

**PORSELEN KAROLARIN ÜRETİM
KOŞULLARININ VE TEKNİK
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Zahide BAYER ÖZTÜRK

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2012

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Zahide BAYER ÖZTÜRK'ün “**Porselen Karoların Üretim Koşullarının ve Teknik Özelliklerinin Geliştirilmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 16.12.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Nuran AY		
Üye	: Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK	
Üye	: Doç. Dr. Münevver ÇAKI	
Üye	: Prof. Dr. Bekir KARASU	
Üye	: Doç. Dr. Taner KAVAS	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

PORSELEN KAROLARIN ÜRETİM KOŞULLARININ VE TEKNİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Zahide BAYER ÖZTÜRK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuran AY
2012, 168 sayfa

Seramik karo üretiminde kaliteyi ve teknik performansı etkileyen çok sayıda faktör bulunmaktadır. Teknik özelliklerin kontrolünde en önemli basamakları hammadde, üretim süreci ve kullanılan makine teknolojisi oluşturmaktadır. Bu çalışmada öncelikle porselen karolarda pişirim sıcaklıkları/sürelerinin düşürülmesi ve nihai ürün özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmalar endüstriyel koşullarda Yurtbay Seramik San. ve Tic. A.Ş. karo fabrikasında gerçekleştirilmiştir. Tezin birinci kısmında, porselen karo bünyelerinde alkali/toprak alkali oksit ve pişirim koşulları değişiminin pişirme küçülmesi, % su emme, yoğunluk, pişirme mukavemeti ve renk üzerine olan etkileri deney tasarımı yöntemlerinden biri olan “faktöriyel tasarım” metodu ile incelenmiştir. Faktöriyel tasarım, ürünlerin kalitesini ve teknik özelliklerini etkileyen faktörlerin incelenen özellik üzerinde ana etkilerini ve etkileşimlerini belirlemeyi sağladığı için deney tasarımında önemlidir. Hipotezlerin anlamlılık testleri $\alpha=0,05$ güven seviyesine göre yapılmıştır ve deneyler sonunda elde edilen veriler, MINITAB 15 paket programıyla analiz edilerek incelenmiştir. Talk ve dolomitik kil kullanımı ile pişirim sıcaklığının 1175 °C, pişirim süresinin 35-40 dakikaya düşürülebileceği tespit edilmiştir. Böylece, faktöriyel tasarım ile en uygun pişirim koşulları belirlenmiş ve enerji tüketiminin azalması sağlanmıştır. Oluşturulan porselen karo bünyelerinde en uygun pişirim sıcaklığı-süresi, pişirme küçülmelerinin tespiti ve uygun pişirim profilinin belirlenmesinde optik dilatometre kullanılmıştır. Tezin ikinci kısmında uygun pişirme profiline uygun bünyelerin camsı faz kompozisyonu referans alınarak, yeni Seger formülasyonu oluşturulmuştur. Sinterleme ve yumuşama sıcaklıklarının tespitinde ısı mikroskobu kullanılmıştır. Buna göre camsı faz bileşimlerinde standarda kıyasla artan MgO/CaO ve azalan $\Sigma\text{RO}/\Sigma\text{R}_2\text{O}$, Al_2O_3 oranları ile yumuşama, sinterleme sıcaklıkları ile viskozitenin düştüğü görülmüştür. Sonuç olarak standart porselen karo bünye ile kıyaslanıldığında yeni porselen karoların teknik özelliklerinde gelişme ve pişirim sıcaklık/sürelerinde azalma sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Porselen karo, deney tasarımı, teknik özellikler, sinterleme.

ABSTRACT**PhD Dissertation****DEVELOPMENT OF TECHNICAL PROPERTIES AND PRODUCTION
CONDITIONS OF PORCELAIN TILES****Zahide BAYER ÖZTÜRK****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program****Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY
2012, 168 pages**

In ceramic tile manufacturing process, there exist several factors affecting the quality and technical performances. Important steps in control of technical features are raw materials, manufacturing process and equipment. In this thesis, mainly reduction of sintering temperatures/firing cycles and development of product's standards is aimed. Experimental trials were performed under industrial conditions in Yurtbay Seramik San. Tic. A.Ş. Tile Company. In the first part of the thesis the effect of alkaline/earth alkaline oxide ratio, variation of firing conditions to firing shrinkage, water absorption (%), bulk density, strength and color parameters were investigated with design of experiment. One of the methods of experimental design is the factorial design. Factorial design of experiment is an important to determine main affects and interaction affects of investigated factors. Significance tests of hypotheses were based on $\alpha=0,05$ confidence level and datas were analyzed with Minitab 15 program. It was observed that it was possible to lower sintering temperature down to 1175 °C and firing cycles to 35-40 minutes by using talc and dolomitic clay. Therefore, optimum firing conditions were determined and energy consumption was decreased due to factorial design. Optical dilatometer was used for determining optimum firing conditions and shrinkage on porcelain tile bodies. In the second part of the thesis glassy phase composition of appropriate porcelain bodies were taken as a reference according to results of experimental design and new Seger formulations were created. Hot microscope was used for determining sintering and softening temperature. Depending of these results of investigated formulations, it was seen that the softening, sintering temperature and viscosities decreased by increasing the amount of MgO/CaO ratio and decreasing $\Sigma\text{RO}/\Sigma\text{R}_2\text{O}$, Al_2O_3 in glassy phase compositions. Finally technological properties of new porcelain tiles were improved and firing temperature/time was decreased compared to the standard.

Keywords: Porcelain tile, design of experiment, technical properties, sintering.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle, hoşgörüsüyle benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Nuran AY'a en derin şükranlarımı sunarım. Tez sürecim boyunca fikir ve görüşleri ile çalışmama yön veren ve çalışmanın şekillendirilmesinde büyük emekleri olan tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK ve Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Endüstriyel doktora programının destekçilerinden biri olarak doktora çalışmalarımın büyük bir bölümünü destekleyen Türk Seramik Federasyonu ile üretim denemelerinin, analizlerin yapılabilmesi için gerekli olan alt yapıyı ve çalışma ortamını hazırlayan, çalışmada emeği geçen tüm Yurtbay Seramik San. A.Ş. çalışanlarına, doktora çalışmamı destekleyen endüstriyel danışmanım Yurtbay Seramik Teknoloji Müdürü Sayın Ali AVCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince benden manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen başta Endüstriyel Doktora Programındaki arkadaşlarım olmak üzere tüm Seramik Araştırma Merkezi ve Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği çalışanlarına en içten teşekkürlerimi sunarım.

Sevgisi, dostlukları ile bana güç veren, moral ve desteklerini esirgemeyen yakın dostlarım Elif EREN, Burçak ATAY, Betül YILDIZ'a ve çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Gülfem BİNAL, Emel OYTAÇ, Mustafa DADAY ve Mine TAYKURT DADAY'a da ayrıca teşekkür ederim.

Maddi manevi olarak her zaman yanımda olan, beni her zaman cesaretlendirip inancımı kuvvetlendiren, tüm sıkıntılarımda sevgi, emek ve desteklerini benden bir an olsun eksik etmeyen, evlatları olmaktan gurur duyduğum sevgili annem ve babama, kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bana kendimi hep şanslı hissettiren, aldığım kararlara sonsuz saygı gösteren, varlığı ile bana en büyük gücü veren, gösterdiği anlayış, sabır ve emeği için sevgili eşim, hayat arkadaşım Fatih ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim.

Zahide BAYER ÖZTÜRK

Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. PORSELEN KARO	4
2.1. Porselen Karo ve Kullanılan Hammaddeler	4
2.1.1. Killer	5
2.1.2. Kuvars.	6
2.1.3. Ergiticiler	8
2.1.4. Yardımcı bileşenler	9
2.2. Üretim Süreci	9
2.2.1. Porselen karo özellikleri.....	10
2.2.2. Hammaddelerin hazırlanması.....	11
2.2.3. Öğütme	11
2.2.4. Granül hazırlama	13
2.2.5. Şekillendirme	14
2.2.6. Kurutma.	16
2.2.7. Sırlama ve dekorlama.....	17
2.2.8. Pişirim	17
2.3. Karoların Mikroyapısı.....	27
2.4. Karoların Mekanik Özellikleri	29
2.5. Karolarda Deformasyon Davranışı	30
2.6. Bünye ve Camsı Fazın Kimyasal Bileşimi	33

3. DENEY TASARIMI	37
3.1. Deney Tasarımının Aşamaları.....	39
3.1.1. Sorunların belirlenmesi.	39
3.1.2. Bağımsız değişkenlerin ve seviyelerinin seçimi.	39
3.1.2.1. Ölçüm değişkeni seviyelerine ilişkin düşünceler.	39
3.1.2.2. Özellik belirten değişken seviyelerinin belirlenmesi.	40
3.1.3. Bağımsız değişkenin belirlenmesi	40
3.1.4. Etkisi arındırılacak değişkenlerin seçimi	40
3.1.5. Deney tasarımının seçimi	40
3.1.6. Deneyin gerçekleştirilmesi.....	41
3.1.7. Deneysel verinin çözümlenmesi	41
3.1.8. Sonuç ve öneriler.	41
3.2. Hipotez Testleri.....	41
3.3. Faktöriyel Tasarım	42
3.4. Faktöriyel Tasarımın Avantaj ve Dezavantajları	43
3.5. Deney Tasarımı Metotlarının Seramiklere Uygulanması	44
 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	 46
4.1. Kullanılan Hammaddeler ve Karakterizasyonu	46
4.2. Bünye Numunelerinin Hazırlanması.....	57
4.3. Yapılan Deneyler	61
4.3.1. Elek bakiye ölçümü	61
4.3.2. Litre ağırlığı ölçümü	61
4.3.3. Akma zamanı ölçümü	61
4.3.4. Küçülme değerlerinin belirlenmesi	62
4.3.5. Su emme, yığınsal yoğunluk ve açık gözenek ölçümü	62
4.3.6. Mukavemet ölçümü.....	63
4.3.7. Renk ölçümü	63
4.3.8. Faz analizi	63
4.3.9. Mikroyapı analizi	64
4.3.10. Teorik yoğunluk ve kapalı porozite ölçümü	64
4.3.11. Görüntü analizi yöntemi ile gözeneklilik tayini.....	66

4.3.12. Sinterleme davranışlarının belirlenmesi.....	67
4.3.13. Deformasyon davranışlarının belirlenmesi	69
4.3.14. Camsı faz deneyleri.....	69
5. DENEY SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRME	73
5.1. Deney Tasarımı Sonuçları.....	73
5.1.1. Pişme küçülmesi için deney tasarımı sonuçları	78
5.1.2. Su emme için deney tasarımı sonuçları.....	81
5.1.3. Görünür yoğunluk için deney tasarımı sonuçları	84
5.1.4. Pişme mukavemeti için deney tasarımı sonuçları	87
5.1.5. Renk parametreleri için deney tasarımı sonuçları	89
5.2. Mineralojik Faz analizi	95
5.3. Isıl Analiz	99
5.4. Mikroyapı Analizi	102
5.4.1. Mikroyapıda kristallerin dağılımı/EDX analizi	102
5.4.2. Mikroyapıdaki kuvars tanelerinin boyutları.....	108
5.5. Gözeneklilik	111
5.6. Bünyelerin Sinterleme Davranışları	123
5.7. Bünyelerin Deformasyon Davranışları	130
5.8.Camsı Faz Bileşimlerinin Analizleri.....	133
6. DEĞERLENDİRME	142
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	149
KAYNAKLAR	153

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. SiO ₂ -Na-Feldispat-K-Feldispat sistemine ait denge diyagramı	5
2.2. Porselen karo üretim akım şeması	10
2.3. Sabit karıştırmada sıvı miktarına bağlı granül boyut gelişimi	14
2.4. Farklı basınç noktalarında toz granüller için genel preslenme diyagramı ...	15
2.5. Viskoz akışla oluşan yoğunlaşma	19
2.6. Porselenin pişiriminde gerçekleşen değişimler	21
2.7. Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi	23
2.8. Lineer küçülme ile viskozite arasındaki ilişki.....	24
2.9. Porselen bünyeye ait mikroyapı görüntüsü	27
2.10. Deformasyon testi	30
2.11. Pişirim sıcaklığı ve zamana karşı ipik deformasyon davranışı	32
2.12. Karışık alkali etkisi ile viskozite, sıcaklık değişimi.....	34
2.13. %75 SiO ₂ -15 Na ₂ O-x CaO- (10-x) MgO sisteminde karışık toprak alkali etkisi	35
2.14. Mekanik spektroskopisi ile belirlenmiş silikat camında toprak alkali iyon difüzyonunun aktivasyon enerjisi	36
3.1. Bir sistem yâda sürecin genel modeli.....	39
4.1. Bünyede kullanılan killerin XRD grafikleri.....	49
4.2. Bünyede kullanılan feldispatların XRD grafikleri	49
4.3. Pegmatitin XRD grafiği	50
4.4. Talkın XRD grafiği	50
4.5. Dolomitik kilin XRD grafiği.....	51
4.6. Kil 1'in DTA/TG analiz grafiği	52
4.7. Kil 2'nin DTA/TG analiz grafiği	52
4.8. Kil 3'ün DTA/TG analiz grafiği	53
4.9. Feldispat 1'in DTA/TG analiz grafiği	53
4.10. Feldispat 2'nin DTA/TG analiz grafiği.....	54
4.11. Pegmatitin DTA/TG analiz grafiği.....	54
4.12. Talkın DTA/TG analiz grafiği	55

4.13. Dolomitik kilin DTA/TG grafiği.....	55
4.14. $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2-2\text{MgO},\text{SiO}_2-\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ sistemine ait denge diyagramı	60
4.15. $(\text{RO}+\text{R}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ faz diyagramında bileşimlerin yerleşimi.....	60
4.16. Helyum piknometresinin şematik gösterimi	65
4.17. Optik dilatometre	67
4.18. Porselen bünyesine sabit ısıtma rejimi uygulaması	68
4.19. Optimum pişirim koşulların belirlenmesi için sabit ısıtma sıcaklığı ve bekleme süresi uygulaması	69
4.20. Camsı faz bileşimlerine uygulanan ergitme rejimi	71
4.21. Isı mikroskobu ile belirlenen tipik sıcaklıklar değişimi.....	72
5.1. Pişme küçülmesi için ana etkiler grafiği	80
5.2. Pişme küçülmesi için etkileşim grafiği	80
5.3. % Pişme küçülmesi için pasta grafiği	81
5.4. % Su emme için ana etkiler grafiği.....	83
5.5. % Su emme için etkileşim grafiği.....	83
5.6. % Su emme için pasta grafiği	84
5.7. Görünür yoğunluk için ana etkiler grafiği.....	86
5.8. Görünür yoğunluk için etkileşim grafiği.....	86
5.9. Görünür yoğunluk için pasta grafiği	86
5.10. Pişme mukavemeti için ana etkiler grafiği	88
5.11. Pişme mukavemeti için etkileşim grafiği	89
5.12. % Pişme mukavemeti için pasta grafiği	89
5.13. L^* değeri için ana etkiler grafiği	91
5.14. L^* değeri için etkileşim grafiği	91
5.15. L^* değeri için pasta grafiği	91
5.16. a^* değeri için ana etkiler grafiği	92
5.17. a^* değeri için etkileşim grafiği	93
5.18. a^* değeri için pasta grafiği	93
5.19. b^* değeri için ana etkiler grafiği.....	94
5.20. b^* değeri için etkileşim grafiği.....	95
5.21. b^* değeri için pasta grafiği.....	95

5.22. 1205 °C/40 dak. endüstriyel koşullarda sinterlenen numunelerin faz analizi	96
5.23. 1. bünyeye ait DTA/TG analiz grafiği	100
5.24. 3. bünyeye ait (% 4 talk) DTA/TG analiz grafiği	100
5.25. 5. bünyeye ait (% 4 dolomitik kil) DTA/TG analiz grafiği	101
5.26. 113 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	103
5.27. 213 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	104
5.28. 313 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	104
5.29. T63 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	104
5.30. 213 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	105
5.31. 313 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	105
5.32. DK63 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	106
5.33. 223 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	106
5.34. 323 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	107
5.35. 233 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	107
5.36. 333 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu	107
5.37. a)113, b)213, c)313 ve d) T63 kodlu numunelere ait ikincil elektron görüntüsü	109
5.38. e)123, f)113, g)DK63 ve h) 223 kodlu numunelere ait ikincil elektron görüntüsü	110
5.39. ı)323, i)233 ve k)333 kodlu numunelere ait ikincil elektron görüntüsü	111

5.40. a)113, b)112 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	112
5.41. a)213, b)212 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	113
5.42. a)213, b)212 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	113
5.43. a)213, b)212 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	114
5.44. a)123, b)122 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	114
5.45. a)133, b)132 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	115
5.46. a)DK63, b)DK62 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	115
5.47. a)223, b)222 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.....	116
5.48. a)323, b)322 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	116
5.49. a)233, b)232 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	117
5.50. a)333, b)332 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü	117
5.51. 1 bünyesine sabit ısıtma rejimi uygulaması	123
5.52. 1 bünyesine optimum pişirme sıcaklığı ve bekleme süresi rejimi uygulaması	126
5.53. 1-4 bünyelerine kademeli pişirim rejimi uygulaması	126
5.54. 5-7 bünyelerine kademeli pişirim rejimi uygulaması	127
5.55. 8-11 bünyelerine kademeli pişirim rejimi uygulaması	127
5.56. 1 bünyesine optimum pişirme sıcaklığı ve bekleme süresi rejimi uygulaması	130
5.57. 1-4 bünyelerinin deformasyon davranışı	131
5.58. 5-7 bünyelerinin deformasyon davranışı	131

5.59. 8-11 bünyelerinin deformasyon davranışı	132
5.60. i camısı faz bileşimlerine ait ısı mikroskobu analiz grafiği	134
5.61. ii camısı faz bileşimlerine ait ısı mikroskobu analiz grafiği	135
5.62. $MgO.2Al_2O_3.5SiO_2-SiO_2-Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ sistemine ait faz diyagramı.	136
5.63. Yeni oluşturulan camısı faz bileşimlerinin ısı mikroskobu grafiği	138
5.64. $1550^{\circ}C$ 'deki eriyik içinde SiO_2 'nin aktivasyon katsayısı değişimi	140
5.65. Metal oksit-silika eriyiklerinde a)sıcaklığa b) SiO_2 miktarına bağlı değişen viskozite değerleri($C(CaO),L(Li_2O), M(MgO), N(Na_2O), (SiO_2)Sr(SrO)$)	141
6.1. Pişme mukavemeti ve pişirim sıcaklığı arasındaki ilişki	142
6.2. Pişme mukavemeti ve bünye bileşimindeki MgO/CaO arasındaki ilişki....	143
6.3. Pişme mukavemeti ve bünye bileşimindeki R_2O/RO arasındaki ilişki	143
6.4. Pişme mukavemeti ve % kuvars miktarı arasındaki ilişki	144
6.5. Pişme mukavemeti ve % müllit miktarı arasındaki ilişki	145
6.6. % Müllit miktarı ve numunelerdeki $SiO_2+Al_2O_3$ değişimi	145
6.7. Pişme mukavemeti ve % camısı faz miktarı arasındaki ilişki.....	145
6.8. % Toplam gözenek miktarı ve pişirme sıcaklığı arasındaki ilişki	146
6.9. % Toplam gözenek miktarı ve görünür yoğunluk arasındaki ilişki	146
6.10. % Toplam gözenek miktarı ve viskozite arasındaki ilişki	147
6.11. Sistem viskozitesi ve pişirme sıcaklığı arasındaki ilişki	148
6.12. Flex sıcaklığı ve sistem viskozitesi arasındaki ilişki	148

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1. ISO 10545 standartlarına göre porselen karo bünyelerin sahip olması gereken özellikler.....	11
2.2. Farklı seramik karo bünyelerde tane boyut dağılımı yüzdeleri.....	13
2.3. Porselen bünyenin pişirimi boyunca gerçekleşen dönüşüm ve reaksiyonlar	19
2.4. Sinterleme sürecini kontrol eden faktörler ve etkileri.....	20
2.5. Alkali ve toprak alkali iyonların iyonik yarıçapları	37
3.1. İki faktörlü deney için Anova Çizelgesi.....	43
4.1. Bünye hammaddelerinin kimyasal analizleri (ağırlıkça %).....	48
4.2. Camsı faz bileşimlerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %).....	48
4.3. Bünye bileşimlerinde kullanılan hammaddelerin fiziksel test sonuçları.....	49
4.4. Camsı faz bileşiminde kullanılan hammaddelerin fiziksel test sonuçları	49
4.5. Bünye bileşiminde kullanılan hammaddelerin ısı analiz sonuçları.....	57
4.6. İncelenen faktör ve seviyeleri	58
4.7. Oluşturulan bünye reçeteleri	59
4.8. Bünye reçetelerine ait Seger formülasyonları	60
4.9. Sinterlenmiş porselen karo bünyelerinin parlatılmasında kullanılan program	65
4.10. EDX analizine göre belirlenen camsı faz reçeteleri	71
4.11. Camsı faz bileşimine uygun olarak hazırlanan reçetelerin ağırlıkça miktarları	71
5.1. Deney sonuçları.....	76
5.2. Pişme küçülmesi için Anova Çizelgesi	80
5.3. Su emme için Anova Çizelgesi	84
5.4. Görünür yoğunluk için Anova Çizelgesi	86
5.5. Pişme mukavemeti için Anova Çizelgesi.....	89
5.6. L* değeri için Anova Çizelgesi.....	91
5.7. a* değeri için Anova Çizelgesi.....	93
5.8. b* değeri için Anova Çizelgesi	95

5.9. Endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin kantitatif analiz değerleri.....	99
5.10. Bazı bünyelerin ısı analiz sonuçları	103
5.11. Endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin % gözenek değerleri ...	119
5.12. Endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin gözenek boyut dağılımı aralıkları	120
5.13. Endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin görünür yoğunluk ve % gözenek miktarı	121
5.14. Endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin teorik yoğunluk % toplam gözenek, açık ve kapalı gözenek miktarı	122
5.15. Bünyelerin sabit ısıtma rejimi sonrası flex sıcaklık-küçülme miktarları	125
5.16. Bünyelerin kademeli pişirim rejimi sonrası sinterleme sıcaklık aralığı-küçülme miktarları	129
5.17. Bünyelerin piropplastik deformasyon sonuçları	134
5.18. EDX analizine göre belirlenen camı faz bileşimlerine ait ağırlıkça oksit oranları	135
5.19. Camı faz bileşimlerinin sıcaklığa bağlı viskozite değerleri.....	138
5.20. Yeni camı faz bileşimlerinin Seger formülasyonu	138
5.21. Yeni camı faz bileşimlerine ait ağırlıkça oksit oranları.....	139
5.22. Yeni camı faz bileşimlerinin cam geçiş ve yumuşama sıcaklıkları.....	139
5.23. Yeni camı faz bileşimlerinin sıcaklığa bağlı viskozite değerleri.....	140

1. GİRİŞ

Seramik kaplama malzemeleri kil, kaolen, feldispat, mermer, kuvars gibi inorganik hammaddelerin belirli oranlarda hazırlanıp öğütülmesi ve plaka halinde şekillendirildikten sonra sırlı veya sırsız desenli veya desensiz olarak bir veya birden fazla pişirilerek sertleştirilmesi suretiyle elde edilen yer ve duvar kaplamasında kullanılan seramik malzemelerdir (Baş 1999).

Seramik kaplama malzemeleri temel olarak duvar karosu, yer karosu ve porselen karo olarak ayrılmaktadır. Son yıllarda dünyadaki seramik karo üretimindeki gelişmelere bağlı olarak; porselen karoların sahip oldukları mükemmel teknik özellikleriyle birlikte estetik görünümünde yapılan yenilikler, porselen karo talebinin dünyada ve Türkiye’de giderek artmasına neden olmuştur (Tarhan 2010; Savorani ve Biffi 2002).

Seramik kaplama malzemeleri sektörü ülkemize istihdam ve döviz girdisi sağlayan, ülke ekonomisinde etkin ve önemli yeri olan bir sanayi dalıdır. Büyük oranda yerli girdiler kullanan sektör, yıllık 1 Milyar ABD Dolarlık üretim değeri, 400 Milyon ABD Dolarlık ihracatı ile ülkemizin rekabet gücü en yüksek sektörlerinden biridir (Anonim 2008).

Dünya Seramik kaplama malzemeleri sektörü sıralamalarında Türkiye ihracatta 4., üretimde 9. ve tüketimde 14. sıradadır (Anonim 2009). Bu durum, Türkiye’nin uluslararası rekabette önemli bir yeri olduğunu göstermektedir. Ancak, rakiplerinin üretim ve ihracat kapasitesi, yeni teknolojilerin kullanılması ve sanayide kullanılan enerji maliyetleri değerlendirildiğinde Türkiye’nin konumunu korumak ve geliştirmek için çok çaba sarf etmek zorunda olduğu aşikârdır.

Seramik kaplama malzemeleri girdileri; hammadde, elektrik, doğalgaz, işçilik, bakım-onarım ve nakliyeden oluşmaktadır. Bu girdiler içinde %19-20 ile doğalgazın (enerji) önemli bir payı vardır (Anonim 2008).

Türk seramik kaplama malzemeleri sektörü rekabet gücünü koruyabilmek için sürekli yeni teknolojilere yatırım yapmakta, enerji maliyetlerini düşürücü tedbirler almaktadır (Anonim 2008). Sektörün rekabet gücünü azaltan en önemli unsurlar ise:

- 1) Ülkemizdeki enerji maliyetlerinin yüksekliği,
- 2) Taşıma alt yapısı eksikliği ve taşıma maliyetlerinin yüksekliğidir.

Ülkemiz enerji ve alt yapı yatırımlarının hızlanması, bu iki ana sektördeki gelişmeler, seramik sektörünün de rekabet gücünün artmasını sağlayacaktır (Anonim 2008).

Son yıllarda seramik kaplama malzemeleri sektöründeki gelişmeler üç ana başlık altında toplanabilir;

- Çevreyle dost ve/veya maliyet azaltıcı yeni bir sürecin geliştirilmesi (kuru öğütme sistemleri, çift pres teknolojisi, tek pişirim ürünler için polimer kaplama vb.) (Cicognani 2004),
- Yeni bir ürünün geliştirilmesi (dayanıklı, anti bakteriyel, termal karolar gibi fonksiyonel özellikli karolar, süper beyaz bünyeler vb.) (Cicognani 2004; Gines ve ark. 2002; Garcia-Ten 2000; Checchinato ve ark. 2002),
- Ürün özelliklerini iyileştirme ve/veya maliyet azaltma çalışmaları (pişirim süre/sıcaklıklarının düşürülmesi, alternatif hammadde kaynaklarının belirlenmesi gibi) olarak sıralanabilir (Kivitz ve ark. 2009; Gennaro ve ark. 2007; Tucci ve ark. 2007).

Seramik kaplama malzemeleri sektöründe yeni teknolojilerin firmalara kazandırdığı ortak faydalar maliyeti düşürmeleri, çevre ile dost olmaları ve üretim alanını genişletmeleri olarak sayılabilir. Yeni bir süreç ya da yeni bir ürünün geliştirilmesi ve ürün özelliklerinde iyileştirme çalışmaları firmalara kâr kazandırılmasını, kalite standartlarının geliştirilmesini sağlayacaktır. Bu sayede seramik firmalarının pazar payının genişlemesi ve yeni bir imaj oluşturması mümkün olacaktır.

Son yıllarda seramik karo üretiminde daha ucuz maliyetlere sahip hammadde kaynaklarını kullanmaya, üretim giderleri arasında önemli bir yer tutan enerji maliyetlerini düşürmek için üretim ve pişirim hızını arttırmaya, üretim hatalarını önlemeye yönelik çalışmalar büyük önem kazanmaktadır.

Uluslararası ölçekte en önemli çevre sorunlarından biri karbon salınımının azaltılmasıdır. 2012 yılı sonrasında gelişmiş ülkelerde ve bu ülkelerle işbirliği içinde olan Türkiye'deki tüm şirket ve kuruluşlar karbon emisyonlarını açıklamak zorunda kalacaktır. Yeni yakma teknolojileri, yakıt değiştirme gibi karbon

emisyonunu azaltmaya yönelik bu tür tedbirler hızlı pişirime kıyasla maliyet ve zaman gerektirmektedir. Bu açıdan da enerji verimliliğini sağlamaya yönelik çalışmalara ve projelere daha çok ihtiyaç duyulacaktır (Anonim 2011a-2011b).

Seramik karo üretiminde hammaddelere, kullanılan donanım ve teknolojiye (öğütme sistemleri ve pişirim koşulları gibi) bağlı olarak süreci etkileyen pek çok faktör bulunmaktadır. Son ürünün verimli, kontrollü ve ekonomik olarak minimum kayıpla üretilebilmesi ancak her aşamada yapılacak uygun düzenlemelerle mümkündür (Eren 2006). Faktörlerin ürün performansı üzerine etkisi, istatistiksel deney tasarımı teknikleri kullanılarak etkili bir şekilde tanımlanabilir. Deneylerin istatistiksel tasarımı, birçok özelliğe dayanan süreçlerin ve ürünlerin hızlı, ekonomik ve yanlışsız gelişimine izin veren bir yöntemdir (Binal 2007). Deney tasarımı tekniklerinden olan faktöriyel tasarım, faktörler arasındaki etkileşimlerin tahminine izin verdiği için faktörlerin bir ya da daha fazla özelliğe olan etkisini değerlendirmede çok işe yarayan bir araçtır. Tekniğin uygulanması tepki değişkenlerinin çalışma aralığında mutlak olarak doğrusal olmasını gerektirir (Tarhan 2007).

Alkali oksitlerin porselen karo bünyeleri üzerindeki etkileriyle ilgili birçok araştırma olmasına rağmen toprak alkali oksitlerin porselen bünye üzerindeki etkileri çok fazla araştırılmamıştır. Genellikle kil ve feldispattan gelen alkali oksitler bünyelerin vitrifikasyonunda eriyik oluşumunu ilerletirler ve bünyelerin teknik özelliklerini geliştirirler. Yüksek teknik özellikler yanında düşük ergime sıcaklıklarını sağlayan ötektik bileşimlerin oluşturulması toprak alkali oksitlerin (CaO ve MgO gibi) kullanılmasıyla sağlanır (Becker ve ark. 1999, Sanchez 2002).

Bu çalışmanın amacı ISO 10545 standardında belirtilen teknik özellikleri sağlayan minimum deformasyon özelliği gösteren, düşük sıcaklık ve sürede pişirim koşullarına uyumlu, düşük maliyetli yeni porselen karo bünye reçeteleri geliştirmektir. Toprak alkali oksitlerin etkisini bu amaç doğrultusunda kullanmak için deney tasarımı ile en uygun miktarlar ve pişirim koşulları belirlenmiştir. Yapılan sistematik deneylere göre hazırlanan porselen karo reçetelerinden üretilen numuneler üzerinde su emme, küçülme, yoğunluk, gözenek miktarı, mukavemet deneyleri yapılmış, elde edilen sonuçlar analiz edilerek alkali+toprak alkali

oksitlerin etkisi ile porselen karo bünyelerinde yer alan camsı fazın değişimi incelenmiştir.

2. PORSELEN KARO

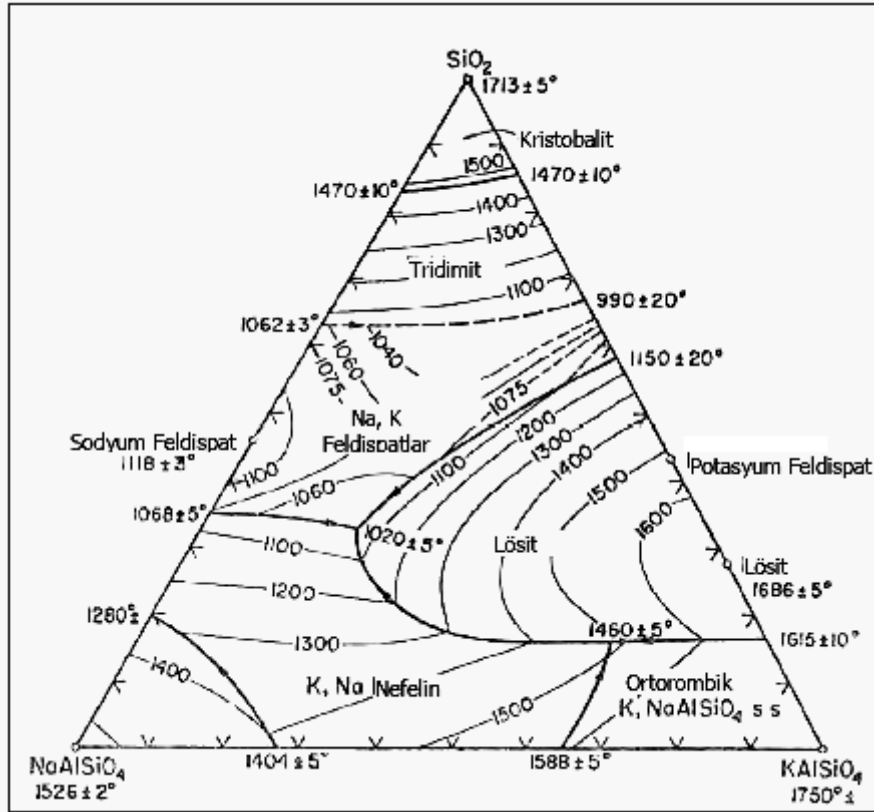
2.1. Porselen Karo ve Kullanılan Hammaddeler

Porselen karo son yıllarda kullanımı gittikçe artan bir seramik üründür. Son on yılda porselen karo üretim hızı diğer seramik ürünlerden daha fazla artmıştır, estetik görünüşü ile birlikte mükemmel teknik özellikleri karo pazarında porselen karoya önemli bir yer kazandırmıştır. Aşınmaya karşı iyi direncine ilaveten porselen karo kimyasallara karşı direnci, son derece düşük su emme değeri, donma ve eğme testlerindeki dayanımı gibi pek çok özelliğe sahiptir (Kocabaş 2007).

Hızlı pişirime uygun bileşimlerin, rulolu fırınların ve hidrolik preslerin benimsenmesi porselen karoların teknolojik karakteristiklerinde hızlı gelişmeyi sağlamıştır (Anonim 2002).

Porselen karo bünyeleri temel olarak % 30-40 kil karışımı, % 40-50 ergiticiler ve % 10-15 oranında kuvarstan oluşmaktadır (Zanelli ve ark. 2003). Killi hammaddeler illitik, kaolinitik veya montmorillonitik kökenli mineralleri içerir. Bunlar mineral yapısının ve tane boyut dağılımlarının fonksiyonu olarak değişen plastikliğe sahiptirler. Ergiticiler feldispat, talk ve pegmatitleri içerir. Kuvars ve kuvarsitler yapısal fonksiyona sahiptirler. Tüm bileşenler, doğal bünye renginin kirlenmesini önlemek için düşük konsantrasyonlarda renklendirici oksitlere (Fe_2O_3 ve TiO_2) sahip olmalıdır (Anonim 2002).

Genellikle üç eksenli porselen bünyelerde camsı faz bileşimi Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 (sodyum silikatlar, potasyum silikatlar, alümina ve silika) sisteminde cam oluşumuna dayanır (Şekil 2.1). Üçlü diyagramda bazı bileşim alanlarında düşük sıcaklıklarda sıvı fazın geliştirilmesi mümkündür. Ancak üçlü diyagramlar termodinamik dengede olan sistemleri göstermekte, reaksiyon hızları ve vitrifikasyon zamanı hakkında bilgi vermemektedir (Anonim 2002).



Şekil 2.1. SiO₂-Na Feldispat-K Feldispat sistemine ait denge diyagramı (Scharrer ve Geol 1950)

2.1.1. Killer

Killer, pişme sürecinde küçülme, su emme ve preslenebilirlik karakteristiğine sahip olmalıdır. Bu yüzden killer pişirim boyunca karo bünyelerin küçülmelerinden sorumludur. Son üründe düşük su emme değeri sağlamak için killer karbonatları içermemelidir (Votolini ve ark. 2001). Killer porselen üretiminin şekillendirme aşaması boyunca plastikliği ve ham mukavemeti sağlarlar. Ayrıca killerin içeriğindeki Fe₂O₃ ve TiO₂ pişen ürün rengine etki eder (Carty ve Senapati 1998; Vari 2002).

Killer kimyasal, mineralojik ve fiziksel karakteristiklerine bağlı olarak çeşitlilik gösterirler. Yine de yaygın karakteristik özellikleri arasında kristalin düzlem yapıları, ince tane boyutu ve düzlemsi morfolojisi ile bir tabakadan diğerine kolayca geçişe izin vererek alüminosilikat tabakalarında elektriksel

nötraliyetinin sabit kalması, klivaj ve yumuşak olma gibi fiziksel özellikleri verilebilir. Killer seramik bünyelerinde iki önemli fonksiyonu düzenler:

a) Kil-su karışımları şekillenebilir ve kurutma-piştirme süresince şekil ve mukavemet kazanır.

b) Killerin bileşimlerine bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda yoğunlukları ve mukavemetleri artmaktadır. Ayrıca killer, uygulanan ısı işlem sonrasında sahip oldukları şekli muhafaza ederler (Kingery ve ark. 1976).

Porselen karoların üretiminde genel olarak illitik ve kaolinitik killer kullanılmaktadır. Kaolinit; alkali feldispatların bozunması ile meydana gelen alüminyum hidrosilikattır. Kaolinitin yapısında çok fazla yabancı ve organik maddeler bulunmaz (Anonim 2011c). Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam şartına bağlı olarak kaolinleşme, orijinal ana kayacın bozunma işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan cevherleşmedir. Yani ister kaolin yatağında ister kil yatağında (taşınarak depolandığı yer) ana mineral kaolinit olması halinde, kaolin olarak sınıflandırılabilir. Ancak kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolinden ayrılarak diğer tip killer oluşmaktadır. Bunlardan biri de illitik kildir (Anonim 2001). İllitik killer daha çok potasyumca zengin ortamlarda oluşmaktadır.

Killer, porselen karonun pişirimi süresince camsı faz ve müllit oluşumuna katkı sağlar (Junior ve ark. 2010). Kil sistemlerinde müllit oluşumu safsızlıklardan (Fe, alkali iyonlar gibi) dolayı biraz karmaşıktır. Genel olarak müllitleşme davranışına (kristallerin şekli ve boyutuna); killerin Al/Si oranının değişimi (Nour ve Awad 2008), içeriğindeki Fe iyonu (Soro ve ark. 2001) ve alkali oksitler (Kong ve ark. 2004) etki etmektedir.

2.1.2. Kuvars

Yüksek pişirim sıcaklıklarında bu bileşenler plastikliği ve küçülmeyi azaltırken, ürünün boyutsal kararlılığına yardımcı olurlar. Ergitici ve plastikleştirici bileşenlerin etkisiyle kısmen çözünürler. Böylece ürünün mekanik dayanımını arttırırlar (Votolini ve ark. 2001). Kuvars pişmiş seramik ürünlerin iskeletini oluşturur. Bu bileşenler (şamot, silika, talk, profillit) yüksek sıcaklıkta

içeriğinde bulunan Ca, Mg ve Si ile kimyasal dönüşümleri aktive ederler (Vari 2002). Dolgu maddeleri genellikle porselen bünyesindeki en kaba taneli (en büyük tane boyutlu) maddelerdir. Kaba taneler, kuruma sırasında çatlama dayanımı sağlar ve pişme sırasında deformasyonu önlemek için iskelet yapı oluşturur. Porselen bünyelerde kuvars ve flint dolgu maddesi olarak en sıklıkla kullanılanlardır. Kuvarsın tane boyutu bünyenin şekillendirilmesini, soğutma sürecindeki dönüşümleri ve buna bağlı olarak mekanik mukavemeti etkilediği için oldukça önemlidir (Carty ve Senapati 1998). Bazı porselen karo formüllerinde minimum oranlarda silisik malzemeler kullanılmaktadır. Porselen bünyelere kuvars eklenmesinin amacı SiO_2 ve alümina içeriğini dengelemek ve pişirmede müllit oluşumunu sağlamak için stokiyometrik dengeyi elde etmektir. Karo endüstrisindeki ana amaç hammaddelerdeki muhtemel safsızlıkların (organik maddeler) gaz çıkışını ve kuruma sırasında suyun buharlaşmasını sağlayarak fırınlama esnasında aşırı küçülme ve deformasyonun önüne geçmektir (Anonim 2002). Kuvars ısıtmaya tabi tutulduğunda termal genleşme davranışında, yoğunluğunda ve kristal yapısındaki değişimlerle bir dizi dönüşüme maruz kalır. Kuvars 573 °C’de oda sıcaklığı formu α -kuvarstan yüksek sıcaklık formu β -kuvarsa dönüşür. β -kuvars da ısıtılırsa yeniden oluşum dönüşümleri gerçekleşir. Kuvars 870 °C’de α -tridimite ve tridimit 1470 °C’de α -kristobalite dönüşür (Tarvornpanich ve ark. 2008). Kuvarsın polimorfları seramik bünyeler için çok önemlidir. Dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişiklikleri olacağı için bu bölgelerdeki ani sıcaklık dalgalanmalarından sakınmak ve bu noktaları yavaş geçmek gerekir. Aksi halde çatlamalar meydana gelir (Richerson 1982).

Kuvars dönüşümlerini engellediği ve bünyenin mekanik özelliklerini arttırdığı için kuvars yerine kalsine alümina dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Alüminanın feldispatik camda çözünürlüğü sınırlı olduğu için kuvarsa göre çözünme hızı oldukça düşüktür. Ancak, alümina kuvarsla kıyaslandığında daha pahalıdır (Carty ve Senapati 1998).

2.1.3. Ergiticiler

Ergiticiler, plastik bileşenlerin kısmi olarak ergimesini sağlayarak, eriyik fazı soğuma süresinde “cam” durumuna dönüştürürler. Nihai ürünün gözenek miktarını ve pişme sıcaklığını düşürür, aynı zamanda ham ürünlerin mekanik dayanımına katkıda bulunurlar. Pişirme süresince küçülmeyi arttıran ergiticiler nihai ürünün boyutsal kararlılığını da sağlamış olurlar (Votolini ve ark. 2001). Ergitici bileşenler seramik ürünün sinterleşmesini kolaylaştırır. Pişirim sürecinde sıvı fazın oluşmasında kullanılırlar (Vari 2002). Sıvı faz oluşumunda ergiticiler olarak en çok potasyum feldispat (mikroclin veya ortoklas), sodyum feldispat (albit) ve kalsiyum feldispat (anortit) kullanılır. Diğer malzemeler nefelin siyenit, dolomit, vollastonit ve talktır (Votolini ve ark. 2001; Zanelli ve ark. 2003). Potasyum ve sodyum feldispat arasındaki katı eriyikler “alkali feldispatlar”; sodyum ve kalsiyum feldispatlar arasındaki katı eriyikler ise “plajiolklas feldispatlar” olarak bilinir. Alkali alüminosilikatlarda ergime süreci toprak alkali alüminosilikatlardan daha kademelidir. Potasyum feldispat ($K(AlSi_3O_8)$) ~ 1150 °C’de, sodyum feldispat ($Na(AlSi_3O_8)$) ~ 1118 °C’de, kalsiyum feldispat ($Ca(Al_2Si_2O_8)$) ağırlıkça yüksek alümina ve düşük silika içeriğinden dolayı ~ 1550 °C’nin üzerinde ergimeye başlar. Birden çok alkali ya da toprak alkali oksit olması durumunda reaksiyon hızlanır ve düşük sıcaklıklarda ergime gerçekleşir (Tarvornpanich ve ark. 2008).

Feldispatlar, porselen karolarda ve açık renkli düşük gözenekli ürünlerde % 25-55 oranında kullanılmaktadır. Üreticiler potasyum veya sodyum feldispat seçimini son ürünün özelliklerine göre yapmaktadırlar. Potasyum feldispat sodyum feldispata göre daha az enerjili bir ergitici fakat daha uzun bir vitrifikasyon aralığında çalışmayı sağlar (Anonim 2002).

Ergitici mineraller arasında bulunan vollastonit ($CaSiO_3$) tek pişirim ürünlerde bünyelerin eğme mukavemetini iyileştirir, pişme küçülmesini düşürür ve bünynenin termal genleşme karakteristiğine bağlı olarak fırın devir hızını artırır. Ayrıca porselen karolarda beyazlaştırıcı olarak kullanılır (Anonim 2002).

Talk ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_{10}$), ısıtıldığında (özellikle yeterli saflıkta ve düşük demir içeriğinde), 1050 °C’ye kadar inert malzeme olarak davranır daha yüksek

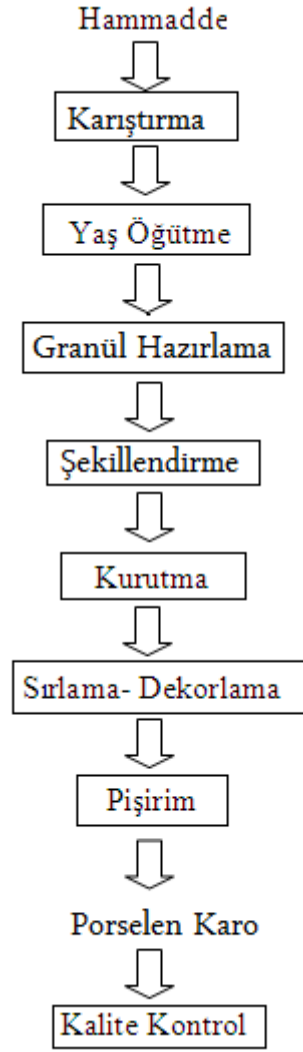
sıcaklıklarda ise ergitici malzeme gibi davranarak reaksiyonlara ortak olur. Bünye içindeki küçük yüzdelerde (% 2-5) bile çok önemli katkılar sağlayabilir ve alkali feldispatlarla düşük ergime noktalı ötektik karışımlar oluşturabilir. Bu etkiler genellikle çok düşük su emmeli yoğun ürünlerin (porselen karolar) üretiminde istenilen bir durumdur. Talk bakımından zengin bünye bileşimleri hızlı pişirim için de uygundur. Çünkü bu bileşimler çok düşük miktarda gaz çıkışı gösterirler. Talk, tek pişirim vitrifiye ürün bileşimlerine düşük oranlarda eklendiğinde (genellikle % 5) pişirim sıcaklığının düşmesini ve pişirim hızının artışı sağlar (Anonim 2002).

2.1.4. Yardımcı bileşenler

Bu bileşenler diğer bileşenlerden hazırlanan çamuru reolojik olarak uygun duruma getirmede kullanılırlar. Yardımcı bileşenler, üretim sürecini kolaylaştıran ve bünyeye belli özellikler kazandıran ilavelerdir (su, Na-silikat, sodyum tripolifosfat). Bunlar organik ya da inorganik olabilirler (Vari 2002; Voltolini ve ark. 2001). Porselen karoların üretiminde kullanılacak su, içerdiği Ca^{+2} , Mg^{+3} , Na^{+2} , K^{+} katyonlarının çamurun reolojisini ve plastikliğini etkilemesi açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle kullanılan suyun sık aralıklarla kontrol edilmesi gerekir (Carty ve Senapati 1998).

2.2. Üretim Süreci

Yeni üretim teknolojilerinin gelişmesi ve alternatif hammaddelerin uygulanması üzerine devam eden araştırmalar ve dekorlama sürecindeki yenilikler porselen karoları diğer seramik karolar arasında önemli bir konuma getirmiştir. Bu yüzden son ürünün istenilen kalite ve standartlara uygun olması üretim sürecine bağlıdır. Şekil 2.2’de genel olarak porselen karo üretim sürecine ait akım şeması mevcuttur (Anonim 2002).



Şekil 2.2. Porselen karo üretim akım şeması (Anonim 2002)

2.2.1. Porselen karo özellikleri

Porselen karolar düşük su emme ve yüksek kırılma mukavemeti, dona ve kimyasallara direnç, aşınmaya dayanım gibi yüksek teknik özellikler ile karakterize edilen seramik malzemelerdir (Carbajal ve ark. 2007; Raimondo ve ark. 2009). ISO 10545 standartlarına göre teknik özellikler Çizelge 2.1’de verilmiştir (Anonim 2002; Raimondo ve ark. 2009).

Çizelge 2.1. ISO 10545 standartlarına göre porselen karo bünyelerin sahip olması gereken özellikler (Anonim 2002)

Özellikler	İlgili Standart	Standart Değerler
Boyut ve yüzey düzgünlüğü	10545-1 10545-2	Kalınlığa bağlıdır, $\pm\%5$
Su emme	10545-3	$\leq\%5$
Kırılma mukavemeti	10545-4	1300- min. 700 N
Derin aşınma direnci	10545-6	$<175 \text{ mm}^2$
Yüzey aşınma direnci	10545-7	Üretici tarafından belirlenir
Çatlamaya karşı direnç	10545-11	Gerekli
Dona dayanım	10545-12	Gerekli
Ev kimyasallarına direnç	10545-13	min. GB sınıfı
Lekelenme direnci	10545-14	min. sınıf 3
Renk farklılığı	10545-16	Test yapılabilir

2.2.2. Hammaddelerin hazırlanması

Porselen karo ürünler için üretilmek istenen ürüne bağlı olarak hammadde seçimi yapılmakta ve süreç teknolojileri geliştirilmektedir. Ürünlerin özelliklerini etkileyen en önemli faktörler; reçete bileşimi, hammaddelerin tane boyutu ve pişirim sıcaklığıdır. Porselen karo üretim aşamaları boyunca herhangi bir hata olmaması için kullanılacak hammaddelerin seçimi ve kontrolü oldukça önemlidir.

Bünyeyi oluşturan hammaddelerin; kimyasal analizi, kütle kaybı, minerolojik analizi, tane boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, yoğunluğu ve killer için katyon değiştirme kapasitesi, süspansiyon pH'ı belirlenmelidir (Reed 2000).

2.2.3. Öğütme

Kırma ve öğütme malzemelerin aglomerasyonunu önlemede ve uygun tane boyut dağılımına getirilmesinde önemli süreçlerdir (Reed 1995). Öğütmenin amaçları tüm hammaddelerin homojen karışmasını sağlamak, tane boyutunu azaltarak safsızlıkların uzaklaşmasına yardımcı olmak (yaş öğütme daha uygun),

ilaveler ve bileşenler arasında homojenliği sağlamak, tane boyutunu düşürerek spesifik yüzey alanını azaltmak (karıştırma ve pişirim sırasında reaktiviteyi arttırmaktadır), granül karakterinin ve şekillendirmenin uygun şekilde yapılmasına yardımcı olmaktır. Yoğun paketlenme dağılımı; sadece çamurdaki su gereksiniminin azalmasında, preslenmiş karo yoğunluğu ve mukavemetinin artışında değil aynı zamanda pişen karoda piroplastik deformasyon dayanımının artmasında önemli rol oynar (Reed 2000).

Öğütme süreci kuru ve yaş olmak üzere ikiye ayrılır. Kuru öğütmede hammaddeler presleme için gerekli uygun nem içeriği ile hazırlanır. Kuru öğütmenin avantajı, yatırım maliyetinin ve üretim masraflarının daha düşük olmasıdır. Kuru öğütme dağılma (aglomerasyon boyutunun ve segregasyon derecesinin azaltılması), karıştırma ve granülasyondan oluşmaktadır (Reed 2000). Kuru öğütme suyun tüketimini ve maliyetini düşürmekte, modern nemlendirme sistemleri, kalıp dolumu ve presleme için uygun koşulları sağlamaktadır. Ayrıca düşük mekanik dayanım (büyük boyutlu üretimler), kalıp dolum zorlukları, kalıpların çabuk aşınması, yüksek kurutma ve pişirme süreleri gibi sorunları ortadan kaldırmaktadır. Ancak teknolojik açıdan kuru öğütmede kullanılan değirmenler, farklı bileşenleri etkili bir biçimde karıştırma yeteneğine sahip değildir. Bu durum, çok bileşenli sistemlerde bünyelerin hazırlanmasında zorluk yaratmaktadır (Vari 2002). Yaş öğütmede ise hammaddeler değirmene ilave edilerek çamur haline getirilir. Bilyalı değirmenler vasıtasıyla karıştırma ve öğütme gerçekleşir. Çamur dağıtılır, pompalanır, elekten geçirilir ve püskürtmeli kurutucuya sevk edilir. Yaş öğütmenin avantajı yüksek oranda katı ve az miktarda su yüklemelerinde üretim maliyetlerinin daha düşük olmasıdır (Reed 2000). Bu öğütme çeşidinin bir diğer avantajı da presleme için yüksek kalitede granül üretimi sağlamasıdır. Teknolojik açıdan yaş öğütmede kullanılan değirmenlerin öğütme ortamı, bilyaların hareketi ve miktarı önemlidir. Yaş öğütme daha kısa öğütme zamanı, enerji tüketimi ve daha yüksek verim sağlar. Bir başka avantajı öğütme ve sırlama hattında kullanılan yıkama suyunun yeniden kullanılabilir olmasıdır (Vari 2002).

