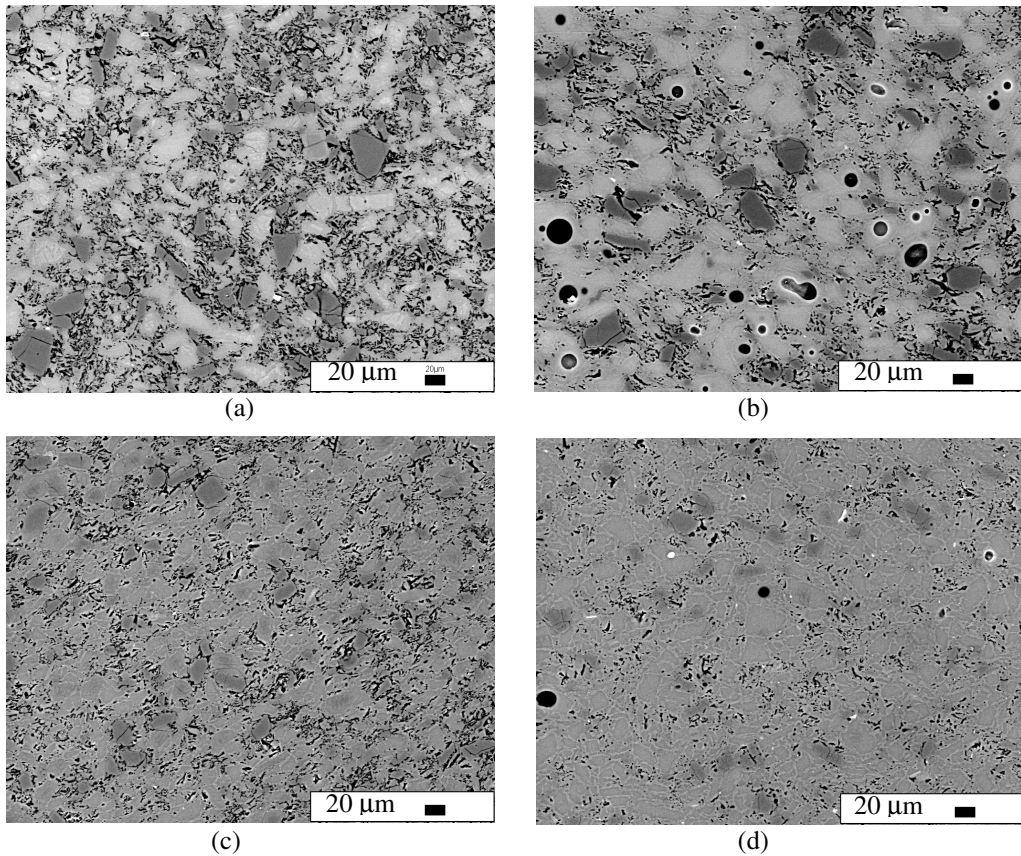


Şekil 5.8. Düşük sıcaklık bünyelerine ait temassız dilatometre eğrisi

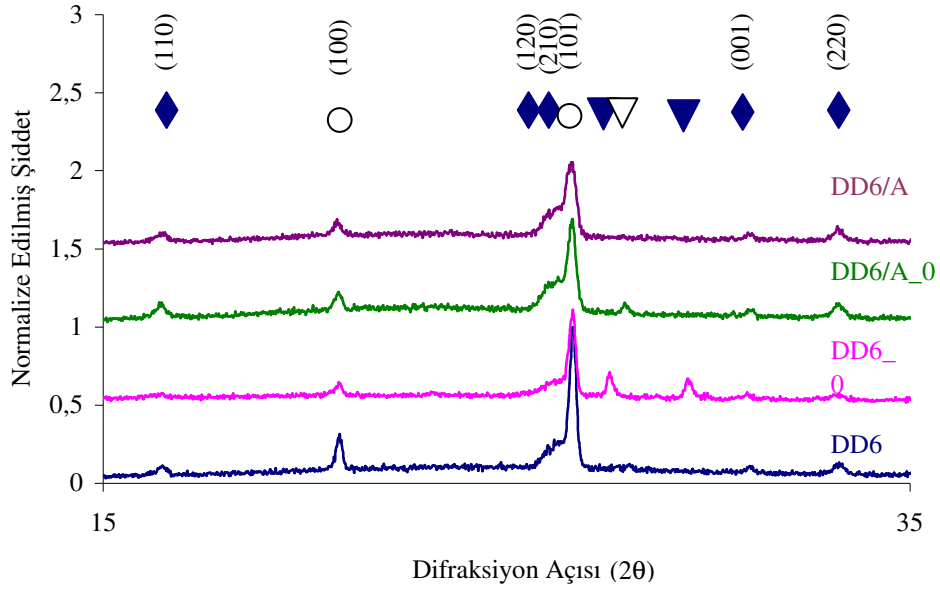
Şekil 5.8'e göre spodumenli-K feldspatlı DD6 kodlu reçetenin sıvı faz oluşum sıcaklığı 1217 °C iken, spodumenli-Na-feldspatlı DD6/A kodlu bünyenin 1209 °C'dir. Spodumen içermeyen bünyelerde sıvı faz oluşum sıcaklığı DD6-0 için yaklaşık 1228°C, DD6A-0 için 1221°C'dir.

Hızlı pişirimin ana gerekliliği daha reaktif bünye formülasyonu, daha yüksek sıcaklık ve daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu şartlar, reaksiyonların ve dönüşümlerin kinetiklerini arttıran faktörlerdir (Menezes ve ark. 2007). Bünyelerde, yüksek sıcaklık çalışmalarındaki aynı hammaddelerin kullanımı

tercih edilmiştir (tane boyutları için bakınız Çizelge 4.2). Çalışmada spodumenli bünyelerin gelişim sıcaklıklarının 10 – 15⁰C daha erkene çekilmesi (Şekil 5.8), 1200⁰C ve 1250⁰C’lerde, spodumensiz bünyelerin aksine, feldspatların tamamının erimesi (Şekil 5.10 ve 5.12) bu durumu teyit etmektedir. Geri saçılımlı elektron görüntülerine göre (Şekil 5.9), 1200⁰C’de bile spodumenli bünyelerin spodumensiz bünyelerden daha iyi geliştiği görülmüştür. Düşük viskoziteli camsı fazda izole olmuş yuvarlak porlar bünyenin geliştiğinin bir göstergesidir (Kara ve ark. 2006; Tucci ve ark. 2004; Esposito ve ark. 2005). Şekil 5.9.a’da spodumensiz K-feldspatlı bünyede (DD6-0) bulunan birbirleriyle bağlantılı çok sayıda por spodumen ilave edildiğinde izole hale gelmeye başlamıştır (Şekil 5.9.b). Ayrıca, kuvars tanelerinin sıvı fazın içinde küçülmeye başladığı görülmüştür. XRD analizi de spodumenli bünyenin kuvars pik şiddetinin daha düşük olduğunu doğrulanmaktadır (Şekil 5.10).



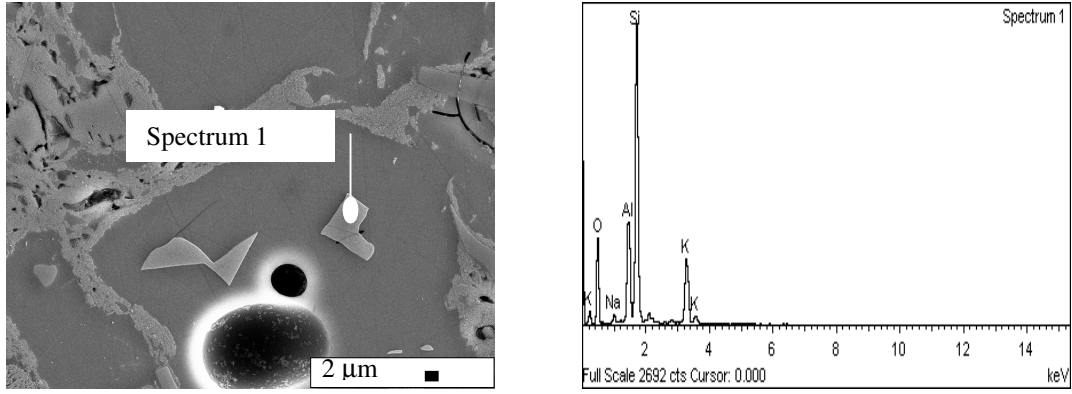
Şekil 5.9. 1200⁰C 65 dakikada pişirilen numunelere ait parlatılmış yüzeylerin geri saçılımlı elektron görüntüleri (a) DD6-0 (b) DD6 (c) DD6/A-0 (d) DD6/A



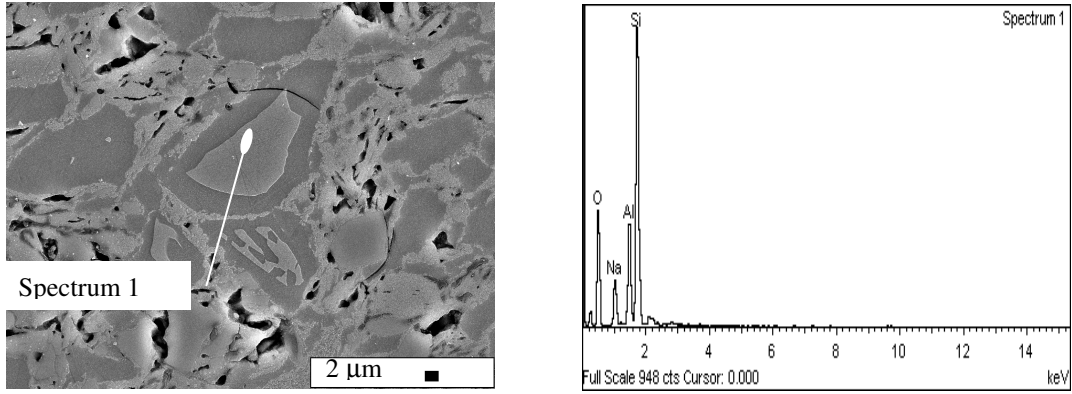
Şekil 5.10. 1200 °C'de pişirilen bünyelerin XRD grafikleri

◆ müllit ○ kuvars ▼ K-feldspat ▽ Na-feldspat

XRD analizlerinde (Şekil 5.10 ve 5.12) spodumensiz bünyelerde hızlı pişirim koşullarından dolayı erimeden kalan feldspatlar görülmektedir. Pişirim süresi feldspatların tamamının erimesini sağlayacak kadar yeterli gelmemiştir. HF ile dağlanmış SEM görüntülerinde de bu durum teyit edilmiştir (Şekil 5.11). Spodumen ilavesi, soğuktan soğuğa 65 dakikalık pişirim şartlarında bile feldspatların tamamının erimesine yeterli olmuştur.



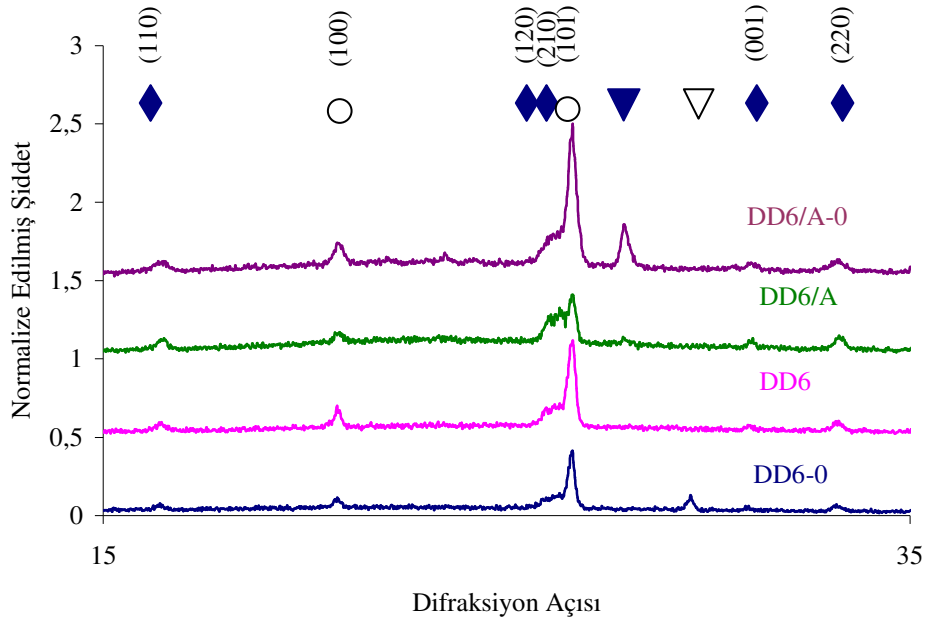
(a)



(b)

Şekil 5.11. 1200⁰C’de pişirilen parlatılmış dağlanmış (a) K-feldspatlı (b) Na-feldspatlı bünyelerin geri saçılımlı elektron görüntüleri ve kalıntı feldspat tanelerinden alınan EDS analizi

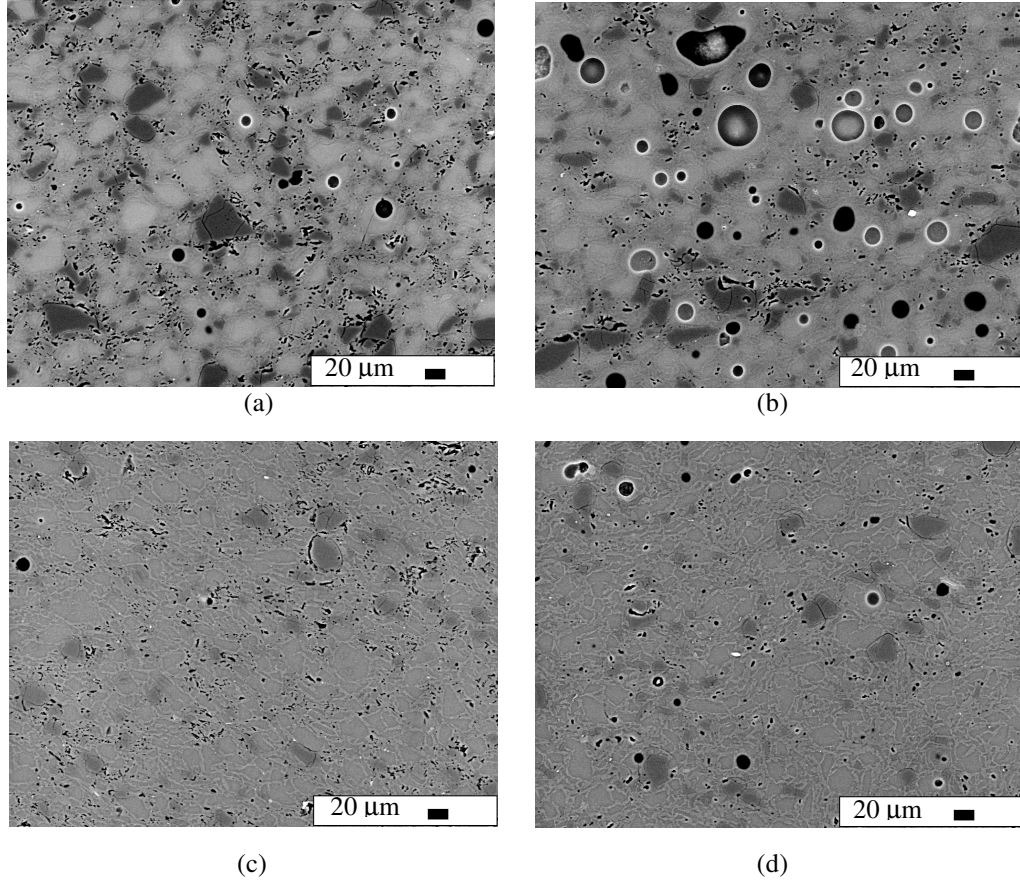
1250⁰C tepe sıcaklığındaki pişirimlerde tüm reçetelerin su emme değerleri sıfıra ulaşmıştır. Işık geçirgenliği değerleri yükselmiştir. Spodumenli Na-feldspatlı bünyenin ışık geçirgenliği değeri K-feldspatlı bünyenin yaklaşık 2,5 – 3 katıdır. Geri saçılımlı elektron görüntüleri incelendiğinde, K-feldspatlı bünyede daha fazla kapalı por olduğu görülmüştür (Şekil 5.13). Por sayısı ışık geçirgenliğini etkileyen önemli parametrelerden biridir (Zhang ve ark. 2004). Cook ve Essenpreis (1948) tarafından emayeler üzerine yapılan çalışmada elde edilen sonuca benzer olarak, K-feldspatlı bünyede kıvılcık olduğu (a* değeri pozitif), Na-feldspatlı bünyede yeşillik döndüğü (a* değeri negatif) tespit edilmiştir. Kıvılcık değeri baskın olan bünyelerin transparanlıkları daha düşüktür.