Porselen karo bünyeleri ve diğer seramik karo bünyelerinin arasındaki temel farklılıklardan biri öğütmedeki tane boyutudur. Porselen karo bünyelerinde

tane boyutu daha küçük ve homojen olarak dağılmış olmalıdır. Çizelge 2.2’de farklı seramik bünyelerin tane boyutları kıyaslanmıştır (Voltolini ve ark. 2001).

Çizelge 2.2. Farklı seramik karo bünyelerde tane boyut dağılımı yüzdeleri (Voltolini ve ark. 2001)

Tane Boyutu	Porselen Karo	Sırlı Porselen Karo	Yer Karosu	Duvar Karosu
<63 mm	99	98	95	91
<45 mm	96	90	-	-
<20 mm	85	75	-	-
<10 mm	70	63	-	-
<5 mm	40	50	-	-
<2 mm	38	36	26	21

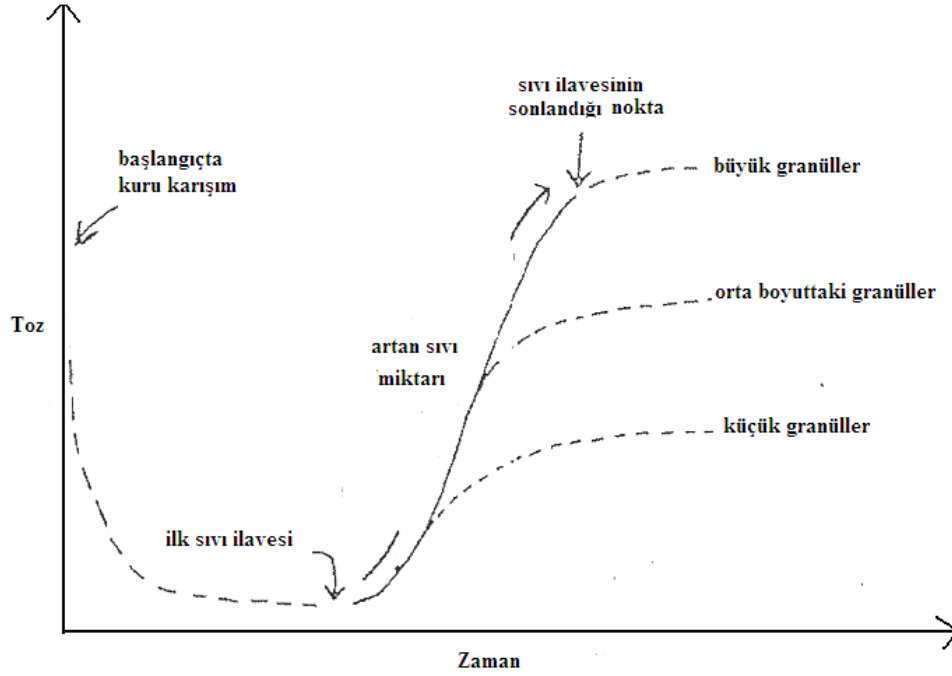
2.2.4. Granül hazırlama

Homojen ve küresel granüllerin üretilmesi için sıcak kurutma ortamına çamurun püskürtülmesi ile granül oluşturulur (Reed 1995). Bu süreçte 25-30 bar basınçla beslenen çamur; damlacıklar halinde püskürtmeli kurutucuda püskürtülürken 500-600 °C’deki sıcak hava ile karşılaşır. Sıcak hava damlacıkları çevreleyerek suyun buharlaşmasını sağlar. Kuruyan tozlar aglomeralar halinde kurutucudan alınıp presleme için silolara toplanır (Vari 2002; Reed 2000). Her sistemde granülasyon için sıvı bileşiminin kritik bir değeri vardır. Yüksek miktarda su kullanıldığında granüllerin gözenek miktarı ve boyut dağılımı artacaktır (Reed 1995). Eklenen sıvı miktarına bağlı granül boyutu değişmektedir (Şekil 2.3).

Pres kalıbının hızlı ve homojen şekilde doldurulması yeterli ham mukavemet için püskürtmeli kurutucu öncesi ve sonrasında kontrol edilmesi gereken parametreler;

- Kurutucuya sevk edilen çamurun katı konsantrasyonu,
- Çamur yoğunluğu ve viskozitesi,
- Kurutucuya çamuru sevk etme basıncı,
- Sirkülasyonu sağlayan havanın sahip olduğu nem ve sıcaklık,
- Püskürtmeli kurutucu nozullarının geometrisi,

- Kurutucudan çıkan granüllerin nemi, boyut dağılımı ve şeklidir (Reed 2000; Vari 2002; Garcia-Ten ve ark. 2004).

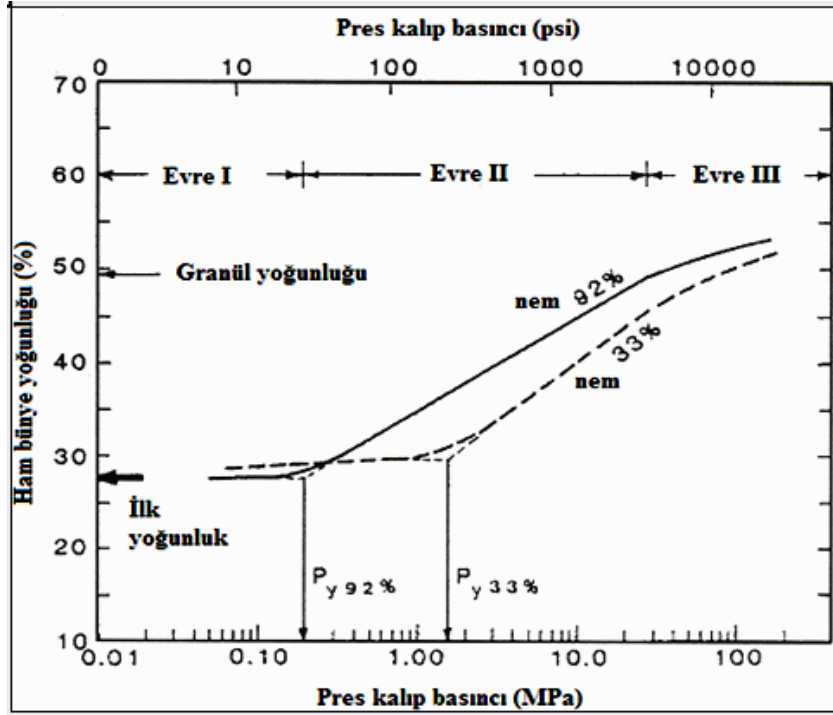


Şekil 2.3. Sabit karıştırma sırasında sıvı miktarına bağlı granül boyut gelişimi (Vari 2002)

2.2.5. Şekillendirme

Seramik karoların şekillendirilmesinde presleme yöntemi kullanılır. Presleme seramik karo bünye hazırlanmasının son aşamasıdır (Voltolini ve ark. 2001). Ham karoda oluşan yoğunluk değişimi ve presleme üç aşamada gösterilebilir (Şekil 2.4):

- İlk aşamada; kalıbın doldurulması ve ilk presleme ile granüllerin kayma ve yeniden düzenlenmesi sonucu dolgu yoğunluğunun biraz üzerinde bir yoğunlaşma elde edilir. Bu aşamada granüller arası boşluk, granül içindeki taneler arası boşluklardan çok daha büyüktür.
- İkinci aşamada; ikinci presleme ile granüller kırılarak granül boşlukları arasındaki hava çıkarılır ve granüller arası boşlukların hacmi azalır.
- Son aşamada; üçüncü presleme ile şekillenen karoda granüller arası boşluk yok olur ve taneler paketlenir (Reed 2000; Vari 2002).



Şekil 2.4. Farklı basınç noktalarında toz granüller için genel preslenme diyagramı (Reed 2000)

Presleme sürecinde üniform yoğunlukta ürün sağlayabilmek için presleme öncesi ve sonrasında kontrol edilmesi gereken parametreler:

- Pres dolum sisteminin kontrolü (kalınlık ve gramaj farkı),
- Pres kalıp ayarları (ebat ve kalınlık farkı),
- Pres basınç kontrolü (kuruma ve pişirmede deformasyon),
- Granül nemi,
- Şekillendirilen karonun boyutları, kırılma mukavemeti ve küçülmesidir.

Bu kontroller yapılmadığında kurutma ve pişirme sonrasında çatlama ve deformasyon hataları ile karşılaşılır (Arcasoy 1983; Vari 2002).

Porselen karo sektöründe eğilim gölgeli, doğal renkler içeren ürün üretimine doğru kaymaktadır. Bu nedenle de günümüzde farklı estetik görünümeler sunan yeni presleme teknolojileri üzerinde durulmaktadır. Bunlara örnek olarak: pres öncesi uygulamalar, porselen karo üretimi için kullanılan hareketli siloyla donanmış sistemler, değişken besleme sistemleri ile donanmış pres besleme

üniteleri ve çift pres verilebilir. Günümüzde bu teknolojiler içinde en çok ilgi çeken çift pres teknolojisidir (Cicognani 2004). Çift presin ilk aşaması olan ilk sıkıştırmanın amacı bünye üzerine uygulanacak aplikasyonu taşıyabilecek kadar mukavemet kazandırmaktır. İlk presten çıkan ürüne yaş veya kuru aplikasyon uygulanıldıktan sonra ürün ikinci preste asıl mukavemetini kazanmaktadır. Ürün estetiğinin gelişmesine imkân tanıyan bu teknolojiye yaygın olarak kuru aplikasyon kullanılmaktadır. Çift pres teknolojisi sırlama bantlarını ortadan kaldırdığından sürecin su ve enerji ihtiyacı azalmakta, maliyet düşmekte, üretim alanı genişlemekte ve çevre kirliliği azalmaktadır. Bu yeni teknoloji sayesinde geleneksel ürünlerden tamamen farklı yeni ürünler elde edilebilmektedir (Garcia 2004).

2.2.6. Kurutma

Seramik karolarda pişirme işleminden önce yapılacak en önemli işlem kurutmadır (Arcasoy 1983). Kurutma üç aşamaya ayrılır. İlk aşamada sıvı ile dolu gözeneklerden bünye yüzeyine doğru su buharlaşmaktadır. Buharlaşma hızı yüzeydeki nemin difüzyonuyla kontrol edilir (Scherer 1995). Buharlaşmanın miktarı; kurutma havasının sıcaklığına, hızına ve süresine, ürün boyutuna bağlıdır (Arcasoy 1983). Kurutmanın ikinci aşamasında bünyede küçülme durmuştur ve sıvı/buhar, ara yüzeyi oluşturan gözeneklere girmektedir. Son aşamada ise gözenek duvarlarında kalan sıvı film bünyeyi terk eder. Ortaya çıkan gözenekler buharlaşarak uzaklaşan su miktarı ile orantılıdır. Bünye geçirgenliğinin artması (gözenek boyutunun artması) ya da sıvı viskozitesi buharlaşma hızının düşmesinden ve basınç farklılıklarından dolayı bünyede kurutma stresleri oluşur (Scherer 1995; Reed 1995).

Kurutma çok hızlı olduğunda farklı küçülmeler ve büzülmeler oluşacaktır. Kurutmaya etki eden parametreler;

- Çamur bünyesindeki hammaddelerin mineral türleri,
- Bünyede eriyen tuzların olup olmadığı,
- Moleküllerin yapısal düzeni,
- Çevrenin koşulları (nem),

- Ortamdaki hava sıcaklığı,
- Kurutmaya giren ham ürünlerin boyut, şekil ve nem kontrolleri olarak sıralanabilir.

2.2.7. Sırlama ve dekorlama

Reçetesindeki hammadde oranlarına göre tartılan sır bilyalı değirmenlerde uygun tane boyutuna gelene kadar öğütülür. Seramik karo üretiminde en çok kullanılan sırlama yöntemleri püskürtme ve akıtma ile sırlamadır. Püskürtme yönteminde sır pistole adı verilen özel püskürtme tabancaları ile karo üzerine atılır. Sır tabancasının püskürtme ağız açıklığı, püskürtme basıncı, sırn yoğunluğu, püskürtme mesafesi önemlidir. Akıtma yönteminde ise sırn sürekli beslenen bir haznenin alt kesit açıklığından sürekli bir film oluşturacak şekilde sır perdesinin altından geçen karolara akması sağlanır. Bu yöntemde başarılı bir sırlama için sır haznesinin iyi beslenmesi, sırn eleklerden geçirilmesi (çapakları önlemek için), hazne-perde aralığının iyi ayarlanması gerekir (Arcasoy 1983).

Pazarın porselen karodan beklentisi teknik ve estetik kalitenin birlikte yakalanmasıdır. Bu amaçla doğal taşlara, mermere ve granitlere benzeyen doğal görünümlü karolar da üretilmektedir (Garcia 2004). Bu isteği karşılamak için kuru uygulanan kalsine sır, granül sır, granül firit ve mikronize toz gibi yarı mamul malzemeler üretilmektedir. Özel elek baskı veya birden çok besleme kafasına sahip makinelerle renklenmiş kuru malzemeler belirlenen tasarıma göre karo yüzeyine uygulanır. Bir diğer metot, renkli masse ve renkli yarı mamül ürünlerin pres öncesine yerleştirilen silolardan tartım üniteleri ile gereken miktarlarda karıştırılıp pres kalıbına boşaltıldığı çift pres teknolojisidir (Anonim 2011d).

2.2.8. Pişirim

Seramik üretiminde pişirme (sinterleme) ısı ile ham bünye içindeki fiziksel ve kimyasal dönüşümlerin gerçekleştiği, pişmemiş ve mekanik açıdan zayıf ürünü kararlı duruma dönüştüren bir süreçtir. Sinterlemede yoğunlaşma ve tane büyümesi mekanizmalarıyla gözeneklilik azalır (Remmey 1994). Üretim hattında

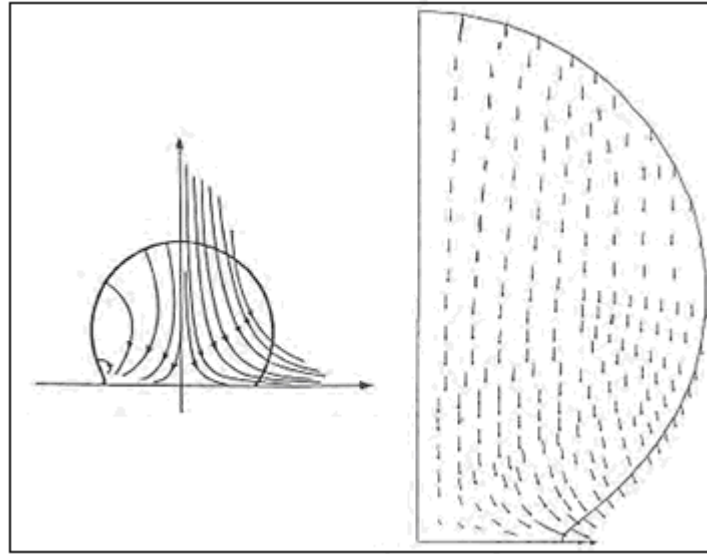
fark edilmeyen hatalar bu süreçte ortaya çıkar (Manfredini ve Pennisi 1995). Fırındaki atmosfer, sıcaklık ve süre porselen bünyedeki kimyasal reaksiyonları ve mikroyapı gelişimini etkiler (Carty ve Senapati 1998). İyi bir pişirme yerçekimi kuvveti altında bünyede deformasyon olmayacak şekilde yoğunlaşmayı sağlayacak sıvı faz viskozitesi ve miktarı ile oluşur (Kingery ve ark. 1976). Pişirim süresince oluşan reaksiyonlar ve dönüşümler Çizelge 2.3’de verilmiştir (Manfredini ve Pennisi 1995). Sinterleme sürecini kontrol eden faktörler ve bunların etkileri Çizelge 2.4’dedir (German 1996).

Seramikler çeşitli sinterleme mekanizmalarına bağlı olarak sinterlenirler. Silikat sistemlerinde yüksek oranda sıvı faz miktarı ile yoğunlaşmanın sağlandığı sinterleme mekanizması, viskoz sinterlemedir (vitrifikasyon). Amorf malzemelerde tane sınırı bulunmadığından boyun oluşumu ve yoğunlaşma viskoz akışla sağlanır (Şekil 2.5) (Rahaman 2003). Viskoz sinterleme ile açık gözeneklerin kaybolması, küçülme, kapalı gözeneklerin oluşumu, camsı fazın gelişmesi gibi fiziksel değişimler gerçekleşir. Şekil 2.6’da tipik porselen bünyenin pişirim sürecinde gerçekleşen değişimler gösterilmiştir (Manfredini ve Pennisi 1995; Remmey 1994).

Viskoz sinterleme ile yoğunlaşma tane boyutu, viskozite ve yüzey gerilimine bağlıdır. Silikat malzemeler için yüzey gerilimi çok fazla değişmemektedir. Viskoz akışla sinterlenen malzemelerde deformasyon olmaksızın yoğunlaşma sağlanmasının en iyi yolu; ince taneli ve homojen dağılımlı (ince killer, talk gibi) malzemeler kullanmaktır (Kingery ve ark. 1976; Hrma 2006).

Çizelge 2.3. Porselen bünyenin pişirimi boyunca gerçekleşen dönüşüm ve reaksiyonlar
(Manfredini ve Pennisi 1995)

Dönüşümler ve Reaksiyonlar	Sıcaklık (°C)
Kuruma	100-150
Zeolitik ve tabakalar arası suyun kaybı	150-400
Organik bileşenlerin oksidasyonu	250-650
Sülfütlerin oksidasyonu	400-700
Camsı fazın cam geçiş sıcaklığı	450-650
Kristal suyun uzaklaşması	450-700
α - β kuvars dönüşümleri	573-575
Kalsitin bozunması	750-900
Yeni kristalin fazların oluşumu	900-1250
Feldispatların ergimesi	1050-1200
Sinterleme	1100-1350

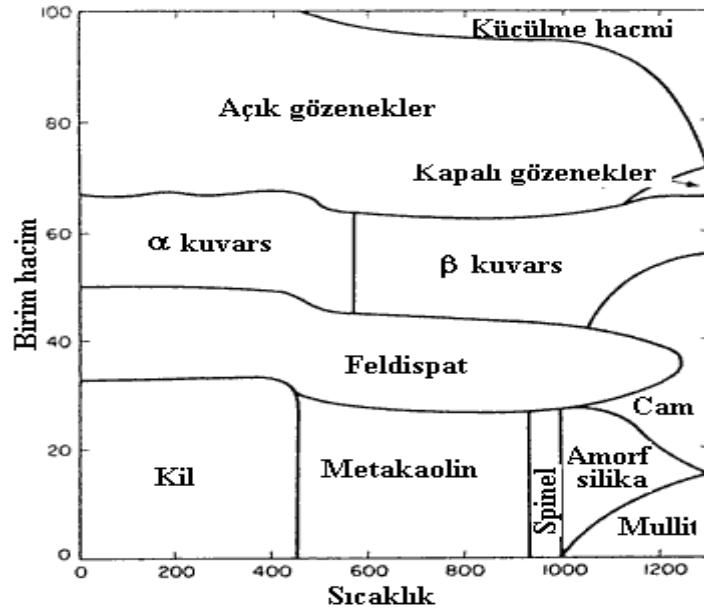


Şekil 2.5. Viskoz akışla oluşan yoğunlaşma (Rahaman 2003)

Çizelge 2.4. Sinterleme sürecini kontrol eden faktörler ve etkileri (German 1996)

Sinterleme Sürecini Kontrol Eden Faktörler	Etkileri
Tane boyutunda azalma	Hızlı sinterleme Yüksek genleşme Yüksek safsızlık seviyesi
Sürede artma	Yüksek genleşme Tane büyümesi ve kabalaşması Verim düşmesi
Sıcaklıktaki artış	Yüksek küçülme ve genleşme Tane büyümesi, gözenek kabalaşması Daha az kararlılık Fırın sınırları
Ham yoğunluktaki artış	Az küçülme Küçük gözenekler Yüksek nihai yoğunluk Üniform boyut
İlavelerdeki artış	Yüksek mukavemet Homojenlik problemleri Yüksek sinterleme sıcaklığı
İlavelerinin kullanımı	Hızlı sinterleme Düşük sinterleme sıcaklıkları Çarpıklık Tane büyüme kontrolü

Sinterlenme hızını en çok etkileyen faktör tane boyutudur. Küçük olan taneler daha fazla enerjiye sahiptir ve büyük tanelere göre daha hızlı sinterlenmektedir. Diğer önemli faktör viskozitedir. Camsı fazın sıcaklığa bağlı viskozitesi Vogel-Fulcher eşitliği ile ifade edilir (Eşitlik 2.1).



Şekil 2.6. Porselenin pişiriminde gerçekleşen değişimler (Remmey 1994)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{C}{T - T_0}\right) \quad (2.1)$$

Eşitlikte T mutlak sıcaklığı; η_0 , C ve T_0 sabitleri ifade etmektedir. Cam viskozitesi ve buna bağlı yoğunlaşma hızı cam bileşiminin değişiminden etkilenir.

Porselen bileşimlerindeki reaksiyonların ağır hareketliliğinden dolayı pişirim süresi ve sıcaklığı diğer önemli değişkenlerdendir. Kararlı bir yapı oluşturmak için yani minimum gözenek miktarı, maksimum yoğunluk ve küçülme için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Çoğunlukla sıvı fazdaki gözeneklerde sıkışan gazların basıncından dolayı genleşme başlar. Tersinmez reaksiyonların olduğu bu durumda sıcaklığın etkisi Arrhenius eşitliği ile ifade edilir (Eşitlik 2.2).

$$\log\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2.2)$$

Eşitlikte k reaksiyon sabiti ve T mutlak sıcaklık olup A sabiti hesaplanabilir. Bu eşitlik reaksiyon hızının diğer değişkenlerden çok sıcaklık faktörüne bağlı olduğunu göstermektedir (Schorr ve Fronk 1995; Hırma 2006).

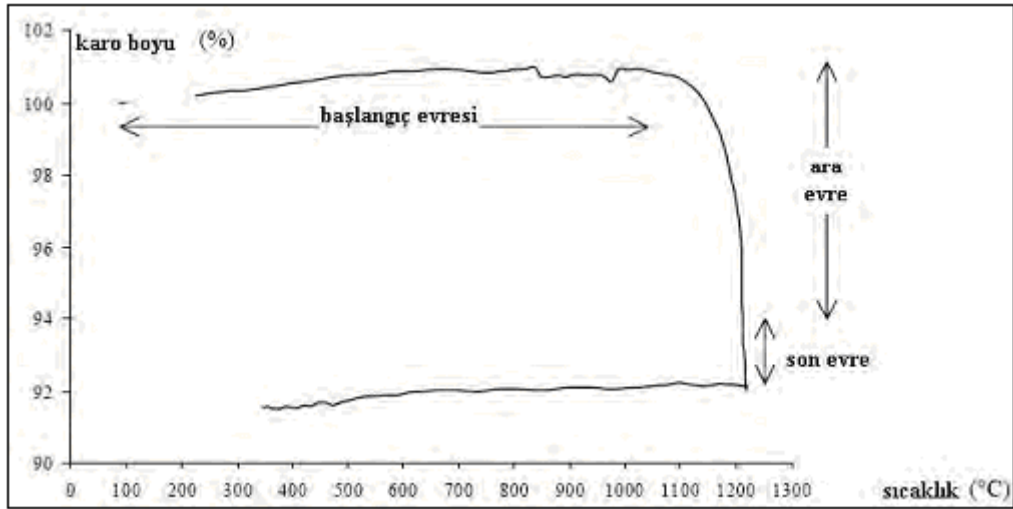
Atmosfer de sinterleme sürecini etkileyebilir. Malzemeler su buharı içeren atmosferde pişirildiklerinde feldispat içeren bünyelerin yoğunlaşmasında artış sağlanır. Atmosfer fırın içindeki ısı transferini, karbon ve sülfür uzaklaşmasını,

viskoziteyi, camsı fazın yüzey gerilimini ve kristalin malzemelerin reaktivitesini etkiler (Schorr ve Fronk 1995).

Porselen karoların pişme davranışı üç ana evre ile karakterize edilir (Şekil 2.7). Bu sinterlenme sürecinin başlangıç evresi 900-1000 °C sıcaklıklarında sıvı faz oluşumu ile başlamakta oluşan sıvı faz etkisi taneleri ıslatmakta ve spesifik yüzey alanını düşürmektedir (Carvalho ve Segadães 2004; Vari 2003). Spesifik yüzey alanındaki azalmaya karşılık lineer küçülme oluşmaktadır. Gerçekleşen bu lineer küçülme etkin mekanizmanın yüzey difüzyonu olduğuna işaret etmektedir. Başlangıç evresinde kil minerallerinin bozunması, amorf faz ve birincil müllitlerin oluşumu gerçekleşir (Zanelli ve ark. 2003; Zanelli ve ark. 2004a). Bu evrede pişirim süresi arttıkça gelişen sıvı fazın taneleri çevreleyerek temas noktalarında itici güçte kapiler basınç (P_c) uygulamaktadır. Bu basınç taneleri daha da yakınlılaştırarak değişen gözenek boyutu ve şekli ile küçülmenin artmasını, gözenek miktarının düşmesini sağlamaktadır. 1180 °C’de gözenekler kapanmaktadır ve içinde hava bulunan gözenek yoğunlaşmaya karşı gözenek duvarlarına basınç (P_g) uygulamaktadır. 1200 °C üzerinde ise gözenek içindeki gaz basıncının artışı ile genleşme gerçekleşir. Bu durumda sinterleme hızı Eşitlik 2.3 ile belirlenir.

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon dt} = \frac{3}{4\eta_s} (P_c - P_g) \quad (2.3)$$

Eşitlikte ε gözenek, η_s sistemin viskozitesi, P_g gözenek içindeki gaz basıncı ve P_c kapiler basınç olup; $P_c = -2\gamma/r$ ’ yi ifade etmektedir. γ yüzey gerilimi ve r gözenek yarıçapıdır (Sanchez ve ark. 2009).



Şekil 2.7. Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi
(Zanelli ve ark. 2004a)

Sinterleme kinetiklerinin hesaplanmasında çeşitli modeller geliştirilmiştir. Viskoz akışta malzeme taşınımının sistemdeki enerji dengesi tarafından kontrol edildiği Frenkel tarafından ortaya konulmuştur (German 1996; Rahaman 2003). Frenkel'in viskoz akış modeli sinterlemenin ilk kademelerindeki küresel, tek dağılımlı taneleri tanımlar ve merkezleri birbirine yakın olan iki eşit tanenin çekme hızının hesaplanmasını sağlar (Kim ve So 2000). Başlangıçta temas halinde olan iki tane ve aradaki tane yüzeyi eğrisi (ρ), küre yarıçapında negatif yönde basınç uygular. Bu durum, sürenin de artışı ile beraber gözenek bölgesine doğru viskoz akışa neden olur. Başlangıç boyun büyüme hızı Eşitlik 2.4'te (Frenkel Eşitliği) verilmiştir (Kingery ve ark. 1976).

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\gamma}{2\eta\rho} \right)^{\frac{1}{2}} x t^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

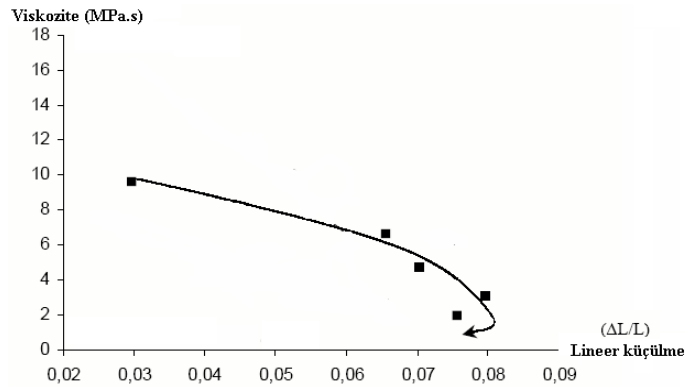
Burada ρ : eğrilik, η : viskozite, γ : yüzey gerilimi, r : tane yarıçapı, t : süre olup, temas yarıçapındaki artış $t^{1/2}$ ile taneler arası mesafedeki artış t (süre) ile orantılıdır. Bu sürecin hızının önemini belirlemede yüzey gerilimi, viskozite ve tane boyutu önemlidir (Kingery ve ark. 1976).

Tane merkezlerinin birbirine yaklaşmasıyla küçülme ($\Delta L/L_0$) oluşur ve Eşitlik 2.5 ile ifade edilir.

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \frac{3\Delta L}{L_o} = \frac{9\gamma}{4\eta r} t \quad (2.5)$$

Küçülme oranı yüzey gerilimi ile doğru, viskozite ve tane boyutu ile ters orantılıdır (Kingery ve ark. 1976).

Sinterlemenin 1050-1200 °C sıcaklıklarındaki ara evresinde birbirine bağlı gözeneklere doğru hızlı bir şekilde difüzyon gerçekleşir, gözenek küçülmesinin hızı ise γ/η ile orantılı ve sıcaklığa bağlıdır (Reed 1995). 1100 °C pişirim sıcaklığında yüksek miktarda olan sıvı faz gözenekleri doldurmaya başlar. Sıvının çoğu camsı faz olarak seramik bünyede kalacaktır. Daha yüksek sıcaklıklarda camsı fazdan yeni kristalin fazlar oluşur. Bu evrede sıvı faz hem gözeneklilik hem de spesifik yüzey alanının azalmasında etkilidir (Carvalho ve Segadães 2004). Şekil 2.8’de porselen karo bünyesinde lineer küçülme ile viskozite arasındaki ilişki gösterilmiştir. Viskozitenin düşüşüne bağlı olarak küçülme miktarı artmaktadır.



Şekil 2.8. Lineer küçülme ile viskozite arasındaki ilişki (Zanelli ve ark. 2004a)

Maksimum yoğunlaşmanın sağlandığı ara evrede farklı sinterleme sıcaklıklarında faz bileşimi çok fazla değişmez. Daha yüksek ısı seviyelerde kuvars çözünmesine bağlı olarak müllit ve camsı faz miktarında küçük değişiklikler gözlenebilir. Sıvı faz viskozitesi sıcaklıkla düzenli olarak azalır. Ancak bu etki, potasyumca zengin fazlarda daha belirgindir. Bu evrede açık gözenekleri dolduran viskoz akışa karşı yoğunlaşma hızı 1200 °C’ye kadar düzenli şekilde artar. Küçülme 1150 °C’de maksimum değerine ulaşır, daha

yüksek sıcaklıklarda ise çok fazla değişmez. Bu davranış faz dönüşümleri sonucu hacim değişimlerinden etkilenir, özellikle kuvarsla feldispatın ötektiğindeki ergiyen sıvı fazın düşük yoğunluğundan dolayı hacimde % 10 kadar bir artış sağlanır. Sıvı fazın düşük viskozite değerinde küçülme miktarı artar. Bu durum, viskoz akışla oluşan yoğunlaşma oranının sıvı faz miktarından çok, viskozite değerine bağlı olduğunu gösterir. Yoğunlaşma hızının kontrolü sıvı fazda katının çözünürlüğü ile sağlanır. Bu durum sıcaklığa bağlı viskoziteden kaynaklanmaktadır. İlk evrede % 60-69 olan sıvı faz, artan süre/sıcaklık ile % 78'e kadar ulaşır (Zanelli ve ark. 2004a).

Pişirim koşullarına bağlı olarak 1000 °C üzerine ısıtılan malzemede feldispat ve diğer ergiticiler ergir, müllit gelişir, kuvars çözeltiye geçer ve gözenek eliminasyonu gerçekleşir. Kil kalıntıları içine alkaliler difüze olur (Schorr ve Fronk 1995). Müllit oluşum hızı ve kuvars çözünmesi malzemelerin tane boyutuna ve tipine, ikincil ergitici ilavelerin ve safsızlıkların oranına bağlıdır (Reed 1995).

J.K. Mackenzie ve Shuttleworth viskoz bünyede izole olmuş eşit boyutlu gözeneklerin varlığından kaynaklanan küçülme oranı için bir eşitlik türetmiştir. Bu eşitlik, Frenkel eşitliği kullanılarak, küresel gözenekler içeren bünynin yoğunlaşmasını temsil etmektedir. Esas problem, yoğun malzemenin viskozite ve gözenekliliğinden gözenekli malzemenin özelliklerini belirlemektir. Kullanılan yaklaşım metodu Eşitlik 2.6'da verilmiştir (Kingery ve ark. 1976).

$$\frac{d\rho'}{dt} = \frac{2}{3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} n^{1/3} \frac{\gamma}{\eta} (1-\rho')^{2/3} \rho'^{1/3} \quad (2.6)$$

Burada ρ' : göreceli yoğunluk, n: malzemenin birim hacmindeki gözenek sayısıdır. Gözenek sayısının; gözenek boyutu ve yoğunluğa bağlı ifadesi Eşitlik 2.7 ve 2.8'de verilmiştir.

$$n \frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{\text{gözenek hacmi}}{\text{katı hacmi}} = \frac{1-\rho'}{\rho'} \quad (2.7)$$

$$n^{1/3} = \left(\frac{1-\rho'}{\rho'} \right)^{1/3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{r} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.7 ve Eşitlik 2.8, Eşitlik 2.9'u verir.

$$\frac{d\rho'}{dt} = \frac{3\gamma}{2r_0\eta}(1 - \rho') \quad (2.9)$$

Burada r_0 : tanelerin ilk yarıçapıdır. Tam yoğunlaşma için Eşitlik 2.10 verilmiştir (Kingery ve ark. 1976).

$$t \approx \frac{1.5r_0\eta}{\gamma} \quad (2.10)$$

Sinterlemenin 1200 °C'den yüksek sıcaklıklarda başlayan son evresinde feldispatların ergimesi ile kapalı gözeneklerdeki gazların çözünmesi ve camsı faza difüzyonu gerçekleşir. Küçük gözenekler, küçülmede daha büyük itici güce sahiptir (Reed 1995; Gil ve ark. 2006). Bu evrede, faz bileşimi dengeye ulaşır, sadece müllit ve kuvarsın bir miktar çözünme reaksiyonları gerçekleşir. Kapalı gözenekler büyük, birbirinden ayrı ve küresel şekilli olup açık gözenek tamamıyla kaybolmadan önce artmaya başlar. Porselen karo mikroyapısını etkileyen en önemli olay kapalı gözeneklere dolmuş gazların çözünebilirliği ve kabalaşmasıdır. Mikroyapıdaki gözenek kabalaşması, yüksek camsı faz miktarı ve camsı fazda kalıntı kristallerin kalmaması karoda deformasyona neden olur (Zanelli ve ark. 2003; Zanelli ve ark. 2004a; Gil ve ark. 2006).

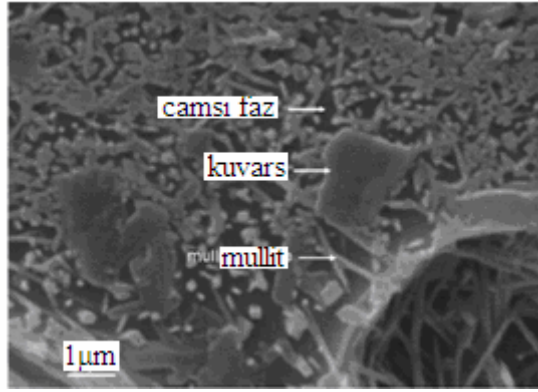
Hızlı pişirim teknolojisi, porselen karo endüstrisine minimum enerji kullanımı ve emisyon miktarının önemli ölçüde azalması gibi avantajlar sunmaktadır. Hızlı pişirim için gerekli koşullar şunlardır;

- Ürünlerin fırın hattına doğru olarak yerleştirilmesi,
- Fırın içi ısı dağılımı ve transferinin iyi yapılıp yapılmadığı,
- Ürünün tüm bölgelerine eşit dağılım sağlanacak şekilde kritik ısıtma hızının belirlenmesi,
- Yüksek sıcaklık ve kısa pişirim döngüsüne daha kararlı sır ve bünye bileşimlerinin hazırlanmasıdır (Manfredini ve Pennisi 1995).

Pişirme sonrasında ortaya çıkan hatalar pişirme sürecinden ya da diğer üretim basamaklarından kaynaklanabilir. Son ürünün; küçülme ve su emme miktarı, pişme mukavemeti, aşınmaya dayanımı, renk analizi tespit edilerek standartlara uygunluğuna karar verilir.

2.3. Karoların Mikroyapısı

Porselen mikroyapısı genel olarak camsı faz, mullit ve kuvars kristallerinden oluşmaktadır (Şekil 2.9) (Martín-Márquez ve ark. 2008; Kara ve ark. 2009; Kayacı ve ark. 2009). İstenen mekanik özellikte, düşük maliyetli porselen bünye gelişimi için mikroyapı ve fazları etkileyen bileşenlerin, ergiticilerin seçimi ve alkali oranları önemlidir (Becker ve ark. 2000).



Şekil 2.9. Porselen bünyeye ait mikroyapı görüntüsü (Kivitz ve ark. 2009)

Difüzyon mekanizmasına bağlı olarak müllit kristalleri mikroyapıda üç farklı morfolojide bulunur. İlki boyutları 0,2-0,6 µm uzunluğunda, 0,2 µm genişliğinde ve kil aglomeralarından oluşan birincil müllitlerdir. İkincisi 1200-1400 °C’de artan sıcaklıkla beraber yüksek uzunluk/genişlik oranına sahip ve sistem viskozitesinin düşük olmasına bağlı olarak birincil müllitlerden büyüyerek gelişen, feldispat-kil-kuvars reaksiyonu sonucu oluşan ikincil müllitlerdir. Üçüncü tip müllitler, yüksek alümina içeren sıvı fazdan oluşan ve daha yüksek uzunluk/genişlik oranına sahip müllitlerdir. Daha çok kaolinit-alümina karışımlarında oluşur. Porselenlerde yüksek mukavemet ve tokluk açısından yüksek uzunluk/genişlik oranına sahip müllitler tercih edilir (Martín-Márquez ve ark. 2010; Lee ve Iqbal 2001).

Martín-Márquez ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada endüstriyel porselen bileşiminde farklı sıcaklıklarda hızlı pişirim ile bünyelerin mikroyapılarını incelemiştir. Çalışmada müllit kristallerinin büyümesi difüzyon mekanizmasıyla

açıklanmıştır. Camsı yapının viskozitesi hem kristalleşmeyi hem de kristal büyüme hızını etkilemiştir. Yüksek pişirim sıcaklığı daha akışkan sıvı faz oluşturmuş ve iğnemsî kristal büyümesini ilerletmiştir, düşük sıcaklıklarda ise müllit kristallerinin uzunluk/genişlik oranı düşüktür.

Porselen karoların mikroyapı ve mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir faktör de kuvars tane boyutudur. Mattyasovszky-Zsolnay (1957); Schüller (1979); Kobayashi ve ark. (1992); Ece ve Nakagawa (2002); Carty ve Senapati (1998); porselen mikroyapısında oluşan çatlakların feldispat taneleri çevresinden geçip kuvars tanesine gelince durduğunu ve bunun nedeni olarak, kuvars içerisinde oluşan basma gerilmelerinin çatlakların ilerlemesi için gereken enerjiyi sönümlediğini belirtmişlerdir. Ancak kuvarsın yüksek termal genleşme katsayısı ve camsı fazın düşük genleşme katsayısı, sinterleme sıcaklığından soğutmaya kadar olan süreçte kuvars taneleri etrafında gerilme oluşturur.

Yüksek tane boyutuna sahip kuvars taneleri ve camsı faz arasındaki gerilmeden kırılmalar oluşur (Carty ve Senapati 1998; Carty ve Pinto 2002). Kuvars tanesinde gerçekleşen bu gerilmeler üretim sürecindeki ürün davranışını ve mekanik özellikleri olumsuz yönde etkiler (Sanchez ve ark. 2009)

Junior ve ark. (2009) tarafından yapılan başka bir çalışmada biri hızlı diğeri yavaş olmak üzere iki farklı soğutma hızına tabi tutulan porselen karo bünyelerin mekanik davranışında kuvars tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Yavaş soğutma hızına tabi tutulan numunede elastiklik modülü ve kırılma enerjisi artmış ve kuvars tane boyutunun da azalması ile kuvars taneleri etrafında çatlak boyutu azalmıştır. Hızlı soğutulan ve büyük taneli kuvars içeren numunede ise yüksek sıcaklıkta gelişen termal genleşmeden dolayı soğuma sırasında çatlak boyutu artmıştır.

Paganelli ve Sighinolfi (2009) tarafından yapılan çalışmada, farklı kuvars tane boyutuna sahip porselen bünyenin sinterleme sonrası mikroyapıları incelendiğinde; 20 μm 'dan küçük tane boyutuna sahip kuvarsın mikroyapıda bulunması daha homojen ve yoğun malzeme elde edilmesini sağlamıştır. Boyut yeterince küçük olmadığında ise mikroyapıda gözenekler ve tüm yapıyı etkileyen çatlak oluşumları ile karşılaşmıştır.

2.4. Karoların Mekanik Özellikleri

Seramik malzemelerin mekanik mukavemetlerinin gelişiminde gözenek sayısı ve boyutu önemli bir faktördür (Ivanchenko ve ark. 1999; Ece ve Nakagawa 2002; Karamanov ve Pelino 2008; Arias ve ark. 2003; Zanelli ve ark. 2004b). Gözenek miktarı ise pişirim boyunca oluşan sıvı faza bağlı olarak değişir (Villegas-Palacio ve Dinger 1996).

Mukhopadhyay ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada talkın illitik kil içeren porselen bileşiminde mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. Talkın çözünmesi ile Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarınca zenginleşen camsı faz kuvars tanelerinin bir kısmını çözmüştür ve sıvı fazın miktarını arttırmıştır. Böylece taneler arası gözeneklerin dolmasına yardımcı olmuştur. Açık gözenek değeri de sıfıra ulaşmıştır. % 3 talk ilaveli bünyelerde mekanik dayanım artışı göstermiştir.

Malzemelerin mukavemetini etkileyen bir diğer faktör ham yoğunluktur. Düşük ham yoğunluğa sahip seramik karolarda pişirim sonrası yüzeye kadar ulaşan gözenekler, özellikle porselen karo üretiminde kullanılan parlatma süreci sonrası yüzeyde açılan kırıklar mukavemeti olumsuz yönde etkiler (Griggs ve ark. 1996). Bu yüzden başlangıçta malzeme homojen gözenek boyut dağılımına ve yüksek yoğunluğa sahip olmalıdır. Bu sayede gözenek miktarı yanında gerekli ısı uygulama süresi de azalacaktır (Orts ve ark. 1993).

Porselen bünyelerin mekanik özelliklerini açıklamak için üç teori ortaya konulmuştur (Carbajal ve ark. 2007; Junior ve ark. 2010). Bunlar ;

Müllit hipotezi: Porselen bünyelerin mukavemetinin iğnemsiz müllit tanelerinin birbiri içerisine yapmış olduğu dizilime bağlı olduğunu savunur. Yüksek müllit bileşimi ve iğnemsiz müllitlerin birbirine bağlanması ile yüksek mukavemet değerlerinin elde edileceğini öne sürer.

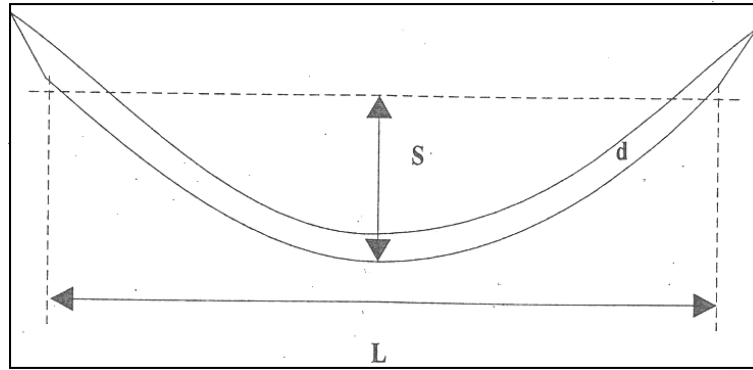
Dağılan faz ile mukavemetlendirme hipotezi: Porselen bünyenin camsı fazında dağılmış kuvars ve müllit kristallerinin kırılmaları engelleyerek mukavemeti arttıracığını savunur.

Matris güçlendirme hipotezi: Kristalin faz ve matris arasındaki ısı genleşme katsayısı farklılıklarından dolayı camsı fazda oluşan basma gerilimleri

kuvars ya da diğer kristalin fazlar ile durdurularak porselen bünyelerin mukavemetlerinde gelişme sağlanacağını öne sürer (Stathis ve ark. 2004; Zanelli ve ark. 2004b).

2.5. Karolarda Deformasyon Davranışı

Karoların mukavemetini etkileyen en büyük problemlerinden biri pişirim boyunca bünyenin yumuşamasından kaynaklanan deformasyondur (Miura ve ark. 1999). Piroplastik deformasyon, ısı uygulaması süresince seramik bünyede yer çekiminin neden olduğu eğilme olarak tanımlanır. Piroplastik indeks ise bu eğilmenin ölçülmesiyle elde edilir (Bernardin ve ark. 2006). Şekil 2.10'da refrakter destekler üzerinde pişme sonrası numune gösterilmiştir. Buna göre; S: eğimin derinliği, d: numune kalınlığı, L destekler arası mesafe olup Eşitlik 2.11'de piroplastik indeks (P.I.) hesabı verilmiştir (Airey ve Birtles 1995; Agrawal ve ark. 2008).



Şekil 2.10. Deformasyon testi (Airey ve Birtles 1995)

$$P.I = \frac{Sd^2}{L^4} \quad (2.11)$$

Deformasyonun önemli bir kısmı, 1250- 1300 °C gibi yüksek sıcaklıklarda bekleme süresinden önce oluşur. Deformasyonun başlangıcı 1150 °C civarında başlayıp artmaya devam eder. Yüksek sıcaklıkta bekletme süresindeki deformasyon mekanizmasına viskoz sürünme denir. Viskoz sürünme düşük sıcaklık bölgesinde artan hızla ilerlerken, en yüksek sıcaklıkta yavaş hızla ilerler

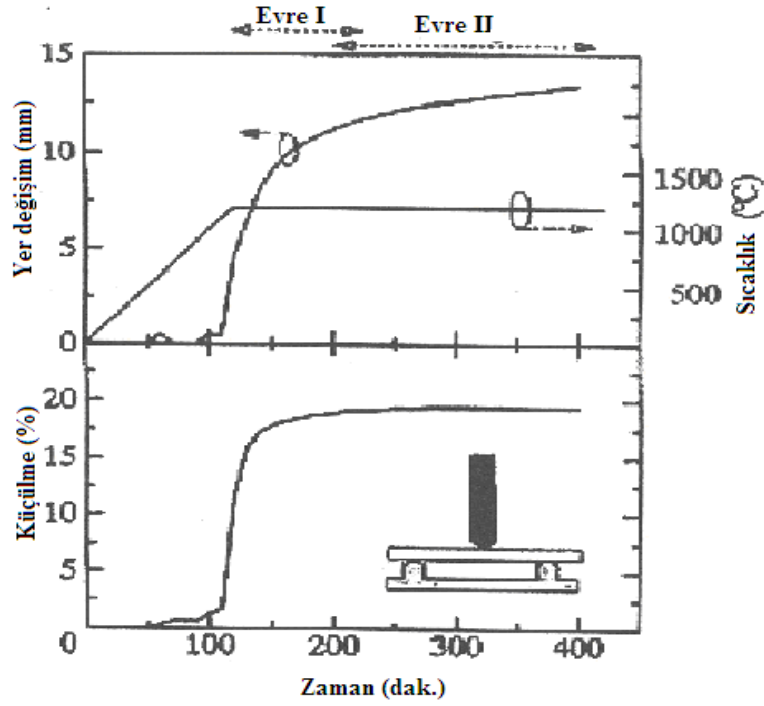
(Buchtel ve ark. 2004). Sürünme ile deformasyon sıcaklığa ve uygulanan strese bağlıdır. Şekil 2.11 aynı bileşime sahip numunede tipik deformasyon davranışını göstermektedir. Deformasyon; ham yoğunluk, kuvars tane boyutu, alüminyum oksit/hidroksit ilavesi, eğilme stresi gibi faktörlere bağlı olarak iki evreye ayrılmıştır. İlk evre 1100 °C civarında başlar ve bu evrenin deformasyon oranı ham yoğunluk ve kuvars tane boyutundan etkilenir. Pişirim süresince, kuvars taneleri arasındaki bağlanma deformasyonun azalması için sıvı fazın akışını engeller. Bu süreçte yerçekiminden dolayı kendi ağırlığına karşı durmaya çalışan bünye ilk evrede eğilme stresinden etkilenmez. Ancak ikinci evrede (1 saat sonra) kendi ağırlığına karşı koyamaz hale gelir ve deforme olur. Kullanılan büyük tane boyutlu alümina ve alüminyum hidroksit ilavesi ikinci evrede deformasyon oranını etkilemektedir (Miura ve ark 1999).

1150 °C üzerinde oluşan müllit kristalleri sistemin viskozitesindeki düşüşten dolayı oluşacak piroplastik deformasyona engel olur. Yine de bu sıcaklık aralığında difüzyon yavaştır. Sıcaklık arttıkça difüzyon hızı artar, camsı faz homojenizasyonu engellenir. Yardımcı ergitici ile ötektik sıcaklığı azalır. Bundan dolayı düşük sıcaklıkta piroplastik deformasyon oluşur. Piroplastik deformasyon bekleme süresinden çok ısıtma hızının bir fonksiyonudur. Hızlı sinterleme ile ergiticilerden gelecek iyon difüzyonu için (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2}) yeterli süre kalmaz, deformasyon önlenmiş olur. İnce ergitici taneleri, piroplastik deformasyonu düşürür. Alkali difüzyon mesafesi azalır. Böylece camsı faz homojenliği sağlanır. Oluşan camsı faz sıcaklığın ve ergitici miktarının fonksiyonu olup, bekleme süresinden bağımsızdır (Carty 2002).

Camsı faz viskozitesi, yüzey gerilimi ve basınca karşı gözeneklerin büyümesine karşı koymaya çalışır. Viskozite düştükçe, gözenekler içindeki basınç gözeneklerin genişlemesini sağlayarak deformasyona neden olur (Carty 2002). Viskozite, piroplastik deformasyon arasındaki ilişki Eşitlik 2.12 ile ifade edilmiştir (Raimondo ve ark. 2009).

$$\eta = \frac{5\rho g L^2}{32\delta_{\max} d^2} \quad (2.12)$$

η : viskozite, ρ : bulk yoğunluk, g : yerçekimi sabiti, $\delta_{\max}$: piroplastik deformasyondur (Raimondo ve ark. 2009).



Şekil 2.11. Pişirim sıcaklığı ve zamana karşı tipik deformasyon davranışı (Miura ve ark. 1999)

Porselen karoların mukavemet ve hızlı pişirim davranışında pişirim boyunca oluşacak deformasyonun önüne geçmek için dikkat edilmesi gereken önemli faktörler şunlardır:

- Bünyedeki alkalilerin düşük K/Na oranı, pişirim sırasında ilk sıvı fazın düşük sıcaklıkta oluşmasını sağlar, sıvı faz miktarı arttıkça yüksek piroplastik deformasyon oluşacaktır. Bu yüzden bünyelerin fiziksel ve kimyasal kararlılığına uygun ergiticilerin kullanılması gerekir (Anonim 2002).
- Bünyede serbest kuvarsın yüksek miktarı ve çok ince taneli olması, yüksek piroplastik deformasyona neden olur.
- Bünyedeki serbest kuvars ve K/Na oranı arasındaki ilişki, müllit oluşumunun ilerlemesinden önce camsı faz miktarını kontrol eder ve deformasyonun belirlenmesinde en önemli faktördür.
- Bünyenin yüksek yoğunluğa sahip olması piroplastik deformasyonu düşürür (Restrepo ve Dinger 1995).

2.5. Bünye ve Camsı Fazın Kimyasal Bileşimi

Porselen karoların pişme davranışı ve teknolojik özelliklerinde sinterleşmeyi iyileştirici olarak yapılan çalışmalar alternatif ergitici hammadde kullanımı veya tane boyutunun düşürülmesi temeline dayanmaktadır.

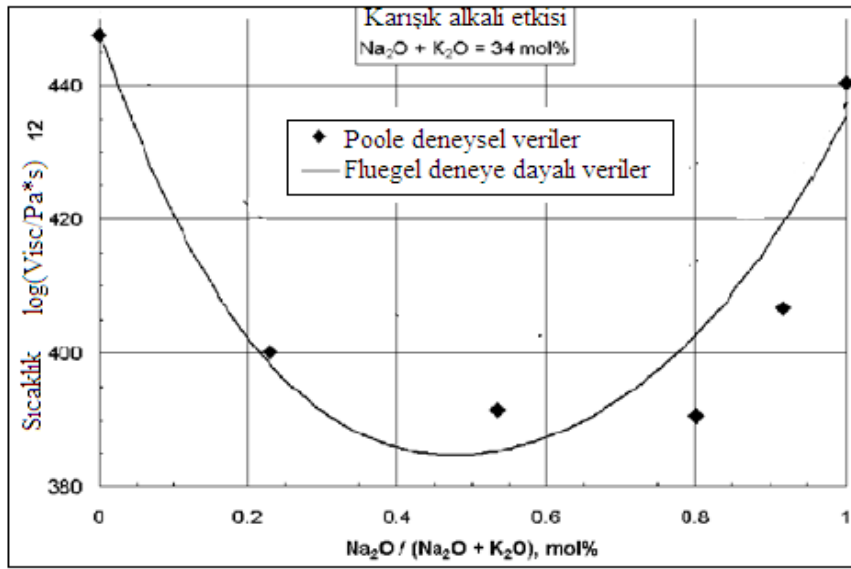
Seramik bünyelerin sinterlenmesinde ikinci grup katyonların hareketlendirici etkisi sadece pişirmede kristalin fazın yapısına değil aynı zamanda silikat eriğin yapısına da bağlı olarak değişim göstermektedir (Maslennikova ve Koneshova 1987). Ağ düzenleyici olarak bilinen ergitici katyonlar, oksit halde sisteme katıldıklarında tetrahedronlar arasındaki bağları koparırlar. Bu iyonlar genellikle silisli polihedronların arasındaki ara boşluklarda yer alırlar. Örnek olarak giren sodyum iyonu sayısı arttıkça, kopmalar devam eder ve camın viskozitesi azalır. Toprak alkali katyonlar (Mg, Ca) ise stabilleştirici katyonlar olarak bilinir ve bu katyonlar alkali katyonlara oranla iki kat yüksek iyonik potansiyele sahiptir. Bu sebeple ağ yapısını güçlendirirler ve viskoziteyi bir miktar arttırırlar (Anonim 2002).

MgO/Na₂O değişimi farklı iyonların difüzyonunu engelleyen camsı faz viskozitesinin artışına karşı yapıyı dengede tutmaktadır (Salman ve ark. 2010). Bu oranın 0,5-0,7 olduğu durumda homojen bileşim ve denge sağlanmaktadır (Pavlov 1979).

Alkali ve toprak alkali oksitler sıvı faza difüze olarak, silikat eriyiklerinin yoğunlaşmasını etkileyen ergime sıcaklığı, difüzyon, viskozite, kristalizasyon gibi fizikokimyasal özellikleri değiştirir (Mysen ve Richet 2005; Lacks ve ark. 2007; Zanelli ve ark. 2008; Salman ve ark. 2010). Viskoziteye olan etkileri açısından sınıflandırma yapılırsa en güçlü etki LiO₂'e ait olup LiO₂>Na₂O>K₂O>BaO>SrO>CaO>MgO şeklinde sıralanmaktadır. Bu düzen, camsı faz bileşimine bağlı olarak değişebilir. Örneğin, yüksek atom ağırlıklı toprak alkali oksitler, düşük atom ağırlıklı toprak alkali oksitlere göre viskoziteyi daha çok düşürür. Ancak alkali oksitlerde durum tam tersidir. Toprak alkali oksitler düşük sıcaklıkta ikiden fazla bağlanmayan oksijenlerle köprü oluşturarak, ağı güçlendirirler ve viskozitede artışa neden olurlar. Buna rağmen MgO, yüksek

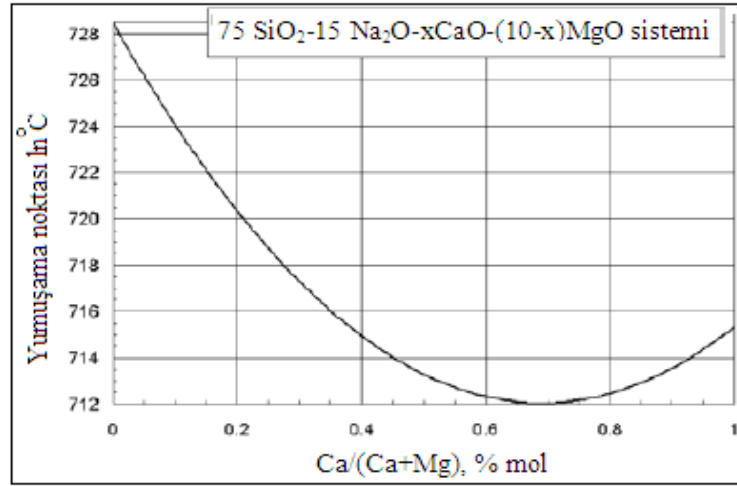
alkali içeriğinde camsı fazı modifiye etmekten ziyade camsı faz oluşumuna katkı sağlayabilir (Fluegel 2007).

Birden fazla alkali oksidin sistemde gösterdikleri etki karışık alkali etkisi olarak adlandırılır, bu etki viskoziteyi ve elektriksel iletkenliği değiştirir. Şekil 2.12’de Fluegel’in (2007), Poole ve Gensamer’in (1949) yaptıkları çalışmalardan elde edilen verilerle silikat sistemlerde karışık alkali etkisinin viskoziteyi nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Buna göre belirli sıcaklıklarda iki alkali oksit içeren eriyiklerin viskoziteleri, aynı molar konsantrasyonda tek alkali oksit içeren eriyik viskozitelerine göre daha düşüktür.



Şekil 2.12. Karışık alkali etkisi ile viskozite, sıcaklık değişimi (Fluegel 2007)

Karışık toprak alkali etkisinde sistemde Ca/(Ca+Mg) oranının belirli bir değere kadar artmasıyla viskozite düşmekte ve sonra tekrar artmaktadır (Şekil 2.13) (Fluegel 2007).



Şekil 2.13. %75 SiO₂-15 Na₂O-x CaO- (10-x) MgO sisteminde karışık toprak alkali etkisi (Fluegel 2007)

CaO'ın MgO ile yer değiştirdiği CaO-MgO-SiO₂ eriginde Na₂O çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada Na₂O, artan MgO miktarı ile camsı fazda çözünürlüğünü arttırmıştır (Mathieu ve ark. 2010). Ayrıca Na₂O, CaO-MgO-SiO₂ eriyiğinin Si-O-Si bağlantılarını koparmıştır. Çalışmada Si köprüleri ve diğer elementlerin bağlanma şekli gösterilmiştir (Eşitlik 2.13-2.14).

$$\frac{1}{2}(Si-O-Si) + \frac{1}{2}(M-O-M) = M-O-Si \quad M:Na^+,K^+ \quad (2.13)$$

$$(Si-O-Si) + (N-O) = Si-O-N-O-Si \quad N:Ca^{++},Mg^{++} \quad (2.14)$$

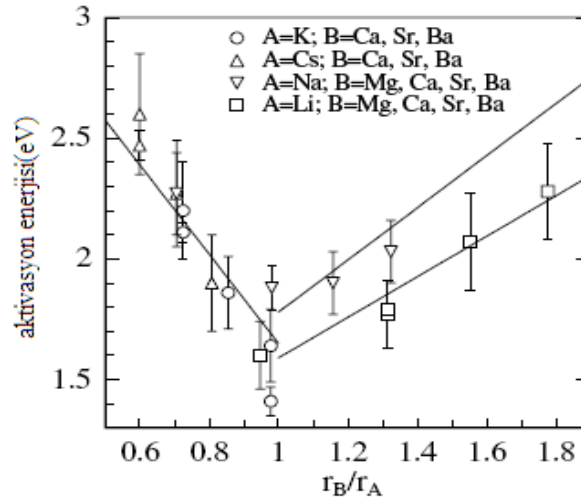
CaO-MgO-SiO₂ eriginde artan M ya da N depolimerizasyona (Oksijen köprülerinin koparılmasını arttırmakta) neden olmuştur. Ayrıca özellikle Na₂O ilavesinden dolayı viskozite düşmüştür. Na₂O çözünürlüğünün, MgO miktarı ile artışı; eriyikte birim hacimde depolimerizasyonun artışı ile ilişkilendirilmiştir (Mathieu ve ark. 2010).

Metal oksit-silika ve alkali/toprak alkali-alümina-silika sistemleri incelendiğinde; düşük sıcaklıklarda toprak alkali oksit içeren sistemlerin viskozitelerinin, alkali oksit içeren sistemlere göre daha yüksek olduğu ancak artan sıcaklıkla birlikte viskozitenin çok daha hızlı düştüğü görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda alkali silikat eriyikleri en düşük viskozite değerlerine sahipken, cam bileşimine bağlı olarak yaklaşık 1200 K (927 °C)'den sonra toprak alkali silikat

eriyiklerinden daha viskoz hale gelirler. Toprak alkali oksitlerden MgO düşük sıcaklıklarda refrakter gibi davranmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda çok güçlü bir ergiticidir. Buna bağlı olarak viskoziteyi düşürerek, akışkanlığı da önemli derecede artırır (Mysen ve Richet 2005).

Camsı fazın belirli bir sıcaklıktaki viskozitesi Si-O-RO/RO₂ gruplarının boyutuna bağlıdır. Çok sayıda alkali katyonun kullanılması, yapı içerisinde çok fazla kopukluğa sebep olacaktır. Sistemde var olan çok sayıda katyon mevcut grupların daha küçük gruplara bölünmesini sağlayarak viskozitede azalmaya neden olacaktır (Taylor ve Bull 1980).

Camsı faz bileşiminde alkali (A), toprak alkali (B) metallerinin iyon yarıçaplarının (r_B/r_A) birbirine en yakın olduğu durumda aktivasyon enerjisi düşmektedir (Şekil 2.14). Çizelge 2.5’de alkali ve toprak alkali oksitlerin iyonik yarıçapları verilmiştir (Kircheim 2003). Mg⁺²’nin iyon yarıçapı Na⁺’dan daha düşüktür, bu nedenle toprak alkali iyonların difüzyon gücü artmakta ve difüzyon aktivasyon enerjileri ise düşmektedir (Kingery ve ark. 1976). Mg⁺²’nin Ca⁺²’dan küçük boyutu ve artan hareketliliği onu daha karmaşık hale getirerek camların viskozitesinde azalma sağlamaktadır (Banijamali ve ark. 2007).



Şekil 2.14. Mekanik spektroskopisi ile belirlenmiş silikat camında toprak alkali iyon difüzyonunun aktivasyon enerjisi (Kircheim 2003)

Çizelge 2.5. Alkali ve toprak alkali iyonların iyonik yarıçapları (Kircheim 2003)

İyon	r(nm)
Li ⁺	0,076
Na ⁺	0,102
K ⁺	0,138
Mg ⁺²	0,072
Ca ⁺²	0,100

Chou ve ark. (2010)'nın yaptığı çalışma toprak alkali oksidin (MgO) difüzyona etkisini destekler niteliktedir. Piezoelektrik seramiklerin (Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃=BNT) yapısına MgO ilavesi etkisinin incelendiği çalışmada, yüksek sinterleme sıcaklığı (~1150 °C) ve artan miktarı ile magnezyumun atomik difüzyonu kolaylaştırdığı, BNT kristal latisinde Bi ve Na atomlarını çözdüğü ve yeni fazlar oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu durum, MgO katkısının oksijen boşluğu oluşumunu kolaylaştırdığını ve sinterleme sürecinde atomik difüzyona katkıda bulunduğunu göstermektedir.

3. DENEY TASARIMI

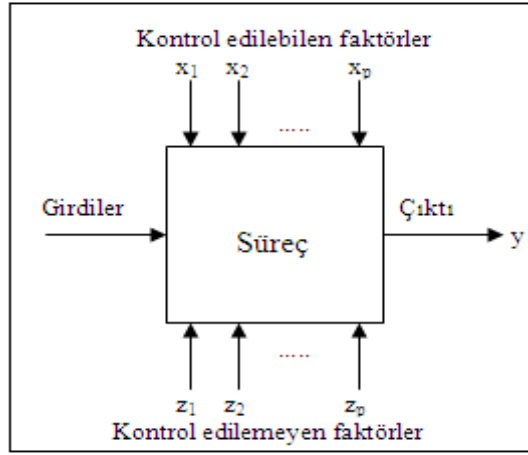
Deneyler, araştırmacılar tarafından bir sistemi ya da belirli bir süreci tanımlamak ve anlamak için kullanılır. Literatürde bir deney aynı zamanda bir testtir. Bir süreç ya da sistemin girdilerinde değişiklik yapılarak çıktıların gözlemlenmesi ve analiz edilmesidir. Mühendislikte deneysel çalışmalar; yeni bir ürünün tasarımında, üretim sürecini geliştirmede, süreci iyileştirmede önemli bir rol oynar. Çoğu durumda sürecin sağlamlığını geliştirme, değişkenlik kaynağının etkisini minimuma indirme şeklindedir (Montgomery 2001). Deneyin planlaması sırasında bir kontrol listesinin oluşturulması gerekir. Bu listede olması gerekenler şöyledir:

1. Deneyin amaç ve hedeflerinin belirlenmesi,
2. Bütün değişken özelliğine sahip kaynakların tanımlanması,
 - a. Deney üniteleri
 - b. Kontrol edilebilen faktörler

- c. Kontrol edilemeyen faktörler
- d. Bloklama işlemleri
3. Uygulamada deneyi ünitelere ayırmak için bir kuralın belirlenmesi,
4. Deneyin ölçü birimlerinin belirlenmesi,
5. Pilot bir uygulama yapılması,
6. Pilot uygulamadan sonra model oluşturulması,
7. Analiz için bir çerçeve oluşturulması,
8. Kaç adet gözlem yapılacağının hesaplanması,
9. Gözden geçirme ve düzeltme (Voss 1999; Gökçe ve Taşgetiren 2009)

Genel olarak deneyler sistemin ya da sürecin performansını ölçmede kullanılır. Bir deneyin modeli Şekil 3.1’de verilmiştir. Deneyin gerçekleştirilmesi sürecinde deneyde kullanılacak parametreler bir takım girdilerdir. Bunlar makine, teçhizat, yöntem ve insan kaynakları gibi girdi türleri olabilir. Parametreler kullanıcı tarafından kontrol edilebilen ve kullanıcının müdahale edemediği parametreler olarak ayrılabilir. Bir deney tasarımında kontrol edilemeyen parametreler (çevre sıcaklığı, nem oranı...vb.) mutlaka göz önüne alınmalıdır. Şekil 3.1’de X_1, X_2, X_p kontrol edilebilen parametreler, Z_1, Z_2 ve Z_p kontrol edilemeyen parametrelerdir (Montgomery 2001). Deney sonucunda elde edilecek çıktılar şu sorulara cevap vermelidir:

1. y yanıtı üzerinde hangi değişken daha etkilidir?
2. y ’nin neredeyse her zaman istenilen nominal değere yakın olması ve küçük değişkenlikler için etkili X değerleri nelerdir?
3. Kontrol edilemeyen değişkenlerin ($Z_1, Z_2...Z_p$) etkisini minimize etmek amacıyla etkili olacak X değerleri nelerdir?



Şekil 3.1. Bir sistem veya sürecin genel modeli (Montgomery 2001)

3.1. Deney Tasarımının Aşamaları

3.1.1. Sorunun belirlenmesi

Bir deneyin tasarımında ve elde edilen verinin çözümlenmesinde istatistiksel yaklaşım kullanılabilmesi için deneye başlamadan önce tam olarak neyin araştırılacağı, verilerin hangi deney tasarımı ile derlenerek hangi teknikle çözümleneceği konusunun çok iyi kavranması gerekir (Çömlekçi 2003).

3.1.2. Bağımsız değişkenlerin ve seviyelerinin seçimi

3.1.2.1. Ölçüm değişkeni seviyelerine ilişkin düşünceler

Ölçüm değişkeni niteliğindeki bir bağımsız değişkenin ilgilenilen seviyeleri, bunlardaki herhangi bir değişikliğin bağımlı değişkende de bir değişikliğe neden olup olmadığının belirlenmesini sağlayacak seviyelerdir. Seçilmiş seviyelerdeki değişiklik bağımlı değişkende değişikliğe neden oluyorsa, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirleyen fonksiyonun şekli, eğimi vb. özellikleri araştırılır (Çömlekçi 2003).

3.1.2.2. Özellik belirten değişken seviyelerinin belirlenmesi

Bağımsız değişkenin ölçüm değişkeni niteliği taşıması durumunda seviyeler özellikle bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki fonksiyonel ilişkinin doğru belirlenmesi bakımından önemli iken, özellik belirten değişken seviyelerinin seçiminde doğrudan doğruya araştıracının tercihi ağırlık kazanır (Çömlekçi 2003).

3.1.3. Bağımsız değişkenin belirlenmesi

Bağımlı değişkenin hem doğru hem duyarlı olarak ölçülebilmesi, ayrıca veriyi çözümleme modelinin varsayımlarına uygunluk gösteren bir dağılıma sahip olması gerekir (Çömlekçi 2003).

3.1.4. Etkisi arındırılacak değişkenlerin seçimi

Etkisi arındırılacak değişkenlerin varlığı sistematik yanılığa neden olarak, sağlıklı çıkarım yapılabilmesini engeller. Bu yüzden bu değişkenler minimum seviyeye indirilmelidir (Çömlekçi 2003).

3.1.5. Deney tasarımının seçimi

Çözümlemesi söz konusu olan sorunun belirlenmesine bağlı olarak bağımlı, bağımsız ve etkisi arındırılacak değişkenleri saptayan araştırmacı, gereksinim duyduğu bilginin çeşidini, derlenecek veriye ilişkin varsayımları ve uygulama alanındaki koşulları göz önünde bulundurarak uygun tasarım biçimini kararlaştırır. Bunu gereksinim duyulan bilginin çeşidine, veri çözümleme modeline ilişkin varsayımlara ve uygulamadaki koşullara göre belirler (Çömlekçi 1988; Çömlekçi 2003).

3.1.6. Deneyin gerçekleştirilmesi

Deneyin gerçekleştirilmesi aşamasında özellikle rassallaştırma, ölçüm doğruluğu ve olabildiğince değişmez deneyleme koşullarının sağlanmasına özen gösterilmelidir (Çömlekçi 2003).

3.1.7. Deneysel verinin çözümlemesi

Deneysel verinin çözümlemesi sürecinin çok önemli bir kısmı, veri çözümleme modeli uygunluğunun gözden geçirilmesidir. Bu amaçla tasarımın ve veri çözümleme modeline ilişkin varsayımların eleştirel olarak yeniden gözden geçirilmesi uygun olur (Çömlekçi 1988).

3.1.8. Sonuç ve öneriler

Deneysel verinin istatistiksel çözümlemesi sonucu elde edilen bulgulara ilişkin önerilerde bulunulmalıdır. Elde edilen sonuçların ve kararların ilgilenecekler sunulmasında araştırmacı, istatistiksel kavramların gereksiz kullanımından olabildiğince kaçınmalı ve ulaşılan bilgiyi sade bir biçimde açıklamalıdır (Çömlekçi 2003).

3.2. Hipotez Testleri

İstatistiksel hipotez örneklenen kitle hakkında bir varsayımdır. Genellikle hipotez kitlenin bir ya da birden çok parametresine bir değer verilmesinden oluşur. Bir hipotezin testi basit olarak hipotezin (H_0) kabul ya da reddedilmesine ilişkin bir karardır. Böyle bir karar genellikle hipotezi test etmek için kullanıldığında test istatistiği adını alan örneklem istatistiklerine dayanır. Test istatistiğinin kritik bölgesi H_0 'ın reddedilmesi yönünde karar verdiren test istatistiğinin tüm değerlerini içerir (Charles 2009).

Hipotez testleri, n tane gözlemden hesaplanan örneklem istatistiklerine dayandığından karar her zaman bazı hatalar içerir. Hipotez gerçekten doğru ise ve

örnek sonuçları ile reddediliyorsa I. tür hata ortaya çıkar. I. tür hata olasılığı α ile gösterilir. Hipotezin gerçekte doğru olmadığı zaman kabul edilirse, yani seçilen hipotez doğru ise II. tür hata söz konusudur. Bu tür hatanın olasılığı da β ile gösterilir. Bu hata olasılıkları genellikle yanlış karar verme riskleri olarak adlandırılır.

Hipotez testlerinin amaçları, bu hata risklerinin her ikisinin küçük olduğu testler düzenlemektir. Bunun gibi birçok test işlemlerinde α önceden belirlenen bir düzeyde tutulur ve karar kuralı, diğer yanlıgıy (β) en küçük yapacak şekilde oluşturulur (Charles 2009).

Hipotez testinde uygulanan adımlar:

1. Hipotez ve seçeneği kurulur.
2. Testin önemlilik düzeyi α belirlenir.
3. H_0 'ı test etmek için bir test istatistiği seçilir.
4. H_0 doğru olduğunda test istatistiğinin örneklem dağılımı belirlenir.
5. Bu test istatistiği ile H_0 doğru olduğunda örneklemelerin α kadarının reddedileceği bir kritik bölge oluşturulur.
6. n gözlemlili rasgele bir örneklem çekip test istatistiği hesaplanır ve H_0 üzerinde bir karara varılır.

3.3. Faktöriyel Tasarım

Çoğu deneyler iki ya da daha fazla faktörün etkisi üzerine çalışmayı içermektedir. Bu tip deneyler için en etkili metot faktöriyel tasarımıdır. Faktöriyel tasarım ile faktör seviyelerinin tüm kombinasyonu, deneyin tekrarı veya bütün denemeleri incelenir (Montgomery 2001).

Örnekle açıklamak gerekirse; ilk faktörün seviye sayısı a, ikinci faktörün seviye sayısı b, k ıncı faktörün seviye sayısı k olsun. Bu durumda faktöriyel düzeninde $axbx...xk$ kadar deneme kombinasyonu vardır denir. Yanıt değişkeninde meydana gelen bir değişim üzerinde her bir faktörün ayrı ayrı etkileri “ana etki” adını alır. Yanıt değişkeni üzerinde bir faktörün etkisi diğer bütün faktörlerin seviyelerinde aynı değil ise faktörler arasında “etkileşim” vardır denir (Erbaş ve Olmuş 2006).

Faktöriyel deneylerin analizinde Anova (Varyans Analizi) kullanılmaktadır. Bu yöntem ile her bir faktörün deney üzerindeki etkisi hesaplanabilir (Gökçe ve Taşgetiren 2009). Çizelge 3.1’de iki faktörlü deney için Anova Çizelgesi görülmektedir (Montgomery 2001).

Çizelge 3.1. İki faktörlü deney için Anova Çizelgesi (Montgomery 2001)

Değişkenlik Kaynakları	Hata Kareler Toplamı (SS)	Serbeslik Derecesi (DF)	Hata Kareler Ortalaması (MS)	F ₀ , F Değeri	P Değeri
A	SS _A	a-1	MS _A =SS _A /(a-1)	F ₀ =MS _A /MS _E	<0,05
B	SS _B	b-1	MS _B =SS _B /(b-1)	F ₀ =MS _B /MS _E	<0,05
Etkileşim	SS _{AB}	(a-1)(b-1)	MS _{AB} =SS _{AB} /((a-1)(b-1))	F ₀ =MS _{AB} /MS _E	<0,05
Hata	SS _E	ab(n-1)	MS _E =SS _E /(ab(n-1))		
Toplam	SS _T	abn-1	-		

n: Tekrar sayısı

a: A faktörünün seviyesi

b: B faktörünün seviyesi

Faktöriyel tasarımı gerçekleştirirken sınanacak üç H₀ hipotezi vardır;

H₀₁; A faktörünün çeşitli seviyelerinin gerçek etkileri arasında fark yoktur,

H₀₂; B faktörünün çeşitli seviyelerinin gerçek etkileri arasında fark yoktur,

H₀₃; A ve B faktörleri arasında bir etkileşim yoktur (Çömlekçi 2003).

Burada P değeri H₀ red bölgesi oranını verir. Yani her bir faktörün ya da etkileşiminin önemi (etkin ya da etkin olmadığı) hakkında yorumlama yapmamızı sağlamaktadır (Montgomery 2001).

3.4. Faktöriyel Tasarımın Avantajları ve Dezavantajları

Tek faktörün göz önünde tutulduğu deneyler yetersiz olmakla kalmayıp, yanlış bazı tahminlerde bulunulmasına yol açmaktadır. Araştırma konusu bir faktörün tek başına ele alınması halinde ortaya çıkan belirli bir yöndeki etkisi,

ikinci bir faktörün varlığıyla yok olabilir veya yön değiştirebilir. Faktörler arasındaki söz konusu etki uygun bir faktöriyel tasarımıyla yürütülecek deney sonucunda açıklığa kavuşturulabilir. Hâlbuki tek faktörün esas alındığı bir deney tasarımıyla ulaşılabilecek sonuç yanıltıcı veya fayda sağlamaktan uzak olabilir. Diğer taraftan bir faktöriyel deney hem istatistik, hem maddi bakımdan genellikle ekonomik olmaktadır (Çömlekçi 1978).

Birden çok faktörün düzey sayıları arttırıldıkça etkileşimler arasında daha çok bilgi elde edilir. Çok faktörlü deney verilen bir faktörün her düzeyinin geri kalan bütün faktörlerin her düzeyi ile denendiği bir deneydir (Charles 2009).

Faktöriyel tasarımın dezavantajı ise; bir tek deneyde çok fazla faktörün göz önünde bulundurulması ve bu sayede denemenin çok geniş tutulmasının gerektiğidir. Çok sayıdaki faktörler arası etkinin yorumlanması genellikle zor olmaktadır (Çömlekçi 1978).

3.5. Deney Tasarımı Metotlarının Seramiklere Uygulanması

Literatürde seramik üretim sürecinde deney tasarımı metotlarının kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Faktöriyel tasarıma ilişkin bir çalışmada ZnO çözeltisinin viskozitesi, yaş şeridin özelliklerinde bağlayıcı ve iki plastikleştiricinin etkisi incelenmiştir. Plastikleştiricilerin ve bağlayıcının maksimum ve minimum konsantrasyon seviyelerinin uygulandığı deneyde viskozite ve yaş şerit yoğunluğunda iki faktörün tek olarak bir etkisi olmadığı, ancak etkileşim faktörünün şeridin makineye yapışmasında önemli derecede etkisi olduğu belirlenmiştir (Rocak ve ark. 2002).

Bir başka çalışmada porselen karo üretiminde şekillendirme basıncı, pişme sıcaklığı ve sürenin, pişme küçülmesi, su emme, kırılma tokluğu ve yoğunlaşmaya etkisi iki seviyeli tam faktöriyel tasarım ile belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda; porselen karoların yoğunlaşma sürecinin kontrolünde en etkili iki ana faktörün sinterleme sıcaklığı ve şekillendirme basıncı, etkileşim faktörünün ise sinterleme sıcaklığı*süre olduğu belirlenmiştir. Pişme küçülmesi üzerinde sınırlı sayıda testler ile değişik faktörlerin etkisini tanımlamanın mümkün olduğu gösterilmiştir (Bondioli ve ark. 2007).

Benzer bir başka çalışmada porselen karo üretiminde dört farklı karışım üzerinde şekillendirme basıncı, maksimum pişirim sıcaklığı ve bekleme süresi faktörlerinin lineer küçülme, su emme, mukavemet ve piroplastik deformasyona olan etkileri 2^k faktöriyel tasarımı ile araştırılmıştır. Karışımların karakterizasyonunda ve istenilen hedefe ulaşmak için değiştirilecek en uygun faktör ve etkileşimlerinin büyüklüğü belirlenmiştir (Zauberas ve Boschi 2004).

Mikroelektronik devrelerde kullanılan ince tabakalı malzemeler olarak üretilen $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ cam seramiklerinin sinterleme öncesi ve sonrasında iyi mekanik özellikler sergilemesi için faktöriyel tasarım ile uygun bileşimler belirlenmiştir. Sulu şerit dökümle oluşan şerit özellikleri ve ince tabaka ürün özellikleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Farklı bileşimlerde (bağlayıcı, dağıtıcı miktarları farklı) viskozite, ıslatma davranışı gibi süspansiyon özelliklerinin ham şerit döküm karakteristiklerini doğrudan etkilediği, ancak lamine özelliklerinin bu karakteristiklerden fazla etkilenmediği belirlenmiştir (Gomes ve ark. 2006).

Bir diğer çalışmada granül boyut dağılımı, granül nemi, şekillendirme basıncı, pişirme süresi ve pişirme sıcaklığı faktörlerinin granit karo nihai ürün özelliklerine etkisi $2^3 \times 3^2$ çok faktörlü deney tasarımı ile belirlenmiştir. Numuneler üzerinde pişme küçülmesi, mukavemet, su emme değerleri ölçülmüş ve mikroyapı incelenmiştir. Çalışma sonucunda mukavemet ve % su emme değeri için en etkin faktörlerin sıcaklık ve süre olduğu, granül boyut dağılımı faktörünün ise pişme küçülmesi ve mukavemet üzerinde etkin olduğu tespit edilmiştir (Bayer ve ark. 2008).

Eren ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada pişmiş porselen bünye rengi üzerinde kil, kaolin, feldispat, çinko oksit ve pişirim sıcaklıkları faktörlerinin etkilerini $2^4 3^1$ çok faktörlü deney tasarımı ile incelemişlerdir. Bünyenin beyazlık indeksi (L) üzerinde çinko oksidin, renk parametreleri (a^* , b^*) üzerinde ise hem çinko oksit hem sıcaklık faktörlerinin etkin olduğu belirlenmiştir.

Tüm bu çalışmalar düşünüldüğünde cam ve seramik alanlarında gün geçtikçe deney tasarımı yöntemlerinin kullanımı artmaktadır. Bu yöntemlerle etkili ve güvenli sonuçlar elde edilmekte, malzeme ve insan kaynaklarında zaman kaybının önüne geçilmektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Porselen karo üretiminde üründe deformasyon olmayacak şekilde pişirim sıcaklığı/süresinin düşürülmesi ve bunun üzerinde önemli bir faktör olan camsı fazın yer aldığı mikroyapıyı etkileyen bileşim tasarımı oldukça önemlidir. Bu sebeple çalışmada bünye bileşimlerinde değişen alkali/toprak alkali oksitlerin ve pişirim koşullarının deney tasarımı ile pişme küçülmesi, su emme, pişme mukavemeti, pişme rengi ve görünür yoğunluk üzerine etkisi incelenmiştir.

Yüksek mukavemet, düşük su emme ve uygun pişirim sıcaklığı/süre gibi özellikler camsı fazdan etkilendiği için numunelerin EDX ile belirlenen camsı faz analizine göre yeni cam bileşimleri hazırlanmış ve ısı özellikleri incelenmiştir.

4.1. Kullanılan Hammaddeler ve Karakterizasyonu

Bünye ve camsı faz bileşimleri için kullanılan hammaddeler Yurtbay Seramik San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Bünye ve camsı faz bileşimlerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri sırasıyla Çizelge 4.1 ve 4.2'dedir. Camsı faz bileşiminde kullanılan feldispatların, diğer hammaddelerin (kalsit, manyezit gibi) testlerinde; manyetik kirlilik, yoğunluk ve düğme tableti olarak basıldıktan sonra laboratuvar fırınında 1310 °C'de pişirilerek pişme rengi kontrolleri yapılmaktadır. Bünye hammaddelerinin fiziksel test ölçümleri ise 1200 °C'de pişirildikten sonra elde edilen pişme küçülmesi, mukavemet, su emme ve renk kontrolleri yapılmaktadır. Hammaddelerin Yurtbay Seramik A.Ş.'de gerçekleştirilen fiziksel test sonuçları Çizelge 4.3 ve 4.4'dedir.

Çizelge 4.1. Bünye hammaddelerinin kimyasal analizleri (ağırlıkça %)

Hammaddeler	*A.Z.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Kil 1	6,54	62,20	24,20	3,30	0,96	0,18	0,87	1,75
Kil 2	6,07	67,00	21,11	1,39	1,30	0,18	1,06	1,89
Kil 3	7,12	59,40	28,52	0,98	1,03	0,18	1,06	1,71
Feldispat 1	2,28	72,50	15,39	1,11	2,01	0,18	4,64	1,89
Feldispat 2	1,00	72,00	14,30	0,70	1,30	0,18	7,03	3,49
Pegmatit	4,33	69,50	18,27	1,73	1,95	0,18	1,88	2,16
Talk	9,37	55,34	0,68	0,25	0,61	33,75	-	-
Dolomitik kil	42,04	12,34	2,52	1,38	1,97	39,24	0,20	0,31

*A.Z.: Ateş zaiyatı

Çizelge 4.2. Camsı faz bileşimlerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %)

Hammaddeler	*A.Z.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
K feldispat	0,67	68,80	18,42	1,10	0,18	2,34	8,49
Na feldispat	0,59	69,30	18,95	1,15	0,18	9,59	0,24
Kalsit	42,66	0,60	0,44	56,30	-	-	-
Kuvars	0,40	98,40	1,06	0,14	-	-	-
Kaolen	12,96	50,30	34,20	1,05	0,18	0,33	0,98
Alümina	1,24	0,40	97,88	0,48	-	-	-
Manyezit	46,22	7,00	0,30	2,71	43,47	0,20	0,10

*A.Z.:Ateş Zaiyatı

Çizelge 4.3. Bünye bileşiminde kullanılan hammaddelerin fiziksel ve optik test sonuçları

Hammaddeler	E.B.	K.M. (kg/cm ²)	P.M. (kg/cm ²)	P.K.	% S.E.	L	+a	+b
Kil 1	0,80	36,48	505,83	6,00	3,50	59,33	4,17	20,51
Kil 2	0,80	48,57	300,02	3,00	8,00	80,53	1,53	16,82
Kil 3	0,83	50,08	639,85	8,76	0,64	78,56	0,67	13,46
Feldispat 1	-	-	-	-	-	71,54	-0,32	13,45
Feldispat 2	-	-	-	-	-	70,41	0,40	7,34
Pegmatit	2,44	20,15	394,74	6,00	3,17	65,17	4,54	9,78
Talk	-	-	-	-	-	95,79	0,46	5,01
Dolomitik kil	1,50	43,59	329,27	20,16	6,95	90,16	1,15	15,17

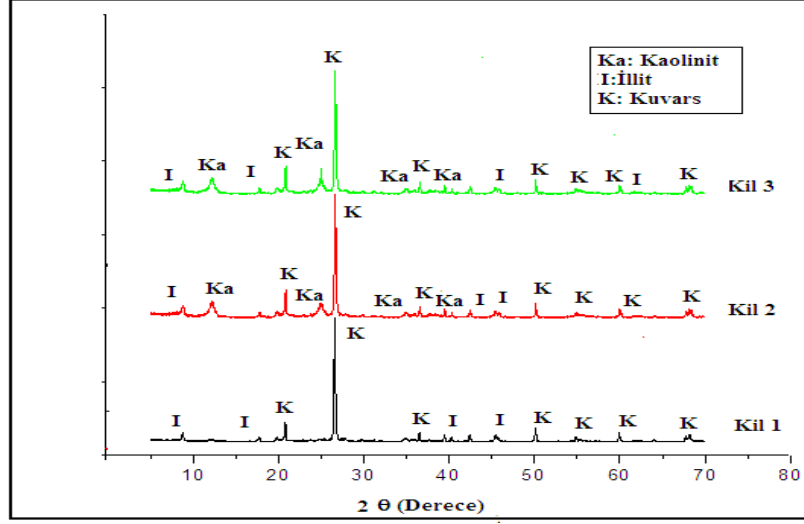
E.B.:Elek bakiye, K.M.: Kuru mukavemet, P.M.: Pişme mukavemeti, P.K.: Pişme küçülmesi, S.E.:Su emme

Çizelge 4.4. Camsı faz bileşiminde kullanılan hammaddelerin fiziksel test sonuçları

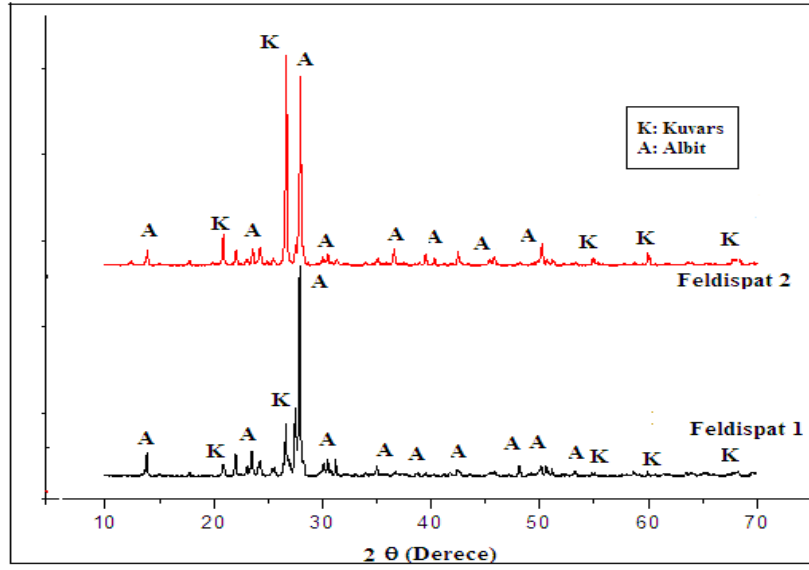
Hammaddeler	Elek bakiye	Yoğunluk	Manyetik Kirlilik	Pişme Rengi
K feldispat	1,68	85,24	Temiz	Gri
Na feldispat	4,23	-	Temiz	Sarı
Kalsit	7,76	109,82	Temiz	Beyaz
Kuvars	0,61	-	Temiz	Beyaz
Kaolen	-	-	Temiz	Beyaz
Alümina	57,12	-	Temiz	Beyaz
Manyezit	3,36	-	Az	Krem

Bünye hammaddelerinden alınan numuneler halkalı öğütücüde 63 µm altına öğütülerek monokromatik CuK_α (λ=1,5406 Å) X-ışını kullanan Rigaku Rint 2200 cihazında 10-70 (derece) arası, 40 kV gerilim ve 30 mA akım ile faz analizleri yapılmıştır. Killerin XRD analizleri Şekil 4.1'dedir. Kil 1 ve Kil 3'te kuvars, kaolinit ve illit fazları, Kil 2'de kuvars ve kaolinit fazlarının olduğu belirlenmiştir. Bünyede kullanılan feldispatların XRD analizlerinde kuvars ve albit fazlarının olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.2). Pegmatitin XRD analizinde (Şekil 4.3) kuvars, kaolinit, illit, mikrolin ve albit fazları gözlemlenmiştir. Talkın

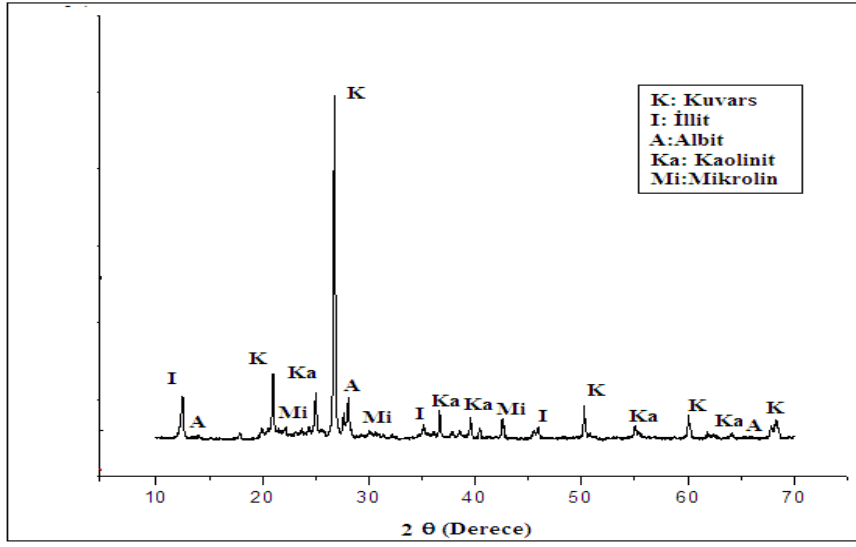
XRD analizinde (Şekil 4.4) talk, dolomit ve kaolinit fazları, dolomitik kilin XRD analizinde (Şekil 4.5) kalsit, dolomit, manyezit ve kuvars fazları belirlenmiştir.



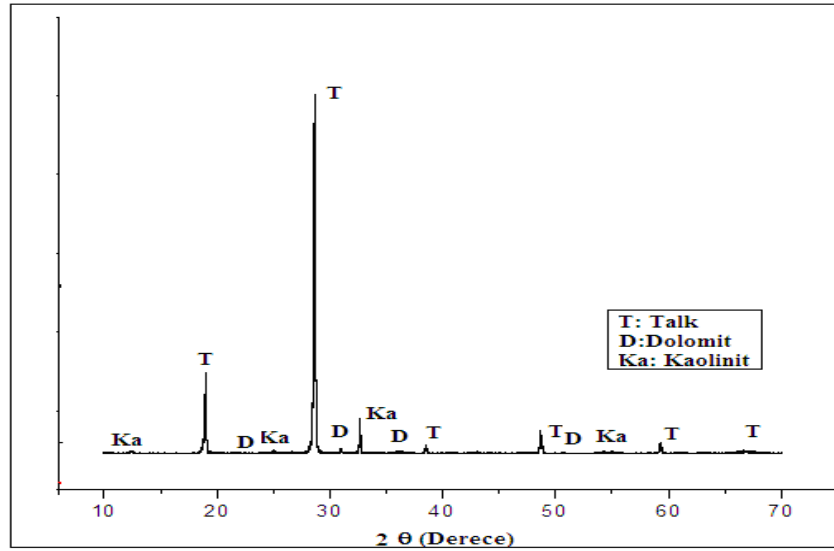
Şekil 4.1. Bünyede kullanılan killerin XRD grafikleri



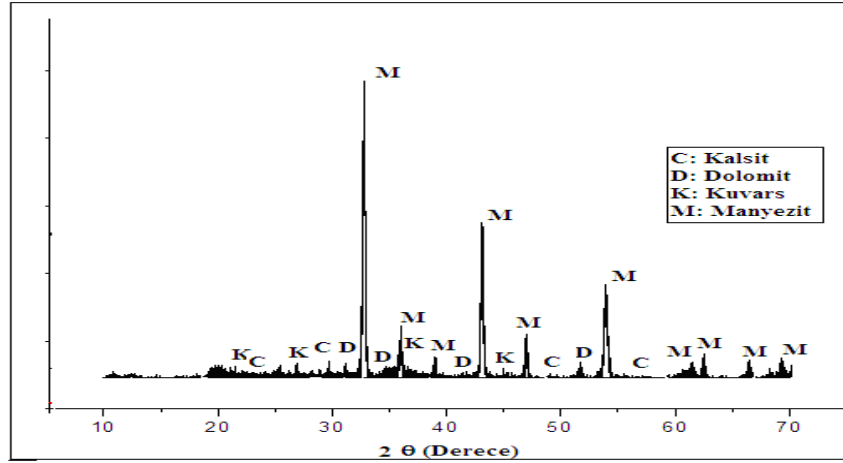
Şekil 4.2. Bünyede kullanılan feldispatların XRD grafikleri



Şekil 4.3. Pegmatitin XRD grafiği

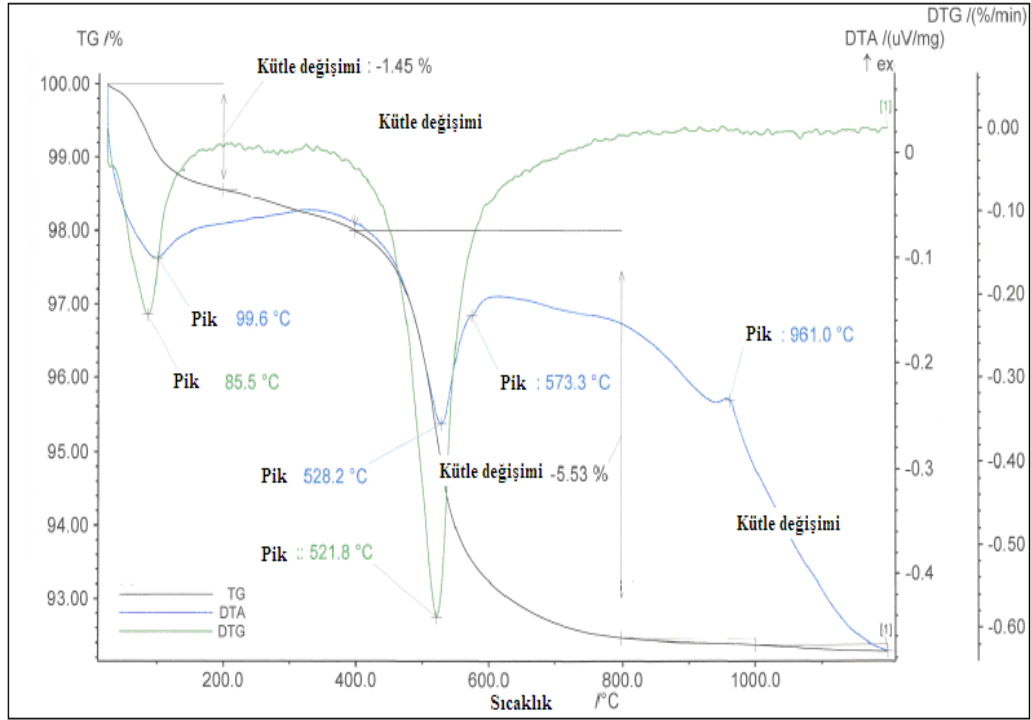


Şekil 4.4. Talkın XRD grafiği

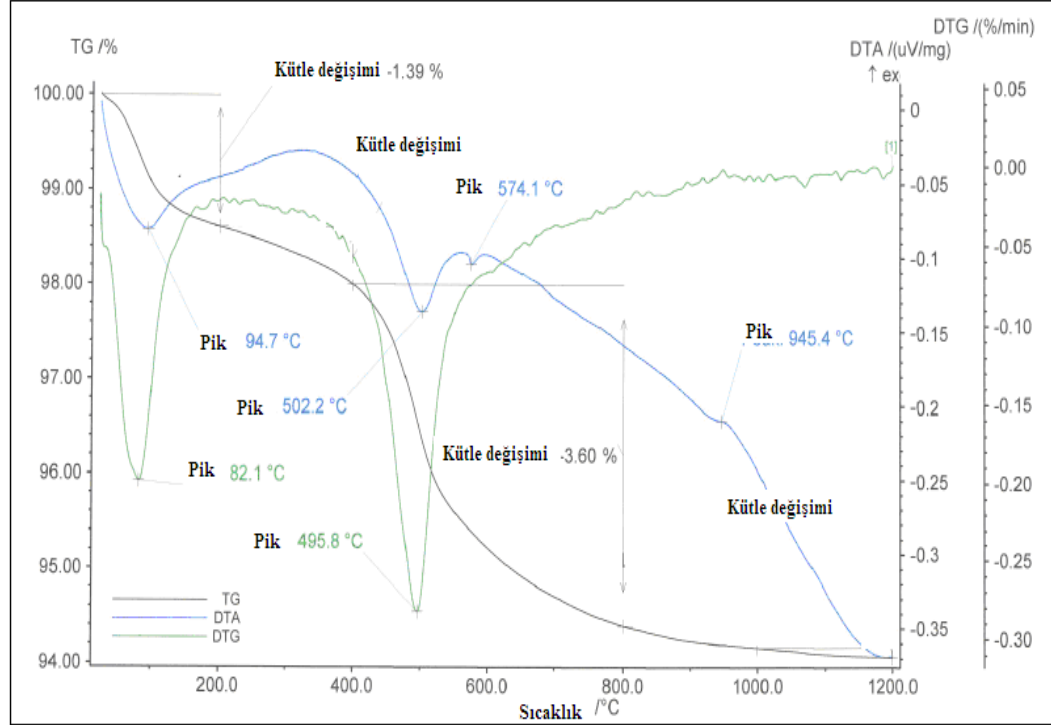


Şekil 4.5. Dolomitik kilin XRD grafiği

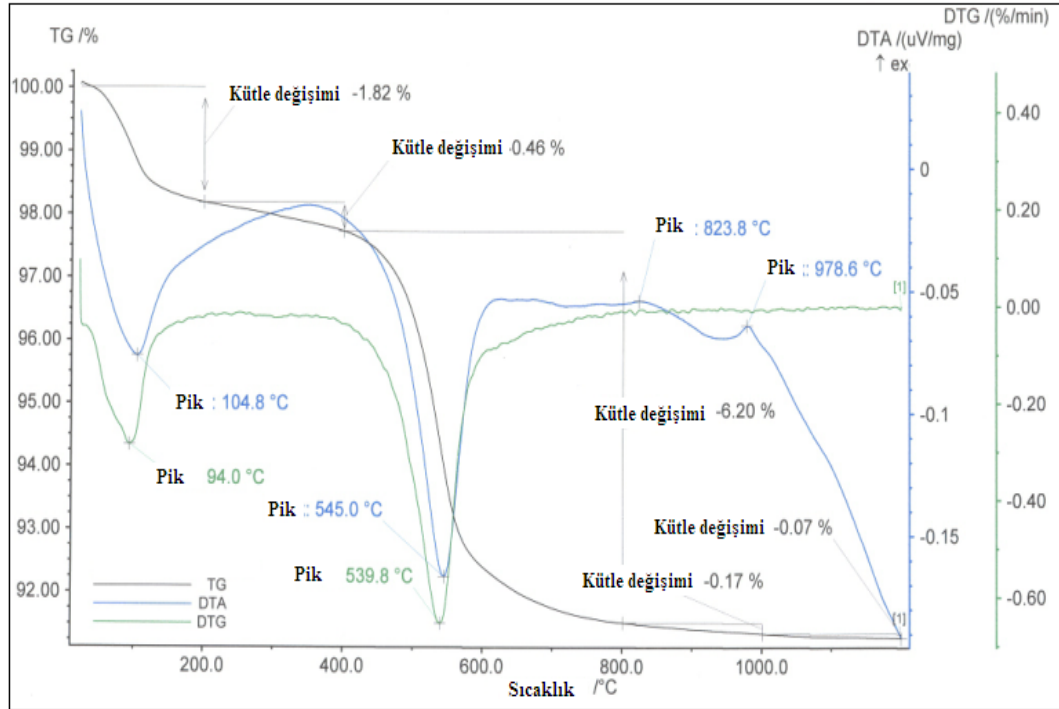
Bünye hammaddeleri Netzsch STA 409 PG marka dilatometre cihazında 10 °C/dak. ısıtma hızı kullanılarak 20 °C ile 1200 °C arasında ısıtılma tabii tutulmuş ve TG-DTA analizi ile ısıtılma karşısında meydana gelen reaksiyonlar tespit edilmiştir. Kil 1'e ait TG-DTA analizi Şekil 4.6'da verilmiştir. TG-DTA analizi incelendiğinde, TG eğrisinin türevinde (DTG) belirlenen 85,5 °C'deki pik ve TG eğrisinde gözlenen % 1,45 kütle kaybı, kaolinit ve illit fazlarının yapısındaki tabakalar arasındaki fiziksel su kaybından oluşmaktadır. DTA eğrisinde 99,6 °C'da gözlenen endotermik pik ise fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. DTA eğrisinde 528,2 °C'deki endotermik pik kaolinit ve illitin yapısındaki kristal suyun uzaklaşmasından dolayıdır. Buna bağlı olarak, DTG eğrisinde bu sıcaklığa yakın olarak 521,8 °C'de pik görülmektedir (ağırlık kaybının en hızlı gerçekleştiği sıcaklık değerini ifade etmektedir). Kristal suyundan dolayı toplam % 5,53'lük bir kütle kaybı belirlenmiştir. DTA eğrisinde 573,3 °C'de gözlenen endotermik pik ise kuvarsın α - β faz dönüşümünden kaynaklanmaktadır. 961 °C'de görülen keskin ekzotermik pik de kaolinit fazından kaynaklanan metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşmesinden dolayıdır. Çalışmalarda kullanılan diğer hammaddelere yapılan ısıtılma analiz sonuçları benzer şekilde değerlendirilerek Çizelge 4.5'te özetlenmiş olup, TG-DTA analiz eğrileri Şekil 4.7-4.13'te verilmiştir.