Şekil 5.12. 1250 °C’de pişirilen numunelerin temsili XRD grafiği

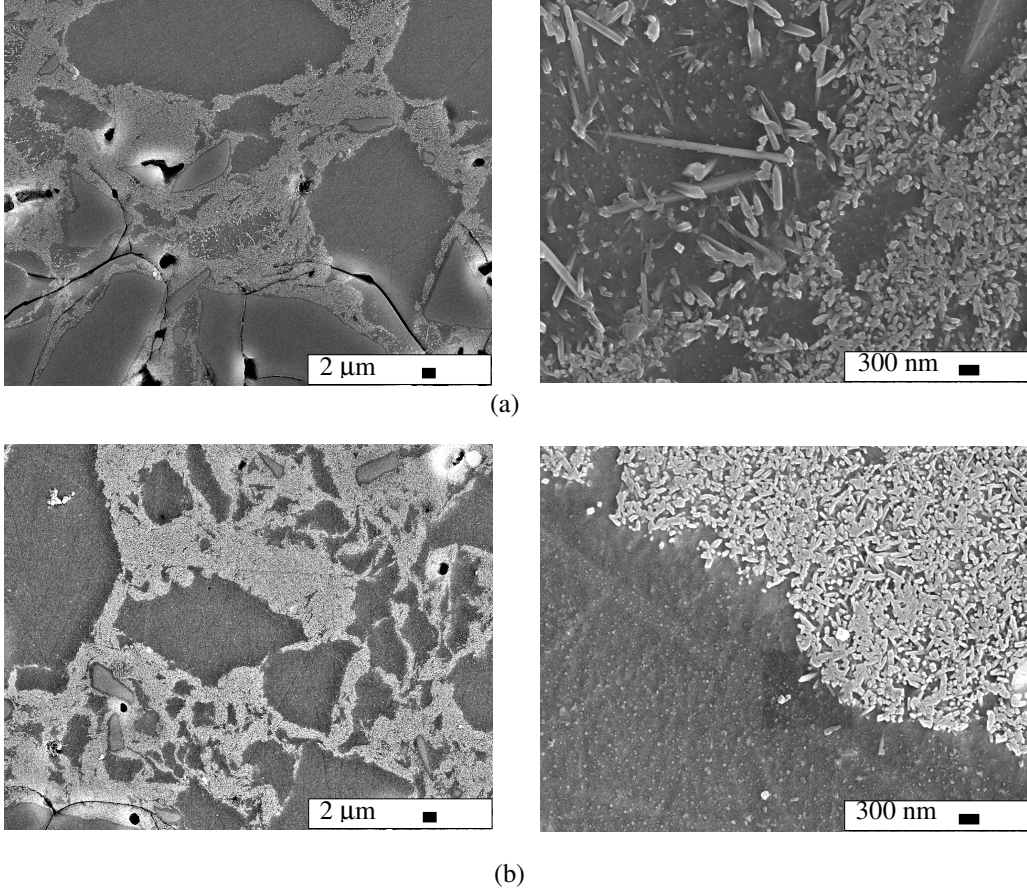
◆ müllit ○ kuvars ▼ K-feldspat ▽ Na-feldspat

1250°C tepe sıcaklığındaki pişirimlerde özellikle Na-feldspatlı spodumenli bünyenin kuvars tanelerinin azaldığı görülmüştür (Şekil 5.13). XRD analizi de bunu teyit etmektedir (Şekil 5.12). K-feldspatlı bünyede por boyutu daha büyüktür. Spodumen camsı fazın viskozitesini düşürmüştür. Bu sebeple yuvarlaklaşan porlar büyümeye başlamıştır. Na-feldspatlı bünyelerde çok daha fazla kuvars çözülmüştür. Bu, camsı fazın viskozitesinin yükselmesine sebep olmuştur. Camsı faz viskozitesi, porların yok olması için yeterli seviyededir. Buna karşın, viskozite porların büyümesine neden olacak kadar düşük değildir. Benzer durum müllit kristallerinin gelişimi için de geçerlidir. Na-feldspatlı bünyede ikincil müllit kristalleri camsı fazda büyümediğinden dolayı küçük müllit çekirdekleri halinde kalmıştır. Buna karşın K-feldspatlı bünyede camsı faz bölgelerinde uzamış ikincil müllit kristalleri görülmektedir (Şekil 5.14). Bunun nedeni Na-feldspatlı bünyede daha fazla kuvars çözüldüğü için camsı fazın viskozitesinin yüksek olmasıdır.



Şekil 5.13. 1250⁰C 65 dakikada pişirilen numunelerin geri saçılımlı elektron görüntüleri (a) DD6-0 (b) DD6 (c) DD6/A-0 (d) DD6/A

Laboratuar tipi elektrikli kamara fırınında 1200⁰C’de toplam 300 dakikada pişirilen DD6 kodlu numunenin ışık geçirgenliği değeri 1073 iken, 1250⁰C 65 dakikada pişirilen aynı bünyenin ışık geçirgenliği 2887’dir. Bunun nedeni yavaş pişirimde daha fazla müllit oluşmasıdır. Pişirim süresi hızlı olduğunda reaksiyonlar tam olarak dengeye ulaşamaz. Hızlı pişirilen karolarda da benzer durum görülmektedir (Marquez ve ark. 2008; Andreola ve ark. 2008). Bu çalışmada 65 dakikada pişirilen numunenin müllit pik şiddetleri (Şekil 5.12), 300 dakikada pişirilen bünye kadar yüksek değildir. Müllit ve camsı faz refraktif indeksleri arasındaki fark nedeniyle küçük müllit kristalleri ışığı saçıcı etki yapar (Kingery ve ark. 1976). Bu da numunenin ışık geçirgenliğinin düşmesine sebep olur.



Şekil 5.14. 1250 °C 65 dakikada pişirilen dağlanmış numunelerin ikincil elektron görüntüleri (a) DD6 (b) DD6/A

Tüm bünyelerin SEM görüntülerinde (Şekil 5.9 ve Şekil 5.13) özellikle iri taneli kuvarsların etrafında dairesel çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklar soğuma sırasında $\beta \rightarrow \alpha$ kuvars dönüşümü sırasında gerçekleşir. Camsı faz ve kalıntı kuvars taneleri arasındaki genleşme katsayısı farklılığından dolayı kuvars tanesi etrafında gerilmeler oluşur ve bu gerilmeler çatlama sebebine sebep olur (Kara ve ark. 2006; Kamseu ve ark. 2007; Stubna ve ark. 2007). Daha az ve küçük boyutlu kuvars taneleri mukavemeti geliştiren bir unsurdur. Dağlanmış numunelerin SEM görüntülerine göre (Şekil 5.14) bünyelerde camsı faz içinde dağılmış küçük müllit çekirdekleri görülmüştür. Bu disperse olmuş taneler mukavemet gelişimini sağlayan unsur olarak rol almaktadır. Ayrıca K-feldspatlı numunelerde uzayan ikincil müllit kristalleri, müllit takviye hipotezine göre mukavemeti arttırmaktadır.

DD6/A kodlu spodumenli Na-feldspatlı bünyeden şekillendirilen 28 cm kayak ürünlerinin Kütahya Seramik Yer-1 işletme roller fırınında 1180 °C’de 54 dakikada pişirildikten sonra ölçülen su emme değerleri Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11 İşletme rulolu fırınında pişirilen numunelerin su emme değerleri

Mamul	Fırın Girişi Sağ Taraf %	Fırın Girişi Sol Taraf %	Fırın Çıkışı Sağ Taraf %	Fırın Çıkışı Sol Taraf %
28 cm Otel Kayık	2,11	2,08	2,10	2,00
28 cm Ev Kayık	2,00	1,98	2,01	2,10

Mamullerin 4 kenarının da su emme değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuç rulolu fırında hızlı pişirimde porselen sofraya eşyası ürünlerin pişirilebileceğini göstermiştir. Tepe sıcaklığı 1250°C’ye ayarlandığında sıfır su emme değerine sahip, transparan ürünler elde edilebilir.

5.3. Üretim Denemesi

Laboratuar tipi kamara fırında düşük sıcaklık çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre DD6 kodlu reçeteden üretim denemesi yapılmasına karar verilmiştir.

Tabak şekillendirmek için granül çamuru, fincan şekillendirmek için torna çamuru ve döküm grubu ürünlerin şekillendirilmesi için döküm çamuru hazırlanmıştır. Döküm çamuru hazırlanırken torna çamuru kullanılmıştır.

Püskürtmeli kurutucudan elde edilen granüllerin elek analiz, yoğunluk ve nem sonuçları Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Üretim denemesinde hazırlanan granül özellikleri

Çuval No	Nem (%)	Yoğunluk (gr/l)	Elek Boyutları (µm)						Elek Altı %
			500	400	315	250	160	100	
1	2,21	922	4,9	16,2	33,2	25,7	9,1	7,9	2,6
2	2,35	921	5,2	16,9	29,8	27,7	9	8,1	2,8
3	2,32	917	4,6	17,6	28,7	27,5	9,9	8,7	2,9
4	2,87	919	4,4	18	30,5	26,8	8,7	8	2,9
5	2,52	916	4,1	17,1	32,3	26,1	9,1	7,6	3
6	2,52	918	3,7	16,3	32,6	26,9	9,6	7,3	3,3
7	2,66	918	4	17	29,7	28,5	9,3	7,9	3,1
8	2,54	920	4,6	18,7	31,5	25,9	8,7	7,3	3

% 0,32 oranında cam suyu ilavesiyle hazırlanan döküm çamurunun özellikleri ise Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13 Üretim denemesinde hazırlanan döküm çamuru özellikleri

Litre Ağırlığı	1710
V1 (sn/200ml)	65
V2 (sn/200ml-5 dakika)	72
Kalınlık Alma 10’ (mm)	3,0
Kalınlık Alma 20’ (mm)	4,2

Çamurun döküm özellikleri işletme üretim koşullarına uygun olarak ayarlanmıştır. Kalınlık alma değerlerine göre şekillendirilen döküm mamullerinin kalıpta bekletilme süreleri ayarlanmıştır.

Hazırlanan granülden 10x10 ebadında basılan karoların ham ve pişmiş mukavemet değerleri kontrol edilmiştir. 10 adet karonun ortalama ham mukavemet değeri 23,6 kg/cm² ve 1180⁰C’de pişmiş mukavemeti 562,9kg/cm² olarak tespit edilmiştir.

960⁰C’de 6 saatte elektrikli fırında pişirilen bisküvi mamüllerin porozite değerleri % 32,5 olurken, su emme değerleri ortalama %17,9 olarak gerçekleşmiştir. Kütahya Porselen Arge ünitesinde geliştirilen düşük dereceli sır ile sırlanan mamuller Şekil 4.2’de verilen rejime göre 1180⁰C’de toplam 5 saatte pişirilmiştir.

Nihai ürünlere TS 10850 standardında yer alan termal şok testi ve otoklav (kaynar su ve su buharına dayanıklılık) testi uygulanmıştır. Termal şok testinde 150⁰C’de mamullerde çatlama olmamıştır. 5 atm basınçta 2 saat bekletilen mamullerin otoklav çıkışı sağlam olduğu görülmüştür. Nihai su emme değeri sıfır olarak gerçekleşmiştir. Şekil 5.15’ de üretim denemesi olarak üretilen mamuller görülmektedir.



Şekil 5.15. Üretim denemesi numune fotoğrafı

27 cm tabakların çarpma parçacık kopma analizleri yapılmıştır. Buna göre ortalama çarpma değeri 0,12 Nm (standart sapma 0,008)dir. Sert porselen bünyesi ile basılan aynı mamulün çarpma değeri 0,14 Nm (standart sapma 0,009)'dir. Çarpma değeri sert porselenden daha düşüktür, ancak TS10850 “Porselen Sofra Eşyası” standardında yer alan kriterler (min 0,12 Nm) dahilindedir ve kullanıma uygundur.

5.4. Maliyet Analizi

Her bir reçete için, 1 ton üzerinden toplam maliyet hesaplanmıştır. Dilatometre eğrilerinden yararlanılarak bünye gelişim sıcaklıkları tespit edilmiştir. Kütahya Porselen hızlı pişirim fırın kataloğunda yer alan bilgilere göre belirlenen gaz tüketim değerlerinden faydalanılarak (Çizelge 5.14) 1 ton ürün için gerekli gaz miktarları belirlenmiştir. Düşük sıcaklık denemeleri için, kamara tipi elektrikli fırında 1180⁰C 5 saatlik pişirim değerleri baz alınmıştır.

Çizelge 5.14 Kütahya Porselen hızlı pişirim tünel fırın gaz tüketim değerleri

Sıcaklık °C	Gaz Tüketim Miktarı m ³ (375 dakikalık)	Gaz Tüketim Miktarı m ³ (300 dakikalık)
1380	440,2	413
1350	430,7	403,5
1325	422,6	395,4
1300	414,7	387,5
1275	406,6	379,5
1250	398,7	371,5
1225	390,7	363,5
1200	382,7	355,5
1175	374,7	347,5
1150	366,7	339,6
1125	358,7	331,5

100 kg'lık bünye için hesaplanan toplam maliyetler Çizelge 5.15'de verilmiştir. Toplam maliyet değerine bisküvi pişirimleri dahil değildir. Yalnızca reçete maliyeti ve sırlı pişirim gaz maliyeti hesaplanmıştır.

Çizelge 5.15. Reçete maliyetleri

Grup	Reçete Kodu	Toplam Maliyet (YTL/ton)
S Grubu	Std	213
	S1	228
	S2	243
	S3	259
SA Grubu	Stda	495
	SA1	510
	SA2	526
	SA3	541
SAL Grubu	Stdal	190
	SAL1	208
	SAL2	226
	SAL3	245
Düşük Sıcaklık	DD6	286
	D6-0	255
	DD6/A	229
	DD6/A-0	193

Sıcaklık düşüktüğü gaz sarfiyatı azalmaktadır. Ancak spodumen K-feldspat ve Na-feldspata göre çok pahalı olduğu için (K-feldspatın 3,5 katı, Na-feldspatın ise 6,5 katıdır), spodumen artışı ile toplam maliyetlerde de artış gözlenmiştir.

Düşük sıcaklık denemelerine bakıldığında, Na-feldspatlı spodumensiz reçetenin toplam maliyetin sert porselen toplam maliyetinden daha düşük olduğu görülmüştür. 1250 °C 88 dakikalık hızlı pişirimde Na-feldspatlı spodumensiz

100'kg'lık bünyenin toplam maliyeti 18,8 YTL olacaktır. Bünyenin bu sıcaklıktaki ışık geçirgenliği değeri, 300 dakikada pişirilen DD6 kodlu reçeteden yaklaşık 10 kat daha yüksektir.

5.5. CO₂ Emisyonları

TEMA verilerine göre 1 m³ doğal gaz yandığında 1,021 m³ CO₂ emisyonu olmaktadır. 1 hektar orman 1 yılda yaklaşık 14000 m³ CO₂ kullanmaktadır. Örneğin S grubu bünyelerde %2 spodumen kullanıldığında pişirim sıcaklığı yaklaşık 15⁰C düşmüştür. Sıcaklığın 15⁰C düşmesi ile yılda yaklaşık 38000 m³'lük CO₂ emisyonundan tasarruf sağlanacaktır. Bu da yaklaşık 2,7 hektar ormanın 1 yıllık CO₂ tüketimine eşittir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, birinci kısımda spodumenin sert porselen bünye özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. İkinci kısımda spodumen kullanarak düşük dereceli porselen bünye geliştirilmesi hedeflenmiştir. Üçüncü kısımda ise spodumenin hızlı pişirime olan etkisi araştırılmıştır.

Yüksek sıcaklık (sert porselen) denemelerinde kuvars-K-feldspat (S grubu), alümina-K-feldspat (SA grubu) ve kuvars-Na-feldspat (SAL grubu) olmak üzere 3 ayrı grup oluşturularak, spodumenin bu bünyelere etkisi incelenmiştir.

Her üç grupta da (S, SA ve SAL grubu) spodumen ilavesiyle çamurun döküm özelliklerinin (litre ağırlığı, akış değerleri) etkilenmediği görülmüştür. Kullanılan kaolen ve kil aynı olduğundan ve miktarları sabit kaldığından kuru mukavemet değerleri spodumen ilavesi ile değişiklik göstermemiştir.

S ve SAL grubu reçetelerde hızlı fırın ve tünel fırında pişirilen numunelerde spodumen artışıyla birlikte deformasyon değerlerinde artış eğilimi olduğu gözlenmiştir. Artış miktarı, spodumen yüzdesi maksimum % 6 olduğunda, 1–3 mm kadardır. Buna karşın SA grubu reçetelerde spodumen artışıyla deformasyon arasında bir ilişki bulunamamıştır.