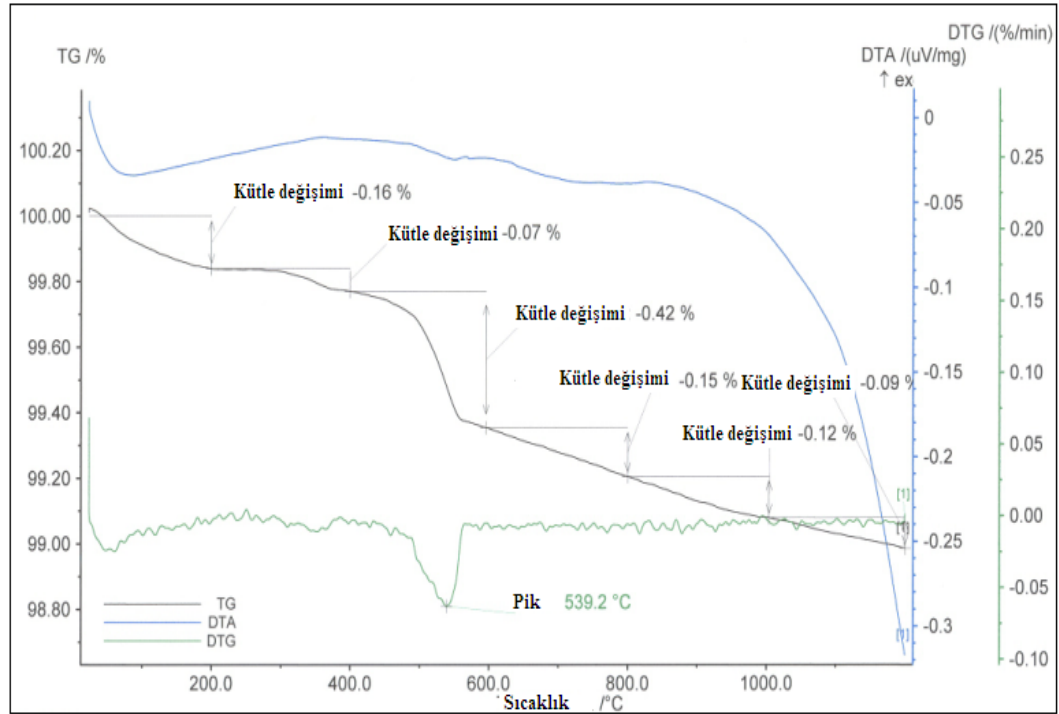
Şekil 4.6. Kil 1'in DTA/TG analiz grafiği



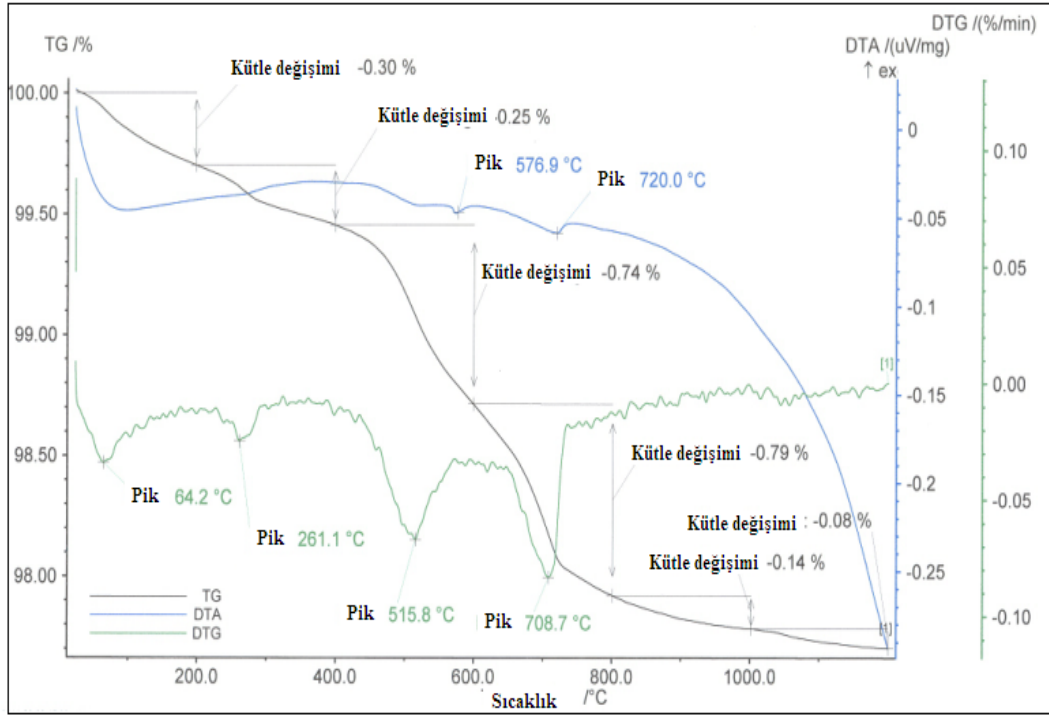
Şekil 4.7. Kil 2'nin DTA/TG analiz grafiği



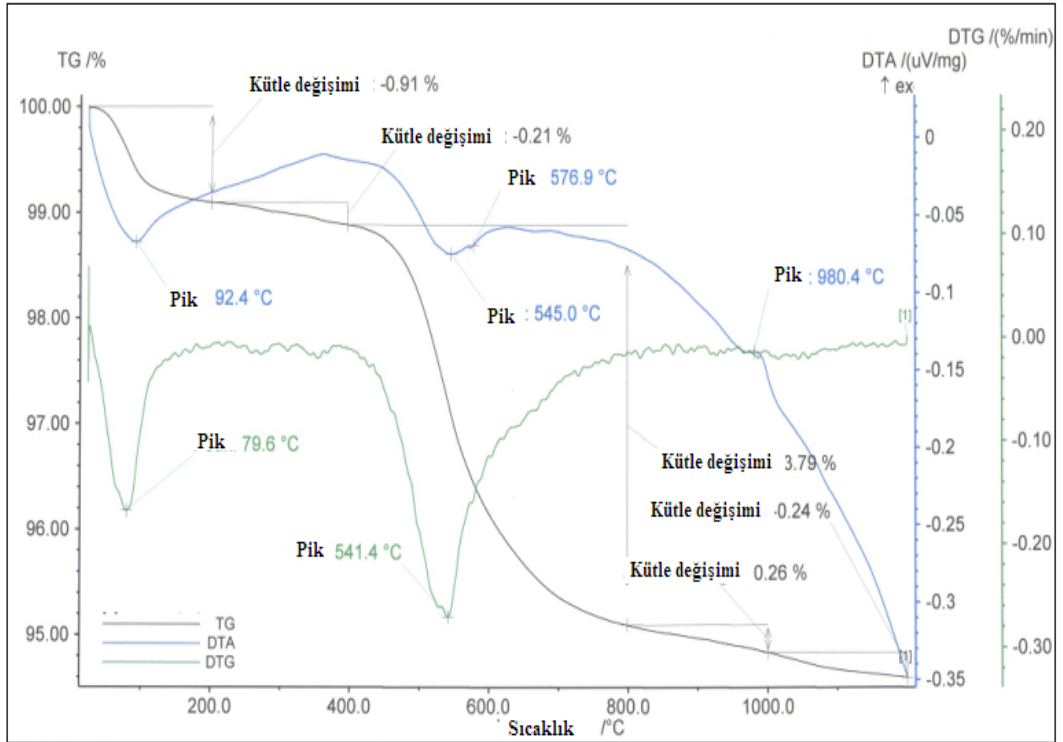
Şekil 4.8. Kıl 3'ün DTA/TG analiz grafiği



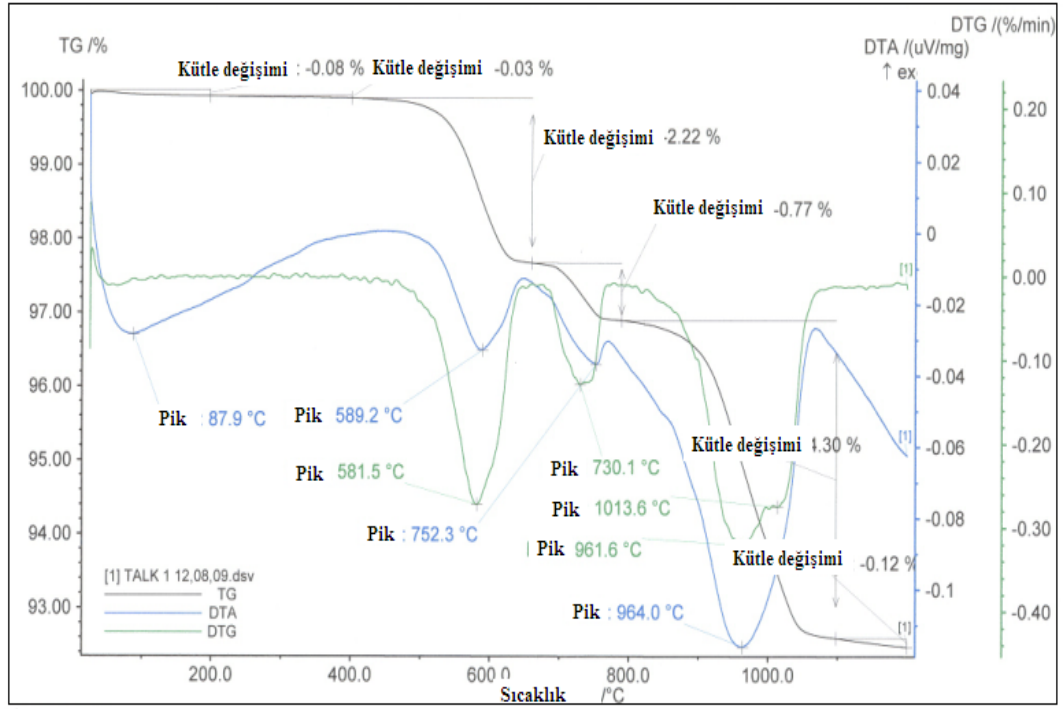
Şekil 4.9. Feldispat 1'in DTA/TG analiz grafiği



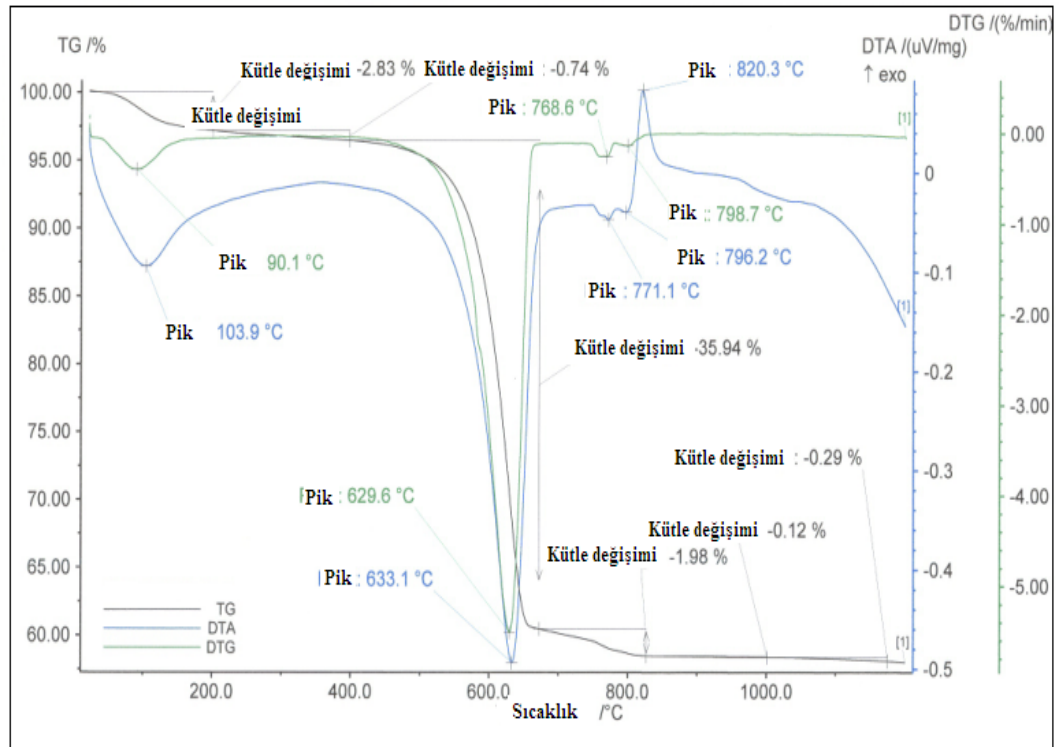
Şekil 4.10. Feldspat 2'nin DTA/TG analiz grafiği



Şekil 4.11. Pegmatitin DTA/TG analiz grafiği



Şekil 4.12. Talkin DTA/TG analiz grafiği



Şekil 4.13. Dolomitik kilin DTA/TG grafiği

Çizelge 4.5. Bünye bileşiminde kullanılan hammaddelerin ısı analiz sonuçları

Hammaddeler	Endotermik Pik/Oluşan Tepkime	Egzotermik Pik/Oluşan Tepkime
Kil 1	99,6 °C / Fiziksel su kaybı 528,2 °C / Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması(kaolen – metakaolen dönüşümü) 573,3 °C / α – β kuvars dönüşümü	961 °C / metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
Kil 2	94,7 °C/Fiziksel su kaybı 502,2 °C /illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması 574,1 °C / α – β kuvars dönüşümü	945 °C/ illitin yeniden kristallenmesi
Kil 3	104,8 °C / Fiziksel su kaybı 545 °C / Kaolen – metakaolen dönüşümü	823,8 °C ve 978,6 °C / metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
Feldispat 1	573,2 °C/ α – β kuvars dönüşümü	-
Feldispat 2	576,9 °C/ α – β kuvars dönüşümü 720 °C/Feldispatın yapısındaki kristal suyun kaybı	-
Pegmatit	92,4 °C / Fiziksel suyun kaybı 545 °C / Kaolinit ve illit yapılarındaki kristal suyun kaybı 576,9 °C / α – β kuvars dönüşümü	980,4 °C / metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
Talk	87,9 °C / Fiziksel suyun kaybı 589,2- 752,3°C Karbonatların bozunması 964 °C Talkın yapısındaki suyun uzaklaşması	-
Dolomitik kil	103,9 °C / Fiziksel su kaybı 633,1°C / Karbonatların bozunması 771,1- 796,2 °C/ manyezitin yapısındaki suyun uzaklaşması	820,3 °C / $MgSiO_2$ veya Mg-Al silikat kristalizasyonu

4.2. Bünye Numunelerinin Hazırlanması

Bünyede killer, feldispat 2 ve pegmatit hammaddeleri sabit tutulmuştur. Bünye reçetelerinde kimyasal bileşimleri ile önemli etki yapacağı düşünülen talk ve dolomitik kil miktarları değiştirilmiştir. Çalışmada tam faktörlü deney tasarımı ile üç ana faktör etkisi (talk, dolomitik kil ve pişirim sıcaklığı/süre) ve bunların birbiriyle olan etkileşiminin pişme küçülmesi, % su emme miktarı, mukavemet ve renk parametreleri üzerine etkileri iki tekrar yapılarak incelenmiştir. Çizelge 4.6'da incelenen faktörler ve seviyeleri görülmektedir.

Çizelge 4.6. İncelenen faktör ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler		
	1	2	3
Talk miktarı (ağ. %)	0	2	4
Dolomitik kil miktarı (ağ. %)	0	2	4
Pişirim sıcaklığı/süre (°C/dak.)	1175/41	1200/35	1205/40

Deneyde incelenen ana faktörler;

A: Talk miktarı,

B: Dolomitik kil miktarı,

C: Pişirim sıcaklığı/süre şeklinde kodlanmıştır.

Deneyde incelenen etkileşim faktörleri ise;

AB: Talk miktarı*Dolomitik kil miktarı,

AC: Talk miktarı*Pişirim sıcaklığı/süre,

BC: Dolomitik kil miktarı*Pişirim sıcaklığı/süre

ABC: Talk miktarı*Dolomitik kil miktarı*Pişirim sıcaklığı/süre olarak belirtilmiştir.

Deney tasarımı ile hazırlanan bünye reçetelerine ilave olarak feldispat 1'in yerine % 6 talk ve % 6 dolomitik kil konularak iki reçete daha hazırlanmıştır. Bunlar T6 ve DK6 olarak kodlanmış olup, her üç pişirim sıcaklığı/süre uygulanarak sinterlenmiştir. Tüm reçeteler ağırlıkça % 65'i kuru malzeme, % 35'i

su olacak şekilde bilyeli değirmenlerde öğütülmüştür. 63 μm 'luk elek bakiyesi % 2,5-3,5 değeri arasında sabit tutulmuştur. Öğütülen çamur tepsilere dökülerek etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Kuruyan malzeme % 5-6 oranında nemlendirilip laboratuvar presinde 130 bar ($132,53 \text{ kg/cm}^2$) basınçla, ebatları 100 mm x 50 mm x 5 mm olacak şekilde şekillendirilmiştir. Şekillendirilen karolar etüvde 100 °C/24 saat kurutulduktan sonra Sacmi marka endüstriyel fırınlarda duvar karosu fırınında 1175 °C/41 dak., yer karosu fırınında 1200 °C/35 dak. ve porselen karo fırınında 1205 °C/40 dak. endüstriyel koşullarda pişirilmiştir.

Bünye bileşimleri için oluşturulan reçetelerde değiştirilen hammaddeler ve bileşimlerin Seger oranları Çizelge 4.7 ve 4.8'de verilmiştir. 1 nolu reçetede feldispat 1 miktarı değişmemektedir ve standart olarak kabul edilmiştir. Bünyelerde alkali ve toprak alkali oksit miktarının arttığı görülmektedir. Seger oranlarına göre CaO (0,1), K₂O (0,1), (RO+R₂O)/(SiO₂+Al₂O₃) (0,1), RO+R₂O (0,8), SiO₂/Al₂O₃ (5,8-5,9) olarak sabit değerlerdedir.

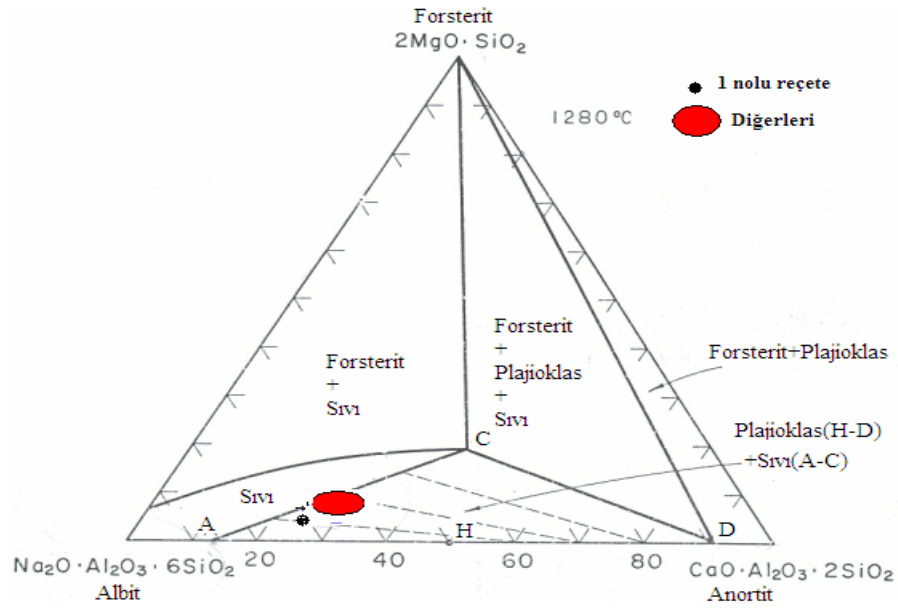
Çizelge 4.7. Oluşturulan bünye reçeteleri

Reçete No	Feldispat 1	Talk	Dolomitik Kil
1	14	0	0
2	12	2	0
3	10	4	0
4	8	6	0
5	12	0	2
6	10	0	4
7	8	0	6
8	10	2	2
9	8	4	2
10	8	2	4
11	6	4	4

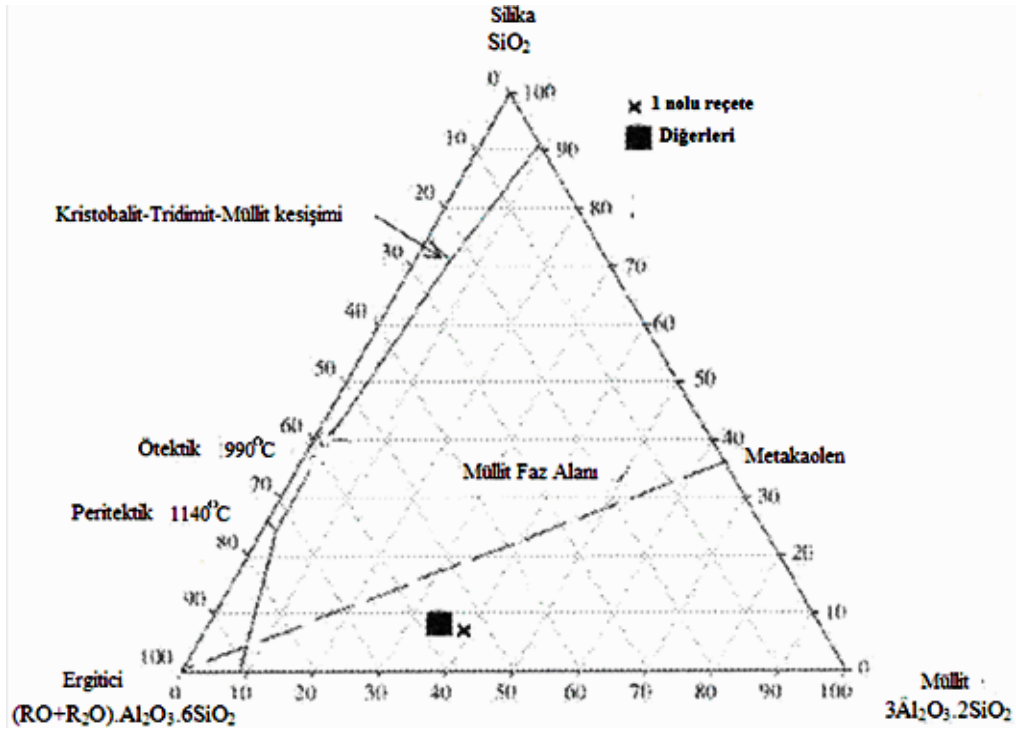
Çizelge 4.8. Bünye reçetelerine ait Seger formülasyonları

Reçete No	MgO	Na ₂ O	(CaO+MgO)	(Na ₂ O+K ₂ O)	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	ΣR ₂ O/ΣRO
1	0,03	0,40	0,2	0,5	10,1	2,5
2	0,14	0,35	0,3	0,5	9,0	1,6
3	0,24	0,31	0,3	0,4	8,2	1,3
4	0,31	0,27	0,4	0,4	7,5	1,0
5	0,16	0,34	0,3	0,5	8,7	1,6
6	0,26	0,29	0,4	0,4	7,6	1,0
7	0,34	0,26	0,4	0,4	6,8	1,0
8	0,25	0,30	0,4	0,4	7,9	1,0
9	0,32	0,27	0,4	0,4	7,2	1,0
10	0,33	0,26	0,4	0,4	7,0	1,0
11	0,39	0,23	0,5	0,3	6,5	0,6

Porselen karolar için hazırlanan bünyeler SiO₂-Al₂O₃/M₂O,MO üçlü sistemi ile karakterize edilir. M₂O ergitici oksitleri sodyum ve potasyum feldispatlardan temin edilir. Düşük ergime sıcaklığının sağlanmasında genellikle sodyum feldispat tercih edilir. MO toprak alkali oksitleri kalsit, dolomit, talk ve vollastonit gibi hammaddelerden sağlanır ve daha çok düşük ergime sıcaklığına sahip ötektik karışımların oluşturulmasında kullanılırlar (Sanchez 2000; Das ve Dana 2003; Salem ve ark. 2009). Şekil 4.14 ve 4.15’de geliştirilen bünyelerin çalışma bölgeleri verilmiştir. Forsterit-albit-anortit üçlü faz diyagramında artan toprak alkali oksit miktarına bağlı olarak numuneler albit ve sıvı sınırına yakın yerde (kırmızı daire) kümelenmiştir. Bileşimlerin ağırlıkça hesaplanması ile Silika-Ergitici-Müllit diyagramında numunelerin yeri müllit faz bölgesine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.14. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sistemine ait denge diyagramı (Schairer ve Yoder 1966)



Şekil 4.15. $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ faz diyagramında bileşimlerin yerleşimi (Rambaldi ve ark. 2007)

4.3. Yapılan Deneyler

4.3.1. Elek bakiye ölçümü

Hazırlanan çamur piknometreden 63 µm'luk elek üzerine dökülür, elek üzerindeki çamur su ile iyice yıkanır. Elek üstünde kalan bakiye kaba alınarak etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulur. Elde edilen değerler Eşitlik 4.1'de yerine konularak elek bakiye değeri bulunur.

$$\%Elek\ bakiye = \frac{B}{M} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada B; 100 g çamurun 63 µm üzeri elek bakiye değerini, M; 100 g çamurun içerisindeki kuru malzeme miktarını göstermektedir. Elek bakiye, bünyelerin pişirim davranışını etkilediği için rutin olarak kontrol edilmelidir. Porselen karo bünyeler için bu değer % 2,5-3,5 arasında sabit tutulmuştur.

4.3.2. Litre ağırlığı ölçümü

Hazırlanan çamurların litre ağırlığı TSE tarafından kalibrasyonu yapılmış, darası 200 g olan 100 cm³'lük metal piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Kuru ve temiz olan piknometre içerisine çamur doldurulur, piknometrenin delikli kapağı kapatılır. Kapakta bulunan delikten taşan çamur temizlendikten sonra piknometre tartılır. Tartım sonucundan piknometrenin darası çıkarılır ve kalan sonuç g/L cinsinden ifade edilmek üzere 10 ile çarpılır. Porselen karo reçeteleri için bu değer 1640-1700 g/L civarında olmalıdır.

4.3.3. Akma zamanı ölçümü

Hazırlanan çamurların akma zamanı ölçümü TSE tarafından kalibre edilmiş 4 mm çaplı deliğe sahip fort-cup kullanılarak yapılmıştır. Deliği kapalı tutulan fort-cup içerisine iyice karıştırılmış çamur doldurulur. Fort-cup'ın deliği açıldığında eş zamanlı olarak kronometre çalıştırılır. Kap içerisindeki çamur boşalır boşalmaz kronometre durdurulur. Kronometreden okunan değer çamurun

saniye cinsinden akma zamanını verir. Porselen karo reçeteleri için bu değer 15-25 sn arasında olmalıdır.

4.3.4. Küçülme değerlerinin belirlenmesi

Hazırlanan 100 mm x 50 mm x 5 mm ebatlarındaki karoların ham, kuru ve pişmiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş ve her bir numunenin % kuru küçülmesi ve % pişme küçülmesi değerleri hesaplanmıştır (Eşitlik 4.2 ve 4.3).

$$\% K.K. = \frac{(l_0 - l_k)}{l_0} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\% P.K. = \frac{(l_0 - l_p)}{l_0} \times 100 \quad (4.3)$$

K.K: Kuru küçülme

P.K.: Pişme küçülmesi

l_0 : yaş numune uzunluğu(mm)

l_k : kurutma sonrası numune uzunluğu(mm)

l_p : pişme sonrası numune uzunluğu(mm)

4.3.5. Su emme, yığinsal yoğunluk ve açık gözenek ölçümü

Sinterlenen karolardan kesilen numunelere TS EN ISO 10545-3 su emme tayinine göre su emme testi uygulanmıştır. Numuneler kaynatma cihazına yerleştirilmiş suyun kaynamasından itibaren 4 saat tutulduktan sonra cihazda soğuyana kadar bekletilmiştir. Numunelerin cihazdan çıkarıldıktan sonra Eşitlik 4.4-4.6'ya göre yığinsal yoğunluk, açık gözenek ve su emme değerleri hesaplanmıştır.

$$\rho_b = \frac{w_{kuru}}{(w_{yaş} - w_a)} \times \rho_{su} \quad (4.4)$$

$$\% P_a = \frac{w_{yaş} - w_{kuru}}{w_{yaş} - w_a} \times 100 \quad (4.5)$$

$$\% Su\ emme = \frac{w_{yaş} - w_{kuru}}{w_{kuru}} \times 100 \quad (4.6)$$

Burada ρ_b : yığinsal yoğunluk, w_{kuru} : numunelerin kuru ağırlığı, $w_{yaş}$: numunelerin kaynatma sonrası ağırlığı, w_a : numunelerin askıdaki ağırlığı, P_a : açık gözenek, ρ_{su} : suyun özgül ağırlığıdır.

4.3.6. Mukavemet ölçümü

Numunelerin kuru ve pişme mukavemet değerleri Gabrielli CR5 marka cihazda TS-EN ISO 10545-4 ölçüm standardına göre üç noktalı eğme testine tabi tutulmuştur. Numuneler, cihazdaki alt mesnetler üzerine iki tarafta eşit pay kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Kırılma esnasında üst mesnetin uygulamış olduğu kuvvet değeri (P) tespit edilmiştir. Numunelerin mukavemet değerleri için Eşitlik 4.7 kullanılmıştır.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4.7)$$

Burada σ : kırılma mukavemeti (N/mm^2), P : kırılma kuvveti (N), L : mesnetler arası mesafe (mm), b : numunenin kırılan yüzeyinin uzunluğu (mm), d : numunenin kırılan bölgesinin kalınlığıdır (mm).

4.3.7. Renk ölçümü

Pişmiş numunelerin renk ölçümleri Minolta CR 300 Colormeter marka cihaz ile yapılmıştır. Ölçülen renk parametrelerinden L beyazlık, +a kırmızılık, -a yeşillik, +b sarılık ve -b mavilik değerlerini ifade etmektedir.

4.3.8. Faz analizi

Sinterlenen karolardan numuneler alınıp halkalı öğütücüde 5 dakika öğütüldükten sonra 63 μm altına elenerek fazlar analiz edilmiştir. Rigaku Rint 2200 cihazında 10-70 (derece) arası, 40 kV gerilim ve 30 mA akım ile faz analizleri yapılmıştır. Rietveld Metodu'na göre numunelerde var olan kristalin faz miktarları yüzdesel olarak Maud programı kullanılarak hesaplanmıştır.

4.3.9. Mikroyapı analizi

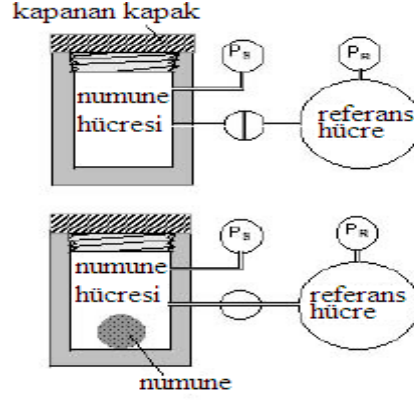
Mikroyapı görüntülerini elde etmek için numunelerin parlatılmış ve kırık yüzeyleri incelenmiştir. Parlatma işlemi Çizelge 4.9’da belirlenen programa göre Struers marka TegraPoll-25 model otomatik numune parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir. 40 saniye süreyle % 5 HF solüsyonuna batırılarak dağlanan numunelerin ve parlatılmış numunelerin yüzey iletkenliğini sağlamak, böylece elektronların yüzeye şarjını engellemek için tüm numuneler vakum ortamı altında altın paladyum karışımı ile ince bir tabakayla kaplanmıştır. Numunelerin mikroyapı analizlerinde Zeiss EVO 50 EP marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile analizlerde; atom ağırlığına bağlı faz ayrımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla (BSE), kristaller arasındaki farklılıklar ve oluşan kristallerin, camsı fazın kimyasal bileşimini veren enerji saçılımlı X-ışını (EDX) teknikleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.9. Sinterlenmiş porselen karo bünyelerinin parlatılmasında kullanılan program

Disk	Süre (dak.)	Basınç (N)	Devir (rpm)
Piano 120	1	120	300
Largo (9µm)	3	150	150
Dac (3µm)	5	150	150
Nap (1µm)	5	150	150

4.3.10. Teorik yoğunluk ve kapalı gözenek ölçümü

Pişirilen bünyelerin teorik yoğunlukları Helyum piknometresi ile hesaplanmıştır. Helyum piknometresinin çalışma prensibi, Şekil 4.16’da görülen iki hücre (hazne) arasındaki elde edilen basınç değişimine dayanır. Bilinen miktarda He gazı referans bir hacimden, numunenin bulunduğu hücreye gönderilir ve gazın bir taraftan girip diğer taraftan çıkması sağlanır. Bu durumda sistem atmosfer basıncındadır (Andreola ve ark. 2000). Malzeme hacminin hesabı için Eşitlik 4.8-4.11 kullanılmıştır.



Şekil 4.16. Helyum piknometresinin şematik gösterimi

Matematiksel olarak başlangıç koşulu:

$$P_s(V_s - V_x) + P_r V_r = nRT \quad (4.8)$$

Valf kapandıktan sonra değişim durumu:

$$P_{sys}(V_s + V_r - V_x) = nRT \quad (4.9)$$

$$P_s(V_s - V_x) + P_r V_r = P_{sys}(V_s + V_r - V_x) \quad (4.10)$$

$$V_x = \frac{(P_{sys} V_s + P_{sys} V_r - P_s V_s - P_r V_r)}{(P_{sys} - P_s)} \quad (4.11)$$

Burada, V_x = bilinmeyen malzemenin hacmi

V_s = bilinen hacim

V_r = referans hücrenin bilinen hacmi

P_s = kapağın kapatılmasından sonra numune hücresi içinde ölçülen basınç

P_r = hacmi bilinen referans hücresinin değişen basıncı (Anonim 2011e).

Hazneye konulan numune miktarı ve helyum piknometresinden elde edilen hacim değeri oranlandığında teorik yoğunluk hesaplanır. Toplam gözeneklilik tayini için Eşitlik 4.12’de Arşimet Metoduyla belirlenen yığınsal yoğunluk ve He piknometresinden elde edilen teorik yoğunluk değerleri kullanılmıştır.

$$\text{Toplam gözenek (\%)} = \frac{(\rho_t - \rho_b)}{\rho_b} \times 100 \quad (4.12)$$

Burada; P (%): toplam (%), ρ_t : teorik yoğunluk (g/cm^3) ve ρ_b : yığınsal yoğunluktur (g/cm^3) (Andreola ve ark. 2000).

4.3.11. Görüntü analizi yöntemiyle gözeneklilik tayini

Bilgisayarda görüntü işleme ve yazılım programlarının gelişimi ile görüntü analizi daha kullanışlı hale gelmiştir. Bu durum, gözeneklerin morfolojik görüntülerinin sınıflanmasını sağlamıştır. Optik mikroskop, SEM ve TEM'den alınan görüntülerin kullanılmasıyla gözenek şekil ve boyut dağılımı elde edilmektedir. Görüntülerde objeler arasındaki farklılığın analizinde zıtlık farkı önemlidir. Bu sebeple görüntülerin iyi çözünürlükte, yüksek voltaj filament kullanılarak geri yansıyan elektron dedektöründen alınması gerekmektedir (Andreola ve ark. 2000).

Seramiklerin fiziksel özelliklerinden olan ve mekanik özellikleri etkileyen önemli faktörlerden biri de gözenektir ve seramiklerin karakterizasyonunda gözenek hesabı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sinterlenmiş karoların parlatılmış yüzeyinden geri yansıyan elektronlarla elde edilen elektron mikroskobu görüntülerinden gözenek %'si ve gözenek boyut aralıkları görüntü analiz programı (SCANDIUM) ile incelenmiştir. Programda hesaplanan gözeneklilik yüzdesi Eşitlik 4.13'de gösterilmiştir:

$$\% \text{Gözenek} = \frac{A_{\text{gözenek}}}{A_{\text{toplam}}} \times 100$$

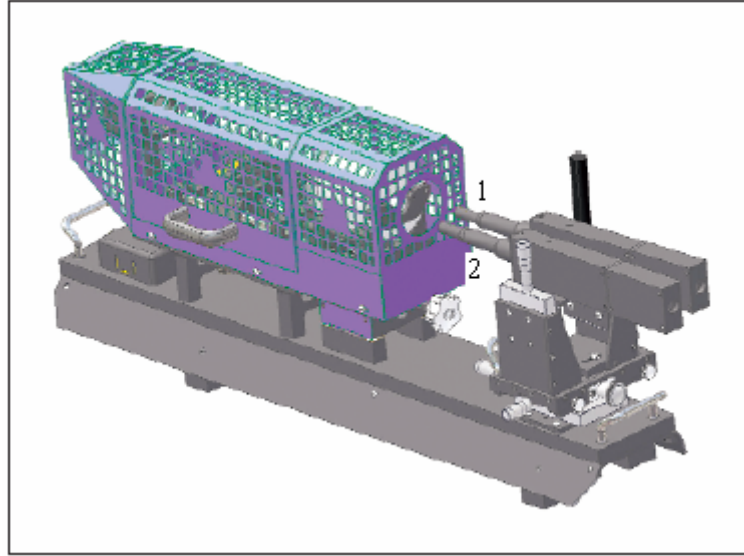
(4.13)

Burada, $A_{\text{gözenek}}$: gözenek alanını, A_{toplam} : tüm alanı ifade etmektedir (Andreola ve ark 2000).

4.3.12. Sinterleme davranışlarının belirlenmesi

Bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Cihazın optik kurulumu piksel başına 0,6 mikron büyütme sağlayabilen uzun odak mikroskoplu iki dijital kameraya dayanmaktadır (Şekil 4.17). İki mikroskop da numune tutma düzlemi ve numunenin üst kenarındaki değişimi görmek için mikroskopların konumunun doğrulanmasını sağlayan mikrometrik kayma düzlemine monte edilmiştir. Üst optik kısım (1), lineer küçülme % 50 üstünde olsa bile numunenin üstü ile mikroskobun daima aynı hizada tutulmasını sağlamaktadır.

Optik dilatometre numuneye temas etmez ve şişme, sinterlenme, genleşme süreçlerini yüksek çözünürlüklü olarak takip edebilme konusunda piyasadaki mevcut tek cihazdır.

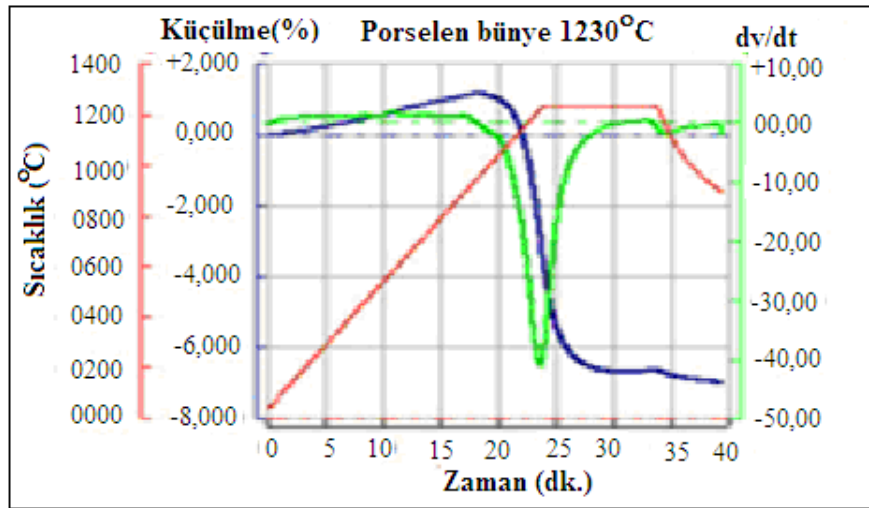


Şekil 4.17. Optik dilatometre (Anonim 2011f)

Optik dilatometre genellikle geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri, cam, metalik tozlar, metallerdeki sert seramik kaplamalar, endüstriyel atıkların kontrolü gibi çeşitli endüstriyel alanda çalışan araştırma laboratuvarlarında ve firmalarda kullanılabilir. Düşük çözünürlüklü geleneksel dilatometreler ile kıyaslandığında optik dilatometrelerde ölçüm mutlak olup ve ölçümleme eğrisine gerek duyulmadan gerçekleşmektedir. Optik dilatometrede sinterleme eğrilerinin uygulamasındaki ilginç bir nokta da

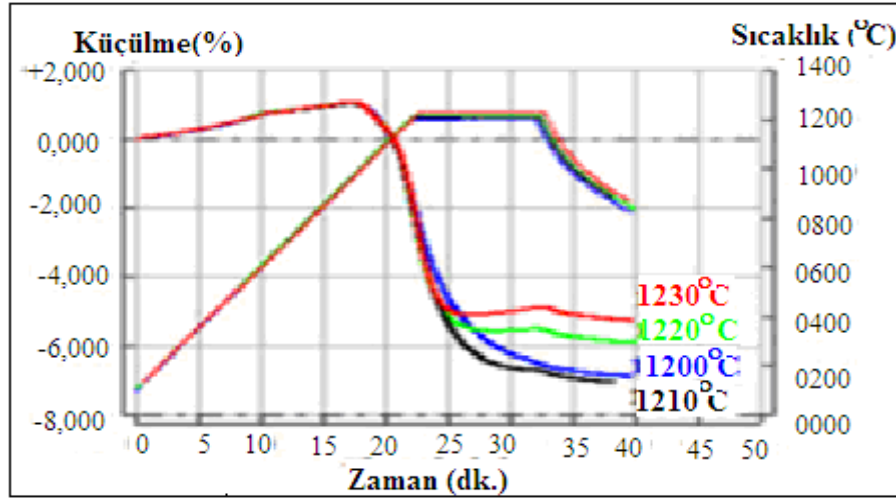
malzemenin şişme ve aşırı sinterleme riski olmadan en kısa sürede sinterlemenin tamamlandığı en uygun sıcaklığı tanımlayabilmesidir (Paganelli 2004).

Şişmeye kadar sabit ısıtma hızının uygulandığı testte maksimum sinterlenme hızının sıcaklığını tanımlamak mümkündür. Örnek olarak; porselen bünyesinin flex sıcaklık-küçülme grafiğine göre x eksenı zaman ve y eksenı hem sıcaklık hem de sinterlenme yüzdesini göstermektedir (Şekil 4.18). Ulaşılan sıcaklığı gösteren sıcaklık eğrisidir (kırmızı eğri). Sinterlenme eğrisinin zamana karşı türevi (yeşil eğri) tüm pışırım bittiğinde sıfır noktasına ulaşır. Sinterleme eğrisinin türevinden (dy/dt) kritik sıcaklık (Flex sıcaklığı) belirlenir. Örnekte sinterlenme eğrisinin (yeşil eğri) ilk türevinin negatif pikinin karşılığı 1230 °C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18. Porselen bünyesine sabit ısıtma rejimi uygulaması (Anonim 2011f)

Maksimum sinterleme hızının sıcaklığına kadar, aynı ısıtma hızının uygulandığı ikinci bir testte (Şekil 4.19) sıfır sinterleme hızına düşmek için ne kadar süre sıcaklıkta bekletileceğini bilmek mümkündür. Bu yolla, sinterleme süreci için minimum bekleme süresini ve uygun sıcaklıkla ısı uygulamasını tasarlamak mümkündür. Test sonucuna göre sinterlenme eğrisinin oldukça düz olduğu ve maksimum küçülmenin elde edildiği en iyi sinterleme koşulu 1210 °C olarak bulunmuştur. 1220 °C veya 1230 °C'ye kadar artan sıcaklıklarda malzeme şişmeye başlamıştır, küçülme düşüktür ve sinterleme eğrisi ters eğimlidir. 1200 °C'de/ 10 dakika bekletme süresi uygulaması sonrasında küçülme eğrisindeki eğimin hala devam etmesi sinterlemenin henüz tamamlanmadığını göstermektedir.



Şekil 4.19. Optimum pişirim koşullarının belirlenmesi için sabit ısıtma sıcaklığı ve bekleme süresi uygulaması (Anonim 2011f)

4.3.13. Deformasyon davranışlarının belirlenmesi

Bünyelerin deformasyon davranışları Misura Flex 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka fleksmetre cihazı kullanılarak incelenmiştir. 86 mm uzunluk, 6 mm kalınlığında hazırlanan numune iki alümina destek üzerine yerleştirilerek kameralar ile belirlenen pişirim sıcaklığı/süre boyunca gerçekleşen deformasyon davranışları kaydedilmektedir.

4.3.14. Camsı faz deneyleri

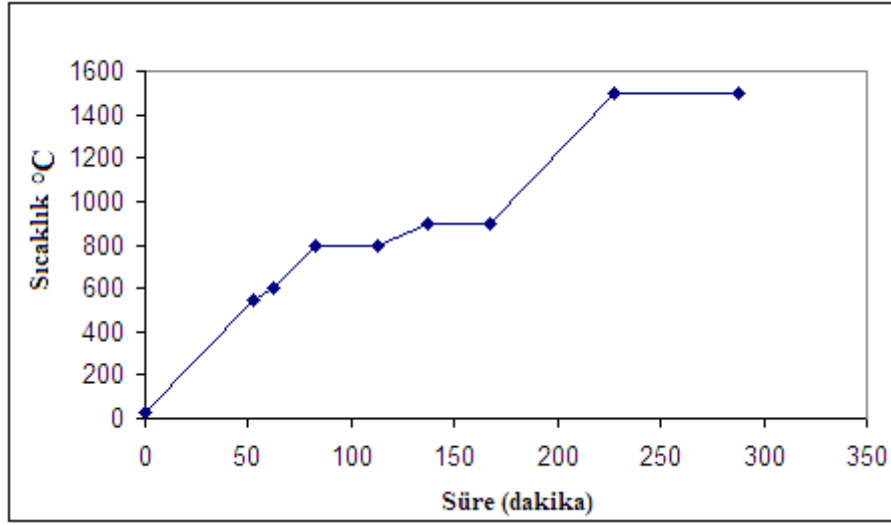
Deneysel çalışmalarda işletme şartlarına uyum sağlayan numunelerden örnekler alınarak EDX/SEM analizlerinde her numuneden üçer camsı faz analizi alınarak bulunan değerlerin ortalamaları alınmış ve yeni hammaddelerle camsı faz bileşimleri hazırlanmıştır. Oluşturulan reçeteler ve kullanılan hammadde miktarları Çizelge 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. Reçete yüzdelere göre hammaddeler tartılmış ve yığın homojen bir şekilde karıştırılarak alümina krozelere yerleştirilmiştir. Ergitme işlemleri Protherm marka elektrikli laboratuvar fırınında Şekil 4.20’de verilen fırın rejiminde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.10. EDX analizine göre belirlenen camı faz reçeteleri

Reçete No	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Std	3,91	3,30	1,01	0,78	29,20	61,80
i.1	2,76	2,45	0,76	1,20	26,66	66,17
i.2	2,58	2,29	2,08	1,17	21,26	70,62
i.3	3,31	3,83	1,15	1,58	20,46	69,77
ii.1	2,89	2,41	1,17	1,12	20,14	72,27
ii.2	3,08	2,91	0,96	2,51	20,48	70,06
ii.3	3,40	3,63	1,22	2,88	22,49	66,38

Çizelge 4.11. Camı faz bileşimine uygun olarak hazırlanan reçetelerin ağırlıkça miktarları

Reçete No	K Feldispat	Na Feldispat	Kalsit	Kuvars	Kaolen	Manyezit	Alümina
Std	42,44	22,49	-	8,01	14,05	1,41	11,60
i.1	31,45	17,40	-	31,45	-	2,51	17,19
i.2	25,99	15,60	2,07	28,06	20,79	2,29	5,20
i.3	35,34	29,45	0,23	16,49	11,78	3,18	3,53
ii.1	29,72	22,65	0,35	28,31	11,32	1,99	5,66
ii.2	32,94	20,55	-	24,77	10,54	5,27	5,93
ii.3	35,85	26,70	0,21	13,22	12,71	5,97	5,34

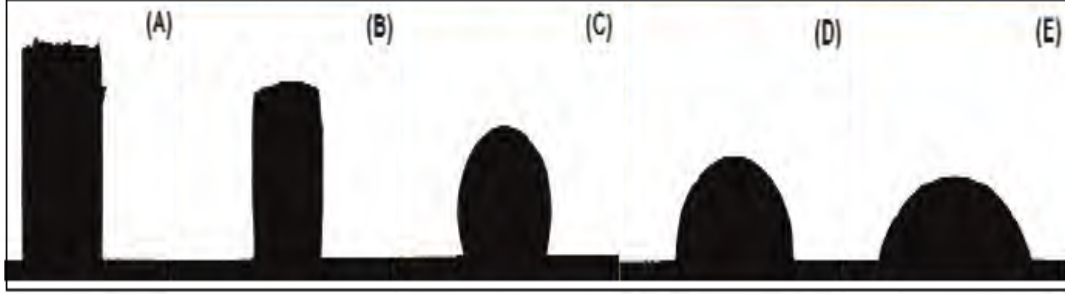


Şekil 4.20. Camı faz bileşimlerine uygulanan ergitme rejimi

Uygun sıcaklık ve sürede eriyik haline gelen yığın fırından çıkarıldığı gibi $\sim 20^{\circ}\text{C}$ su içine atılarak soğutulmuştur. Daha sonra elde edilen camı yapılar alümina esaslı krozelerden alınarak öğütülmüş ve $63\ \mu\text{m}$ elekten elenmiştir.

Cam yapıların yumuşama, tam küre, yarı küre ve ergime sıcaklıkları Misura ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobu belirlenmiştir. Numune hazırlama aparatıyla yaklaşık $2\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ (çap x yükseklik) ebatlarında hazırlanan silindirik numuneler alümina altlık üzerinde cihaza yerleştirilmiş ve analizler yapılmıştır. Isı mikroskobunda frite uygulanan sıcaklık artışı ile sinterleme sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, tam, yarı küre sıcaklıkları ve ergime sıcaklıklarında oluşan değişim Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Sinterleme sıcaklığı (A); numunenin başlangıçtaki boyutuna göre boyutunun % 5 oranında azaldığı sıcaklık olarak tanımlanır. Yumuşama sıcaklığı (B); sıvı fazın numune yüzeyinde görüldüğü sıcaklıktır. Bu sıcaklıktan itibaren sıvı fazın yüzey geriliminden dolayı numunenin şekli belirgin bir şekilde değişir. Yumuşama sıcaklığında numune köşeleri belirgin bir şekilde yuvarlaklaşır. Küre sıcaklığında (C) numune küre şeklini alır ve numune tamamen sıvı fazdan oluşur. Bu sıcaklıkta numunenin şekli yüzey gerilimi tarafından kontrol edilmektedir. Yüksek yoğunluğa ve düşük yüzey gerilimine sahip camlar küre sıcaklığı gösteremezler. Numunenin yüksekliğinin tabanın yarısı olduğu sıcaklık; yarı küre sıcaklığıdır (D). Firitin ergime sıcaklığı

(E) ise numune yüksekliğinin başlangıç yüksekliğinin üçte birinin altına düştüğü sıcaklık olarak tanımlanır (Rasteiro ve ark. 2007).



Şekil 4.21. Isı mikroskobu ile belirlenen tipik sıcaklıklar

Camsı faz bileşimlerinin sıcaklığa bağlı olarak viskozite eğrilerini elde etmek için ısı mikroskobuna numunelerin Netzsch STA 409 PG marka DTA cihazı ile belirlenen cam geçiş sıcaklığı girilmiştir.

Isı mikroskobundan elde edilen sinterleme, yumuşama sıcaklıkları ve DTA cihazından tespit edilen camsı geçiş sıcaklığıyla birlikte Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) eşitliğine (Eşitlik 2.1) göre viskozite sıcaklık ilişkisi ısı mikroskobu yardımıyla belirlenmiştir (Hrma 2006). Hesaplamalar, camların karakteristik noktalarındaki sabit kabul edilen viskozite değerlerinin kabulüne dayanır. Örnek olarak karakteristik noktalarda viskozite değerleri; cam geçiş sıcaklığı (T_g) için $\eta = 10^{12}$ Pa.s, sinterleme sıcaklığı için $\eta = 10^{10}$ Pa.s, yumuşama sıcaklığı için $\eta = 10^{9.25}$ Pa.s ve yarı küre noktası sıcaklığı için $\eta = 10^{3.55}$ Pa.s dir. VFT eşitliğinin kullanılması ile tüm sıcaklık aralığındaki viskozite değerleri hesaplanmaktadır (Paganelli ve Sighinolfi 2008).

5. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

5.1. Deney Tasarımı Sonuçları

Deneylerde 3^3 tam faktörlü deney tasarımı yapılmış, üç ana faktör (talk miktarı, dolomitik kil miktarı ve pişirim sıcaklığı/süre) etkisi ve bunların birbirleriyle olan etkileşimi iki tekrar yapılarak incelenmiştir. Hazırlanan numunelerin pişme mukavemeti, küçülme, su emme, renk ve görünür yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Minitab 15.00 paket programında faktöriyel deney tasarımıyla belirlenen esaslara göre deneyler yapılmış (numunelerin yapılış sırası programa bağlı olarak gerçekleştirilmiştir) ve elde edilen sonuçlar, Çizelge 5. 1.'de verilmiştir.

Deney tasarımında yapılacak istatistiksel çıkarsama için hipotez testleri kurulur. Genellikle hipotez numunenin bir ya da birden fazla parametresine bir değer verilmesinden oluşmaktadır (Charles 2009). Buna göre;

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k$$

$$H_a: \beta_1 \neq \beta_2 \neq \dots \neq \beta_k \quad (5.1)$$

1, 2, ..., k: Faktörlerin seviyeleri

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$: Faktör seviyelerinde incelenen özellik için deney sonuçlarının ortalamalarıdır.

Eşitlik 5.1' e göre pişme mukavemeti değeri için talk miktarındaki değişimi örnek olarak ifade edersek;

$$H_0: \beta_{(0)} = \beta_{(2)}$$

$$H_a: \beta_{(0)} \neq \beta_{(2)}$$

$\beta_{(0)}$: Talk miktarı 0 olduğunda pişme mukavemeti değerleri ortalaması,

$\beta_{(2)}$: Talk miktarı 2 olduğunda pişme mukavemeti değerleri ortalamasıdır.

H_0 hipotezi talk miktarı 0 olduğunda pişme mukavemeti değerleri ortalaması ile talk miktarı 2 olduğunda pişme mukavemeti değerleri ortalaması arasında bir fark olmadığını, H_a hipotezi ise bu ortalamalar arasındaki farkın anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Bu hipotezler, tüm ana faktörler ve

etkileşimlerinin seviyeleri arasında fark olup olmadığı hipotezi üzerine kurulmuştur.

Çizelge 5.1’de verilen deney sonuçlarında numunelerin kodları faktör seviyelerine göre verilmiştir. Örneğin;

111 kodu ile; talk ve dolomitik kil miktarlarının % 0 olduğu, 1175 °C/41 dak. sinterlenen numuneyi, 322 kodu ile; talk miktarının % 4, dolomitik kil miktarının % 2 olduğu ve 1200 °C/35 dak. sinterlenen numuneyi ifade etmektedir. İlave reçetelerin kodlarında örneğin T61 kodu ile talk miktarının % 6 olduğu, 1175 °C/41 dak. sinterlenen numuneyi, DK62 kodu ile dolomitik kil miktarının % 6 olduğu 1200 °C/35 dak. sinterlenen numuneyi belirtmektedir.

Deney tasarımı sonucu sonuca etki eden faktörler ve etkileşimleri Anova Çizelgesi ile incelenmiştir. Çizelgede etkisi anlamsız olan ana faktörler ve etkileşim faktörleri hata terimine eklenmiştir. Hipotezlerin anlamlılık testleri, $\alpha=0,05$ anlam seviyesine (% 95 güven aralığı) göre yapılmıştır.

Çizelge 5.1. Deney sonuçları

Sıra	Numune Kodu	% Pişme Küçülmesi	% Su Emme	Görünür Yoğunluk	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	L*	a*	b*
1	111	4,45	4,15	2,21	207,39	67,87	6,37	18,45
2	112	5,27	2,57	2,27	401,52	61,86	4,56	16,84
3	113	5,72	1,78	2,30	438,01	59,00	3,81	14,84
4	121	6,09	1,02	2,35	393,34	61,49	5,02	16,46
5	122	6,81	0,37	2,38	496,10	57,42	2,99	14,36
6	123	6,82	0,20	2,39	554,93	56,86	1,88	14,19
7	131	6,18	0,70	2,36	354,13	59,14	3,15	15,07
8	132	6,80	0,10	2,38	502,25	56,64	2,89	13,39
9	133	7,00	0,00	2,40	579,41	56,59	1,50	13,19
10	211	4,81	3,78	2,30	236,31	67,25	5,27	17,51
11	212	5,45	1,39	2,37	448,17	61,78	4,73	16,47
12	213	5,81	0,59	2,39	470,57	60,43	3,12	14,72
13	221	6,27	1,50	2,35	465,26	62,15	4,50	15,54
14	222	6,81	0,11	2,39	489,80	57,57	2,74	13,62
15	223	6,80	0,00	2,40	602,62	56,87	1,50	13,30
16	231	6,55	0,50	2,32	465,05	58,61	3,16	14,40
17	232	6,81	0,50	2,38	495,88	56,72	1,83	12,82
18	233	7,00	0,00	2,39	610,88	56,85	1,19	12,69
19	311	5,54	2,00	2,30	416,24	61,45	4,10	15,45
20	312	6,09	0,38	2,37	534,03	60,49	3,08	14,84
21	313	6,27	0,00	2,39	583,76	58,91	2,79	13,64
22	321	6,45	0,48	2,37	425,20	61,71	3,70	15,12

Çizelge 5.1. Deney sonuçları (devam)

Sıra	Numune Kodu	% Pişme Küçülmesi	% Su Emme	Görünür Yoğunluk	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	L*	a*	b*
23	322	6,81	0,14	2,37	512,77	58,51	2,36	13,28
24	323	7,00	0,00	2,40	606,94	58,38	1,78	13,01
25	331	6,63	0,17	2,24	495,90	60,81	2,05	13,77
26	332	6,81	0,14	2,37	562,65	59,07	0,68	13,23
27	333	7,00	0,00	2,40	649,02	58,97	0,70	12,86
28	111	4,45	4,26	2,27	205,40	67,12	6,21	18,52
29	112	5,20	0,90	2,21	403,40	62,17	5,26	16,93
30	113	5,80	1,20	2,31	478,60	59,05	4,35	14,66
31	121	6,10	1,12	2,36	400,34	61,80	4,98	17,02
32	122	6,80	0,29	2,38	507,14	57,78	3,08	14,38
33	123	6,90	0,15	2,39	578,37	56,95	2,26	13,98
34	131	6,18	0,65	2,38	394,13	61,47	4,10	16,37
35	132	6,90	0,00	2,37	503,78	56,95	2,51	12,77
36	133	7,00	0,00	2,40	580,03	56,85	2,05	13,20
37	211	5,09	4,17	2,25	246,50	66,05	5,54	18,04
38	212	5,36	1,10	2,33	450,60	60,91	4,01	16,11
39	213	5,83	0,40	2,37	482,24	60,17	3,39	14,51
40	221	6,27	1,24	2,36	472,86	63,36	4,97	16,81
41	222	6,80	0,10	2,39	500,86	57,70	2,56	12,88
42	223	6,82	0,00	2,40	612,86	57,08	2,56	12,93
43	231	6,60	0,30	2,32	477,77	59,42	3,03	15,09
44	232	6,90	0,00	2,39	505,44	56,60	1,39	13,09
45	233	7,09	0,00	2,39	615,00	56,65	1,28	12,62

Çizelge 5.1. Deney sonuçları (devam)

Sıra	Numune Kodu	% Pişme Küçülmesi	% Su Emme	Görünür Yoğunluk	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	L*	a*	b*
46	311	5,54	1,19	2,30	426,84	60,96	3,51	15,15
47	312	6,09	0,35	2,37	535,07	60,47	2,93	14,85
48	313	6,27	0,10	2,39	578,84	58,91	2,57	13,40
49	321	6,45	1,00	2,37	470,80	61,99	3,79	15,22
50	322	6,80	0,10	2,37	520,01	58,70	2,72	13,21
51	323	6,90	0,00	2,40	608,86	58,50	1,49	13,03
52	331	6,63	0,17	2,24	500,00	60,99	2,39	13,80
53	332	6,81	0,09	2,37	571,00	59,18	0,92	13,34
54	333	7,00	0,00	2,40	630,15	59,04	0,53	12,89
55	T61	5,45	1,15	2,33	425,01	64,47	4,90	15,99
56	T62	6,18	0,25	2,39	565,35	60,82	3,03	13,92
57	T63	6,27	0,00	2,40	604,16	59,48	2,28	14,10
58	DK61	6,45	0,35	2,39	404,43	59,84	2,75	14,48
59	DK62	6,63	0,10	2,36	528,80	57,55	1,42	13,40
60	DK63	7,20	0,00	2,32	577,85	57,41	0,96	13,07
61	T61	5,36	1,80	2,32	424,45	64,83	4,46	16,44
62	T62	6,19	0,26	2,39	561,33	60,93	2,96	13,94
63	T63	6,27	0,00	2,39	602,12	58,84	3,02	13,81
64	DK61	6,50	0,25	2,38	405,28	59,45	2,50	14,38
65	DK62	6,81	0,13	2,37	526,60	57,46	1,46	13,36
66	DK63	7,20	0,00	2,33	532,90	57,30	1,10	13,05

5.1.1. Pişme küçülmesi için deney tasarımı sonuçları

Bünye reçeteleri ile yapılan deneyler sonucunda % pişme küçülmesi için Çizelge 5.2 oluşturulmuştur. Bu çizelgede F değeri yüksek olan faktör yanıt üzerinde en etkin faktördür. % 95 ($P < 0,05$) güven aralığında incelenen deney tasarımında talk miktarı*dolomitik kil miktarı* pişirme sıcaklığı/süre etkileşimi 0.05'den küçük olduğu için Anova Çizelgesinden çıkarılmamıştır. Faktörlerin ve etkileşimlerinin artan seviyelerinde numunelerin küçülme miktarlarında artış gözlenmiştir (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2). Porselen karo standardında küçülmelerin maksimum % 6-7 arasında olması istenmektedir. Bu koşullar altında 233 ve DK63 numuneleri haricinde tüm numunelerin küçülme değerleri standardı karşılamaktadır.

Ana etkiler bazında dolomitik kil miktarı % 69,0 oranıyla (Şekil 5.3) en önemli faktördür. Diğer önemli faktörler ise % 18,9 oranıyla pişirme sıcaklığı/süre ve % 4,9 oranı ile talk miktarı faktörleridir. Üç faktörün etkileşimi pişme küçülmesinde düşük oranda (% 0,3) etkiye sahiptir.

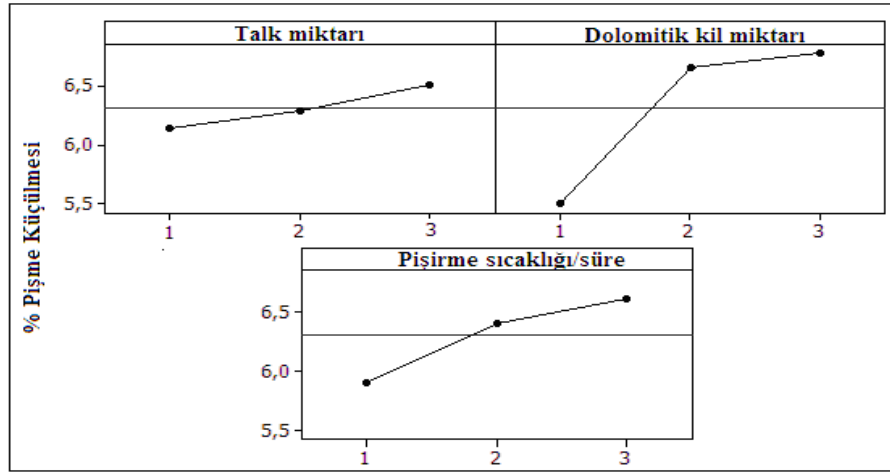
Pişme küçülmesi için yapılan deney tasarımı sonucunda talk miktarı, dolomitik kil miktarı ve pişirme sıcaklığı/süre faktörlerinin artan seviyelerinde daha yüksek reaktivite sağlandığı bu yüzden daha yüksek küçülme değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Örnek olarak 233 ve DK63 numunelerinde Seger formülasyonuna (Çizelge 4.8) göre MgO oranı sırasıyla 0,33 ve 0,34'tür. Diğer numunelere kıyasla en yüksek MgO oranına sahip bu numunelerde 1205 °C/40 dak. koşullarında pişme küçülmesi değerleri 7,09 ve 7,20 çıkmıştır.

Seramik bünyelere yapılan toprak alkali ergiticiler ile (talk ve dolomit ilavesi gibi) vitrifikasyon erken başlamaktadır (Aras ve Demirhan 2004). Kocabaş'ın (2007) yaptığı çalışmada, endüstriyel porselen karo bünyesine % 0-5 arasında değişen magnezyumlu kil ilavesi ile sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülmelerinin arttığını tespit etmiştir. Benzer bir sonuç Karabay'ın (2006) karo bünye reçetesine dışarıdan ilave ettiği talk ve serpantin ilavesi ile elde edilen küçülme değerlerinde de elde edilmiştir. Bu çalışmalar ve deney tasarımı sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde Seger formülasyonuna göre (Çizelge 4.8) bünyelerde % 0,03 oranında bulunan MgO miktarının 0,30-0,34 seviyelerine kadar ulaşması MgO'nin reaktiviteyi ve yoğunlaşma hızını arttırarak

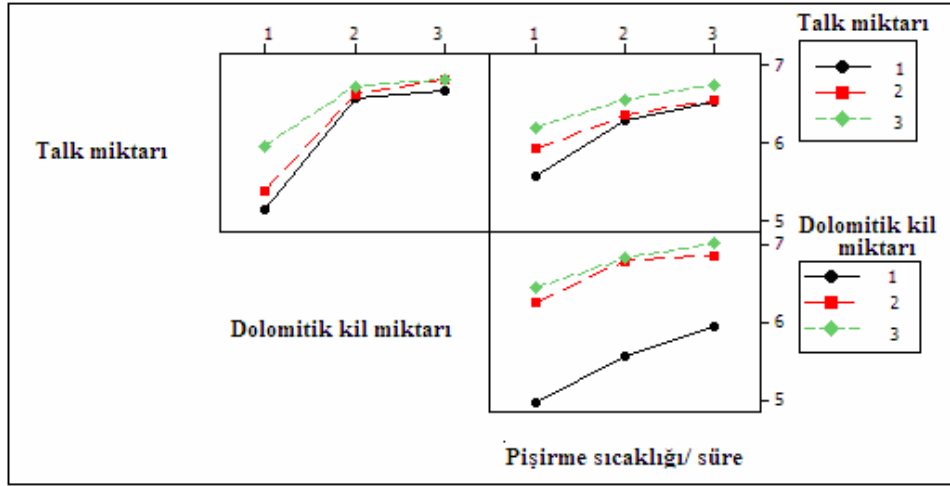
küçülme değerlerini arttırdığını düşündürmektedir. Toprak alkali oksitlerden CaO'in küçülme değerleri üzerine etkisi incelendiğinde bünyelerde başlangıçta 0,18 oranında bulunan CaO miktarının talk ve dolomitik kil miktarı faktörlerinin 2., 3. seviyelerinde 0,13-0,14'e düştüğü numunelerde farklı küçülme değerleri elde edilmiştir. Azalan CaO miktarına bağlı olarak küçülme değerlerinin arttığı görülmekte ise de MgO kadar etkin olmadığı belirlenmiştir. Pişirme küçülmesi üzerinde en etkin çıkan dolomitik kil miktarı faktörüne bağlı olarak numunelerde diğer numunelere kıyasla MgO oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç Dagounaki ve ark.'nın (2009) endüstriyel porselen tipi bünyeye karbonatların ilavesinin teknolojik özelliklere etkisini inceledikleri çalışmada manyezit içeren bünyelerin küçülme değerlerinin kalsit içeren bünyelere nazaran daha yüksek olduğunun tespit edildiği çalışmayı desteklemektedir.

Çizelge 5.2. Pişirme küçülmesi için Anova Çizelgesi

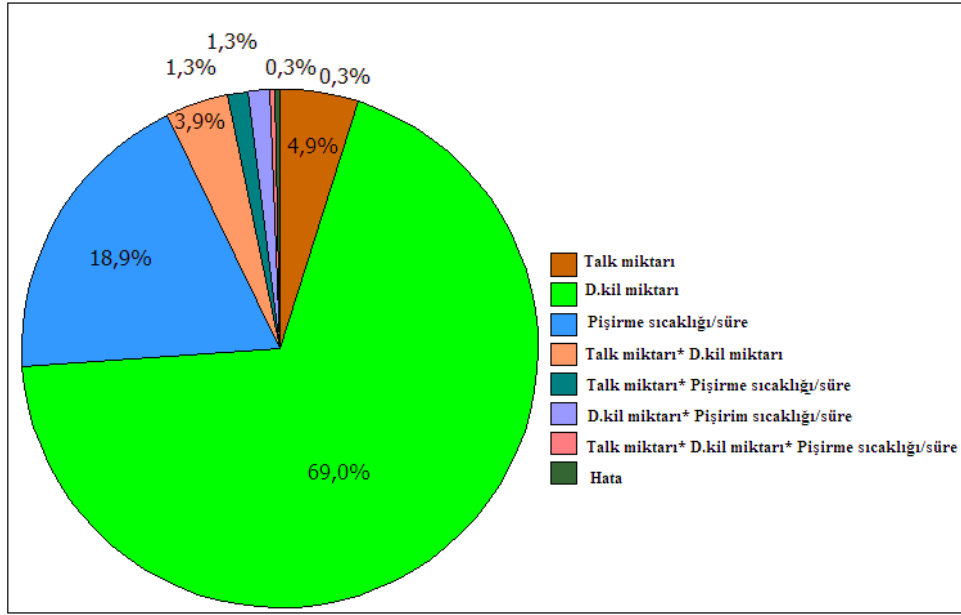
Faktörler	DF	SS	MS	F	P
Talk miktarı	2	1,25184	0,62592	221,06	0,000
D.kil miktarı	2	17,72721	8,86361	3130,38	0,000
Piştirme sıcaklığı/süre	2	4,85006	2,42503	856,45	0,000
Talk miktarı* D.kil miktarı	4	1,01347	0,25337	89,48	0,000
Talk miktarı*Piştirme sıcaklığı/süre	4	0,34376	0,08594	30,35	0,000
D.kil miktarı* Piştirme sıcaklığı/süre	4	0,33802	0,08450	29,84	0,000
Talk miktarı* D.kil miktarı* Piştirme sıcaklığı/süre	8	0,8839	0,01105	3,90	0,004
Hata	27	0,07645	0,00283		-
Toplam	53	25,68921	-	-	-



Şekil 5.1. Pişme küçülmesi için ana etkiler grafiği



Şekil 5.2. Pişme küçülmesi için etkileşim grafiği



Şekil 5.3. % Pişirme küçülmesi için pasta grafiği

5.1.2. Su emme için deney tasarımı sonuçları

Deneyler sonucunda % su emme için elde edilen Anova Çizelgesi, Çizelge 5.3’de verilmiştir. Faktörlerin ve etkileşimlerinin artan seviyelerinde numunelerin su emme miktarlarında azalma gözlenmiştir (Şekil 5.4 ve 5.5). Pasta grafiğinde (Şekil 5.6) hata oranı % 3,6’dır. Dolomitik kil miktarı % 35,3 oranı ile su emme üzerinde en etkin faktördür. Diğer etkin faktörler sırasıyla pişirme sıcaklığı/süre (% 27,7), dolomitik kil miktarı*pişirme sıcaklığı/süre (% 13,3) ve talk miktarı*dolomitik kil miktarı (% 8,2) faktörleridir.

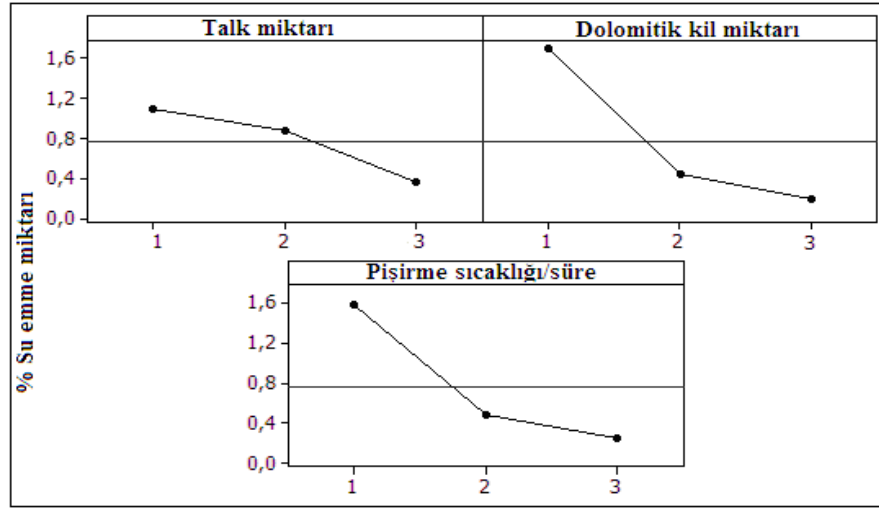
ISO 10545 standardında porselen karoların % Su emme miktarının 0,5’den düşük olması istenmektedir. 111, 112, 113, 121, 131, 211, 221 ve 311 kodlu numuneler hariç tüm numunelerde su emme değeri % 0,5’den küçüktür. Bu numunelerde farklı seviyelerde talk miktarı, dolomitik kil miktarı olmasına rağmen pişirme sıcaklığı/süre faktörünün 1.seviyesinin (1175 °C/41 dak.) % 0,5’den düşük su emme değeri için yetersiz kaldığı görülmektedir. 321, 231, 331 ve DK61 numunelerinde ise pişirme sıcaklığı/süre faktörünün 1. seviyesinde sinterleme yapılmasına rağmen % 0,5’den düşük su emme değerine ulaşılmıştır. Seger formülasyonuna göre sırasıyla MgO oranı 0,32; 0,33; 0,39 ve 0,34 olan bu

numunelerde MgO'nun vitrifikasyon davranışını etkileyerek su emme miktarını azalttığı düşünülmektedir. Bu durum su emme miktarının pişirim sıcaklığı/süreden çok bünye bileşimine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. 111, 112 ve 113 numunelerinde de artan pişirim sıcaklığı/sürelerde pişirilmelerine rağmen % 0,5'den büyük su emme değerlerine ulaşılması bünyelerde MgO miktarının su emme üzerinde önemli rol oynadığını göstermiştir. Bünyelerde artan MgO miktarı ile birlikte artan sıcaklığında etkisi ile su emme değerleri % 0'a ulaşmaktadır. Kocabaş'ın (2007) çalışmasında endüstriyel porselen karo bünyesinde artan magnezyumlu kil miktarı ve sinterleme sıcaklığı ile numunelerde su emme değerleri düşmüştür. Bu çalışma su emme için elde edilen sonuçları desteklemektedir.

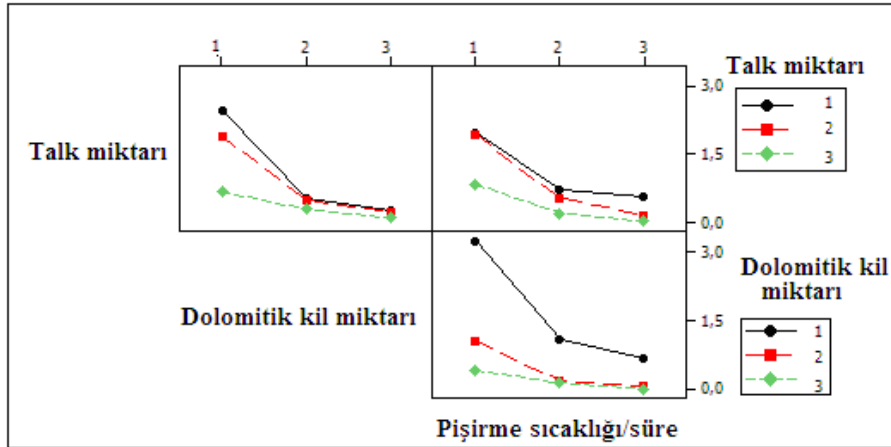
Bünye bileşiminde MgO yanında yer alan Na₂O de camlaşmayı ve dolayısıyla su emme miktarını etkilemiş olabilir. Başlangıçta (% 0 talk ve dolomitik kil içeren numunede) 0,03 MgO ve 0,40 Na₂O Seger oranına sahip numune artan talk ve dolomitik kil miktarı faktörleri ile 0,30 MgO, 0,27 Na₂O seviyelerine ulaşılmıştır. Bu numunelerin artan sıcaklık/sürelerde sinterlenmeleri sonucu elde edilen su emme değeri düşüktür. Bu sonuca göre MgO miktarının tek başına yeterli olmadığı, Na₂O/MgO oranının 1'e yaklaştığı koşullarda su emmenin önemli oranda etkilendiği görülmektedir. Koenig'in (1939), Lynch ve Allen'in (1950) yaptıkları çalışmalarda, % 50 nefelin siyenit-% 50 talk karışımı ile pişirilen bünyelerin düşük sıcaklıkta (1140 °C'de) % 0 su emmeye ulaştığı belirtilmiştir. Toprak alkali ve alkali iyon karışımı içeren silikat camlarında iyonların difüzyon aktivasyon enerjilerini inceleyen bir başka çalışmaya göre r_A alkali iyon çapı, r_B toprak alkali iyon çapı olup, $r_A=r_B$ olduğu durumda en düşük aktivasyon enerjisinin elde edildiği tespit edilmiştir (Kircheim 2003). Bu sonuçlar, deney tasarımına göre elde edilen su emme sonuçlarını desteklemektedir. Buna göre bünye reçetelerinde Na₂O ve MgO miktarı birbirine yakın olan bünyelerde camlaşmanın daha düşük sıcaklıklarda başladığı (aktivasyon enerjisini düşürdüğünü), düşük sıcaklıklarda oluşan sıvı faz ile gözeneklerin doldurularak açık gözenekleri ortadan kaldırdığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.3. % Su emme için Anova Çizelgesi

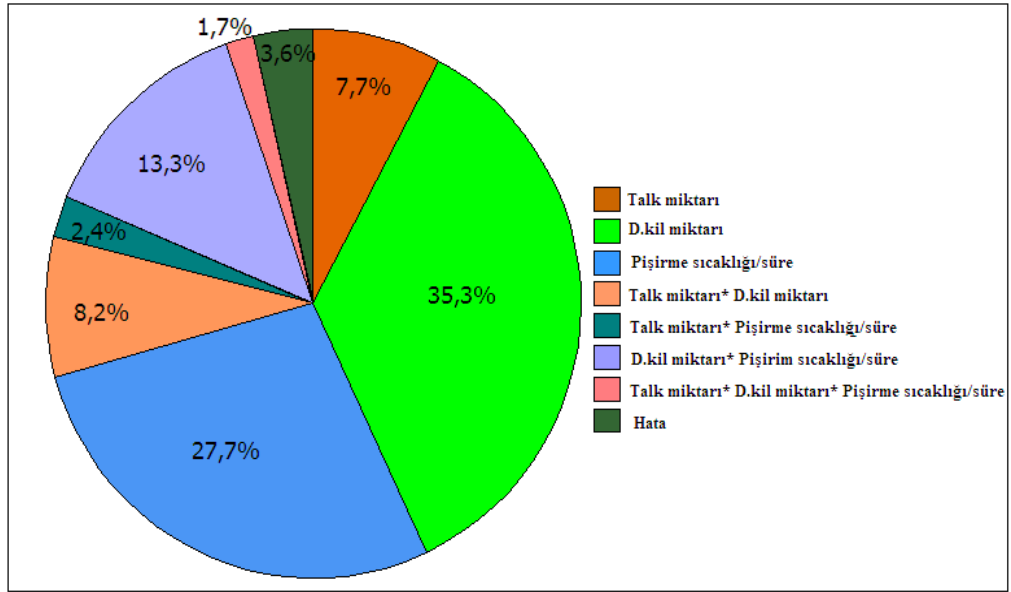
Faktörler	DF	SS	MS	F	P
Talk miktarı	2	5,0927	2,5464	25,38	0,000
D.kil miktarı	2	23,2317	11,6158	115,76	0,000
Piştirme sıcaklığı/süre	2	18,2151	9,1076	90,76	0,000
Talk miktarı*d.kil miktarı	4	5,4132	1,3533	13,49	0,000
Talk miktarı*Piştirme sıcaklığı/süre	4	1,6058	0,4014	4,00	0,000
D.kil miktarı* piştirme sıcaklığı/süre	4	8,7726	2,1931	21,86	0,009
Hata	35	3,5121	0,1003	-	0,000
Toplam	53	65,8432	-	-	-



Şekil 5.4. % Su emme için ana etkiler grafiği



Şekil 5.5. % Su emme için etkileşim grafiği



Şekil 5.6. % Su emme için pasta grafiği

5.1.3. Görünür yoğunluk deney tasarımı sonuçları

Görünür yoğunluk için Anova Çizelgesi (Çizelge 5.4) verilmiştir. Talk, dolomitik kil miktarı ve pişirme sıcaklığı/süre faktörlerinin 2. ve 3. seviyelerde kullanılması numunelerin görünür yoğunluk değerlerinde anlamlı bir artışa sebep olmuştur.

Ana faktörlerin görünür yoğunluk üzerinde etkili olduğu Şekil 5.7’de görülmektedir. Talk miktarı*dolomitik kil miktarı etkileşiminde bu faktörlerin 2. ve 3. seviyelerinde görünür yoğunluk değerlerinde önemli bir yükselme sağlanmıştır (Şekil 5.8). Pasta grafiğinde pişirme sıcaklığı/süre % 31,3, dolomitik kil miktarı % 25,5 ve talk miktarı*dolomitik kil miktarı faktörü % 20,7 etkili olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.9).

Talk miktarı faktörü görünür yoğunluk üzerinde tek başına etkili değildir. Ancak dolomitik kil miktarı faktörünün önemli oranda etkisinin olması görünür yoğunluk üzerinde MgO yanında bünyede dolomitik kil miktarına bağlı olarak değişen SiO₂’nin de önemli bir etkisi olabileceğini düşündürmektedir. Örneğin 112, 212 ve 122 numunelerinin görünür yoğunluk değerleri sırasıyla 2,21; 2,33 ve 2,38 gr/cm³’tür. Dolomitik kilin kimyasal analizindeki (Çizelge 4.1) düşük SiO₂

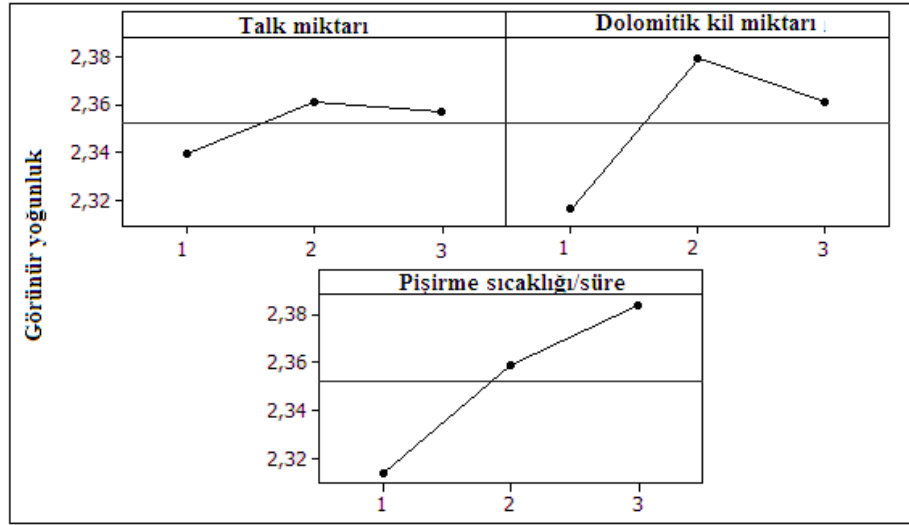
içeriğinden dolayı numunelerin Seger formülasyonundaki (Çizelge 4.8) SiO_2 değeri düşüktür. Junior ve ark. (2008) çalışmalarında porselen karo bünyesinde artan kuvars bileşiminin gözenekliliği arttırdığını belirtmiştir. Görünür yoğunluk üzerine yapılan deney tasarımı sonuçları bu ifadeyi desteklemektedir. Dolomitik kil miktarı faktörünün 2. ve 3. seviyelerinde artan MgO miktarına karşılık azalan SiO_2 içeriği karşısında numunelerin gözenekliliğinin düştüğü bu sayede yoğunluk değerlerinde artma elde edildiği düşünülmektedir.

111, 112 ve 113 numunelerinde diğer numunelere kıyasla görünür yoğunluk değerinin düşük olması ise talk ve dolomitik kil'den gelen MgO'nin de yoğunluk üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, Kocabaş'ın (2007), Chandra ve ark.'ın (2005) bünyelerde artan magnezyum içeriği ile düşük sinterleme sıcaklıklarında yüksek yoğunlukların elde edildiğini gösterdikleri çalışma sonuçlarını desteklemektedir.

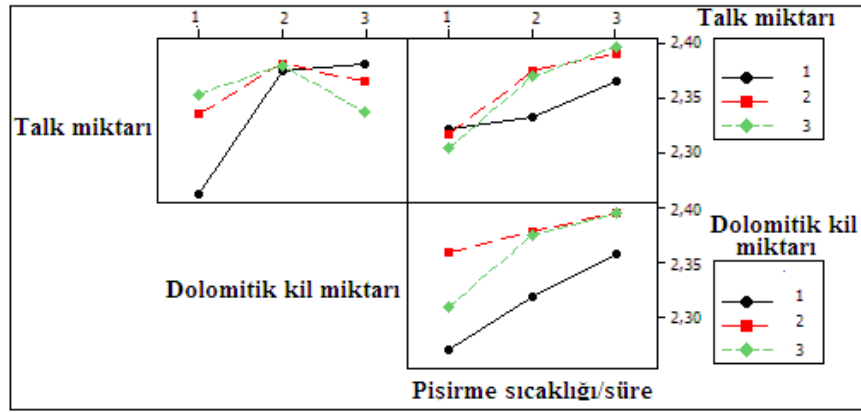
DK63 numunesinde artan MgO ve pişirim sıcaklığı/süresine bağlı olarak görünür yoğunluk değeri 2,33 elde edilmiştir. Bu düşüş sıcaklık etkisine bağlı olarak bünyede gözenek hacminin genişlemesi (kabalaşma) ile ifade edilebilir (Kocabaş 2007).

Çizelge 5.4. Görünür yoğunluk için Anova Çizelgesi

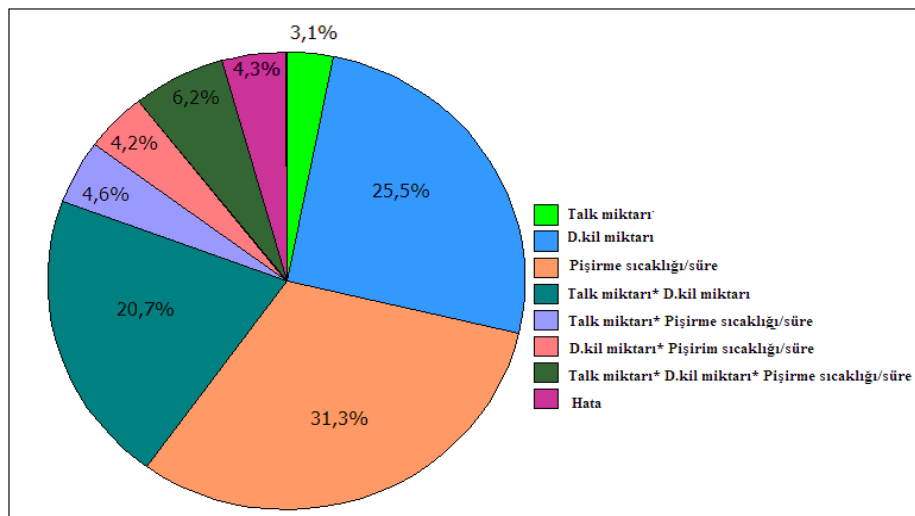
Faktörler	DF	SS	MS	F	P
Talk miktarı	2	0,0045444	0,0022722	9,74	0,000
D.kil miktarı	2	0,0369778	0,0184889	79,24	0,000
Piştirme sıcaklığı/süre	2	0,0453000	0,0226500	97,07	0,000
Talk miktarı* d.kil miktarı	4	0,0300444	0,0075111	32,19	0,000
Talk miktarı*piştirme sıcaklığı/süre	4	0,0066222	0,0016556	7,10	0,000
D.kil miktarı* piştirme sıcaklığı/süre	4	0,0060889	0,0015222	6,52	0,001
Talk miktarı* d.kil miktarı* piştirme sıcaklığı/süre	8	0,0090556	0,0011319	4,85	0,001
Hata	27	0,0063000	0,0002333	-	-
Toplam	53	0,1449333	-	-	-



Şekil 5.7. Görünür yoğunluk için ana etkiler grafiği



Şekil 5.8. Görünür yoğunluk için etkileşim grafiği



Şekil 5.9. Görünür yoğunluk için pasta grafiği

5.1.4. Pişme mukavemeti için deney tasarımı sonuçları

Pişme mukavemeti için Anova çizelgesi Çizelge 5.5’ de verilmiştir. Şekil 5.10’da verilen ana etkiler grafiğinde her üç faktöründe 2. ve 3. seviyeleri ile Şekil 5.11’de verilen etkileşim faktörlerinin 2. ve 3. seviyelerinde numunelerin mukavemet değerleri 400 kg/cm^2 ’den $500\text{-}600 \text{ kg/cm}^2$ ’nin üzerindeki değerlere ulaşmıştır. ISO 10545 standartlarına göre porselen karoların göstermesi gereken dayanım en az 400 kg/cm^2 olmalıdır. 111, 211, 121 ve 131 kodlu numuneler hariç diğerlerinin mukavemet değerleri standardı sağlamaktadır.

Ana etkiler bazında pişme mukavemeti üzerinde en etkili olan faktör % 51,5 oranıyla pişirme sıcaklığı/süredir (Şekil 5.12). İkinci önemli ana faktör % 21,1 oranıyla dolomitik kil miktarıdır ve % 13,7 oranıyla talk miktarı üçüncü önemli faktördür.

Yüksek mukavemet değerlerinin talkın ve dolomitik kil miktarı faktörlerinin 2. ve 3. seviyeleri ile pişirim sıcaklığı/süre $1175 \text{ }^\circ\text{C}/ 41 \text{ dak.}$ hariç diğerleri ile sağlanabildiği tespit edilmiştir.

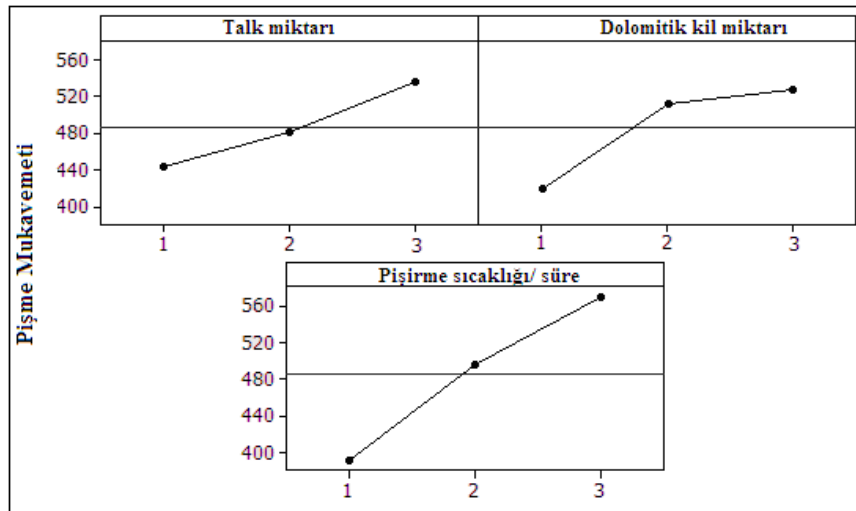
Pişmiş toprak ürünlerde mukavemet gelişimi genel olarak karmaşık sinterleme mekanizmaları ile gerçekleşir. Camsı faz oluşumu geleneksel seramik bünyelerde sıvı faz sinterlemesini destekleyen en önemli mekanizmaların başında yer alır. Pişirim esnasında sıcaklığın etkisiyle özellikle alkali ve toprak alkali oksitler içeren mineraller kolayca eriyerek camsı faz oluşturur ve şekillenme sonrası gözeneklerin kapanmasıyla yoğunlaşma ve mukavemet artışı sağlanır (Demir ve ark. 2009).

Kristallerin çekirdeklenmesi, difüzyon ve buna bağlı değişen camsı faz viskozitesinden alkali iyonlarca (Na^+ , K^+) zengin camsı faz sorumludur. Alkali difüzyonunun artışı ve buna bağlı olarak azalan viskozite ile porselen bünyelerde mekanik özelliklerde artma gözlenir (Leonelli ve ark. 2009). Mukavemet üzerinde yapılan deney tasarımı sonuçlarına göre bünyede alkali oksitlerle beraber değişim gösteren toprak alkali oksitlerinde camsı faz üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Talk ve dolomitik kilden gelen alkali oksitler ve özellikle toprak alkali oksitlerin (MgO) varlığı sıvı faz oluşumunun destekleneceğini ve bu sayede daha yoğun bünye oluşumunu sağlayarak mukavemet değerlerinde yükselme

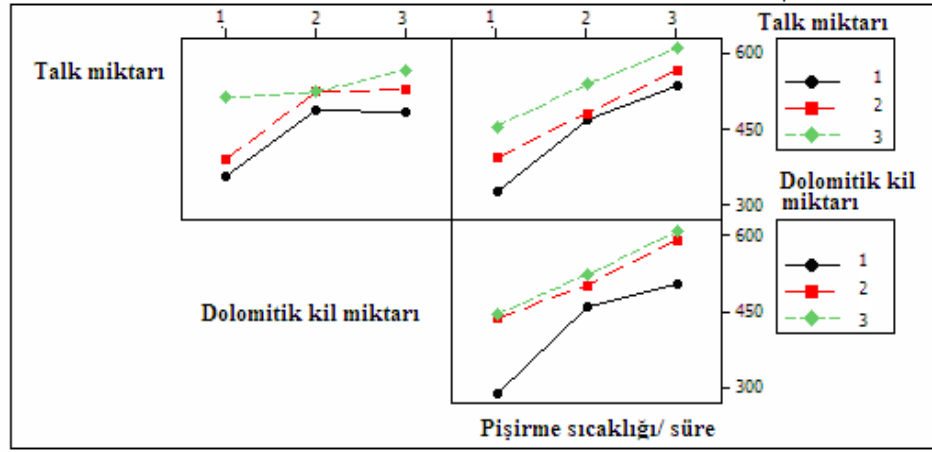
sağlanabileceğini göstermiştir. Talka kıyasla dolomitik kil miktarı faktörünün mukavemet üzerinde etkin olması toprak alkali oksitler yanında SiO_2 miktarının da sonuca etki ettiğini göstermektedir. Bu sonuç Zauberas ve ark. (2002)'nın kuvarsın monoporoz duvar karolarında mekanik özelliklere ve mikroyapıya etkilerini inceledikleri çalışmalarında kuvars dışındaki tüm fazların sabit tutulması ile kırılma mukavemetinde tane boyutuna kıyasla kuvars miktarının daha etkin olduğu sonucunu desteklemektedir.

Çizelge 5.5. Pişme mukavemeti için Anova Çizelgesi

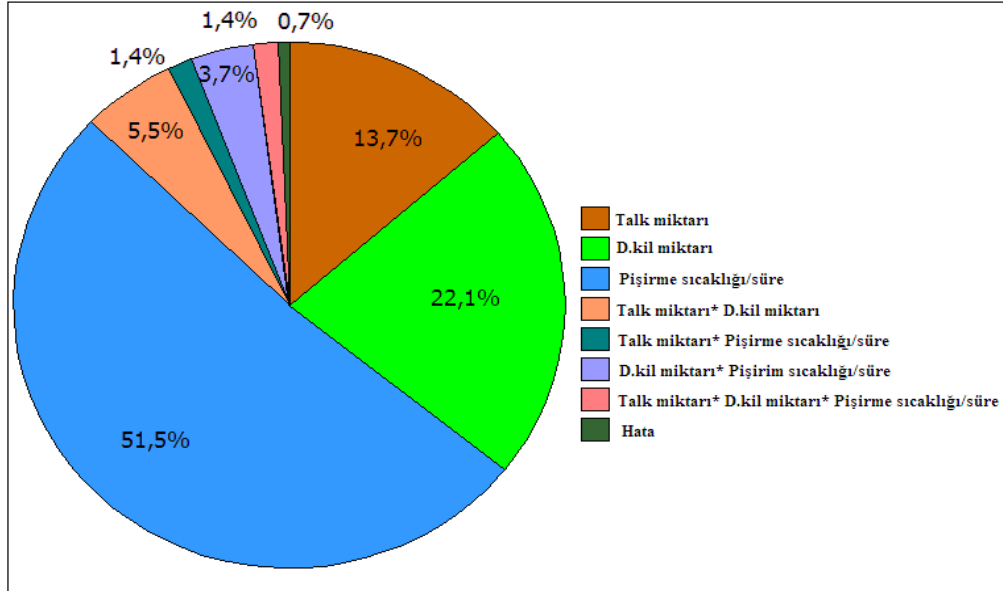
Faktörler	DF	SS	MS	F	P
Talk miktarı	2	76492	38246	275,56	0,000
D.kil miktarı	2	123719	61859	445,69	0,000
Piştirme sıcaklığı/süre	2	288773	144386	1040,30	0,000
Talk miktarı* d.kil miktarı	4	30848	7712	55,56	0,000
Talk miktarı*Piştirme sıcaklığı/süre	4	7986	1997	14,38	0,000
D.kil miktarı* piştirme sıcaklığı/süre	4	20728	5182	37,34	0,000
Talk miktarı* D.kil miktarı* Piştirme sıcaklığı/süre	8	8036	1004	7,24	0,000
Hata	27	3747	139	-	-
Toplam	53	560328		-	-



Şekil 5.10. Pişme mukavemeti için ana etkiler grafiği



Şekil 5.11. Pişirme mukavemeti için etkileşim grafiği



Şekil 5.12. % Pişirme mukavemeti için pasta grafiği

5.1.5. Renk parametreleri için deney tasarımı sonuçları

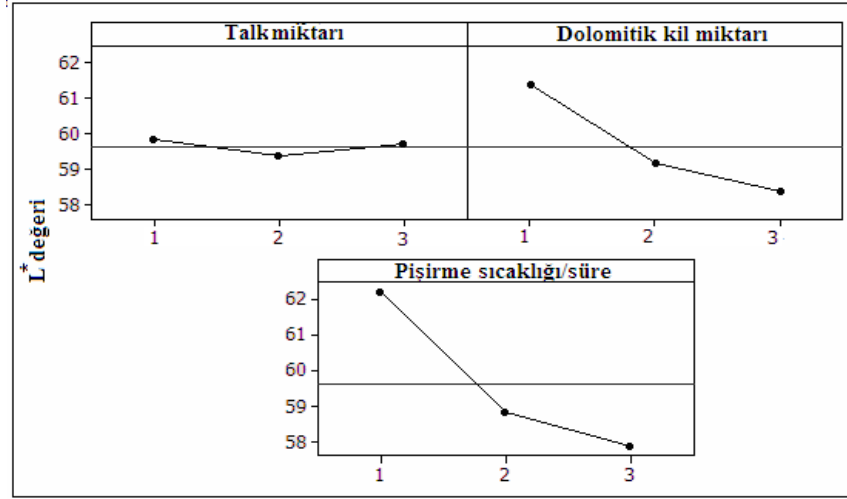
L^* değeri için Anova Çizelgesi Çizelge 5.6'da görülmektedir. Pişirme sıcaklığı/süre faktörünün 1.seviyesinde (1175 °C/41 dak.) tüm numunelerde L^* değeri yüksektir. Şekil 5.13 ve 5.14'deki ana etkiler ve etkileşim grafiklerinde tüm faktörlerin 2. ve 3. seviyelerinde L^* değeri düşüş göstermiştir. Pişirme sıcaklığı/süre % 50,9 oranı ile en önemli faktördür (Şekil 5.15). Diğer önemli faktörler ise sırasıyla dolomitik kil miktarı (% 23,8) ve talk miktarı*dolomitik kil miktarıdır (% 12,6).

Yılmaz ve Çalışkan (2005) tarafından yapılan çalışmada farklı bileşim ve pişirme sıcaklıklarında hazırlanan numunelerin renk analizlerinde artan pişirme sıcaklığı ile L^* değerinin azaldığı ve bünye renginin beyazdan kahverengi tonlarına doğru değiştiği görülmüştür. Bu sonuç artan sıcaklık/süre ve numunelerde değişen MgO miktarı ile olgunlaşmanın daha erken sıcaklıklarda gerçekleştiği ve bu yüzden yüksek sıcaklıklarda numunelerin daha çok sinterlenmesi sebebiyle L^* değerini düşürdüğünü göstermektedir. L^* değeri Fe_2O_3 miktarı ile ilişkilidir (Ferrari ve Gualtieri 2006). Dolomitik kil kimyasal analizinde talka oranla daha yüksek Fe_2O_3 içeriğine sahiptir.

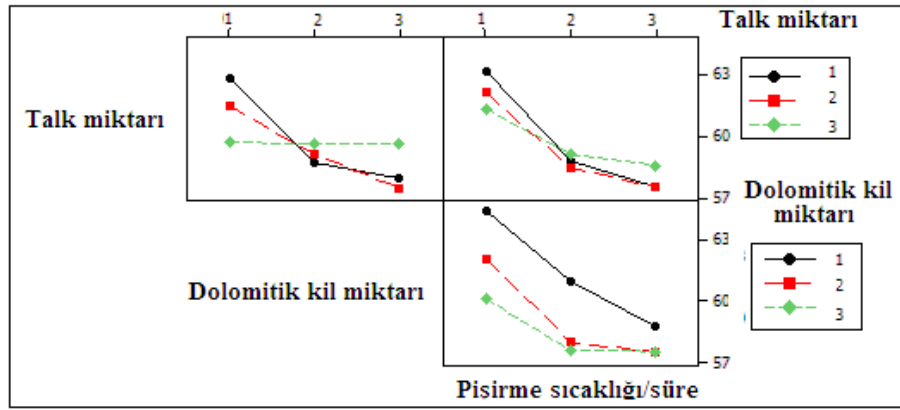
Deney tasarımı ile belirlenen L^* değerlerinde görülen düşmenin nedeni iki nedene bağlanmıştır: İlki dolomitik kil miktarı artışı ile artan impürite miktarı ve mikroyapıda gelişen camsı faz miktarıdır. İkincisi ise sıcaklık arttıkça bünye içerisindeki gözeneklerde tutulan çözünabilir gazların etkisi (gazların çözünmesinin, bünyenin rengini etkileyen farklı değerlikli iyonlar oluşturabilmesi) şeklinde ilişkilendirilebilir (Kocabaş 2007; Arıtan ve ark. 2009).