S grubu reçetelerde % 2'lik spodumen ilavesiyle mukavemetin 110 kg/cm^2 kadar arttığı, daha fazla spodumen ilavesinin mukavemete etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Tünel fırında ise spodumen ilavesiyle önce mukavemet artış göstermiş oran % 6'ya çıktığında değer yeniden azalmıştır. Mukavemetteki artışın nedeni, bünyede kalıntı kuvars miktarının azalması ve müllit miktarının artmasıdır.

SA grubu reçetelerde spodumen ilavesiyle hem tünel fırın, hem hızlı pişirim fırınlarında pişirilen numunelerin mukavemet değerleri artış göstermiştir. % 6 spodumen içeren bünyede, porların küçülerek daha homojen hale gelmesiyle ve camsı matris içinde dağılan alümina taneleri nedeniyle mukavemet 1133 kg/cm^2 'ye kadar çıkmıştır.

SAL grubu reçetelerde spodumen artışıyla birlikte mukavemet değerlerinde önce bir düşme gözlenmiş, oran % 6'ya çıktığında mukavemet değeri

yeniden artışa geçmiştir. XRD ve SEM analizlerinden mukavemetteki bu değişimin sebebi tam olarak açıklanamamıştır.

Tüm gruplar için kromatik koordinat ($L^*a^*b^*$) değerleri arasındaki fark gözle ayırt edilebilecek kadar yüksek çıkmamıştır. ΔE değerleri tüm gruplar için 2'nin altındadır. Lityum oranı çok yüksek olmadığı için, beta spodumen fazı oluşmamıştır. Bu sebeple, numunelerde pembeleşme görülmemiştir.

Dilatometre eğrilerine göre spodumen ilavesi tüm bünyelerin camsı faz oluşum sıcaklıklarının düşmesine sebep olmuştur. Daha erken camsı faz oluşumu daha erken gelişimi sağladığı için, camsı fazın oluştuğu sıcaklık farkı dikkate alınarak sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir.

S grubunda % 2'lik spodumenli reçetede 15°C 'lik düşüş ile gaz tüketiminde % 6'lık bir düşme sağlanmıştır. Ancak spodumen K-feldspatın yaklaşık 3,5 katı olduğu için toplam maliyet % 7 daha pahalı olmuştur. Spodumenli bünyelerdeki maliyet artışı tüm gruplar için geçerlidir.

Düşük sıcaklık çalışmalarında S grubundan % 4'lük spodümenli reçete başlangıç reçetesi olarak kabul edilmiş ve kuvars miktarı azaltılıp, feldspat miktarı artırılarak yeni reçeteler geliştirilmiştir. Geliştirilen reçeteler laboratuvar tipi elektrikli fırında farklı rejimlerde pişirilmiştir. Su emme değeri sıfır olan ve geçirgenlik katsayısı değeri en yüksek olan DD6 kodlu reçete seçilmiştir. Seçilen reçetenin döküm özellikleri işletme şartlarına uygun çıkmıştır.

Hızlı pişirim çalışmaları için DD6 kodlu reçete baz alınmıştır. K-feldspat yerine Na-feldspat kullanılarak DD6/A kodlu yeni bünye oluşturulmuştur. Her bir grubun spodumen içermeyen kompozisyonlar hazırlanmıştır. Laboratuvar tipi roller fırında farklı süre ve sıcaklıklarda pişirimler gerçekleştirilmiştir. Su emme ve ışık geçirgenliği değerlerinden ve SEM görüntülerinden, spodumenli bünyelerin daha düşük sıcaklıklarda geliştiği görülmüştür. Na-feldspatlı bünyenin a^* değeri negatif (yeşillik) iken, K-feldspatlı bünyenin pozitif değere (kırmızılık) sahiptir.

Porselen sofraya ürünler kısa sürede pişirilmezler. Çalışmada soğutma hariç 30 dakikalık pişirimde (toplam 65 dakika) bile bünyelerin geliştiği ve transparantlığın oluştuğu görülmüştür. Bunun üzerine Na-feldspatlı spodumenli bünyeden kalın ürün şekillendirilerek Kütahya Seramik Yer-1 fabrikasında 1184°C 54 dakikada (soğuktan soğuğa) pişirilmiştir. Ürünlerde çatlama,

deformasyon görülmemiştir. Ayrıca, farklı bölgelerinin su emme değerlerinin farklı olmadığı görülmüştür. Spodumensiz Na-feldspatlı bünyede bile 1250°C 88 dakikalık pişirmede olumlu sonuçlar (su emme sıfır, ışık geçirgenliği 300 dakikada pişirilen DD6 kodlu reçeteden yaklaşık 10 kat daha yüksek) elde edilmiştir. Yapılan bu çalışma ile hızlı pişirim rulolu fırınlarda porselen sofa eşyası ürünlerin pişirilebileceği görülmüştür.

Çalışma sonucunda seçilen DD6 kodlu reçeteden üretim denemesi yapılmış ve katma değeri olan nihai ürün elde edilmiştir. Döküm, torna ve granül yöntemi ile şekillendirilme işlemlerinde herhangi bir olumsuzlukla karşılaşılmamıştır. Bünye, firmada kullanılan düşük dereceli sır ile uyumludur. Mukavemet ve çarpma değerleri TS 10850 standardında yer alan kriterlere uygundur. Ürün rengi sarımsı kremdir. Müşterinin renk tercihinine göre ürünler beğeniye sunulabilir.

Literatürde yapılan diğer çalışmalara göre daha düşük oranda kullanılmasına rağmen Li_2O 'un çok etkili bir ergitici olduğu görülmüştür. Çok küçük iyon çapına sahip olan lityum, amorf silis ve feldspatın oluşturduğu ötektik sıcaklığını düşürür. Bu sayede daha düşük sıcaklıklarda camsı faz oluşumunu sağlar. Hareketliliği çok yüksek olduğu için oluşan camsı fazın viskozitesini düşürmektedir. Düşük viskozite, sinterlemeyi geliştiren önemli özelliklerden biridir.

6.2. Öneriler

1- Çalışmada kullanılan spodumen fiyatı 2009 yılı itibariyle K-feldspat fiyatının 3,5 katıdır. Bu da maliyetleri yükseltmiştir. K-feldspat fiyatı ile yaklaşık aynı seviyelerde, daha düşük Li_2O içeren petalit hammaddesi kullanılarak yeni çalışmalar yapılabilir. Bu sayede reçete maliyeti artmadan, doğal gaz maliyeti düşürülebilir.

2- Yüksek sıcaklık için spodumen kullanmadan, bir miktar Na-feldspat kullanarak yeni bünye reçeteleri gerçekleştirilerek, pişirim sıcaklığı ve süresini düşürme yolunda çalışmalar yapılabilir.

3- Düşük dereceli ürünlerde, diopsit fazı oluşturarak, Fe_2O_3 miktarı daha düşük olan kaolen kullanarak veya redüktif atmosferde pişirilerek beyazlatma çalışmaları yapılabilir.

4- Hızlı pişirim denemeleri, laboratuvar tipi rulolu fırında gerçekleştirilmiştir. Kayık ürün şekillendirilerek karo fırınlarına verilen mamullerden olumlu sonuçlar alınmıştır. Uygun yükseklikte bir fırında, şekillendirilmiş porselen sofraya eşyası ürünlerin pişirimleri gerçekleştirilebilir.

5- Çalışmada düşük sıcaklık bünyeleri için uygun sır çalışması yapılabilir. Sır ve bünyenin beraber tek pişirime uygunluğu incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abou-Arab, A.A.K., Release of lead from glaze-ceramicware into foods cooked by open flame and microwave, food chemistry, **73**, 163 - 168, 2001.
- Agrafiotis, C., Tsoutsos, T., Energy saving technologies in the European ceramic sector : a systematic review, Applied Thermal Engineering, **21**, 1231-1249, 2001.
- Amarante, M.M., Sousa, A.B, Leite, M.M, Technical note processing a spodumen ore to obtain lithium consantrate for addition to glass and ceramic bodies, Materials Engineering, **12** (4), 433-436, 1999
- Amigo, J.M., Clausell, J.V., Esteve, V., Delgado, J.M., Reventos, M.M., Ochando, L.E., Debaerdemaeker, T., Marti, F., X-Ray Powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains, Eur. Ceram. Soc., **24**, 75 – 81, 2004.
- Amoros, J.L., Sanchez, E., Cantavella, V. ve Jarque, J.C., Evolution of the mechanical strength of industrially dried ceramic tiles during storage, J. Eur. Ceram. Soc., **23**, 1839 - 1845, 2003.
- Andreola, F., Barbieri, L. Karamanova, E., Lancellotti, I., Pelino, M., Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production, Ceram. Int., **34**, 1289–1295, 2008.
- Anusavice, K.J, Zhang, N.Z., Chemical durability of dicor and lithia based glass-ceramics, Dental Maerials, **13**, 13-19, 1997.
- Aras, A., The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies, Applied Clay Science, **24**, 257 – 269, 2004.
- Arcasoy, A., Seramik teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Anasanat Dalı Yayınları No : 2, 1983.
- Aytekin, Y., Maden mühendisliğine giriş, Dokuz Eylül Üniversitesi, M.M.F, MM / MAD-38 EY 167, İzmir, 1988.
- Baran, B., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. ve Önal, M., The effect of boron containing frits on the anorthite formation temperature in kaolin-wollastonite mixtures, J. Eur. Ceram. Soc., **23**, 2061 – 2066, 2003.
- Batista, S.A.F., Messer, P.F. ve Hand, R.J., Fracture toughness of bone china and hard porcelain, Brit. Ceram. Trans., **100** (No:6), 256 - 259, 2001.

- Becker, C.R., Misture, S.T. ve Carty, W.M., In triaxial whiteware bodies, Ceramic Engineering And Science Proceedings, Whitewares and Materials, **2**, 21, 2000.
- Bergaya, F.A., Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications, Microporous and Mesoporous Materials, **107**, 141–148, 2008.
- Bernardin, A.M., Medeiros, D.S. ve Riella, H.G., Pyroplasticity in porcelain tiles, Materials Science&Engineering, **427**, 316-319, 2006.
- Bhattacharyya, S., Das, S.K. ve Mitra, N.K., Effect of titania on fired characteristic of triaxial porcelain, Indian Academy of Sciences, **28** (5), 445 – 452, 2005.
- Bona, A.D., Mecholsky, J.J., Anusavice K.J., Fracture behavior of lithia disilicate- and leucite-based ceramics, Dental Materials, **20**, 956 – 962, 2004.
- Brackett, M.G., Lockwooda, P.E., Messera, R.L.W., Lewisa, J.B., Bouillaguetb, S., Watahaa, J.C., In vitro cytotoxic response to lithium disilicate dental ceramics, Dental Materials, **24**, 450-456, 2008.
- Bragança, S.R., Bergmann, C.P., A view of whitewares mechanical strength and microstructure, Ceram. Int., **29**, 801 – 806, 2003.
- Bragça, S.R., Bergmann, C.P., Traditional and glass powder porcelain: Technical and microstructure analysis, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 2383 – 2388, 2004.
- Brown, A., Bultitude, J., Lawson, J., Winbow, H., and Witek, S., Raw materials, ceramic and glasses, Engineered Materials Handbook, **4**, 1991.
- Buchtel, A.M., Carty, W.M. ve Noirot, M.D., Pyroplastik deformasyon revıstıed, Ceramic Engineering And Science Proceedings, Whitewares and Materials, **25** (2), 25 – 42, 2004.
- Büyükburç, A., Lityum: Gelecekte önemi artacak mı? Araştırma Yazısı, 2003, http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/cfbdf468f0a0318_ek.pdf
- Carbajal, L., Marcos, F.R., Bengochea, M.A., Fernandez, J.F., Properties related phase evolution in porcelain ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 4065-4069, 2007.

- Carty, W.M., Glass phase composition in porcelains and correlation with pyroplastic deformation, *Ceramic Engineering And Science Proceedings, Whitewares and Materials*, **24** (2), 108 - 132, 2003.
- Carty, W.M., Observations on the glass phase composition in porcelains, *Materials & Equipment and Whitewares*, **23** (2), 79 - 93, 2002.
- Carty, W.M., Pinto, M., Effect of filler size on the strenght of porcelain bodies, *Ceramic Engineering And Science Proceedings, Materials & Equipment and Whitewares*, **23** (2), 95 - 105, 2002.
- Castelein, O., Aldon, L., Fourcade J.O., Jumas, J.C., Bonnet, J.P. ve Blanchart, P., ^{57}Fe mössbauer study of iron distribution in a kaoline raw material: Influence of the temperature and the heating rate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1767 – 1773, 2002.
- Cavalcante,P.M.T., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Almendra, E.R., The influence of microstructure the performance of white porcelain stoneware, *Ceram. Int.*, **30**, 953 – 963, 2004.
- Chakraborty, A.K., DTA Study of preheated kaolinite in the mullite formation region, *Thermochimica Acta*, **398**, 203–209, 2003.
- Chen, C.Y. ve Tuan, W.H., The processing of kaolin powder compact, *Ceram. Int.*, **27**, 795 - 800, 2001.
- Chena, Y.F., Wangb, M.C. ve Hona, M.H., Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2389–2397, 2004.
- Cheng, H.S., Zhang, B., Zhu, D., Yang, F.J., Sun, X.M. ve Guo, M.S., Some new results of PIXE study on Chinese ancient porcelain, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **240**, 527-531, 2005.
- Chiang, Y., Birnie, D., ve Kingery, D., *Physical ceramics principles for ceramic science and engineering*, John Wiley & Sons Inc, A.B.D, 1997.
- Cowan, C.A., Bole, G.A., Stone, R.L., Spodumene as a flux component in sanitary chinaware bodies, *Am. Ceram. Soc.*, **33**(6), 193–197, 1950
- Crespo, M.S.H., Rincon, J.M., New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues, *Ceram. Int.*, **27**, 713 – 720, 2001.

- Çapoglu, A. ve Messer, P.F., Design and development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2067–2072, 2004.
- Dana, K., Das, S. ve Das, S.K., Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 3169 – 3175, 2004a.
- Dana, K., Das, S.K., Partial substitution of feldspar by B.F. slag in triaxial porcelain: phase and microstructural evolution, *Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 3833 – 3839, 2004b.
- Dana, K., Deyb, J., Das, S.K., Synergistic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles, *Ceram. Int.*, **31**, 147–152, 2005.
- Dannert, C., Durschang, B., Raether, F. ve Becker, F., Optimization of sintering processes for porcelain using in-situ measuring methods, *Materials Week 2000, Munich, Germany, Symp. 13 Process Development*, 2001.
- Das, S.K. ve Dana, K., Differences in densification behaviour of k- and na-feldspar- containing porcelain bodies, *Thermochimica Acta*, **406**, 199 – 206 , 2003.
- Das, S.K., Dana, K., Snight, N. ve Sarkar, R., Shrinkage and strenght behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions, *Applied Clay Science*, **29**, 137 – 143, 2005a.
- Das, S.K., Singh N. ve Maiti, H.S., Refractory-type porcelain compositions, *Am. Ceram. Soc.*, 9301-9303, 2005b.
- Dondi, M., Guarini, G., Ligas, P., Palomba, M. Ve Raimondo, M., Chemical, mineralogical and ceramic properties of kaolinite materials from the tresnuraghes mining district, *Applied Clay Science*, **18**, 145 – 155, 2001.
- Dorst, DGM pressure casting plants for ceramic articles, 2008, http://www.dorst.de/dorst_seite/Infolines_PDF/Infoline%20DGM/DGM-E.pdf
- Dorst, PH isostatic production systems, 2008, http://www.dorst.de/dorst_seite/Infolines_PDF/Infoline%20PH-Pressen/PH-E_web.pdf

- Dorst, GFZ3 flexible tableware production centre, 2008, http://www.dorst.de/dorst_seite/index-eng.html
- Dumitrache, R.L., Teoreanu, I. ve Volceanov, A., limit molecular formulas and target formulas determination for feldspar porcelain glazes, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 1697–1701, 2007.
- Ece, O.E., Nakagawa, Z., Bending strength of porcelains, Ceram. Int., **28**, 131-140, 2002.
- E.J. Payne, 2008, <http://www.ejpayne.com/pdf/Impact.pdf>
- Erkmen, E., Seramik faz diyagramları, Anadolu Üniversitesi Basımevi, Eskişehir 1. Baskı, 1996.
- Esposito, L., Salem, A., Tucci, Gualtieri, A., Jazayeri, S.H., The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, Ceram. Int., **31**, 233–240, 2005.
- Fagel, N. ve Boës, X., Clay-mineral record in lake baikal sediments: the holocene and late glacial transition, palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology, **259**, 230–243, 2008.
- Fattah, W.I., Abdellah, R., Lithia porcelains as promising breeder candidates – 1. preparation and characterization of b-eucryptite and b-spodumene porcelain, Ceram. Int., **23**, 463 – 469, 1997a.
- Fattah, W.I., Abdellah, R., lithia porcelains as promising breeder candidates – 11. structural changes induced by fast neutron irradiation, Ceram. Int., **23**, 471-481, 1997b.
- Ferrari, S., Gualtieri, A.F., The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics, Applied Clay Science, **32**, 73-81, 2006
- Ferraz, G.M. , Paião, J.R.B. ,Watanabe, S. Souza S.O., Synthetic spodumene polycrystals as a tl dosimetric material, radiation measurements, accepted manuscript, 2007
- Froberg, L., Kronberg, T., Hupaa, L. ve Hupaa, M., (a) Influence of firing parameters on phase composition of raw glazes, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 1671–1675, 2007a.