Çizelge 5.6. L^* değeri için Anova Çizelgesi

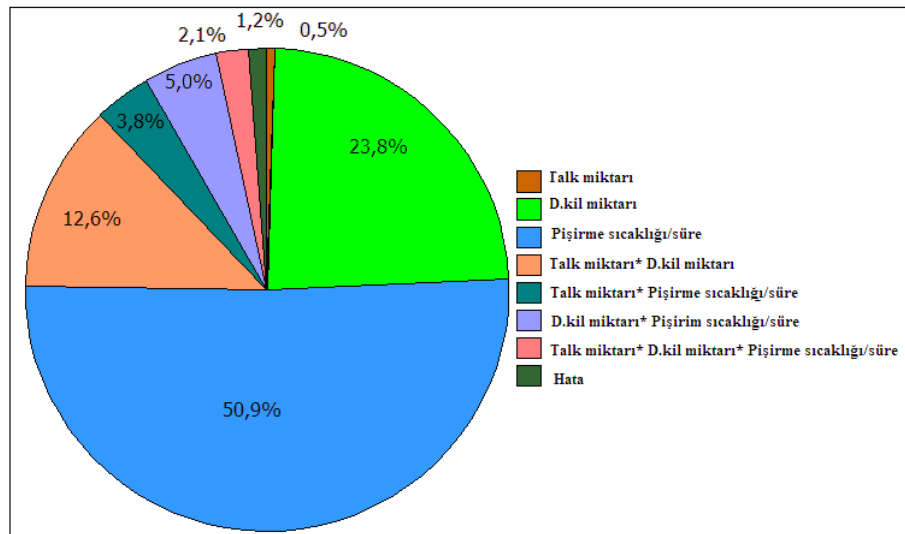
Faktörler	DF	SS	MS	F	P
Talk miktarı	2	1,957	0,978	5,54	0,000
D.kil miktarı	2	87,037	43,518	246,20	0,000
Pişirme sıcaklığı/süre	2	186,647	93,324	527,98	0,000
Talk miktarı* d.kil miktarı	4	46,264	11,566	65,43	0,000
Talk miktarı*Pişirme sıcaklığı/süre	4	13,824	3,456	19,55	0,000
D.kil miktarı* pişirme sıcaklığı/süre	4	18,343	4,586	25,94	0,000
Talk miktarı* D.kil miktarı* Pişirme sıcaklığı/süre	8	7,825	0,978	5,53	0,000
Hata	27	4,772	0,177	-	-
Toplam	53	366,668	-	-	-



Şekil 5.13. L* değeri için ana etkiler grafiği



Şekil 5.14. L* değeri için etkileşim grafiği



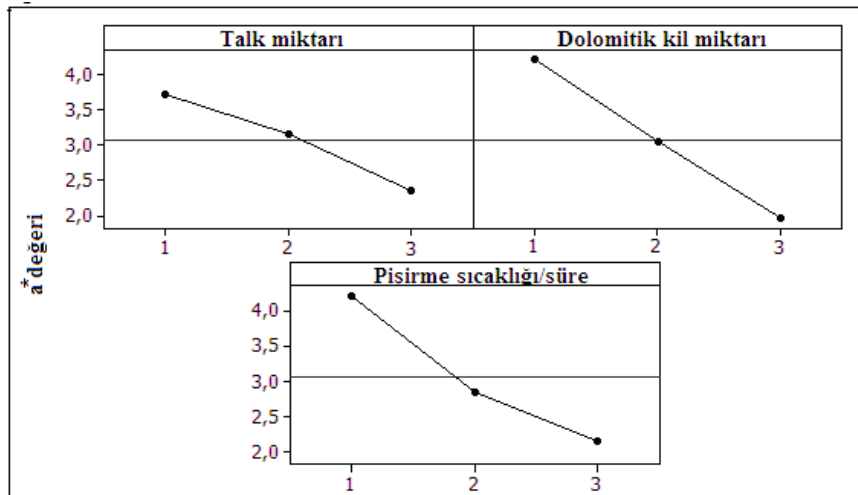
Şekil 5.15. L* değeri için pasta grafiği

a^* değeri için Çizelge 5.7' de Anova Çizelgesi görülmektedir. Her üç faktörün 2. ve 3. seviyelerinde a^* değeri azalma göstermektedir (Şekil 5.16- 5.17). Dolomitik kil miktarı % 40,9 oranı ile en önemli faktördür (Şekil 5.18). Diğer önemli faktörler ise sırasıyla pişirme sıcaklığı/süre (% 35,9) ve talk miktarıdır (% 15,8). Ana etkiler toplam etkilerin % 92,6'sını oluşturmaktadır.

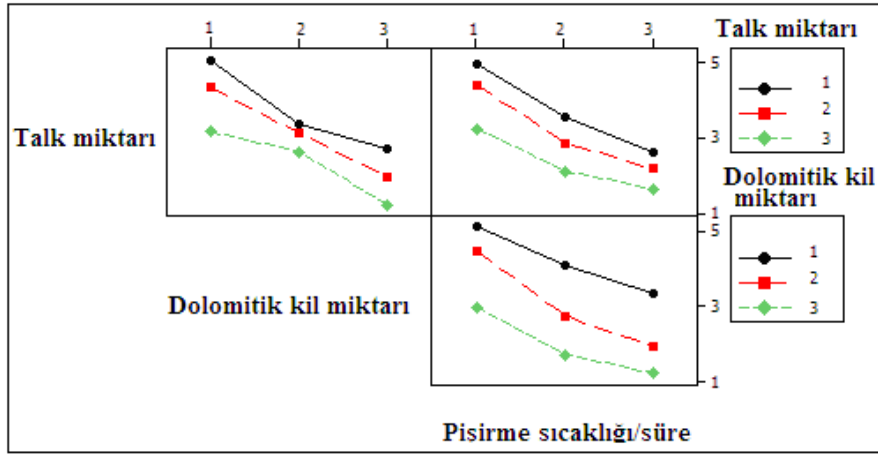
Hazırlanan numunelerin renk analizlerinde artan pişirme sıcaklığı/süre ile a^* değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuç Yılmaz ve Çalışkan (2005)'nin yaptıkları çalışmada da pişirme sıcaklığı artışı ile a^* değerlerinin düştüğü sonucunu desteklemektedir.

Çizelge 5.7. a^* değeri için Anova Çizelgesi

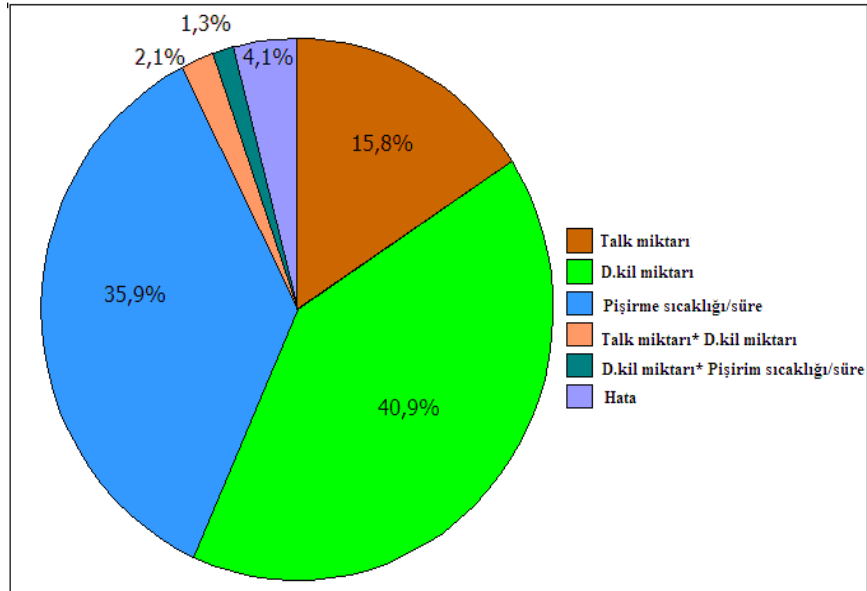
Faktörler	DF	SS	MS	F	P
Talk miktarı	2	17,3807	8,6903	75,86	0,000
D.kil miktarı	2	45,0148	22,5074	196,48	0,000
Pişirme sıcaklığı/süre	2	39,5709	19,7854	172,72	0,000
Talk miktarı* d.kil miktarı	4	2,2901	0,5725	5,00	0,002
D.kil miktarı* pişirme sıcaklığı/süre	4	1,4286	0,3572	3,12	0,026
Hata	39	4,4675	0,1146	-	-
Toplam	53	110,1527	-	-	-



Şekil 5.16. a^* değeri için ana etkiler grafiği



Şekil 5.17. a* değeri için etkileşim grafiği



Şekil 5.18. a* değeri için pasta grafiği

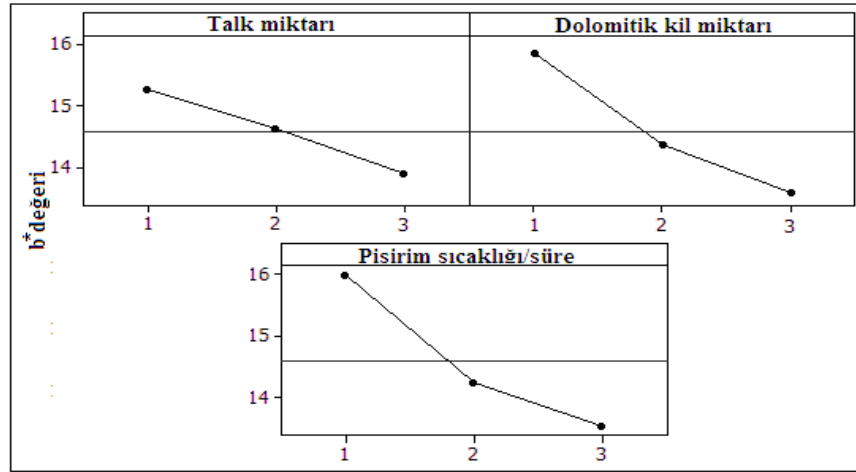
b* değeri için Çizelge 5.8' de Anova Çizelgesi görülmektedir. Talk, dolomitik kil miktarı ve pişirme sıcaklığı/süre faktörlerinin 2. ve 3. seviyelerinde b* değeri düşüş göstermektedir (Şekil 5.19-5.20). Ana etkiler bazında pişirme sıcaklığı/süre % 41 oranı ile en önemli faktördür (Şekil 5.21). Diğer önemli faktörler ise sırasıyla dolomitik kil miktarı (% 33,4) ve talk miktarıdır (% 12).

Porselen bünyelerde b* değerinin düşük olması istenir (Eren 2006). b* değeri yükseldikçe bünye daha sarımsı bir renk almaktadır. Yılmaz ve Çalışkan (2005) tarafından yapılan çalışmada farklı pişirme sıcaklıklarında hazırlanan numunelerin renk analizleri sonucu artan pişme sıcaklığı ile b* değerinin azaldığı

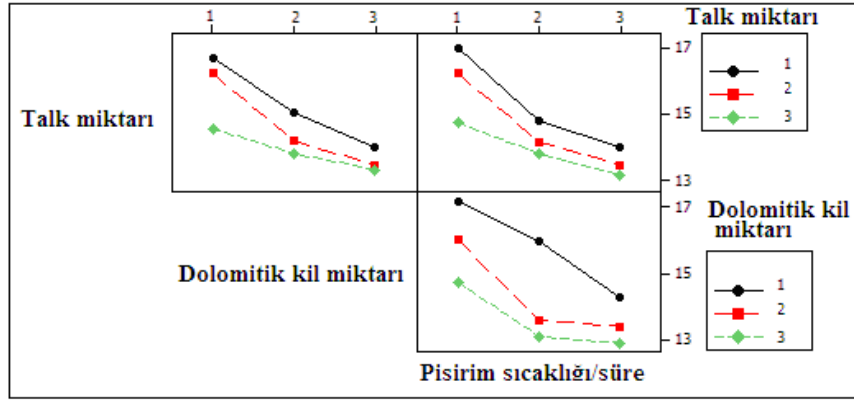
belirtilmektedir. Deney tasarımı sonuçlarına göre artan pişirme sıcaklığı/süre faktörü ile dolomitik kil içeriğindeki Fe_2O_3 miktarının etkisi ile b^* değerlerinde azalmanın elde edilmesi bu sonucu desteklemektedir.

Çizelge 5.8. b^* değeri için Anova Çizelgesi

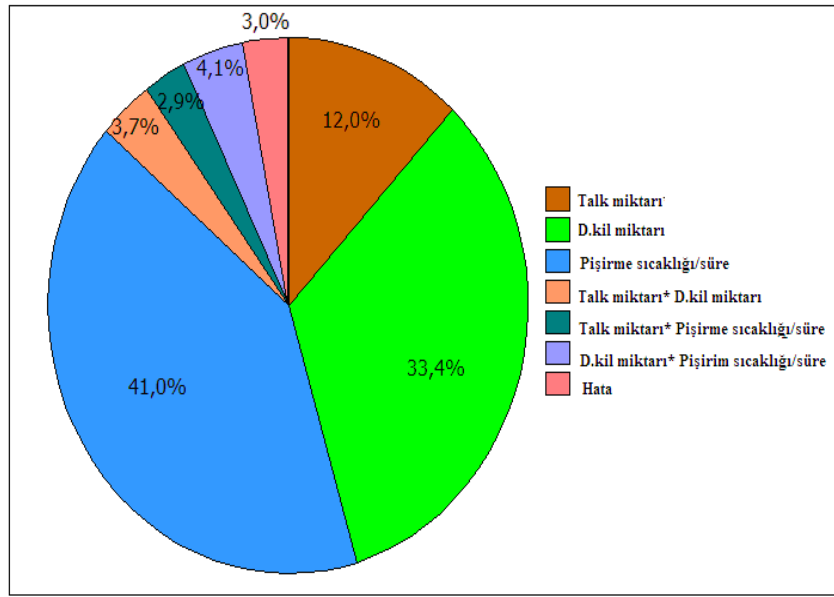
Faktörler	DF	SS	MS	F	P
Talk miktarı	2	16,7379	8,3689	68,83	0,000
D.kil miktarı	2	46,7297	23,3649	192,17	0,000
Pişirme sıcaklığı/süre	2	57,3097	28,6549	235,68	0,000
Talk miktarı* d.kil miktarı	4	5,1196	1,2799	10,53	0,000
Talk miktarı*pişirme sıcaklığı/süre	4	4,0219	1,0055	8,27	0,000
D.kil miktarı* pişirme sıcaklığı/süre	4	5,7442	1,4361	11,81	0,000
Hata	35	4,2554	0,1216	-	-
Toplam	53	139,9184	-	-	-



Şekil 5.19. b^* değeri için ana etkiler grafiği



Şekil 5.20. b* değeri için etkileşim grafiği



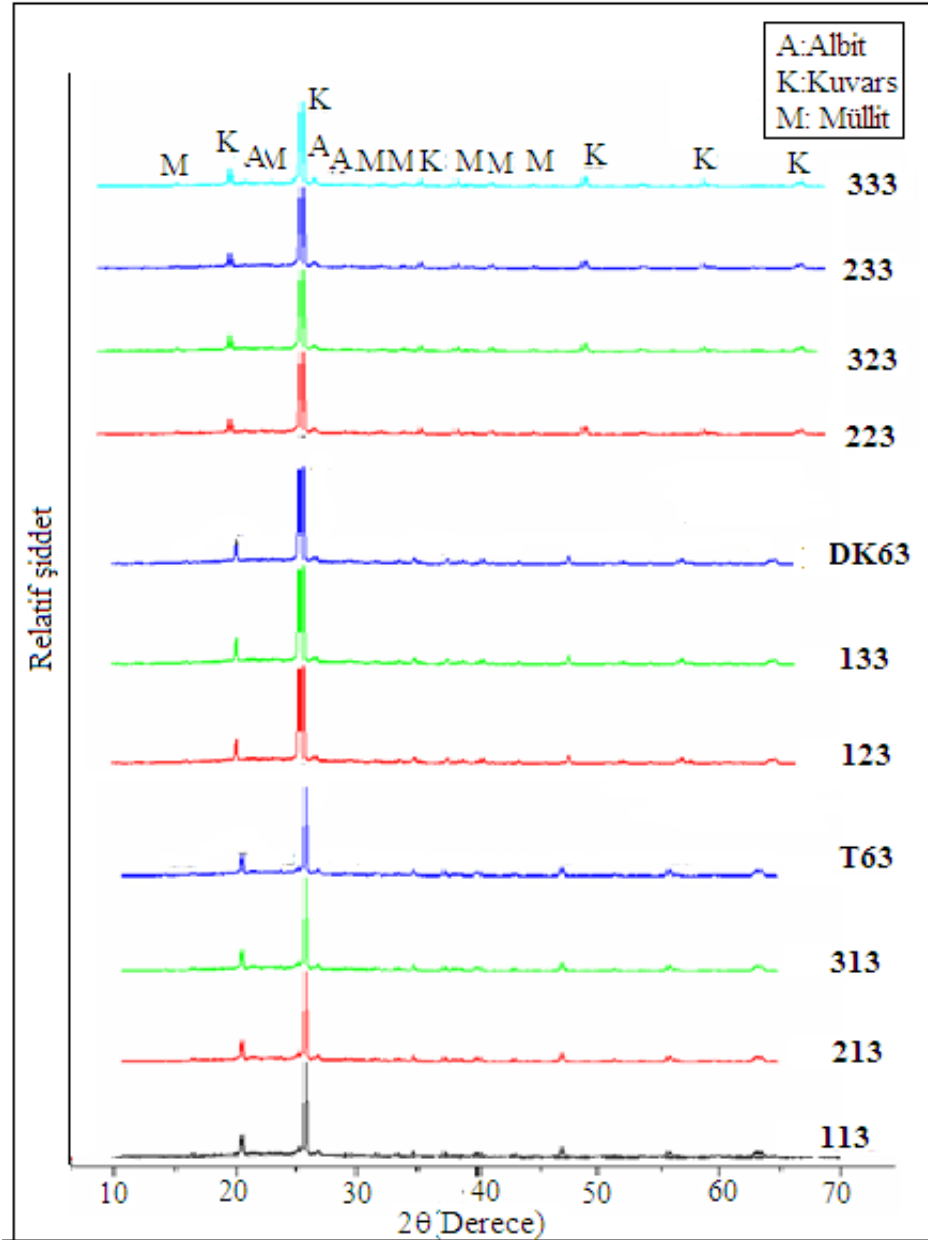
Şekil 5.21. b* değeri için pasta grafiği

Yapılan çalışmalara ve renk değerleri üzerine yapılan deney tasarımı sonuçlarına göre; renk genel olarak dolomitik kil miktarı (kimyasal analizindeki Fe_2O_3 miktarına bağlı olarak) ve pişirme sıcaklığı/süre faktörlerinden etkilenmektedir.

5.2. Mineralojik Faz Analizi

1205 °C/40 dak. endüstriyel koşullarda sinterlenen numunelerin XRD analiz sonuçlarına göre numunelerdeki kristalin fazlar; kuvars, müllit ve albittir (Şekil 5.22). Çizelge 5.9’da verilen Rietveld analizlerine göre bünye reçetesinde

talk ve dolomitik kil miktarı artışıyla beraber 112 ve 113 numunelerine kıyasla camsı faz miktarı artış göstermektedir. Dolomitik kil ve talktan gelen MgO albit ve kuvarsın çözünerek camsı faza dâhil olmasını sağlamıştır. Pişirim sıcaklığı/süre faktörünün 1200 °C/35 dak.'dan 1205 °C/40 dak.'ya ulaştığı numunelerde (örneğin, 222 ve 223) albit ve kuvars miktarının düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.22. 1205 °C/40 dak. endüstriyel koşullarda sinterlenen numunelerin faz analizi

Na_2O , CaO ve MgO ilavesi üniform yapıda ve yüksek miktarda camsı faz oluşmasını sağlamaktadır (Schneider ve ark. 1994). Rietveld analizi ile elde edilen sonuçlarda numunelerde CaO miktarındaki düşmeye karşılık (Segger formülasyonuna göre 0,18'den 0,13'e), birbirine yakın oranlarda bulunan Na_2O ve MgO ile (Çizelge 4.8) camsı faz miktarında artış elde edilmiştir. Bu durum bünyelerde yer alan feldispatın (Na_2O), CaO ve MgO içeren talk ve dolomitik kil gibi toprak alkali içerikli malzemelerle ötektik oluşturması, artan pişirim sıcaklığı/süre ile camsı fazın hızlı şekilde artma eğilimi göstermesinden kaynaklanmış olabilir (Biffi 1999; Cavalcante ve ark. 2004). Ayrıca, kuvarsın çözünmesi ve sıcaklığın etkisi de camsı fazın hacimce artmasını sağlamaktadır (Iqbal ve Lee 2009; Martin-Marquez ve ark. 2009).

Porselen bünyelerde pişme davranışına ve fiziksel özelliklere magnezyum silikat, talk ve dolomitik kil gibi toprak alkali içeren hammaddelerin etkisinin incelendiği birkaç çalışma mevcuttur (Sallam ve Hennicke 1983; Kim ve ark. 2000; Biasini ve ark. 2003). Bu çalışmaların ortak sonucu MgO içeriği artışı ile tane düzenlenmesinin sağlandığı, artan kullanım miktarı ile camlaşmanın daha düşük sıcaklıklarda başladığı, yani sıvı fazın daha düşük sıcaklıklarda oluşarak kuvars, albit ve müllit gibi kristallerin miktarlarını düşürmede etkili olduğudur. Bu sonuçlar Çizelge 5.9'da elde edilen değerlerle paralellik göstermektedir.

Ryshchenko ve ark. (2009)'nın düşük sıcaklıkta porselen üretimi için farklı alkali içeriğine sahip (Na_2O , K_2O ve MgO) granit kayaçlar, ağırlıkça % 50 ve 55 ergitici bileşen ve eriyik düzenleyici olarak ağırlıkça % 3 dolomit kullanarak oluşturdukları porselen bünyenin teknolojik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında alkali içeriği yüksek kayaçların kullanımı ile camsı faz ve müllit kristalleri miktarının arttığı tespit edilmiştir. Nour ve ark. (2008)'nin farklı killere MgO ilavesi ile camsı faz oluşumu ve müllit bileşimini inceledikleri çalışmada ise, % 4'e kadar MgO ilavesinin müllitleşme derecesini arttırırken, % 6 'ya kadar yükselen konsantrasyonda sisteme dâhil edildiğinde müllit içeriğini düşürdüğü belirtilmiştir. Bu çalışmalar talk ve dolomitik kil içeren bünyelerde de % 4'e kadar kullanım ile müllit kristal yüzdesinin arttığını desteklemektedir. Ancak, artan talk ve dolomitik kil miktarı ile numunelerin Seger formülasyonunda azalan SiO_2 , Al_2O_3 miktarları ile müllit yüzdesinde düşmenin gerçekleştiği

düşünülmektedir. Bu noktada müllit miktarının değişimine, talk ve dolomitik kildeki MgO miktarından ziyade Al_2O_3 ve SiO_2 miktarı etki etmektedir.

Çizelgedeki albit fazı incelendiğinde sıcaklık ve bünyedeki artan talk-dolomitik kil miktarı ile miktarının azaldığı görülmektedir. Bu durum MgO'ın albitin çözünürlüğünde de önemli bir rol oynadığı göstermektedir. Artan camsı faz miktarı ve azalan viskozite açısından MgO; NaO_2 'in yanında önemli bir yardımcı olarak görev almaktadır.

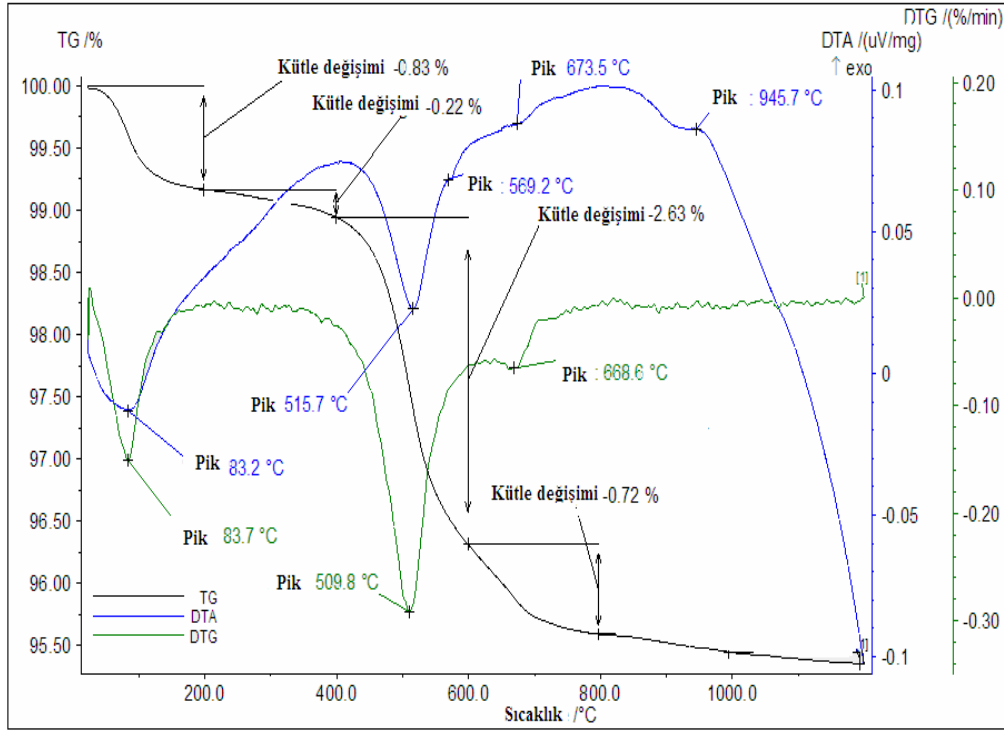
Çizelge 5.9. 1205 °C/40 dak. ve 1200°C/35 dak. endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin kantitatif analiz değerleri

Numune Adı	Kuvars	Albit	Müllit	Camsı Faz
113	36,38±0,29	4,85±0,24	7,87±0,25	50,89±0,93
112	31,08 ±0,29	7,37±0,29	6,93±0,28	54,63±0,74
213	30,96±0,23	4,24±0,22	7,91±0,23	56,88±0,86
212	31,83±0,24	7,29 ±0,24	7,49±0,23	53,39±0,89
313	28,76±0,26	1,51±0,23	8,15 ±0,27	61,56 ±0,89
312	30,48±0,28	5,26±0,25	6,98±0,25	57,27±0,90
T63	26,86±0,24	1,15 ±0,21	6,83 ±0,24	65,16±0,84
T62	27,85±0,23	3,93±0,23	6,19±0,25	62,04 ±0,89
123	30,55 ±0,25	3,81±0,23	8,67±0,25	56,96±0,80
122	32,23±0,27	5,91 ±0,24	7,47±0,25	55,16±0,80
133	29,05±0,25	1,77±0,23	7,20 ±0,26	61,97±0,74
132	30,74±0,28	4,94±0,27	5,53±0,27	58,79±0,84
DK63	27,97±0,28	1,21 ±0,20	4,40 ±0,27	67,13 ±0,86
DK62	30,79±0,49	2,68±0,37	2,71±0,33	63,82±0,89
223	31,73±0,28	2,05±0,24	5,83±0,24	60,40±0,82
222	34,72 ±0,31	4,77 ±0,23	3,20±0,23	57,31±0,92
323	30,80±0,27	2,01 ±0,18	4,81±0,24	62,48 ±0,87
322	30,84 ±0,28	5,29 ±0,26	3,61 ±0,26	60,26 ±0,81
233	30,76 ±0,26	2,79 ±0,20	4,15 ±0,24	63,62±0,82
232	29,41 ±0,28	4,62 ±0,26	2,72 ±0,26	63,25 ±0,88
333	29,07 ±0,24	1,30±0,17	3,84±0,25	65,17 ±0,87
332	29,90 ±0,29	2,77±0,25	4.40±0,27	62,90±0,87

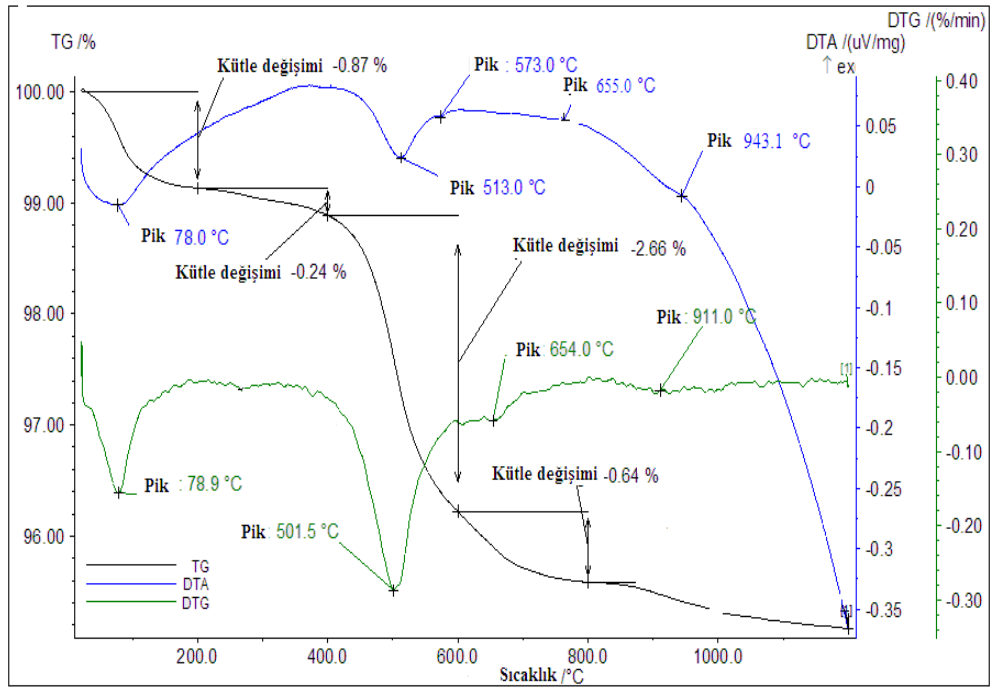
5.3. Isıl Analiz

Talk ve dolomitik kilin % 4 oranında ilave edildiği (3. ve 5. numune) bünye ile 1 bünyesinin DTA/TG analizi yapılmıştır (Şekil 5.23- 5.25). TG eğrisinin türevinde (DTG) belirlenen 83,7 °C (1), 78,9 °C (3) ve 78 °C (5)'deki pik sıcaklıkları, TG eğrisinde gözlenen % 0,83 (1), % 0,87 (3) ve % 0,76 (5) kütle kayıplarının en hızlı olduğu sıcaklık değerleridir. Bu kütle kayıpları bünyelerde bulunan killerin yapısındaki tabakalar arasındaki fiziksel su kaybından oluşmaktadır. DTA eğrisinde 83,2 °C (1), 78 °C'de (3 ve 5) gözlenen endotermik pik ise fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 600 °C'ye kadar TG eğrisinde gözlenen toplam kütle kaybı sırasıyla % 2,85 (1), % 2,90 (3) ve % 4,04 (5)'tür. Bu kütle kayıpları killerin ve karbonat minerallerinin bozunumu ile oluşmaktadır. 5. numunede oluşan kütle kaybı bünyenin dolomitik kil içeriğinden kaynaklanmaktadır. 1., 3. ve 5. numunelerin DTA/TG ısı analiz sonuçları Çizelge 5.10'da özetlenmiştir.

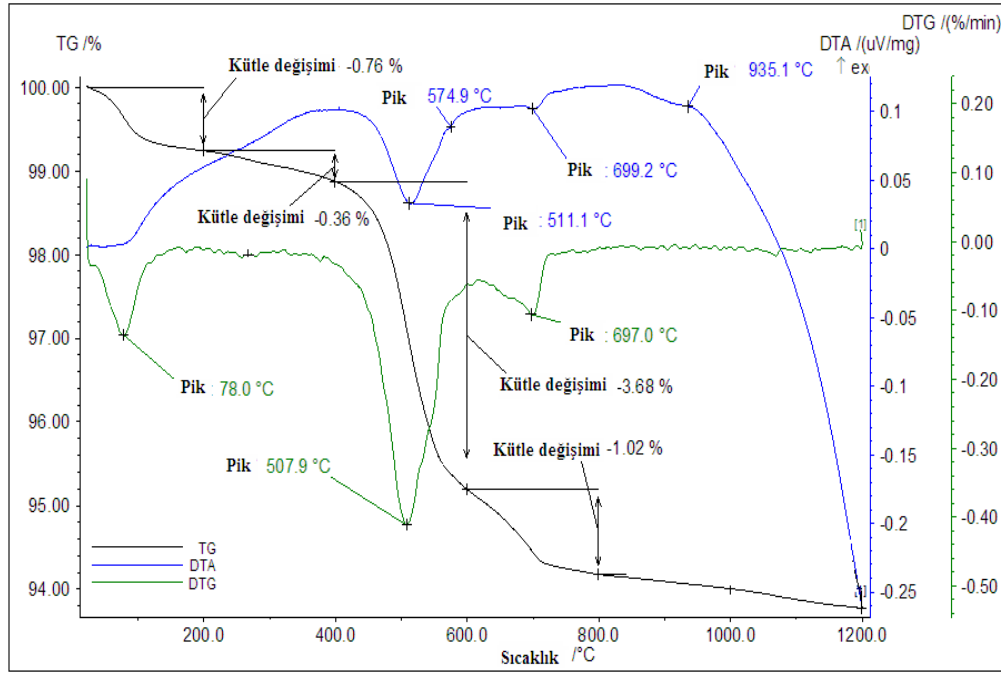
Ham bünyeler ısıtıldığında kaolinit ve illit 515 °C civarında yapısal suyunu kaybetmektedir. Talk ve dolomitik kil içeren bünyelerde bu sıcaklık biraz daha düşüktür. Bu durum bu numunelerde küçülmenin ve amorf metakaolenit oluşumunun daha erken başladığını göstermektedir. 925 °C civarında feldispat ergimeye başlamaktadır (Dannert ve ark. 2000). Ergimenin başlaması ile birlikte 945 °C civarında spinel fazı, amorf silika ve nanometre boyutunda birincil müllitler oluşmaktadır. Bu oluşum sıcaklıklarının 3. ve 5. numunelerde biraz daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 5.10).



Şekil 5.23. 1. bünnyeye ait DTA/TG analiz grafiği



Şekil 5.24. 3.bünnyeye ait (% 4 talk) DTA/TG analiz grafiği



Şekil 5.25. 5.bünyeye ait (% 4 dolomitik kil) DTA/TG analiz grafiği

Düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşumu sinterlemenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlar (Tulganov ve ark. 2001; Bernardin ve ark. 2007; Kadioğlu 2009). MgO'ın düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşumunu sağladığı bu sayede düşük sıcaklıklarda müllit oluşumunun gerçekleştiğini savunan çalışmalar mevcuttur (Montanaro ve ark. 1997; Montanaro ve ark. 2000; Nour ve ark. 2008). Bünyelerin ısı analizinde müllit oluşumunun daha erken sıcaklıkta başladığına ilişkin elde edilen sonuç da bunu kanıtlamaktadır.

Hızlı pişirimin temel unsuru daha reaktif bünye formülasyonu ve daha yüksek yüzey alanının sağlanmasıdır. Yüksek sıcaklığında etkisi ile bu şartlarda reaksiyon ve dönüşüm kinetikleri artar (Menezes ve ark. 2007; Kadioğlu 2009). Bu sebeple talk ve dolomitik kil içeren bünyelerde daha reaktif bünye elde edilmiş olup, daha düşük sıcaklıkta sıvı faz oluşumu ve müllit çekirdeklenmesi başlamıştır.

Çizelge 5.10. Bazı bünyelerin ısı analiz sonuçları

Reçete No	Endotermik Pik/Oluşan Tepkime	Egzotermik Pik/Oluşan Tepkime
1. Bünye	83,2 °C / Fiziksel su kaybı 515,7 °C / Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması(kaolen – metakaolen dönüşümü) 569,2 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü 673,5 °C / Karbonatların bozunması	945,7 °C / metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
3. Bünye (% 4 talk)	78 °C/Fiziksel su kaybı 513 °C /kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması 573 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü 655 °C / Karbonatların bozunması	943,1 °C/ metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
5. Bünye (% 4 dolomitik kil)	78 °C / Fiziksel su kaybı 511,1 °C / Kaolen - metakaolen dönüşümü 574,1 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü 699,2 °C / Karbonatların bozunması	935,1 °C / metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü

5.4. Mikroyapı Analizi

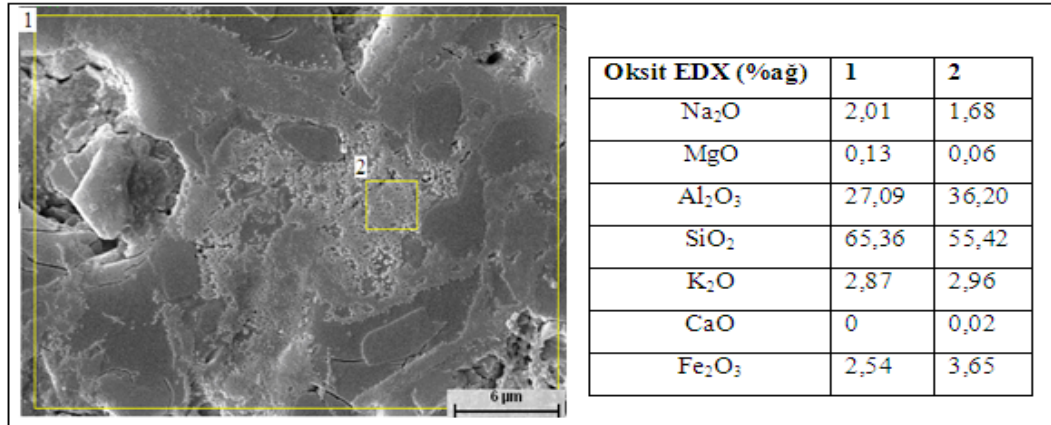
5.4.1. Mikroyapıda kristallerin dağılımı/ EDX analizi

1205 °C/40 dak. endüstriyel pişirime tabi tutulan numunelerin % 5 HF ile dağlanmış ve parlatılmış yüzeylerinden alınan geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 5.26 ve 5.36’da verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde siyah renkli kısımlar gözenekleri, koyu gri düzensiz şekilli kısımlar kuvars tanelerini, açık gri kısımlar (kum gibi taneli) müllit tanelerini göstermektedir.

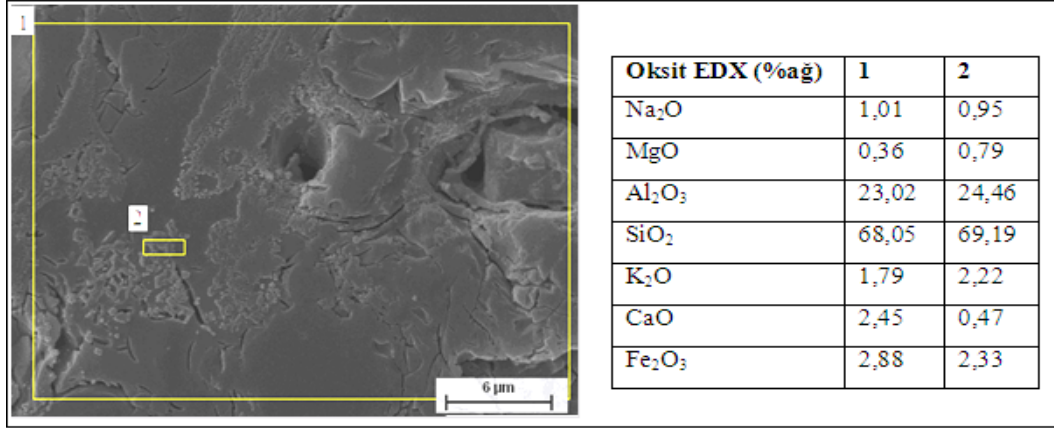
Müllitin değişen morfolojide olduğu bilinmektedir. Müllit oluşumunu etkileyen değişkenler; ergiticinin tipi, alkalilerin ve demir safsızlığının seviyesi ve özellikle demir içeren sistemlerde atmosferdir (Lee ve ark. 2008).

Standarda kıyasla talk ve dolomitik kil ilaveli numunelerde birincil müllit kristallerinin daha belirgin ve homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir.

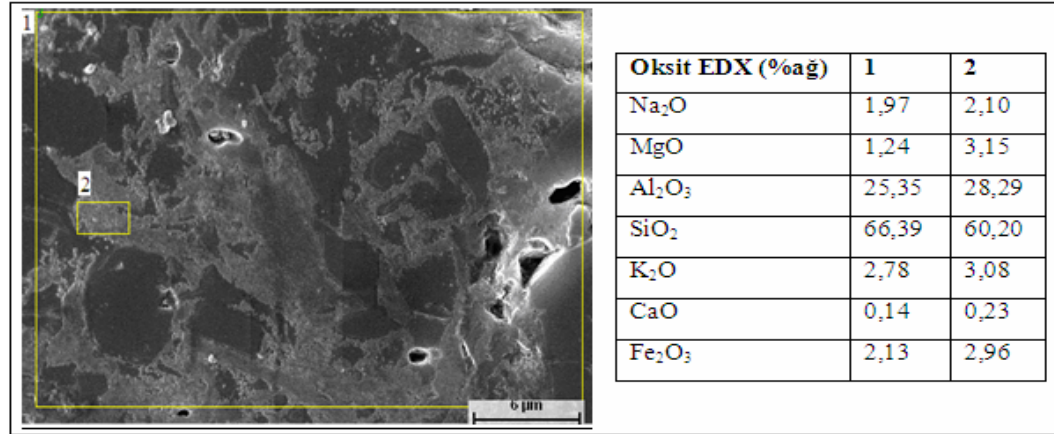
Müllitleşme kinetiği, Si^{+4} ve Al^{+3} ün müllit latisi içinde difüzyonu sağlayan oksitlere bağlıdır (Kong ve ark. 2004; Marghussian ve ark. 2009) Müllitleşme davranışına toprak alkali oksitlerin etkisinin incelendiği bir çalışmada; MgO varlığında müllit iğneleri elde edilirken, CaO, SrO ve BaO ilavesi ile daha az anizotropik taneli müllit kristalleri elde edilmiştir. MgO'in Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde düşük müllit oluşum sıcaklığı ve morfoloji gelişimini sağladığı, CaO'den SrO ve BaO'e doğru ise müllitleşme sıcaklığının artış gösterdiği belirlenmiştir (Kong ve ark. 2004). Numunelerin tüm alandan elde edilen EDX analizlerinde MgO miktarının standarda kıyasla (113) arttığı ve talk/ dolomitik kilden gelen Al_2O_3 miktarı ile elde edilen tüm alan/ müllit kristallerinden elde edilen Al_2O_3 ün düşük olduğunu görülmektedir.



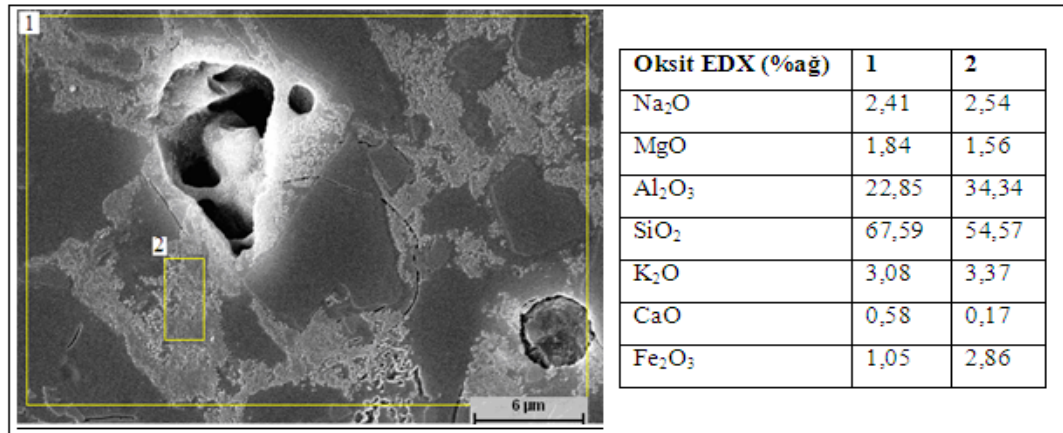
Şekil 5.26. 113 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 5.27. 213 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

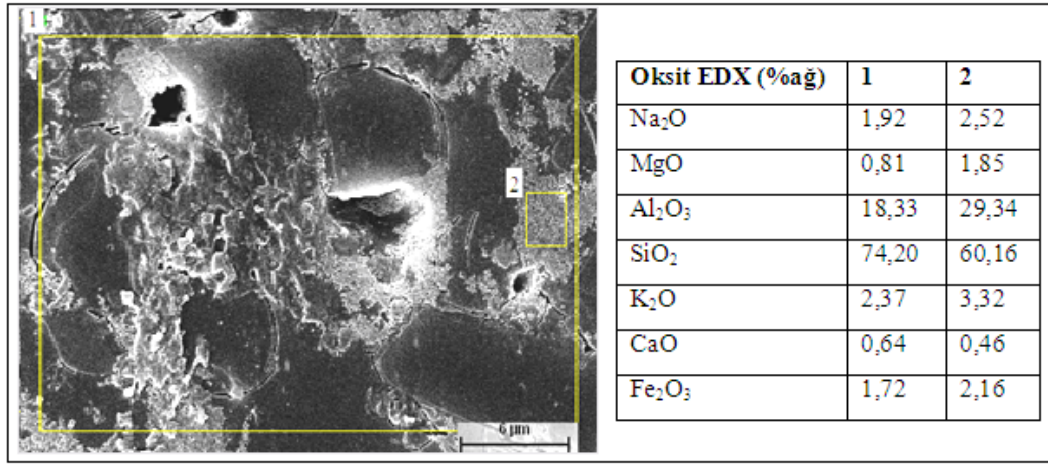


Şekil 5.28. 313 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

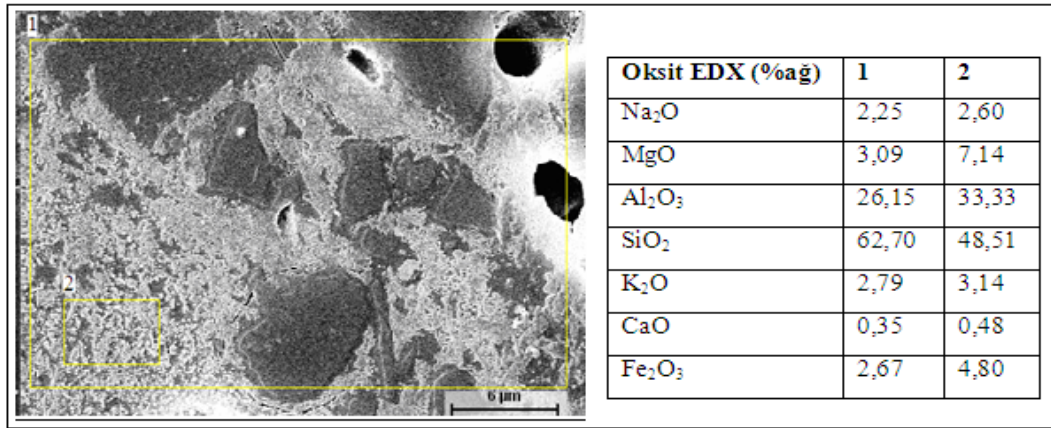


Şekil 5.29. T63 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

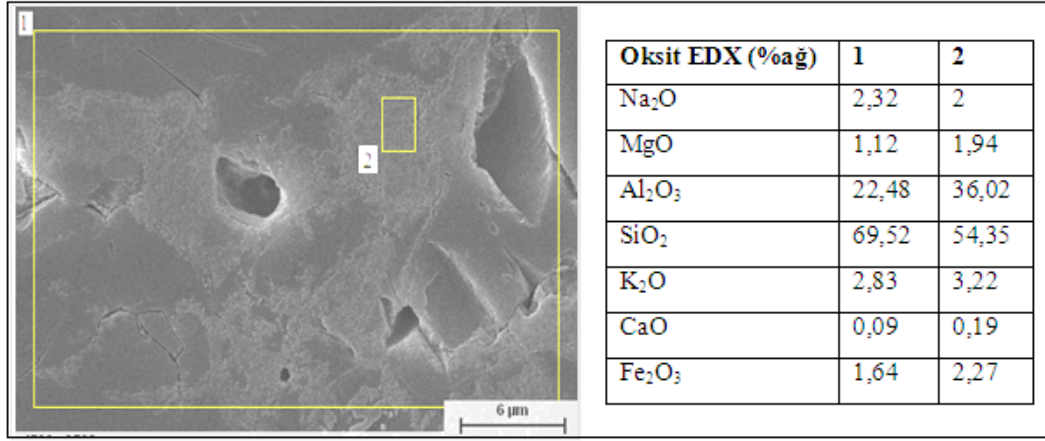
Artan talk miktarına bağlı olarak numunelerden elde edilen EDX analiz sonuçlarında; müllit ve tüm alan üzerindeki elementel analizlerde MgO miktarı artış göstermektedir. Müllit kristallerinden elde edilen MgO miktarının yüksek olması kristallerin altında bulunan camsı faza geçen MgO'den kaynaklanmaktadır. 113 numunesinden alınan EDX sonuçlarında MgO ve CaO miktarı yok denecek kadar azdır. Bunun nedeni numunede talk ve dolomitik kilin bulunmamasıdır.



Şekil 5.30. 123 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

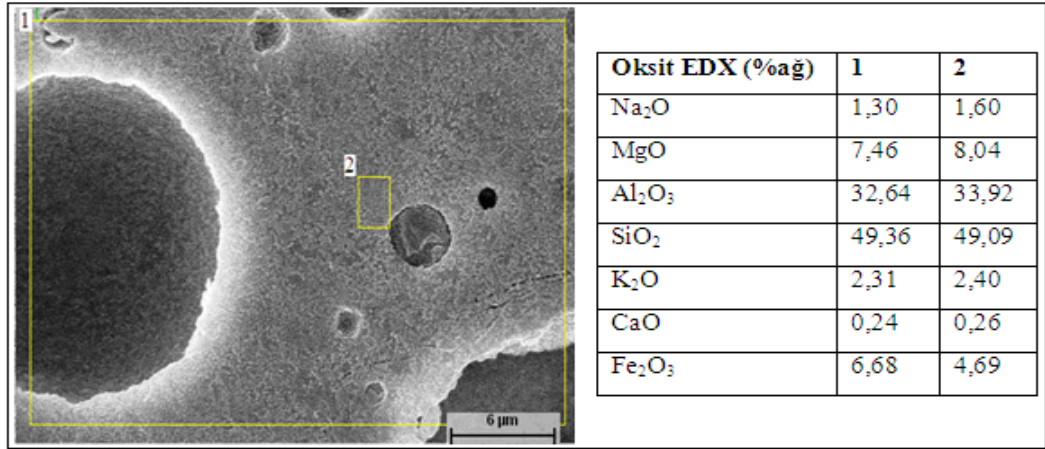


Şekil 5.31. 133 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

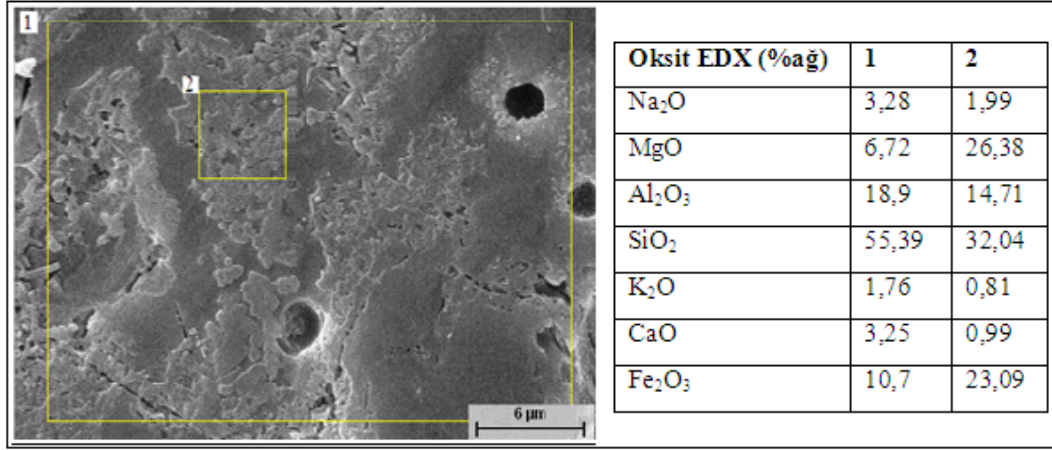


Şekil 5.32. DK63 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

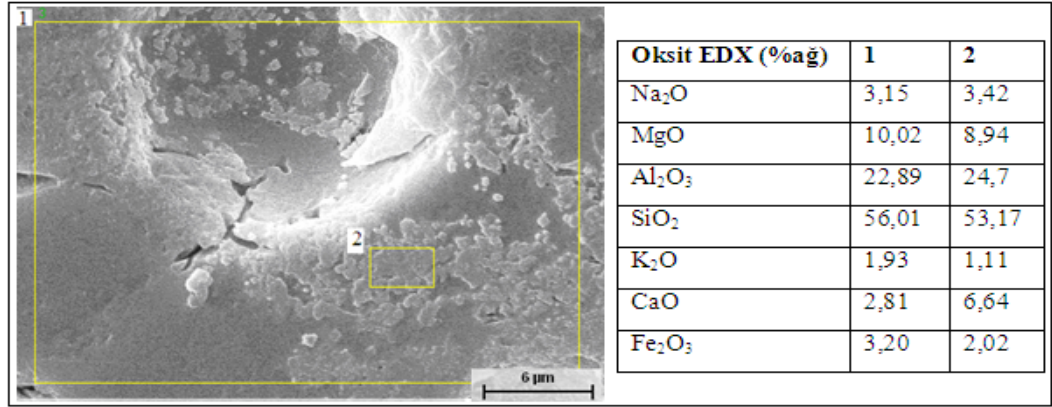
Dolomitik kil içeren bünyelerin yapılan XRD ve mikroyapı analizlerinde bünye bileşimlerinde önemli miktarlarda var olan MgO'in camsı faza girdiği görülmektedir.



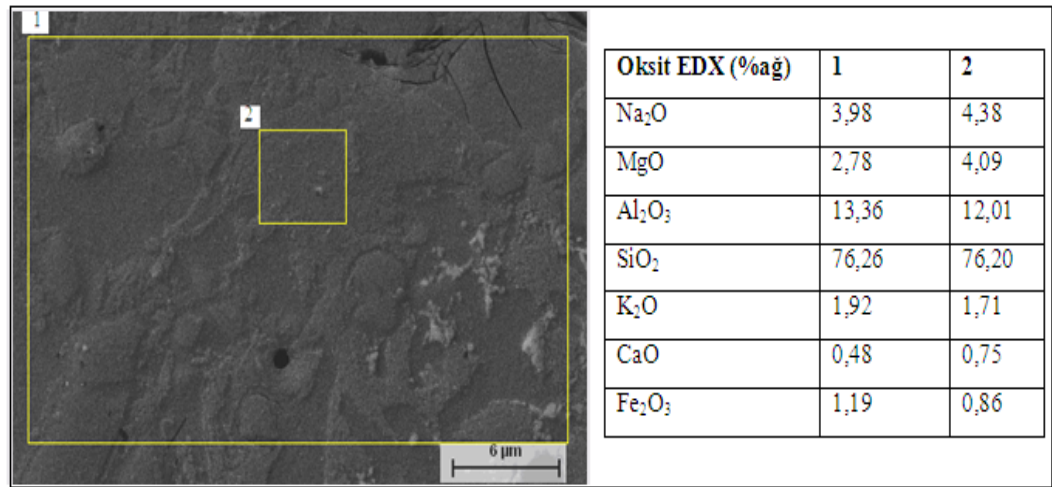
Şekil 5.33. 223 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 5.34. 323 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 5.35. 233 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu



Şekil 5.36. 333 numunesinden alınmış ikincil elektron görüntüsü-EDX analiz sonucu

Talk ve dolomitik kil içeren bünyeler daha reaktif olup, daha çok kuvars kristali çözünmüştür. Bu durum çözünme ile yükselen viskoziteye sahip camı fazda ikincil müllitlerin gelişemediğini düşündürmektedir.

5.4.2. Mikro yapılardaki kuvars tanelerinin boyutları

Porselen bünyelerde sinterleme sırasında gelişen müllit kristallerinin mekanik mukavemeti arttırdığı bilinmektedir. Ancak, mukavemet üzerinde müllit kadar önemli diğer bir etken kuvars taneleri ve tane boyutudur (Brangança ve Bergman 2003). Literatürde kuvars tane boyutunun soğuması esnasında etrafında oluşan çevresel çatlaklardan dolayı, mukavemete olan etkisi incelenmiştir (Mattyasovszky ve Zsonay 1950; Kobayashi ve ark. 1992).

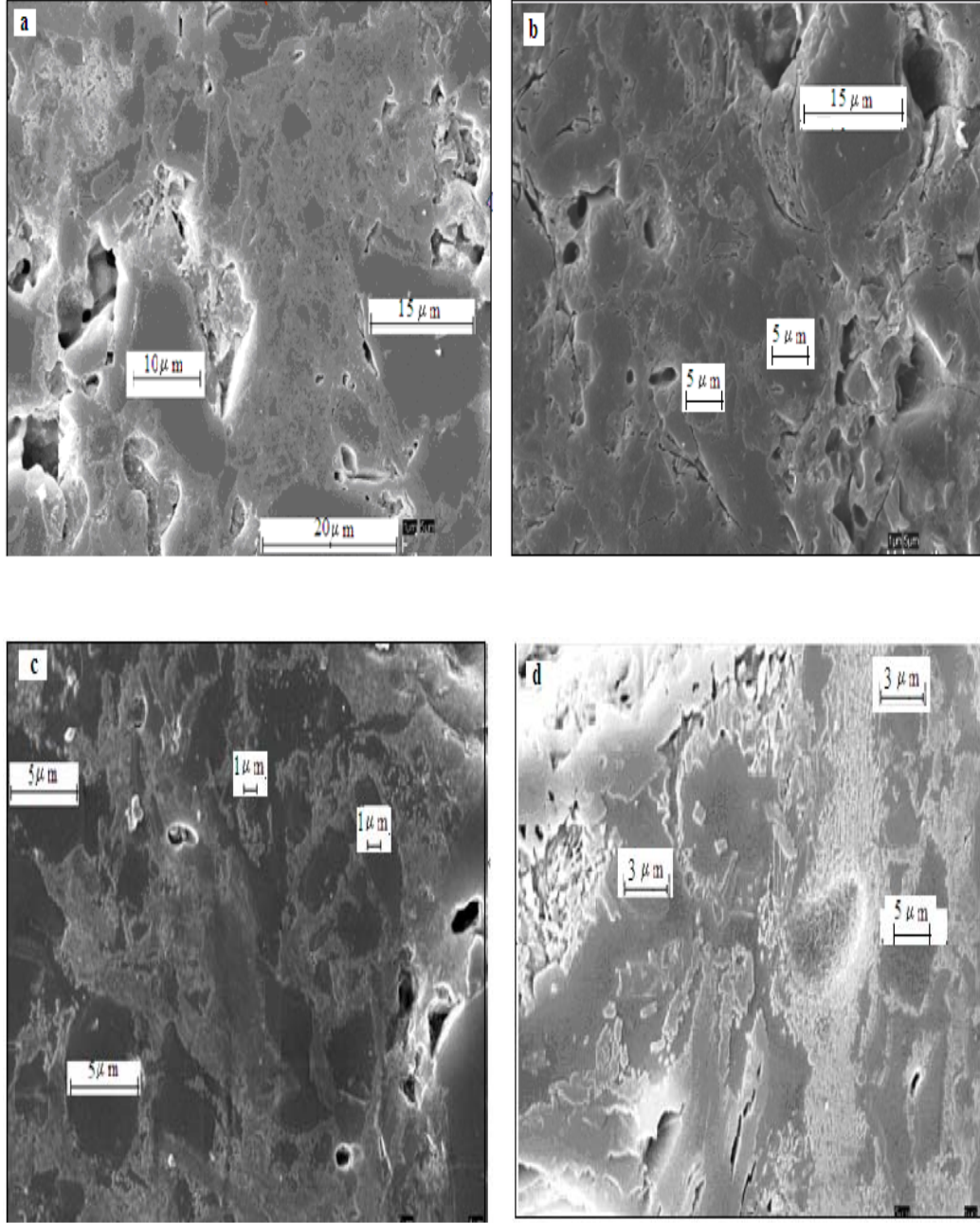
Stathis ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada porselen bünyelerin mekanik ve fiziksel özelliklerinde pişirim koşulları ve kuvars bileşeni etkisini incelemiştir. 5–20 µm tane boyutuna sahip kuvars taneleri ile referans porselen bünyeye kıyasla mukavemet değerlerinde % 20-30 oranında yükselme sağlandığı tespit edilmiştir. Büyük taneli kuvarstan oluşan mikro yapılarda ise büyük ve düzensiz gözeneklerin oluşması mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemiştir.

Oral ve ark. (1983), düşük oranda amorf faz içeren bünyede (< % 50 ağı.) mukavemet üzerinde kuvars miktarının baskın değişken olduğunu, yüksek oranda amorf faz içeren (> % 50 ağı.) bünyede ise kuvars tanesi etrafında oluşan çatlaklar ile gözeneklerin birleşiminin baskın değişken olduğunu belirlemişlerdir. Buna ek olarak küresel olmayan gözeneklerin çatlak başlangıcını oluşturan gerilme bölgeleri olduğunu vurgulamışlardır.

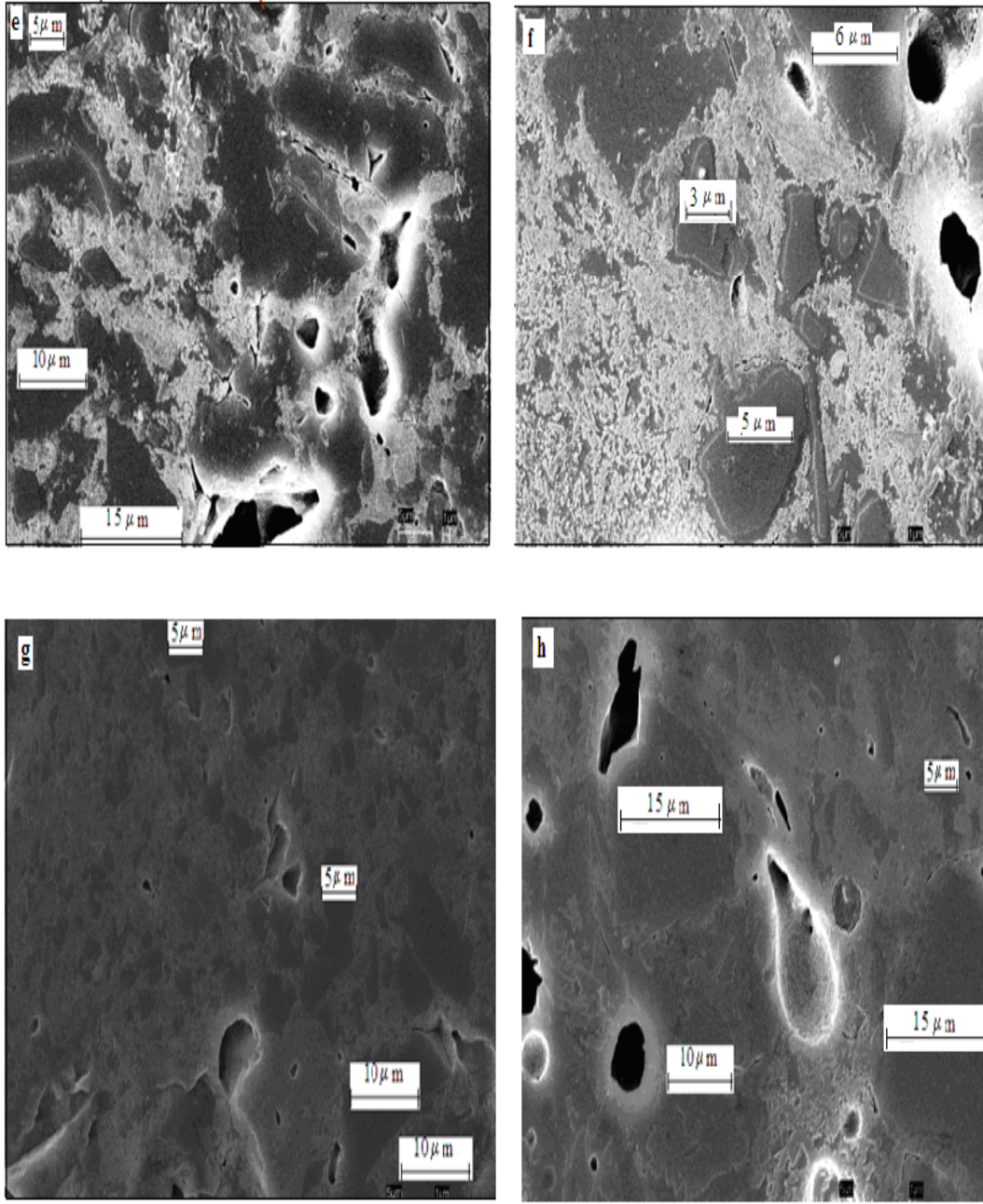
İnce taneli kuvarsların yapıda bulunması mukavemeti artırır (Mustafî ve ark. 2008; Junior ve ark. 2008). Büyük taneli kuvars ise mikroyapıda büyük gözenekler oluşturarak mukavemeti sınırlandırır (Sauza ve ark. 2006; Andreeva ve Ordan'yan 2002).

1205 °C/40 dak. endüstriyel pişirime tabi tutulan numunelerin kuvars tane boyutlarını gösteren mikroyapılar Şekil 5.37 ve 5.39'da verilmiştir. 113 numunesine kıyasla talk ve dolomitik kil ilaveli numunelerde artık kuvars tane boyutunun daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç ve literatürde yapılan

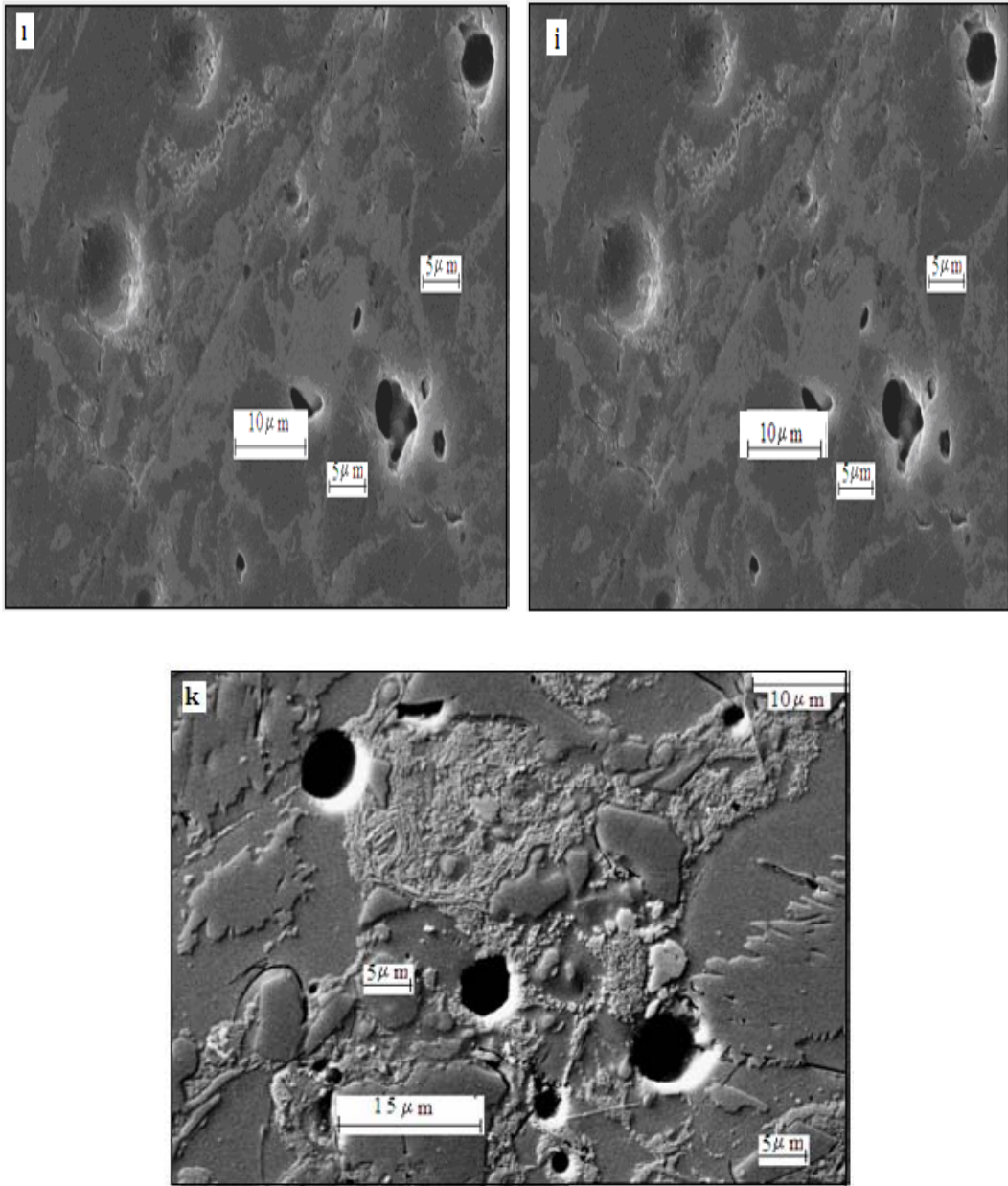
alışmalar değerlendirildiğinde talk ve dolomitik kil içeren numunelerde kuvars tanelerinin kısmi çözünmesi, tane boyutlarının 5-15 μm boyutunda olması ve faz analizi ile belirlenen camsı faz miktarının artışından yoğunlaşmanın sağlanması mukavemet değerlerinde yükselme sağlanması nedenini oluşturmaktadır.



şekil 5.37. a)113, b)213, c)313 ve d) T63 kodlu numunelere ait ikincil elektron görüntüsü



Şekil 5.38. e)123, f)133, g)DK63 ve h)223 kodlu numunelere ait ikincil elektron görüntüsü



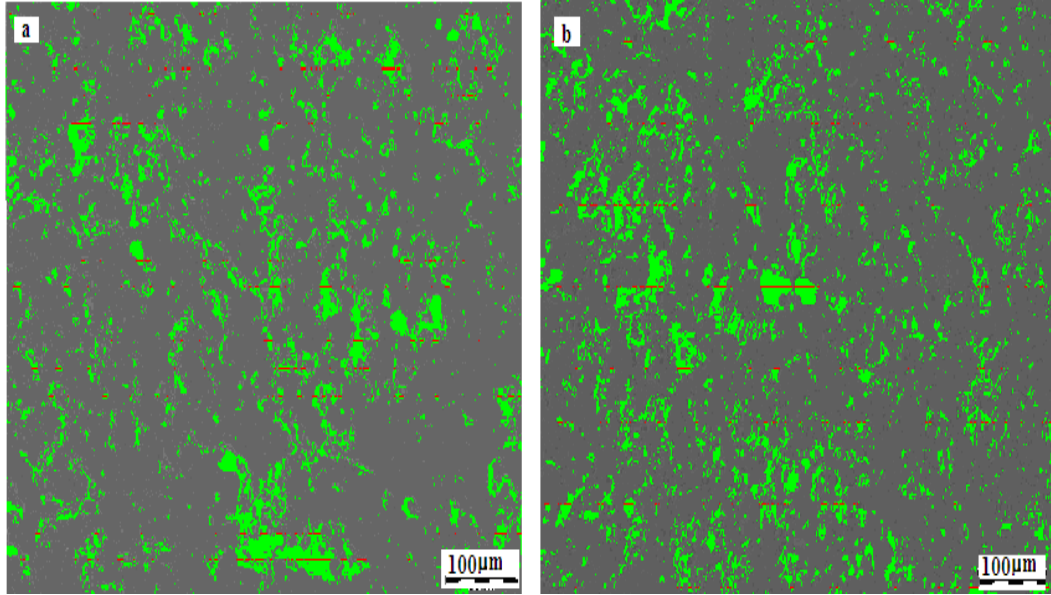
Şekil 5.39. 1)323, i)233 ve k)333 kodlu numunelere ait ikincil elektron görüntüsü

5.5. Gözeneklilik

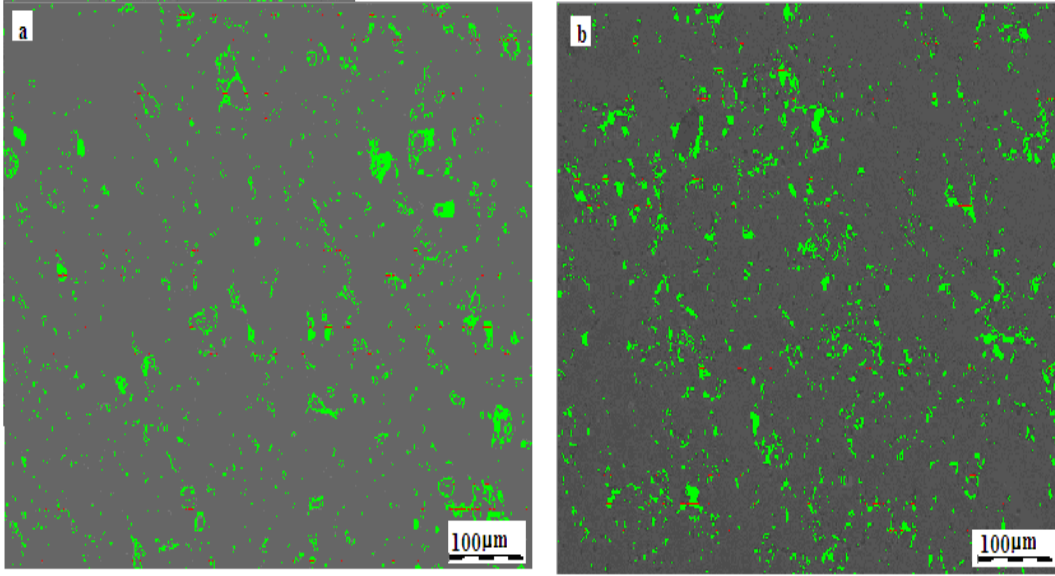
Sinterlenen numunelerin gözeneklilik ölçümleri iki farklı metotla incelemiştir. Birincisi Arşimet testi ile açık gözenek ve helyum piknometresi ile toplam gözenek değerlerinin belirlenmesidir. İkincisi, numunelerden alınan örneklerin dağlanmadan hazırlanarak, elektron mikroskopunda incelenmesi

sonucu elde edilen görüntülerin bilgisayar yardımıyla paket program kullanılarak analiz edilmesidir.

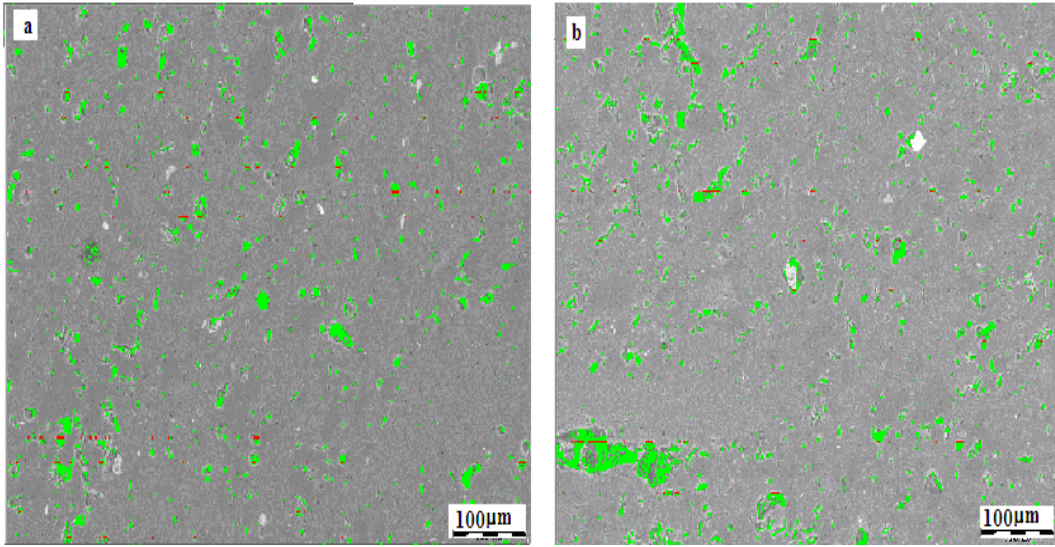
Malzemede kalan gözenekler, yapı hatasıdır ve mukavemeti azaltmaktadır. Yüzdesel gözenek hesabı seramiklerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Gregorova 2006, Correia ve ark. 2008). Sinterlenmiş karoların gözenek dağılımı, boyut ve şekillerinin değişimi Zeiss Evo 50 EP taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile geri yansıyan elektron görüntüleri alınarak incelenmiştir. Her numuneden 3'er adet alınan geri yansıyan elektron görüntüsü Scandium görüntü işleme programında analiz edilmiştir. Buna göre incelen SEM görüntüleri Şekil 5.40- 5.50'de ve görüntülerden elde edilen % gözenek miktarı ve gözenek boyut dağılımları Çizelge 5.11 ve 5.12'de verilmiştir.



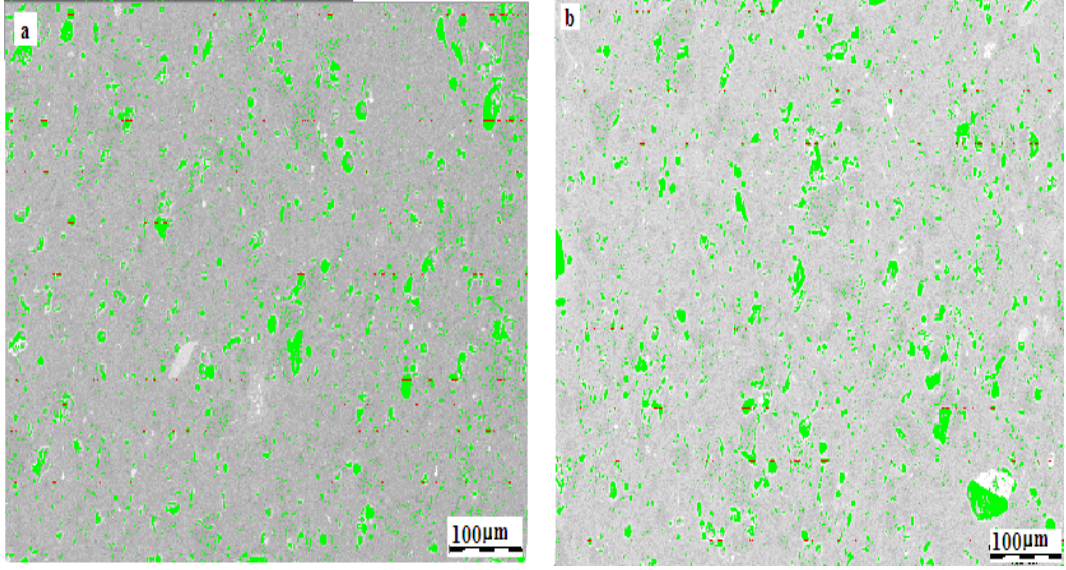
Şekil 5.40. a)113, b)112 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



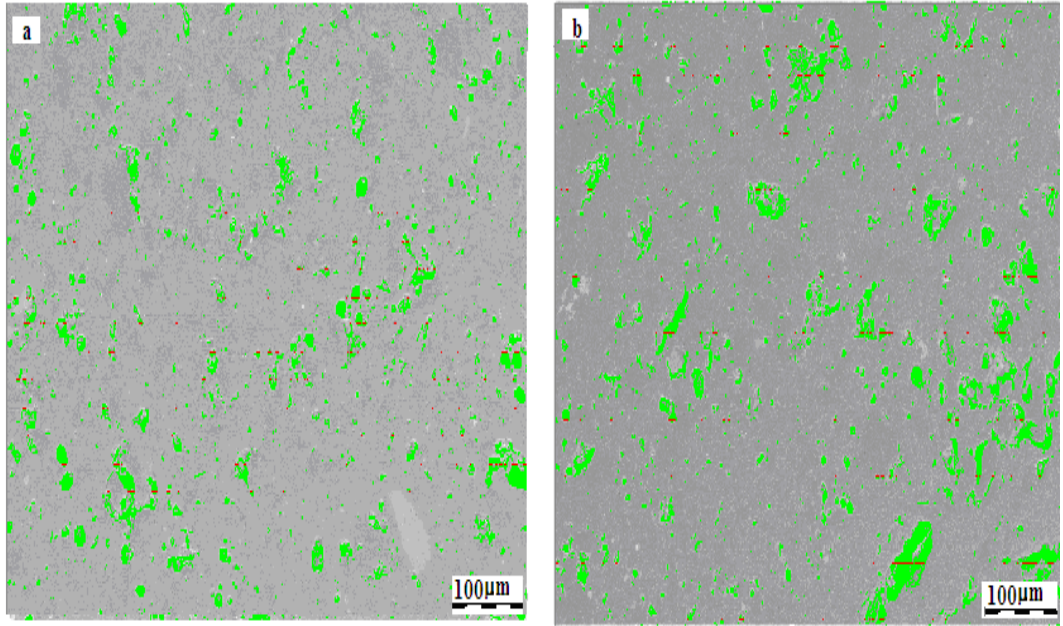
Şekil 5.41. a)213, b)212 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



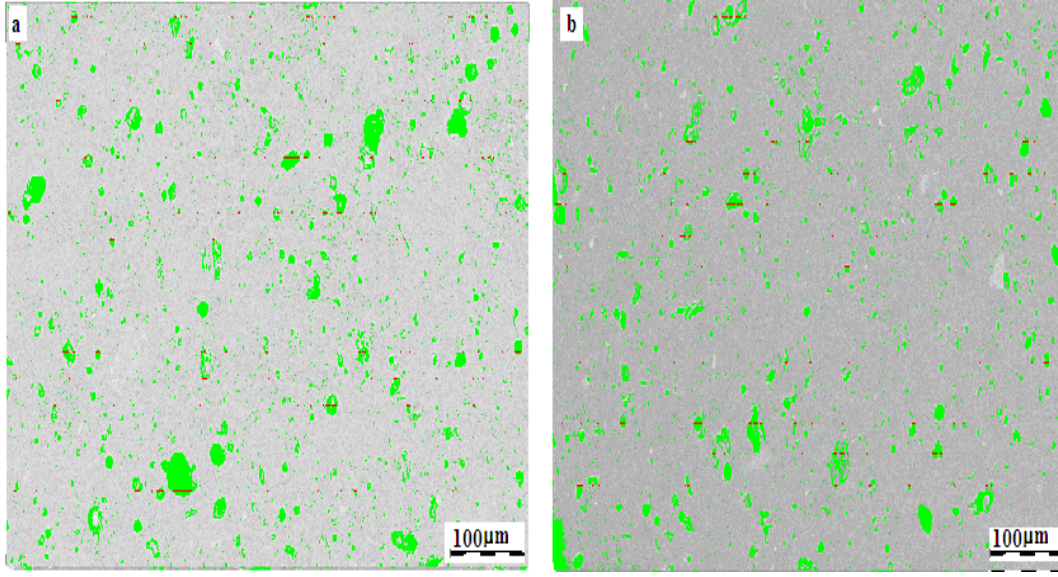
Şekil 5.42. a)313, b)312 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



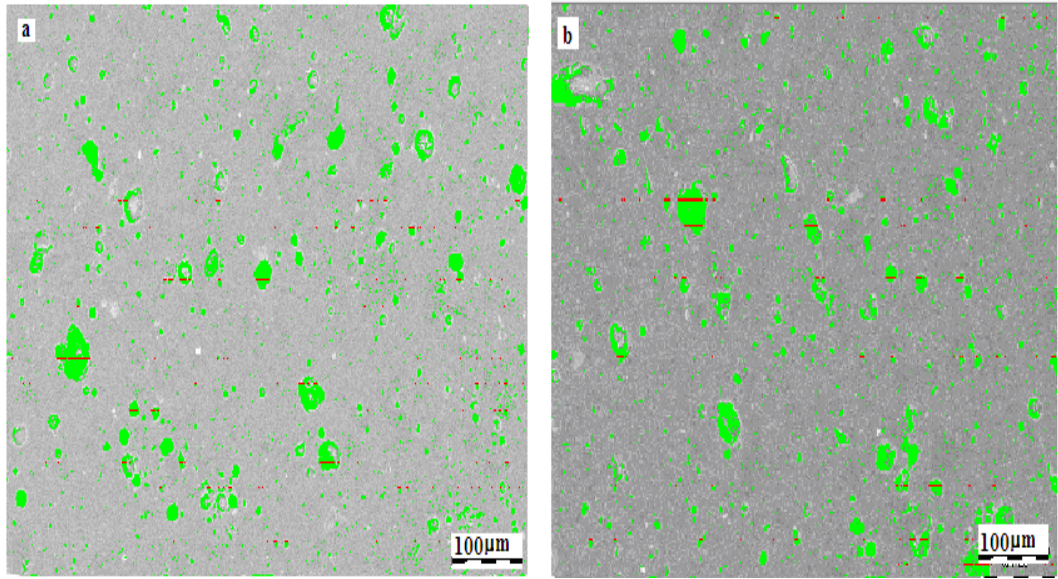
Şekil 5.43. a)T63, b)T62 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



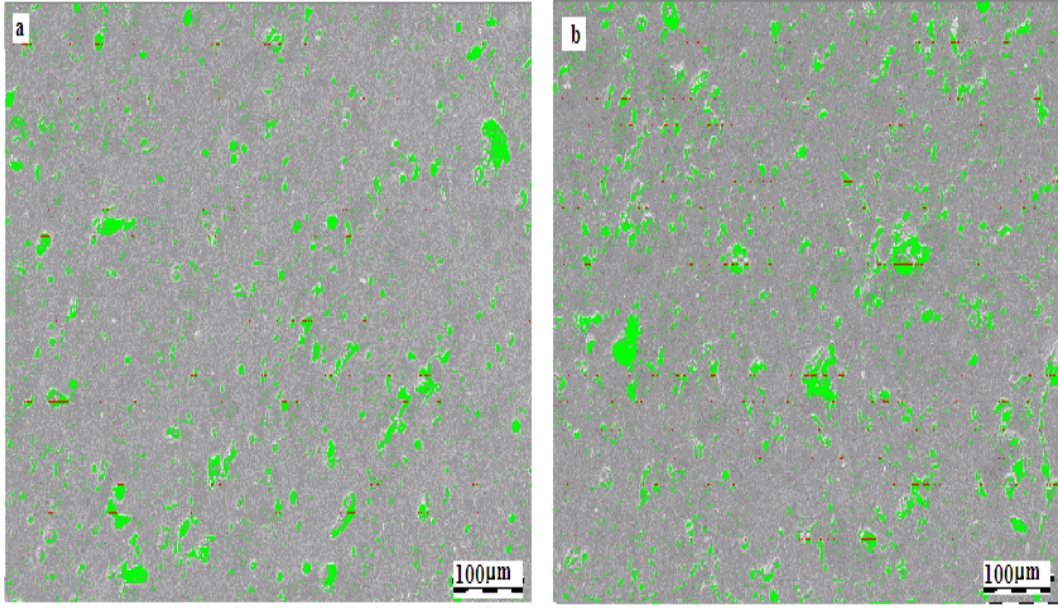
Şekil 5.44. a)123, b)122 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



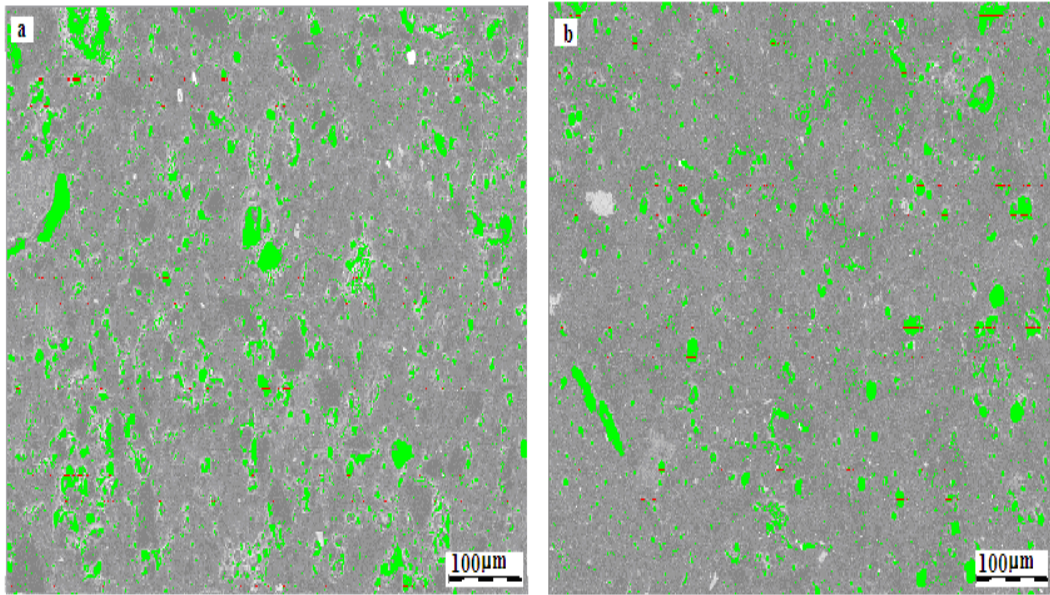
Şekil 5.45. a)133, b)132 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



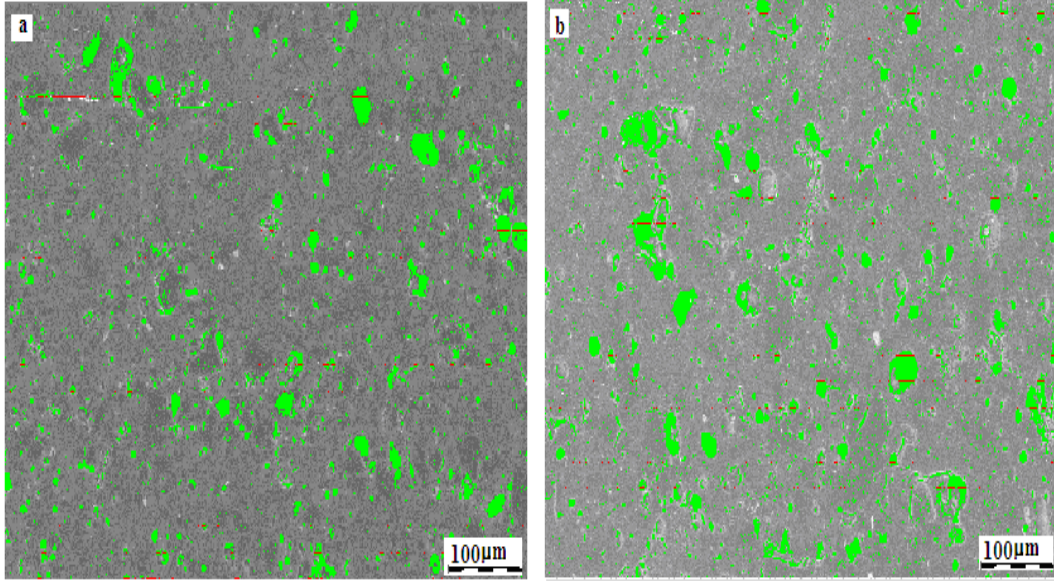
Şekil 5.46. a)DK63, b)DK62 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



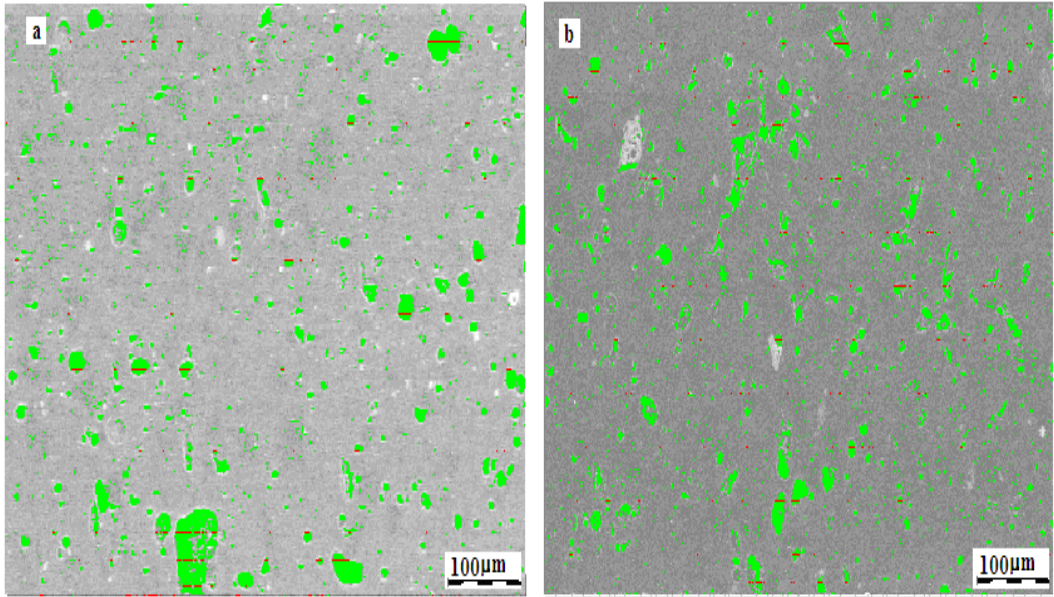
Şekil 5.47. a)223, b)222 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 5.48. a)323, b)322 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 5.49. a)233, b)232 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 5.50. a)333, b)332 kodlu numunelerden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü

Artan sinterleme sıcaklığı/süresine bağlı olarak hammaddeler reaksiyona girmekte ve yeni kristal fazlar oluşmaktadır. Hammaddelerin ergime süreci, artan sıcaklıkla birlikte viskozitesi düşen ve gözenekleri dolduran bir camsı fazın oluşumunu içermektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça toplam gözenek oluşan sıvı faz nedeniyle azalmaktadır (Jazayeri ve ark. 2007). Bu nedenle pişirme sıcaklığı/süresindeki küçük bir artış bile % gözenek değerlerinde düşme sağlamıştır (Çizelge 5.11).

% Gözenek değerleri incelendiğinde 112, 113'e kıyasla talk ve dolomitik kil miktarı artışı ve pişirme sıcaklığı/süresinin artışı ile mikroyapılarda gözenek değerlerinin azaldığı görülmektedir. Çizelge 5.12'deki gözenek boyut dağılımları incelendiğinde gözenek boyut %'sinin en çok olduğu aralık tüm numuneler için 0–5 μm 'dur. Önemli olan iki farklılıktan biri; talk ve dolomitik kil ilaveli numunelerde standarda (1) kıyasla 5–15 μm aralığında daha çok gözenek görülmesi diğeri standartta azda olsa $> 30 \mu\text{m}$ 'dan büyük gözenek boyutunun bulunmasıdır.

Çizelge 5.11. 1205 °C/40 dak. ve 1200°C/35 dak. endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin % gözenek değerleri

Numune Adı	% Gözenek Değerleri	Numune Adı	% Gözenek Değerleri
112	11,71 $\pm$ 1,13	113	9,28 $\pm$ 2,28
212	5,73 $\pm$ 0,41	213	4,57 $\pm$ 0,76
312	4,75 $\pm$ 0,46	313	4,23 $\pm$ 0,65
T62	5,99 $\pm$ 0,59	T63	5,72 $\pm$ 0,77
122	6,27 $\pm$ 0,91	123	5,41 $\pm$ 0,31
132	6,28 $\pm$ 0,71	133	6,13 $\pm$ 0,51
DK62	6,37 $\pm$ 0,74	DK63	5,93 $\pm$ 0,18
222	6,81 $\pm$ 0,05	223	4,83 $\pm$ 0,54
322	7,28 $\pm$ 0,78	323	7,06 $\pm$ 0,96
232	8,31 $\pm$ 0,54	233	6,90 $\pm$ 0,53
332	7,02 $\pm$ 1,07	333	7,56 $\pm$ 2,33

Sinterlemenin başlangıcında geniş gözenek boyut dağılımına sahip olan malzemede sıvı fazın oluşumu ile birlikte küçük gözenekler azalır. Pişirim sıcaklığı arttıkça artan sıvı faz miktarı ile büyük gözenekler elimine edilir, küçülme artar ve açık gözenek değeri düşer (Amoros ve ark. 2007).

Talk ve dolomitik kil içeren numunelerin Çizelge 5.10'da verilen camsı faz miktarındaki artışa da bağlı olarak gözenekleri elimine ederek yoğunlaşmayı

sağlaması ile 30 μm ' unu aşan gözenek bulunmamaktadır. Bu sonuç, Chandra ve ark. (2005) ve Kocabaş (2007) çalışmalarında karo bünzelere ilave edilen magnezyumlu kil ve talk gibi hammaddelerin yoğunlaşmayı arttırarak, homojen gözenek dağılımı oluşturduğu sonucunu desteklemektedir.

Görüntü analizi yönteminin tek dezavantajı elektron mikroskobu numunelerinde parlatma nedeniyle oluşabilen tane çıkması ve elde edilen görüntülerin iki boyutlu olması gibi faktörler nedeniyle gözenek miktarının farklı yorumlanabilir olmasıdır. Bu yüzden Arşimet ve Helyum piknometresi ile numunelerin gözenekliliği incelenmiştir.

Çizelge 5.12. 1205 °C/40 dak. ve 1200°C/35 dak. endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin gözenek boyut dağılımı aralıkları

Numune Kodu	Gözenek Boyut Dağılımları			Numune Kodu	Gözenek Boyut Dağılımları		
	0-5 $\mu\text{m}(\%)$	5-15 $\mu\text{m}(\%)$	15-30 $\mu\text{m}(\%)$		0-5 $\mu\text{m}(\%)$	5-15 $\mu\text{m}(\%)$	15-30 $\mu\text{m}(\%)$
112	80,7	17,2	1,7 >30 μm :0,2	113	94,3	3,6	1,2 >30 μm :0,6
212	86,7	12,5	0,6	213	96,3	3,6	-
312	89,3	10,2	0,8	313	85,5	13,8	0,6
T62	82,2	16,6	0,1	T63	88	12	-
122	84,5	12,6	2,1	123	84,9	13,3	1,7
132	91,9	7,4	0,6	133	80,3	15	4,7
DK62	80,4	17,1	2,3	DK63	84,4	10,1	5,4
222	87,5	10,4	2	223	85,7	13,4	0,4
322	83,7	15,4	0,8	323	88,4	9,7	1,7
232	82,9	16,2	2,4	233	83,7	15,4	0,8
332	88,4	9,9	1,6	333	81,2	14,8	3,1

Mikroyapıdaki homojen gözenek dağılımı stresi toplar ve kopmaya neden olabilecek kadar gereken eğme stresini azaltır (Callister 2000). Gözenekliliğin düştüğünü gösteren en iyi kriter görünür yoğunluktur. Aynı sıcaklıkta sinterlenen

maksimum görünür yoğunluğa sahip numune yüksek dayanım gösterir (Bragança ve Bergman 2003; Jordan ve ark. 2008).

Hazırlanan numuneler endüstriyel koşullarda sinterlendikten sonra Arşimet metoduna göre görünür yoğunluk ve açık gözenek miktarı belirlenmiştir (Çizelge 5.13). Standarda (1) kıyasla talk ve dolomitik kil ilaveli numunelerde görünür yoğunluk değerlerinin daha yüksek ve % açık gözenek değerlerinin ise daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.13. 1205 °C/40 dak., 1200°C/35 dak. ve 1175°C/41 dak. endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin görünür yoğunluk ve % gözenek miktarı

Numune Kodu	Görünür Yoğunluk	% Gözenek	Numune Kodu	Görünür Yoğunluk	% Gözenek	Numune Kodu	Görünür Yoğunluk	% Gözenek
111	2,21	11,41	112	2,27	7,40	113	2,30	5,12
211	2,25	8,87	212	2,31	4,87	213	2,37	0,84
311	2,30	5,70	312	2,37	1,01	313	2,39	0,09
T61	2,33	4,59	T62	2,39	0,49	T63	2,40	0,16
121	2,35	4,09	122	2,39	0,47	123	2,39	0,20
131	2,38	1,49	132	2,40	0,11	133	2,36	0,18
DK61	2,39	0,72	DK62	2,36	0,11	DK63	2,32	0,13
221	2,35	3,60	222	2,40	0,30	223	2,39	0,17
321	2,37	1,78	322	2,40	0,17	323	2,38	0,12
231	2,39	0,94	232	2,38	0,16	233	2,37	0,19
331	2,40	0,53	332	2,37	0,15	333	2,25	0,38

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin teorik yoğunluk ve toplam gözenek miktarı Helyum piknometresine göre hesaplanmıştır. Elde edilen toplam gözenek miktarından Arşimet testi ile belirlenen açık gözenek miktarı çıkarıldığında kapalı gözenek miktarındaki değişim elde edilmiştir (Çizelge 5.14).

Çizelge 5.14. 1205 °C/40 dak. ve 1200°C/35 dak. endüstriyel koşullarda sinterlenmiş numunelerin teorik yoğunluk , % toplam gözenek, açık ve kapalı gözenek miktarı

Numune Kodu	Teorik Yoğunluk	% Toplam Gözenek	% Açık Gözenek	% Kapalı Gözenek	Numune Kodu	Teorik Yoğunluk	% Toplam Gözenek	% Açık Gözenek	% Kapalı Gözenek
112	2,59	14,09	7,40	6,69	113	2,56	11,30	5,12	6,18
212	2,57	11,25	4,87	6,38	213	2,53	6,75	0,84	5,91
312	2,51	5,90	1,01	4,89	313	2,49	4,18	0,09	4,09
T62	2,51	5,02	0,49	4,53	T63	2,50	4,16	0,16	4
122	2,51	5,02	0,47	4,55	123	2,48	4,18	0,20	3,98
132	2,50	4,16	0,11	4,05	133	2,47	4,66	0,18	3,98
DK62	2,49	5,50	0,11	5,39	DK63	2,48	6,89	0,13	6,76
222	2,48	3,33	0,30	3,03	223	2,48	3,76	0,17	3,59
322	2,50	4,16	0,17	3,99	323	2,51	5,46	0,12	5,34
232	2,49	4,62	0,16	4,46	233	2,48	4,61	0,19	4,42
332	2,49	5,06	0,15	4,91	333	2,47	9,77	0,38	9,39

Artan pişirim sıcaklığı/süresi ile görünür yoğunluklarda artış gerçekleşmektedir. Seramik malzemelerin yoğunluğu, malzemeyi oluşturan fazların oranlarına ve yoğunluklarına bağlıdır. Kuvarsın yoğunluğu $2,65 \text{ g/cm}^3$ iken, camsı silikanın ise $2,20 \text{ g/cm}^3$ 'tur (Reed 1995). Kristal faz oranı da yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça azalmakta, camsı faz oranı ise artmaktadır. Artan sıcaklık ile daha fazla kristal camsı faza geçmekte ve teorik yoğunluklar azalmaktadır. Bu sebeptendir ki talk ve dolomitik kil miktarı ile artan camsı fazdan dolayı teorik yoğunluk değerleri düşmektedir. Numunelerde talk ve dolomitik kil içeriğine bağlı olarak artan MgO oranı camsı fazın miktarını arttırmakta ve toplam gözenek miktarını düşürmektedir.

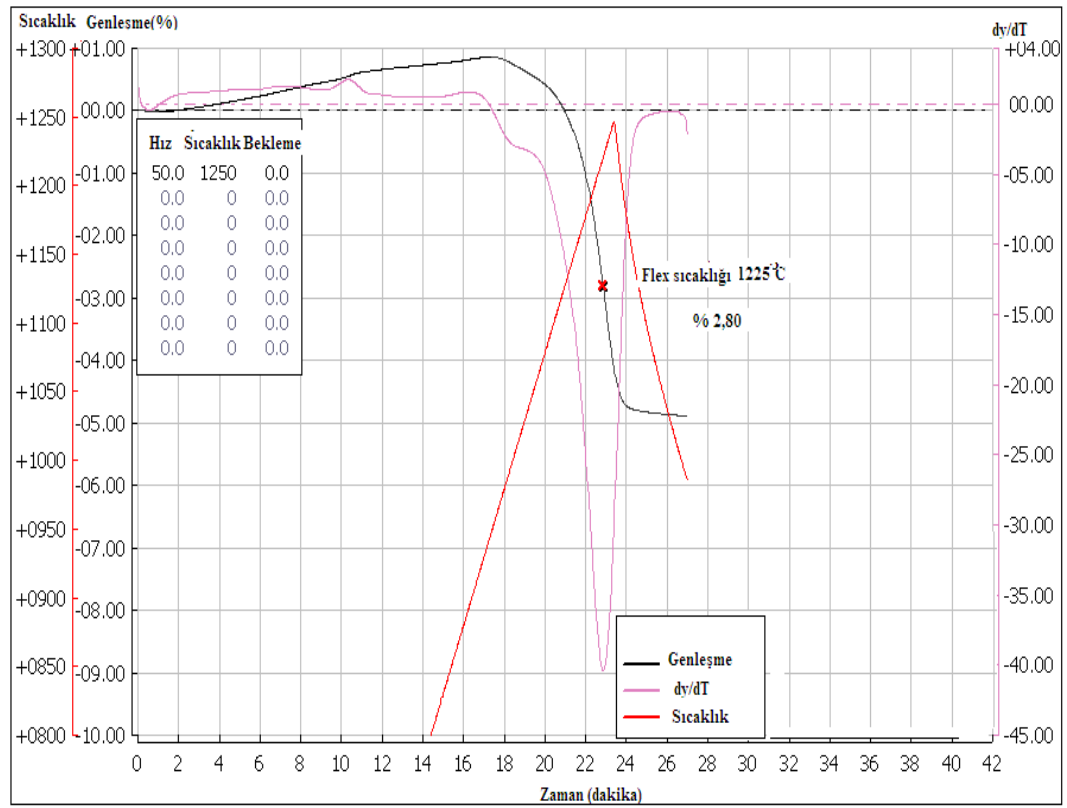
Toplam gözenekten (%), Arşimet Metoduyla belirlenen açık gözenek (%) değerlerinin çıkartılması ile kapalı gözenek (%) hesabı yapılmıştır. Talk ve dolomitik kil miktarının numunelerde artışı ile toplam gözenek, açık ve kapalı gözenek değerlerinin 112, 113 numunelerine kıyasla daha düşük değerde olduğu görülmektedir. DK62 ve 332 numunelerinin kapalı ve toplam gözenek değerleri diğer gruplara göre yüksek çıkmıştır. Artan MgO oranının ve sıcaklığında etkisi ile aşırı sinterleşmeden dolayı gözeneklilik artış göstermiştir.