- Froberg, L., Kronberg, T., Tornblom, S. ve Hupaa, L., (b) Chemical durability of glazed surfaces, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1811–1816, 2007b.
- Funk, J.E. ve Dinger, D.R., Predictive process control of crowded particulate suspensions, Kluwer Academic Publishers, 1994
- Gates, W., a history of porcelain, 2001,
http://www.artistictile.net/pages/Info/Info_Porcelain.html
- Henry J., Hill, R.G., The influence of lithia content on the properties of fluorphlogopite glass-ceramics II-microstructure hardness and machinability, *Non Crystalline Solids*, 13-30, 2003.
- Hu, M.A.,Liang, K.M, Wang, G., Zhou, F., Peng, F., Effect of nucleating agents on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System Glass, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **78**, 991–997, 2004
- Ilie, N., Hickel, R., Correlation between ceramics translucency and polymerization efficiency through ceramics, *Dental Materials*, **24**, 908–914, 2008.
- Irish, S., Haigh, M., An assessment of spodumene in ceramic bodies, ceramic technology international (Sterling Publications International Ltd), 1992
- Işık, İ., Kil ve Kil Minerali Tanımı : AIPEA ve CMS terminoloji komitelerinin ortak raporu (çeviri),*Seramik Dünyası Dergisi*, Temmuz –Ağustos, **15**, 1996
- James, P.F., Iqbal, Y., Jais, U.S., Jordery, S., Lee, W.E., Crysallisation of silicate and phosphat glasses, *Non Crystalline Solids*, 17-29, 1997.
- Kajihara, S., Hidaka, M., Wijesundera, R.P., Kumara, L.S.R., Koga, M., Kobayashi S., Tsuru, T., Koga, K., Shimomura, K., Choi, J.Y., Sung, N.E. ve Park, N.J., Correlation between the izumiyama porcelain ceramics and the red-overglaze enamels of the kakiemon-style porcelains, *Ceram. Int.*, AIP, 2007
- Kamseu E. , Leonelli, C. Boccaccini, D., Non-contact dilatometry of hard and soft porcelain compositions, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **88**, 571-576, 2007
- Kara, A. ve Stevens, R., Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. part 1: xrd and sem of crystalline phases, *J. Eur. Ceram.*

- Soc., **22**, 731–736, 2002.
- Kara, A., Özer, F., Kayaci, K., Özer, P., Development of a multipurpose tile body: Phase and microstructural development, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 3769-3782, 2006.
- Karamanov, A., Karamanova, E., Ferrari, A.M., Ferrante, F., ve Pelino, M., The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain, *Ceram. Int.*, **32**, 727–732, 2006.
- Kartal, A., Sır ve sırlama tekniği, Çizgi Matbaacılık, Banaz, 1998.
- Kibici, Y., Seramik hammaddeleri ve teknolojik özellikleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları, 2002.
- Kichkailo, O.V., Levitskii, I.A., Lithium-bearing heat-resistant ceramics (a review), *Glass and Ceramics*, **62**, 178-183, 2005
- Kingery, W.D., Bowen H.K. ve Uhlmann, D.R., Introduction to ceramics, second edition, John Wiley&Sons, A.B.D., 1976.
- Kong, L.B., Chen, Y.Z., Zhang, T.S., Ma, J., Boey ve F., Huang, H., Effect of alkaline-earth oxides on phase formations and morphology development of mullite ceramics, *Ceram. Int.*, **30**, 1319 - 1323, 2004.
- Kopar, T. Ve Ducman, V., Low-vacuum sem analysis of ceramic tiles with emphasis on glaze defects characterisation, *Materials Characterization*, **58**, 1133–1137, 2007.
- Kurama, S., Kara, A., Kurama, H., Investigation of borax waste behaviour in tile production, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1715–1720, 2007.
- Lagache, M., Sebastian, A., Experimental study of Li-rich granitic pegmatites: Part II. Spodumene + albite + quartz equilibrium, *American Mineralogist*, **76**, 611-616, 1991
- Lee, W.E. ve Iqbal, Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2583-2586, 2001.
- Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T. ve Iqbal, Y., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 465–471, 2008.

- Lehmann, L., Overview of ceramic design and process engineering, ceramic and glasses, Engineered Materials Handbook **4**, 1991.
- Lehman, R.E., Characterization of ceramics, manning publications Co., A.B.D., 1993.
- Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G.C., Cannillo, V., Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles : a microstructural approach, Eur. Ceram. Soc., **21**, 785 - 793, 2001.
- Lia, B.P., Greiga, A., Zhaoa, J.X, Collersona, K.D., Quanb, K.S., Mengc, Y.H. ve Ma, Z.L., ICP-MS trace element analysis of Song Dynasty porcelains from Ding, Jiexiu and Guantai kilns, North China, J. of Arc.Sci., **32**, 251-259, 2005.
- Lide, D.R., ve Frederikse, H.P.R., CRC handbook of chemistry and physics, CRC Press, New York, 1997-1998
- Lima, A.F., Souza, S.O., Lalic, M.V., Electronic and optical properties of spodumene gemstone: A theoretical study, Optical Materials, **30**, 1048–1051, 2008
- Lippert (a), 2008,
http://www.lippert.de/inc/pic.php?pic=/de/keramische_industrie/geschirr/glasieranlagen/images/glasier10_gr.jpg
- Lippert (b), 2008,
http://www.lippert.de/inc/pic.php?pic=/en/keramische_industrie/geschirr/glasieranlagen/images/pv0066320030403spp007_gr.jpg
- Llusara, M., Monro´s, G., Rodriguesb, C.M. ve Labrincha, J.A., Study of zircon or zirconia crystals addition in ceramic glazes by impedance spectroscopy, Ceram. Int., **31**, 181–188, 2005.
- Luz, A.P., Ribeiro, S., Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures, Ceram. Int., **33**, 761–765, 2007.
- Ma´rquez, J. M., Rincó’n, J.M., Romero, M., Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles, Ceram. Int., **34**, 1867-1873, 2008.

- Matteucci, F., Dondi, M., Guarini, G., Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.*, **28**, 873–880, 2002.
- McConville, C. ve Carty, W.M., Electron microscope analysis of the amorphous phase in porcelains, *Ceramic Engineering And Science Proceedings, Whitewares and Materials*, **24** (2), 176, 2003.
- Menezes, R.R., Souto, P.M., Ruth., Kiminami, H.G.A., Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies, *J.Mat. Proces.Tech.*, **190**, 223-229, 2007.
- Merivale, C., Lithium in Ceramics, *Am. Ceram. Soc.*, **61**, 82-84, 2003
- Mifflin, M., Is it really bone china? - a quick way to verify!, 2008, <http://housewares.about.com/od/kitchenwareaccessories/qt/identifychina.htm>
- Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S., Ghatak, S., Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay, *Ceram. Int.*, **29**, 587–597, 2003.
- Mukhopadhyay, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S. ve Maiti, H.S., Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain, *Ceram. Int.*, **32**, 871–876, 2006
- Neer, K., Pug slices are placed on production molds; a plate is formed: note the excess clay traveling down the conveyor belt to the yellow recycling bucket, 2002, <http://home.howstuffworks.com/lenox3.htm>
- Neer, K., The temperature inside this kiln is a whopping 2,290 degrees F!, 2002, <http://home.howstuffworks.com/lenox5.htm>
- Neer, K., The Lenox back-stamp is applied to the underside of a plate, 2002, <http://home.howstuffworks.com/lenox7.htm>
- Neer, K., Painting on the metal, 2002, <http://home.howstuffworks.com/lenox7.htm>
- Noirot, M.D. ve Carty, W.M., Dynamic pyroplastic deformation study: digital time-lapse photography of porcelain firing, *ceramic engineering and science proceedings, Whitewares and Materials*, **24** (2), 133 - 148, 2003.

- Oberzan, B., Holc, J., Buh, M., Kušcer, D., Lavrač, I., Kosec M., High-alumina porcelain with the addition of a Li₂O-bearing fluxing agent, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **A1P**, 2009.
- Onoda, G.Y. ve Hench, L.L., *Ceramic processing before firing*, Wiley-Interscience Publication, 1978
- Öztürk, Ö. Uludag, B., Usumez, A., Sahin, V., Celik, G., The effect of ceramic thickness and number of firings on the color of two all-ceramic systems, *Clinical Implications*, **100** (2), 99-106, 2008.
- Panya, P., Arquero, O., Franks, G.V. ve Wanless, E.J., Dispersion stability of a ceramic glaze achieved through ionic surfactant adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**, 23–35, 2004.
- Pennisi, L., *The firing process, Ceramic and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, 1991.
- Peterson, M., Bernardin, A.M., Kuhnen, N.C. ve Riella, H.G., Evaluation of the Steger method in the determination of ceramic-glaze joining, *Materials Science and Engineering A*, **466**, 183-186, 2007.
- Pontikes, Y., Esposito, L., Tucci, A., Angelopoulos, G.N., Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1657–1663, 2007a.
- Pontikes, Y., Nikolopoulos, P., Angelopoulos, G.N., Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1645–1649, 2007b.
- Porte, F., Brydson, R., Rand, B., Riley, F.R., Creep viscosity of vitreous china, *Am. Ceram. Soc.*, **87** (5), 923-928, 2004.
- Pottera, A.R., Austina, J.C., Ormeroda, R.M., Haycocka, P.W., Heywooda, B.R., ve George, S.D., X-Ray images of defect formation in porcelain ceramics during drying, *NDT&E International*, **36**, 77–83, 2003.
- Raimondo, M., Zanelli, C., Matteucci, F., Guarini, G., Dondi, M., Labrincha, J.A., Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.*, **33**, 615–623, 2007.

- Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A. , Esposito,L., Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body, *Ceram. Int.*, **33**, 727–733, 2007.
- Rastelli, E., Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, The effect of spodumene and zirconium based materials on the reology of slips for porcelain stoneware tile, *Key Engineering Materials*, 264-268, 1531-1534, 2004
- Reed, J., Drying, Ceramic and glasses, *Engineered Materials Handbook*, **4**, 1991.
- Reed, J., Principles of ceramics processing, John Wiley & Sons Inc, 1994.
- Richerson, D.W, The magic of ceramics, Am. Ceram. Soc. 1999
- Romero, M., Marquez, J.M. ve Rincon, J.M., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware bodynext term for previous termtiles production, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1647–1652, 2006.
- Ryan, W. ve Radford C., Whitewares : production, testing and quality control, Optichrome Ltd, 1997
- Salem, A., Jazayeri, S.H., Rastelli, E. , Timellini, G., Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite, *J. Mat. Process. Tech.*, **209**, 1240-1246, 2009.
- Sariz, K., ve Nuhoğlu, İ., Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Yayınları No:62, 1992.
- Schilling, C., Slip casting, Ceramic and Glasses, *Engineered Materials Handbook*, **4**, 1991.
- Schwartz, M.M, Handbook of structural ceramics, McGraw-Hill Inc., 1991
- Seymour, D.I., Misture, S.T. ve Carty, W.M., Development of fast firing schedules for porcelains from the study of mullite formations in porcelains, ceramic engineering and science proceedings, *Materials & Equipment and Whitewares*, **22** (2), 161 - 166, 2001.
- Shahdada, A.S., McCabe, J. F., Bull, S., Rusbya, S., Wassell, R.W., Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods, dental materials, **23**, 1079–1085, 2007.

- Sheets, R.W., Release of heavy metals from european and asian porcelain dinnerware, The Science of The Total Environment, **212**, 107 - 113, 1998.
- Sousa, S.J.G. ve Holanda, J.N.F, Sintering behaviour of porous wall tile bodies during fast single-firing process, Materials Research, **8** (2), 197 - 200, 2005.
- Spence, C., Küresel Isınma, Pegasus Yayınları, İstanbul, 2007.
- Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J., Ftikos, C., Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 2357 – 2366, 2004.
- Tabak, F., Süpren mermerlerinin incelenmesi ve verimlilik analizleri, Yüksek Lisans Tezi, 1995.
- Taylor, J.R., Bull, A.C., Ceramics glaze technology, the institute of ceramics, Pergamon Pres, 1980
- Torres, P., Manjate, R.S., Quaresma, S., Fernandes, H.R., Ferreira, J.M.F., Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 4649–4655, 2007.
- TS 10850, Porselen Sofra Eşyası, 2004.
- TS EN 1184, Gıda maddeleriyle temas eden malzemeler-seramik malzemelerin yarı şeffaflığı için deney yöntemleri, 2002.
- TS EN 14483-3, Camsı ve porselen emayeler- kimyasal korozyona dayanıklılığın tayini – bölüm 3: bazik sıvıların sebep olduğu korozyona dayanıklılığın tayini – altıgen prizma şeklindeki deney cihazı ile, 2006.
- Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C., Rambaldi, E., Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 83-92, 2004.
- Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., Rambaldi, E., New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics, Eur.Ceram.Soc., **27**, 1875–1881, 2007.
- Tulyaganov, D.U. , Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. , Ferreira, J.M.F.,

- Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material, *Ceram. Int.*, **30**, 1023–1030, 2004.
- Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F., Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1131 – 1139, 2006a.
- Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F., Fabrichnaya, O., Influence of Li₂O doping on non-isothermal evolution of phases in K-Na-containing aluminasilicate matrix, *Am. Ceram. Soc.*, **89** (1), 292-297, 2006b
- Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F., The influence of incorporation of zno-containing glazes on the properties of hard porcelains, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1665–1670, 2007.
- Uda, M., Kanno, H. ve Mukoyama, T., Preliminary report on porcelain in Meissen (Germany) and Arita (Japan), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **150**, 597-600, 1999.
- Uludag, B., Usumez, A., Sahin, V., Eser, K., Ercoban, E., The effect of ceramic thickness and number of firings on the color of ceramic systems: An in vitro study, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **97** (1), 25-31, 2007.
- Valant, M. ve Suvorov, D., Microstructural Phenomena in Low Firing Ceramics, *Materials Chemistry And Physics*, **79**, 104 – 110, 2003.
- Wattanasiriwech, D. ve Wattanasiriwech, S., Effects of particle size of glaze powder and thickness of glaze layer on glaze crawling for dolomite wares, *Chiang Mai J. Sci. Contributed Paper*, **33**(1), 35-44, 2006.
- Wikipedia, Lithium, 2008, <http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium>
- Worrall, W.E., *Clays and ceramic raw materials*, Elsevier Applied Science Publishers, 1986
- Xie, G., Feng, S., Feng, X., Wang, Y., Zhu, J., Yan, L., Li, Y. ve Han, H., Study on ancient chinese imitated GE ware by INAA and WDXRF, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **264**, 103 -108, 2007.
- Yanagida, H., Koumoto, K., Miyayama, M., Yamada, H., *The chemistry of ceramics*, Wiley-Interscience Publication, 1996.

- Yanga, Y., Fenga, M., Lingb, X., Maoa, Z., Wanga, C., Sunc, X. ve Guo, M.,
Microstructural analysis of the color-generating mechanism in Ru Ware,
Modern Copies and its Differentiation with Jun Ware, *J. of Arc.Sci.*, **32**,
301-310, 2005.
- Yılmaz, B., Seramik sanayi, IGEME TC Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı
İhracatı Geliştirme Etüt Merkezi, 2006,
http://www.atonet.org.tr/yeni/files/_images/distic/sektorler/seramik.pdf
- Youssef, N.F., Abadir, M.F., Shater, A.O., Utilization of soda glass (cullet) in
the manufacture of wall and floor tiles, *Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1721 –
1727, 1998.
- Zhang, Y., Griggs, J.A., Benham, A.W., Influence of powder/liquid mixing ratio
on porosity and translucency of dental porcelain, *The Journal of
Prosthetic Dentistry*, **91** (2), 128 – 135, 2004.
- Zheng, X., Wen, G. , Song, L., Huang, X.X., Effects of P₂O₅ and heat treatment
on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics,
Acta Materialia, **56**, 549–558, 2008.