Llop ve ark. (2010) ve Biasini ve ark. (2003) yaptıkları çalışmalarda porselen karo bileşimine talk ve klorit gibi ergitici hammaddelerin ilavesi ile sinterleme sonrası teknolojik özellikleri incelenmiştir. Yüksek oranda kullanılan katkı miktarı ile düşen camsı faz viskozitesi sonucu kapalı gözenek miktarlarında yükselme olduğu tespit edilmiştir. DK62 ve 332 kodlu numuneler göz önüne alındığında yapıda artan MgO oranının; camsı fazın ve sinterleme sıcaklığının da etkisi ile kapalı gözeneklerde sıkışan gaz basıncı ile boyutunu arttırdığı düşünülmektedir.

Görüntü analizi ile elde edilen gözenek yüzdesi Helyum piknometresi ile belirlenen toplam gözenek yüzdesi ile paralellik göstermektedir.

5.6. Bünyelerin Sinterleme Davranışları

Geliştirilen bünye reçetelerine optik dilatometre ile “sabit ısıtma rejimi” ve “kademeli pişirim rejimi” uygulanmıştır. Sabit ısıtma rejimi çalışması sonucunda, bünye Seger formülasyonunda artan MgO oranının sinterlenme hızının maksimum olduğu sıcaklık değerini (Flex sıcaklığını) düşürdüğü, küçülme değerlerini arttırdığı görülmüştür. Standart bünyenin flex sıcaklığı/küçülme eğrisi Şekil 5.51’de ve diğer bünyelerin benzer şekilde belirlenen flex sıcaklıkları ve karşılık gelen küçülme değerleri Çizelge 5.15’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.51. 1 bünyesine sabit ısıtma rejimi uygulaması

Çizelge 5.15. Bünyelerin sabit ısıtma rejimi sonrası flex sıcaklık-küçülme miktarları

Reçete No	Flex Sıcaklığı (°C)	Küçülme Miktarı (%)
1	1225	2,80
2	1221	2,72
3	1219	2,90
4	1215	3,23
5	1218	3,05
6	1213	3,54
7	1209	3,97
8	1221	3,10
9	1210	3,36
10	1214	3,98
11	1204	3,68

Sabit ısıtma rejimi ile talk ve dolomitik kil ilaveli numunelerin flex sıcaklıklarındaki düşüş magnezyumca zengin bünyelerin daha reaktif olmasından kaynaklanmaktadır (Chandra ve ark. 2005).

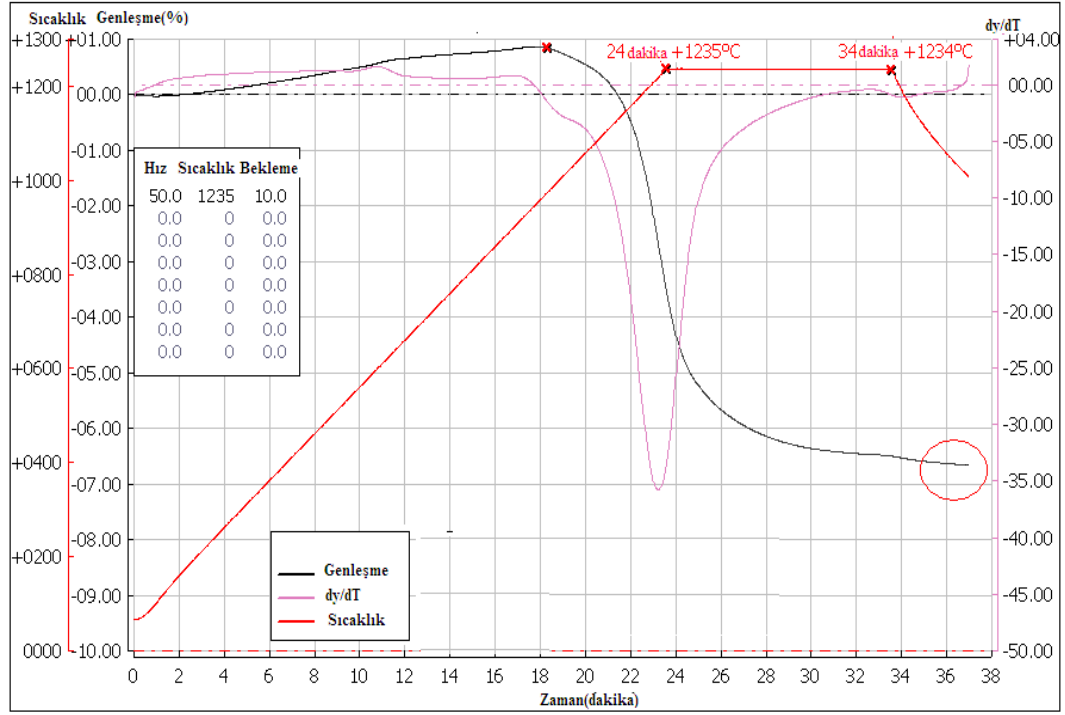
Toprak alkali oksitlerin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü birçok çalışmada belirtilmektedir. Porselen yapı oluşumuna minerallerin etkisinin incelendiği bir çalışmaya göre; minerallerin, seramik malzemelerin özelliklerinde iyileşme sağladığı ve enerji tüketimini azaltmada yardımcı olduğu belirlenmiştir. Seramik bünyelerin sinterlenmesinde minerallerin hareketlendirici etkisi sadece pişirmede kristalin fazın yapısına değil aynı zamanda silikat eriğin yapısına da bağlı olarak değişim gösterdiği görülmüştür. Hareketli oksijen iyonlarıyla bağlanan kompleks oluşum katyonları (Al ve Si) boşluk bantlarının dolması şartlarında ilerler, mineral katyonlarıyla kolaylıkla bağlanır. İkinci grup katyonların kristal kimyası ve enerji karakteristiği dikkate alındığında ilave olarak Ca, Mg ve Zn kullanılmıştır. Böylece porselenin temel özelliklerindeki gelişmede ve pişirim sıcaklığında 100 °C azalma oluşmuştur (Maslennikova ve Koneshova 1987).

Çiğdemir ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada toprak alkalilerin porselen karo bünyeler üzerine etkilerini incelemişlerdir. Toprak alkali kaynağı olarak kullanılan Eskişehir kili ve kalsitin uygun oranlarda kullanımı ile pişirim sıcaklıklarını 20–30 °C düşürebildiği görülmüştür. Kalsit ile birlikte Eskişehir kilinin (yüksek reaktivitesi sebebiyle) kullanımı camlaşma karakteristiklerini geliştirmiştir. Hızlı pişirim sürecinde en etkili olay sıvı faz kaynağı olan feldispatın ergime davranışdır. Feldispatın ergimesi ve kil-kuvarsla olan reaksiyonu sonucu oluşan camsı faz viskozitesi sinterleme hızını kontrol

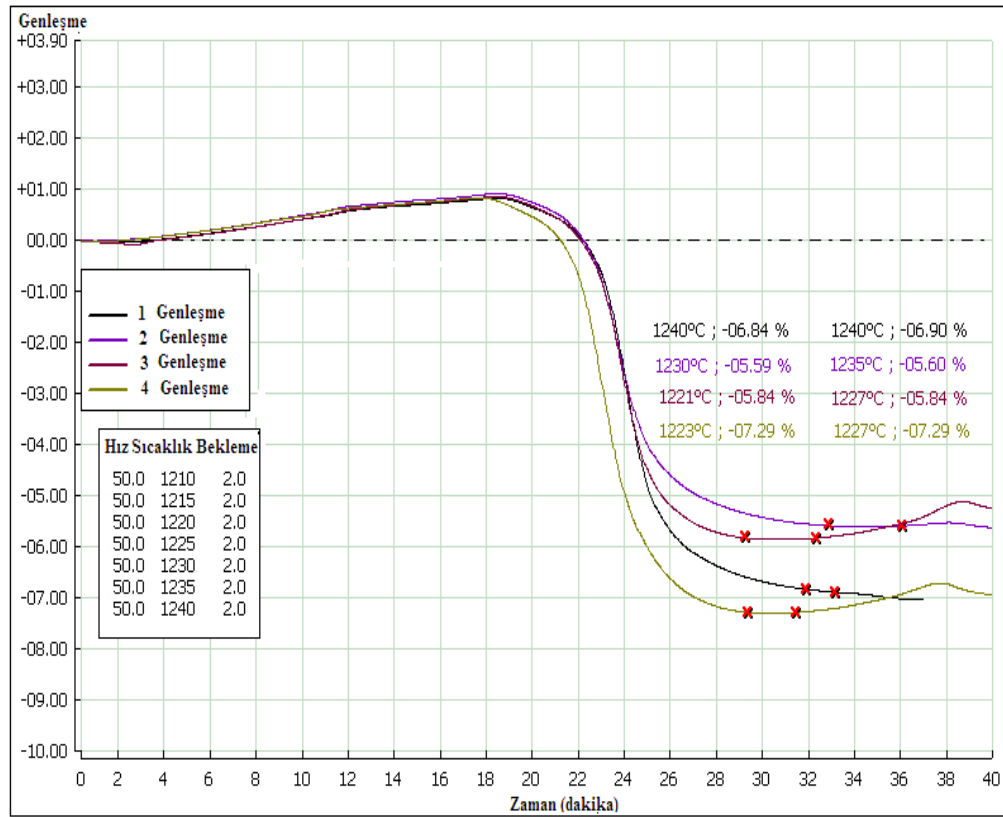
etmektedir. Sabit sıcaklıkta sıvı faz viskozitesi toprak alkali içeriği artmasıyla azalma göstermiştir.

Gibertoni ve ark. (2004) temel porselen karo bileşiminde yer alan % 42–48 oranındaki feldispatın kısmen ve tamamen başka bir ergitici hammadde (talk) ile yer değişiminin fiziksel özelliklere etkisini incelemiştir. Çalışmada ergitici ile daha viskoz camsı fazın oluştuğu, bunun malzeme gözenekliliğini azalttığı ve yüksek kırılma mukavemetine ulaşıldığı tespit edilmiştir. Artan camsı faz numunelerin fiziksel özelliklerinde iyileşme ve pişirim sıcaklığında azalma ile enerji tüketiminde azalma sağlamıştır.

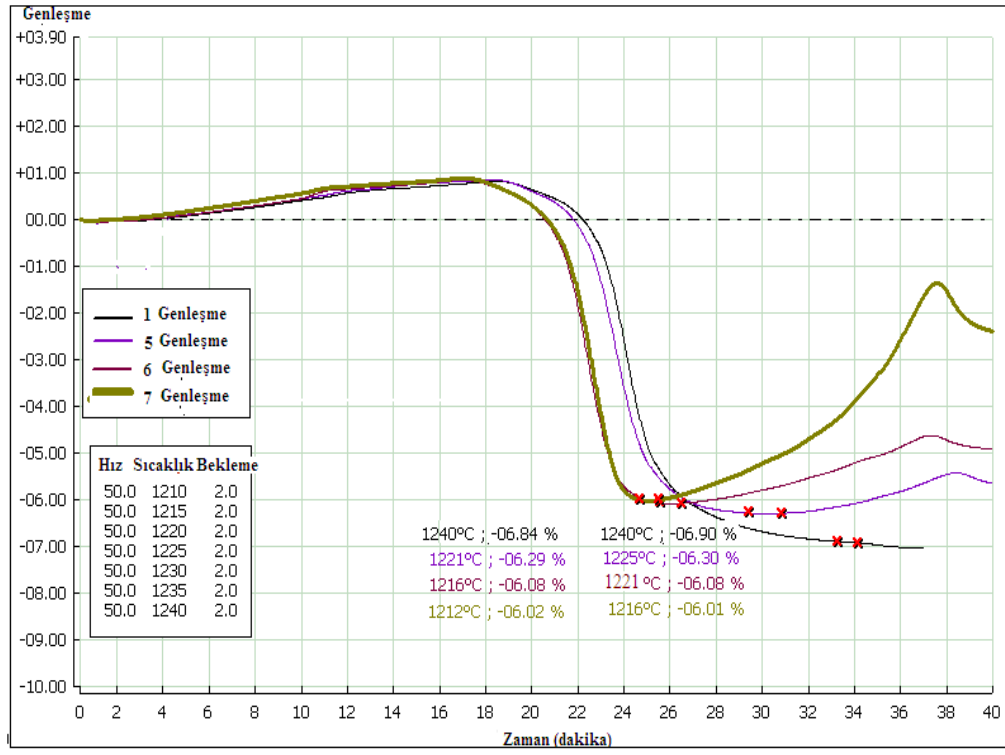
Sabit ısıtma rejimi sonrasında, 1 numaralı bünyeye uygun pişirme sıcaklığı ve bekleme süresinin tespiti için belirlenen flex sıcaklığının 10 °C altında-üstünde 10 dak. bekletilmek suretiyle pişirim rejimi uygulanmıştır. Şekil 5.52’de 1 numaralı bünyenin 1235 °C’ de 10 dakika bekleme süresi sonrasında küçülme davranışının devam ettiği görülmektedir. Bu davranış, 1215 °C’de 10 dakika bekleme süresinin de neden yetersiz kaldığını göstermektedir. 1215 °C porselen karo bünyenin (1) sinterlenmesi için düşük bir sıcaklık değeridir. Bu yüzden tüm numunelere uygun olacak, sıcaklık ve bekleme süreleri karşısında nasıl davranacaklarını belirleyecek farklı bir pişirim (kademeli rejim) uygulanmıştır. Kademeli pişirim ile 1210 °C’ den 1240 °C’ ye kadar her 5 °C’lik sıcaklık artış değerinde iki dakika bekleme süresine tabi tutularak, bünyelerin genleşme-küçülme davranışı incelenmiştir. Kademeli rejim sonrası bünyelerin sinterleme davranışları Şekil 5.52- 5.55’de gösterilmiştir.



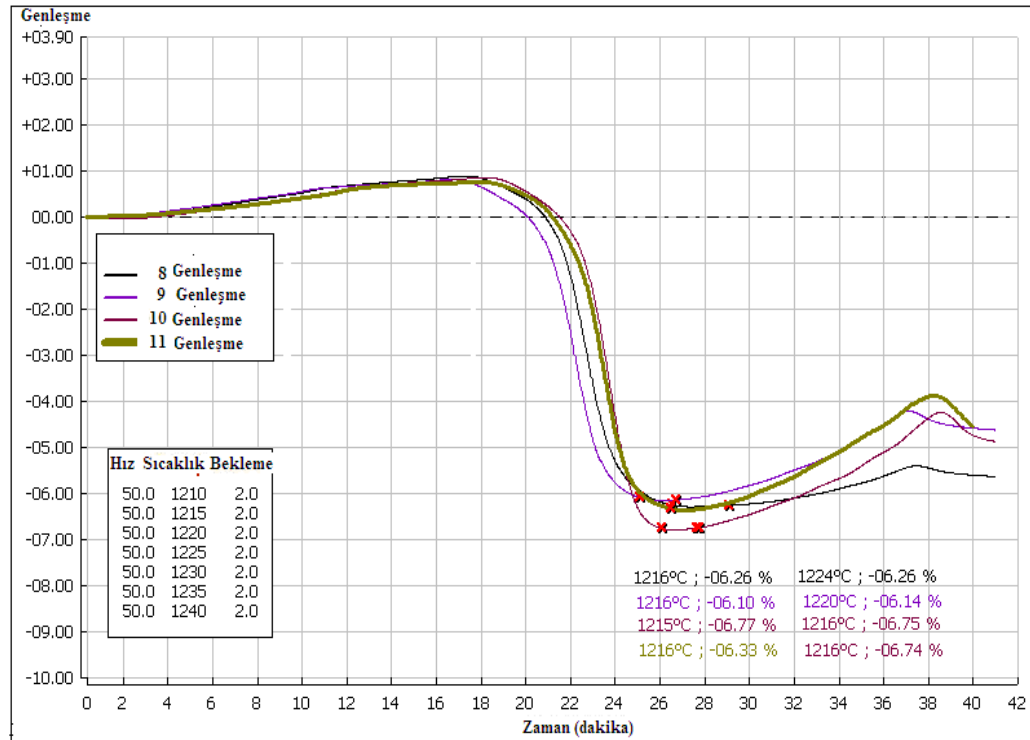
Şekil 5.52. 1 bünyesine optimum pişirme sıcaklığı ve bekleme süresi rejimi uygulaması



Şekil 5.53. 1- 4 bünyelerine kademeli pişirim rejimi uygulaması



Şekil 5.54. 5- 7 bünyelerine kademeli pişirim rejimi uygulaması



Şekil 5.55. 8- 11 bünyelerine kademeli pişirim rejimi uygulaması

Bünyelere uygulanan kademeli rejim ile çalışma aralıkları ve bu sıcaklıklara karşılık gelen küçülme miktarları Çizelge 5.16’da verilmiştir. Şekil 5.53 ve 5.54’deki (4) ve (7) numaralı bünyelerin küçülme eğrileri incelendiğinde bünyedeki yüksek MgO içeriğinin pişirim sıcaklık aralığını daralttığı, özellikle 7 numaralı numunede şişme probleminin oluştuğu görülmektedir.

Kademeli pişirim ile sinterleme süreci için minimum bekleme süresi ve en uygun sıcaklık değerlerinde ısı uygulaması tasarımı yapmak mümkündür. Buradaki kademeli pişirim uygulaması sonucuna göre sinterlenme eğrisinin oldukça düz olduğu ve maksimum küçülmenin elde edildiği en iyi sinterleme koşulu talk ve dolomitik kil ilaveli numuneler için 1216-1225 °C ve minimum iki dakika bekleme süresi olarak bulunmuştur.

1 numaralı bünye en iyi sinterleme koşulu için 1240 °C’de 10 dakika bekleme süresine tabi tutulmuştur, ancak küçülmenin hala devam ettiği görülmektedir (Şekil 5.56). Bu koşullar altında 1 numaralı bünye için sinterleme sıcaklığı 1240 °C’den ve 10 dakika bekleme süresinden yüksek değerlerdir.

Çizelge 5.16. Bünyelerin kademeli pişirim rejimi sonrası sinterleme sıcaklık aralığı -küçülme miktarları

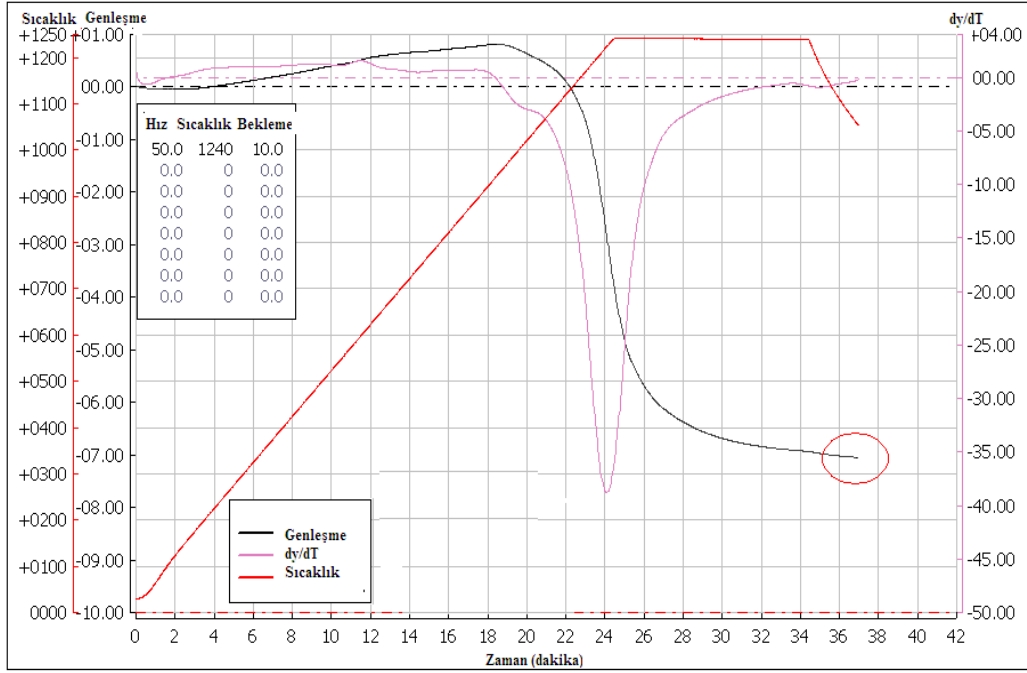
Numuneler	Pişirim Aralığı (°C)	Küçülme Miktarı (%)
1	>1240	6,84- 6,90
2	1230- 1235	5,59- 5,60
3	1221- 1227	5,84
4	1223- 1227	7,29
5	1221- 1225	6,29- 6,30
6	1216- 1221	6,08
7	1212- 1216	6,02
8	1216- 1224	6,26
9	1216- 1220	6,10- 6,14
10	1215- 1216	6,75- 6,77
11	1216-1216	6,33- 6,74

Bünyelerde toprak alkali içeriğinin artması yoğunlaşmayı sağlayarak, sinterleme sıcaklığı ve süresini 1 numaralı bünyeye kıyasla minimum 20 °C ve 10 dakika düşürmüştür.

Yüksek sıcaklık değerlerinde toprak alkali içeriği yoğunlaşmayı hızlandırdığı için küçülme değerlerini arttırmaktadır. Ferrari ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada süper beyaz porselen bünyesinde optimum talk kullanımının etkilerini incelemiştir. Çalışmaya göre hem yüksek hem düşük sıcaklıkta talk miktarı artışıyla porselen karo beyazlığının ve su emme değerlerinin düştüğü, standarda kıyasla küçülme değerlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Alümina-porselenin fiziksel özellikleri ve faz bileşimi değişiminde talk ve dolomit ilavesi etkisinin incelendiği başka bir çalışmada % 5 talk ilavesinin camlaşmayı daha düşük sinterleme sıcaklıklarına çektiği ve talk miktarı artışıyla camsı faz miktarının arttığı ve müllit çözünmesinin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Dolomit ilavesinde ise talk ilaveli numunelere kıyasla daha çok müllit bileşiminin ve düşük sıcaklıkta küçülmenin azaldığı, yüksek sıcaklıkta daha yüksek küçülme değerlerinin elde edildiği belirlenmiştir (Sallam ve Hennicke 1983).

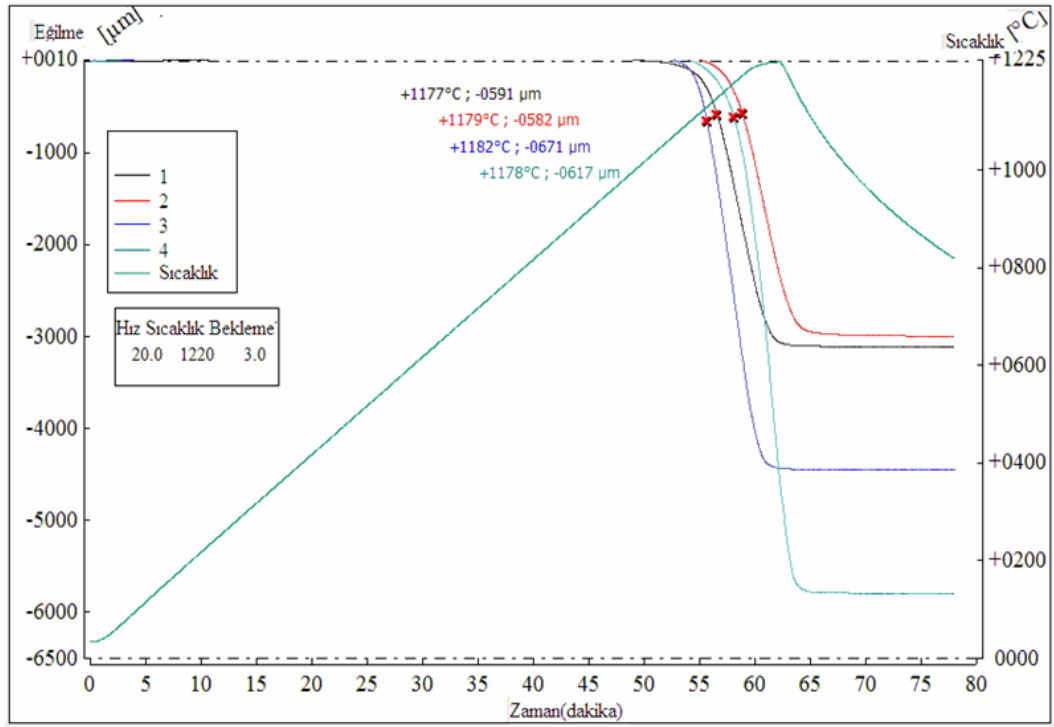
Elde edilen bu sonuçlar ve optik dilatometre kademeli pişirim rejimi sonuçları değerlendirildiğinde bünyelerde azalan alkali oksit (Na_2O) miktarına karşılık artan toprak alkali oksidin (MgO) reaksiyon hızını arttırarak düşük çalışma sıcaklıklarında sinterlemeye olanak sağladığı düşünülmektedir. Etkin mekanizma yüksek miktarda oluşan camsı faz ile birlikte gelişen viskoz sinterleme olduğu için, özellikle bünyelerde değişen MgO 'in camsı faz oluşum sıcaklığını daha düşük sıcaklıklarda başlattığı düşünülmektedir. % 6 talk ve dolomitik kil ilaveli numunelerde görülen şişme problemi en uygun pişirim aralıklarına göre bu malzemelerin kullanımının yerinde olacağını göstermektedir.



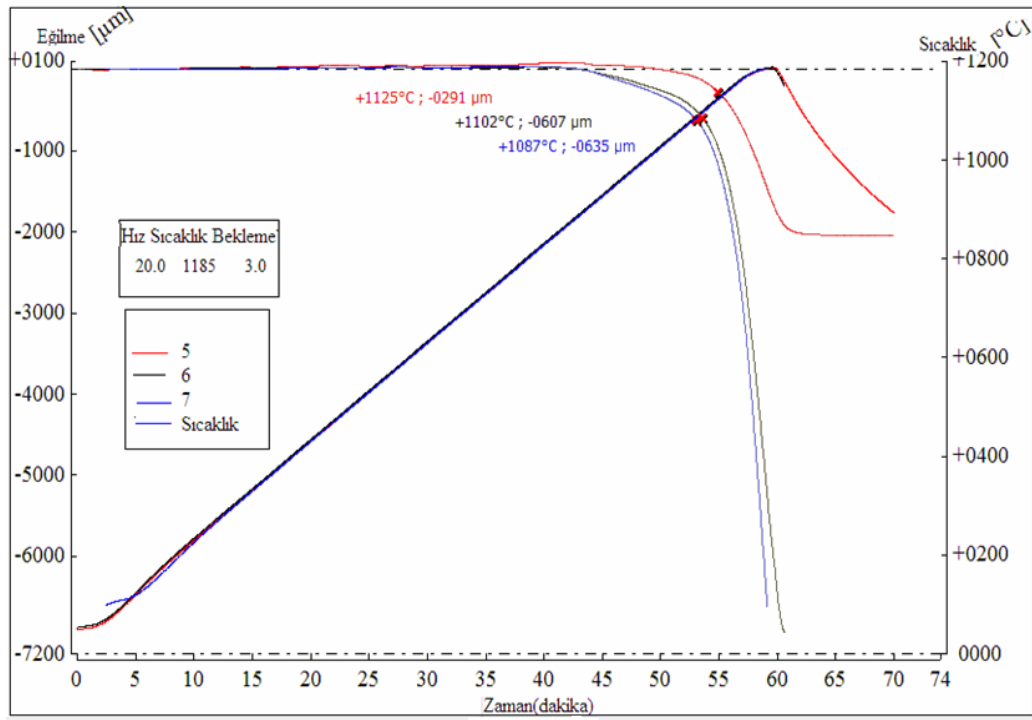
Şekil 5.56. 1 bünyesine optimum pişirme sıcaklığı ve bekleme süresi rejimi uygulaması

5.7. Bünyelerin Deformasyon Davranışları

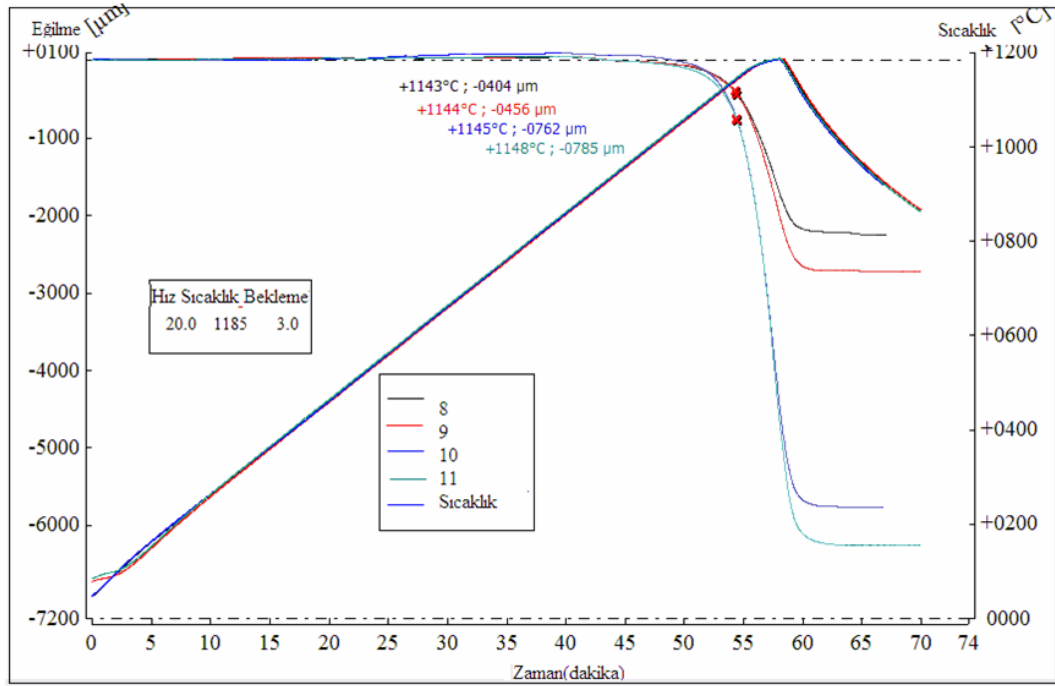
Optik dilatometre ile belirlenen kademeli pişirim sıcaklık aralıklarına göre bünyelere ortalama sıcaklık rejimi ve süresi uygulanmıştır. Buna göre 1-4 numaralı bünyelere 1220 °C/3 dak. bekleme süresi şeklinde fleksimetre rejimi uygulanmıştır (Şekil 5.57). 5-11 numaralı bünyelere aynı rejim programı uygulandığında bünyelerde yüksek miktarda eğilme gerçekleşmiştir. Optik dilatometre ile belirlenen çalışma sıcaklığı aralığının 5-11 bünyelerinde düşük çıkmasına da bağlı olarak 1185 °C/3 dak. şeklinde yeni fleksimetre rejimi uygulanmıştır. 5-11 bünyelerine ait eğilme grafiği Şekil 5.58-5.59'da gösterilmiştir. Bünyelerde deformasyonun ilk oluşmaya başladığı sıcaklıkların düşük çıktığı görülmektedir. Bu durum kullanılan hammadde kaynağına da bağlı olarak bünyelerde artan toprak alkali içeriğinin (özellikle MgO) daha erken sıcaklıklarda yoğunlaşmayı sağladığını ve daha yüksek sıcaklıklarda deformasyonu arttırdığını göstermektedir.



Şekil 5.57. 1-4 bünyelerinin deformasyon davranışı



Şekil 5.58. 5-7 bünyelerinin deformasyon davranışı



Şekil 5.59. 8-11 bünyelerinin deformasyon davranışı

Tüm numunelerde toprak alkali miktarının artması ile sinterleme sürecinde deformasyon daha erken sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Özellikle 5-11 numunelerinde deformasyonun daha erken sıcaklıklarda başlamış olması bünye üzerinde farklı hammadde kaynakları kullanımının farklı etkileri olduğunu düşündürmektedir. Bünyelerin tepe sıcaklığındaki piroplastik indeks değeri ve deformasyon miktarı Çizelge 5.17’de verilmiştir. Kullanılan talk ve dolomitik kil miktarının (bünyelerdeki MgO miktarının) artışına bağlı olarak maksimum deformasyon miktarı ve piroplastik indeks değerleri artmıştır.

Çizelge 5.17. Bünyelerin piroplastik deformasyon sonuçları

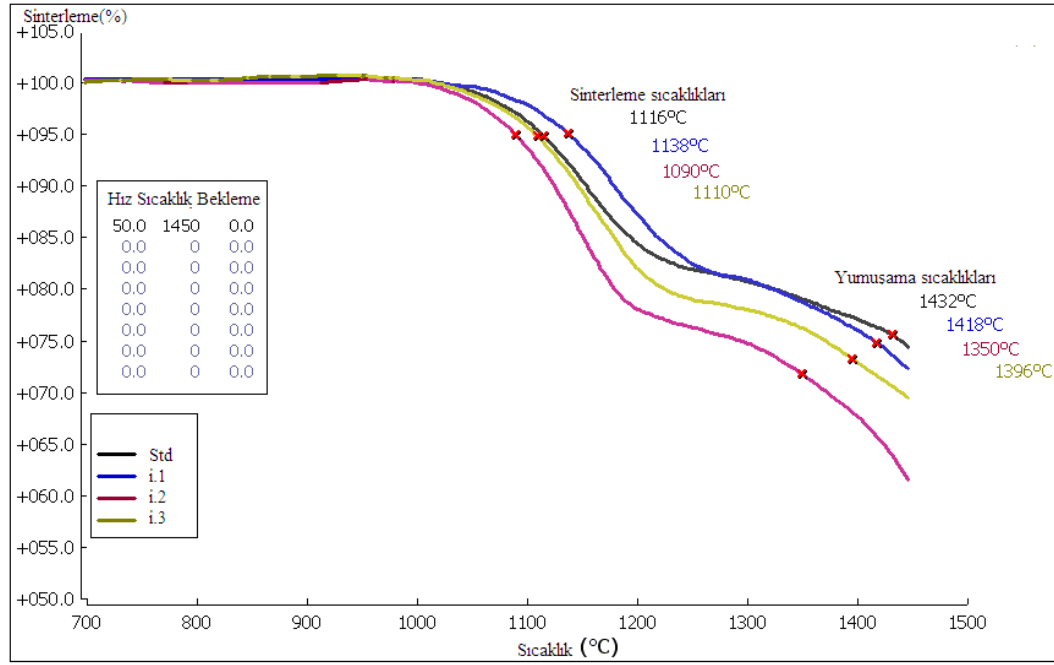
Numuneler	Tepe Sıcaklığı (°C)	Maksimum Deformasyon Miktarı (µm)	Piroplastik İndeks (10 ⁻⁵) (1/µm)
1(Std)	1221	0,3511	4,030
2	1221	0,2177	2,663
3	1221	0,6338	7,754
4	1221	0,8286	10,138
5	1185	0,2926	3,673
6	1185	0,9477	10,755
7	1185	0,9924	11,392
8	1185	0,3225	4,004
9	1185	0,3891	4,902
10	1185	0,8940	10,045
11	1185	0,8940	10,302

5.7. Camsı Faz Bileşimlerinin Analizleri

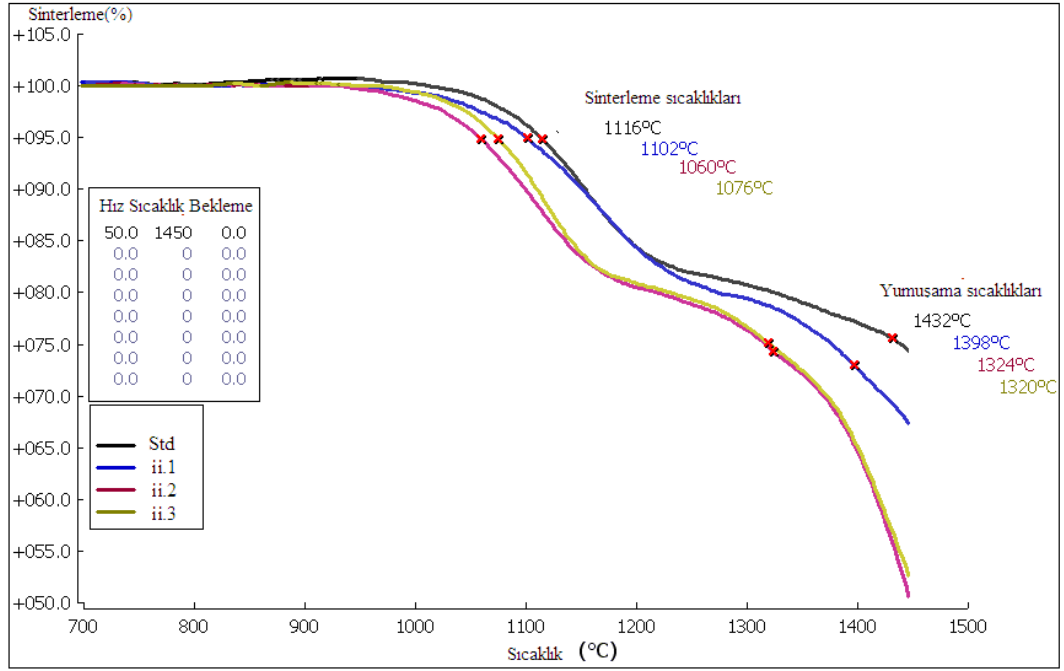
Porselen karo bünyelerinin pişirim koşullarının iyileştirilmesi (sinterleme hızını artırma ve/veya sinterleme sıcaklığını düşürme) ve teknik özelliklerinin gelişiminde en önemli faktör daha düşük sıcaklıklarda camsı faz oluşumunu sağlayan bileşimlerin geliştirilmesi ve oluşan camsı fazın viskozitesini düşürmektir. Bundan önceki çalışmalarda bünyede değişen toprak alkali oksitlerin ve artan toplam alkali oksit miktarı ile değişen sinterleme davranışı ve mikroyapı özellikleri incelendi. Deneysel çalışmalarda işletme şartlarına uyum sağlayan numunelerden örnekler alınarak EDX/SEM analizleri ile her numuneden üçer camsı faz analizi alınarak ortalamaları alınmış ve yeni hammaddelerle camsı faz bileşimleri hazırlanmıştır. Camsı faz bileşimlerinin ağırlıkça oksit oranları Çizelge 5.18’de, ısı mikroskobu ile belirlenen sinterleme ve yumuşama sıcaklıkları Şekil 5.60-5.61’de verilmiştir.

Çizelge 5.18. EDX analizine göre belirlenen camsı faz bileşimlerine ait ağırlıkça oksit oranları

	Std	i.1	i.2	i.3	ii.1	ii.2	ii.3
Na ₂ O/K ₂ O	0,8	0,8	0,8	1,1	0,8	0,9	1,0
MgO/CaO	0,8	1,7	0,6	1,3	1,0	2,7	2,3
MgO+CaO	1,8	1,9	3,2	2,6	2,0	3,4	4,0
Na ₂ O+K ₂ O	7,2	7,1	4,9	7,1	5,0	5,9	7,0
R ₂ O/RO	4,0	3,7	1,5	2,7	2,5	1,7	1,7
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,1	2,4	3,3	3,4	3,5	3,4	2,9

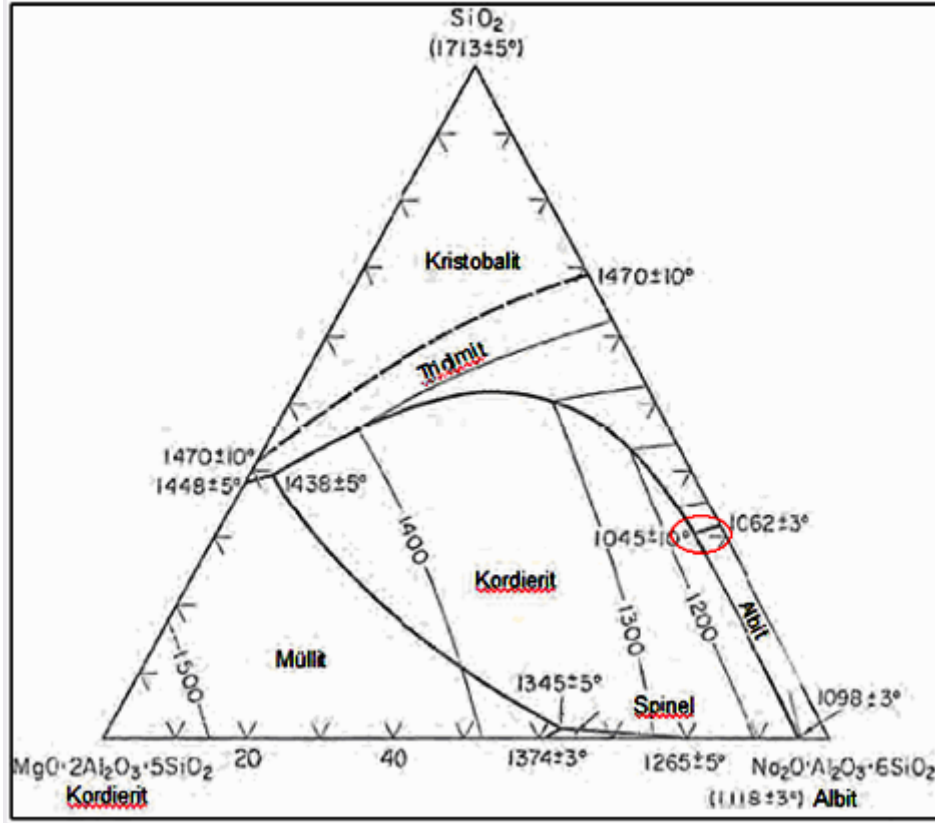


Şekil 5.60. i. camsı faz bileşimlerine ait ısı mikroskobu analiz grafiği



Şekil 5.61. ii camısı faz bileşimlerine ait ısı mikroskobu analiz grafiği

Camsı faz bileşimleri için belirlenen yumuşama sıcaklık değerlerine göre en düşük yumuşama sıcaklık değerleri ii.2 ve ii.3 (1324 °C ve 1320 °C) reçetelerinde elde edilmiştir. Bu reçetelerde MgO/CaO değeri 2,7 ve 2,3 olarak belirlenmiştir. Na₂O/K₂O oranının sabit tutulmaya çalışıldığı camısı faz reçetelerinde R₂O/RO değerinin düşmesi ile yumuşama sıcaklık değerinin azalma gösterdiği görülmüştür. Yumuşama sıcaklık değerinin en düşük olduğu i.2, ii.2 ve ii.3 reçetelerinde bu değerlerin sırasıyla 1,5 ve 1,7 olduğu görülmektedir. Toplam toprak alkali içeriği artışının MgO ile sağlandığı camısı faz reçetelerinde sıcaklık düşüşünü açıklamada Şekil 5.62’de verilen MgO.2Al₂O₃.5SiO₂-SiO₂-Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂ sistemlerinin faz diyagramlarında camısı fazın içerisinde düşük miktarlarda MgO’in bulunmasının sistemin ötektik sıcaklığını (sıvı faz oluşum sıcaklığı) düşürdüğü görülmektedir. MgO ilavesi, MgO.2Al₂O₃.5SiO₂-SiO₂-Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂ sisteminde ötektik sıcaklığı 1062 °C’den 1045 °C’ye düşürmektedir. Bu durum oluşturulan camısı faz reçetelerinde, toplam alkali oksitler yanında (Na₂O) MgO’in az miktarda artışla birlikte yumuşama ve sinterleme sıcaklıklarındaki düşüşü açıklamaktadır.



Şekil 5.62. $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ - SiO_2 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ sistemine ait faz diyagramı

Camsı faz bileşimlerinin sıcaklık-viskozite değerleri Çizelge 5.19’da verilmiştir. Genel olarak camsı faz bileşimindeki toprak alkali içeriğine bağlı olarak sinterleme, yumuşama sıcaklıklarında ve viskozite değerlerinde düşüş elde edilmiştir. Sıcaklıkla ilişkili viskozite hesabı eşitlik 5.2’ye göre (Lakatos viskozite model programı ile) hesaplanmıştır (Lakatos ve ark 1972).

$$\log(\text{Vis} / \text{Pa} \cdot \text{s}) = \frac{A + B}{T - T_0} \quad (5.2)$$

Burada A, B ve T_0 programa girilen camsı faz bileşimindeki alkali oksitler, SiO_2 ve Al_2O_3 miktarına bağlı olarak değişen sabitlerdir. T istenilen sıcaklıkta viskozite değerinin hesabını vermektedir (Lakatos ve ark 1972).

Çizelge 5.19. Camı faz bileşimlerinin sıcaklığa bağlı viskozite değerleri (vis/Pa*s)

Numune	1205 °C	1200 °C	1175 °C
Std	5,425	5,466	5,678
i.1	5,173	5,213	5,418
i.2	4,556	4,592	4,780
i.3	4,364	4,399	4,578
ii.1	4,437	4,472	4,654
ii.2	4,427	4,462	4,645
ii.3	4,580	4,617	4,805

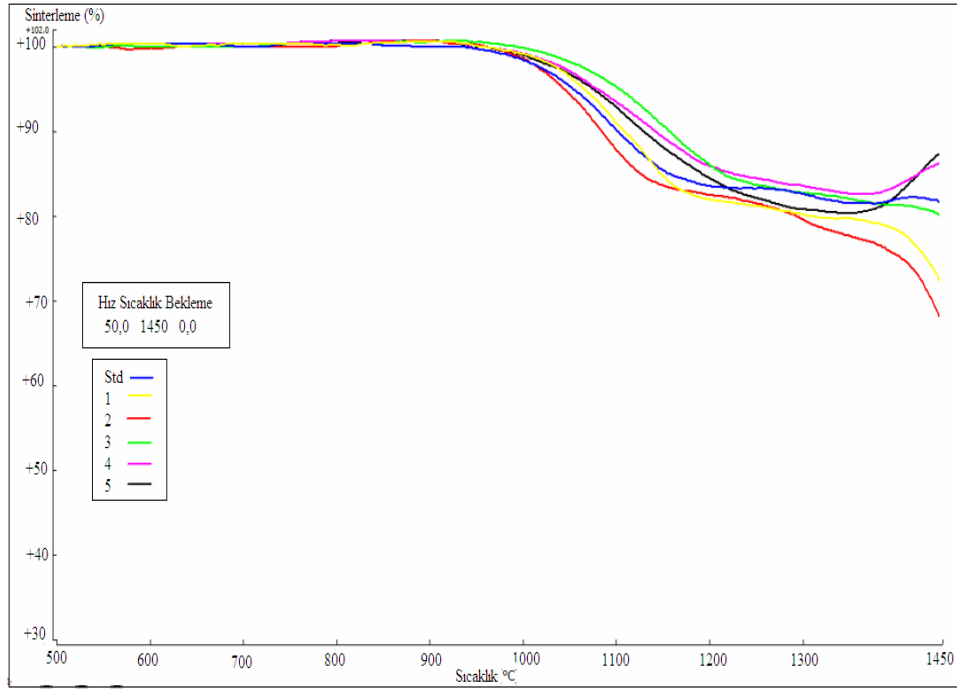
Numunelerin camı faz bileşimine ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ve MgO/CaO) ve değişen sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerleri de değişim göstermektedir. Camlarda viskozitenin bileşime bağlılığı yapının bağ yapısı ile ilişkilidir. Bu açıdan sinterleme, yumuşama ve viskozite değerlerindeki değişimi açıklayabilmek için belirli oksitler Seger formülasyonunda sabit tutarak alkali/toprak alkali oksitler değiştirilerek yeni camı faz bileşimleri oluşturulmuştur (Çizelge 5.20-5.21). Isı mikroskobu ölçümleri Şekil 5.63’de, elde edilen yumuşama sıcaklıkları ve DTA ile belirlenen cam geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.22’de görülmektedir. Lakotos viskozite hesabı programına göre belirlenen viskozite değerleri Çizelge 5.23’de verilmiştir.

Çizelge 5.20. Yeni camı faz bileşimlerinin Seger formülasyonu

Numuneler	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2
Std	3,91	3,30	1,01	0,78	29,20	61,80
1	2,89	2,41	1,17	1,12	20,14	72,26
2	3,89	3,29	1,03	1,02	28,97	61,80
3	3,91	3,32	0,99	0,34	29,54	61,87
4	3,90	3,29	1,00	0,77	29,02	62,02
5	3,94	3,31	1,02	0,79	29,84	61,10

Çizelge 5.21. Yeni camı faz bileşimlerine ait ağırlıkça oksit oranları

	Std	1	2	3	4	5
Na ₂ O/K ₂ O	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
MgO/CaO	0,7	0,9	1,0	0,3	0,7	0,7
MgO+CaO	1,8	2,3	2,0	1,3	1,7	1,8
Na ₂ O+K ₂ O	7,2	5,3	7,2	7,2	7,2	7,2
R ₂ O/RO	4,0	2,3	3,6	5,5	4,2	4,0
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,1	3,5	2,1	2,1	2,1	2,0



Şekil 5.63. Yeni oluşturulan camı faz bileşimlerinin ısı mikroskobu grafiği

Çizelge 5.22. Yeni camı faz bileşimlerinin cam geçiş ve yumuşama sıcaklıkları

Numuneler	T _g (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)
Std	655,7	1362
1	623,8	1340
2	637,5	1350
3	651,5	1412
4	645,8	1376
5	656,4	1358

Yeni camsı faz bileşimleri için belirlenen yumuşama sıcaklık değerlerine göre en düşük yumuşama sıcaklık değerleri 1 ve 2 (1340 ve 1350 °C) reçetelerinde elde edilmiştir. Bu reçetelerde MgO/CaO değeri 0,9 ve 1,0 olarak belirlenmiştir. R₂O/RO değeri ise sırasıyla 2,3 ve 3,6 değerleridir. Diğer reçetelere kıyasla en düşük R₂O/RO değerine ve Al₂O₃ miktarına (20,14 ve 28,97) sahip bu reçetelerde yumuşama sıcaklık değeri ile viskozite değerleri düşüktür. MgO/CaO değerinin 0,3 ve R₂O/RO değerinin 5,5 olduğu ve Al₂O₃ miktarının 29,54 olduğu 3 reçetesinin yumuşama sıcaklığı değeri 1412 °C olup diğer reçetelerden yüksektir. Elde edilen viskozite değerlerinde de yükselme tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre R₂O/RO değerinin yükselmesi ve Al₂O₃ miktarı viskozite ve sıcaklık değerini etkileyen önemli etkidir.

Çizelge 5.23. Yeni camsı faz bileşimlerinin sıcaklığa bağlı viskozite değerleri(vis/Pa*s)

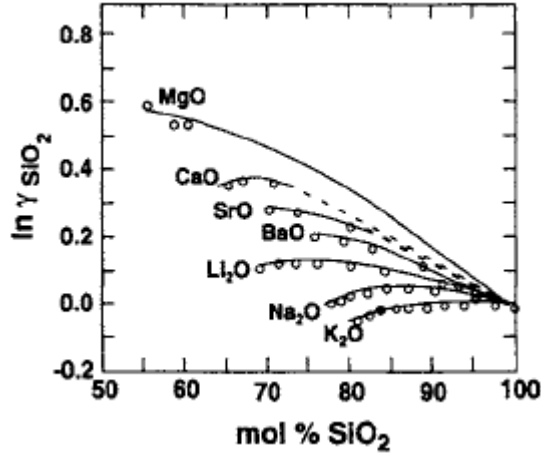
Numune	1205 °C	1200 °C	1175 °C
Std	5,425	5,466	5,678
1	4,437	4,472	4,654
2	5,399	5,440	5,652
3	5,462	5,504	5,717
4	5,312	5,353	5,562
5	5,707	5,750	5,972

“Laughlin ve Uhlmann (1972)” eriyiklerin viskozitelerini karşılaştırmak için, farklı cam geçiş sıcaklıklarında viskozite değişimini incelemiştir ve eşitlik 5.3’ü geliştirmiştir. Eşitlikte f kırılmalık, η viskozite, T_g cam geçiş sıcaklığı, T sıcaklığı ifade etmektedir (Mysen ve Richet 2005).

$$f = \frac{d \log \eta}{d(T_g / T)} \quad (5.3)$$

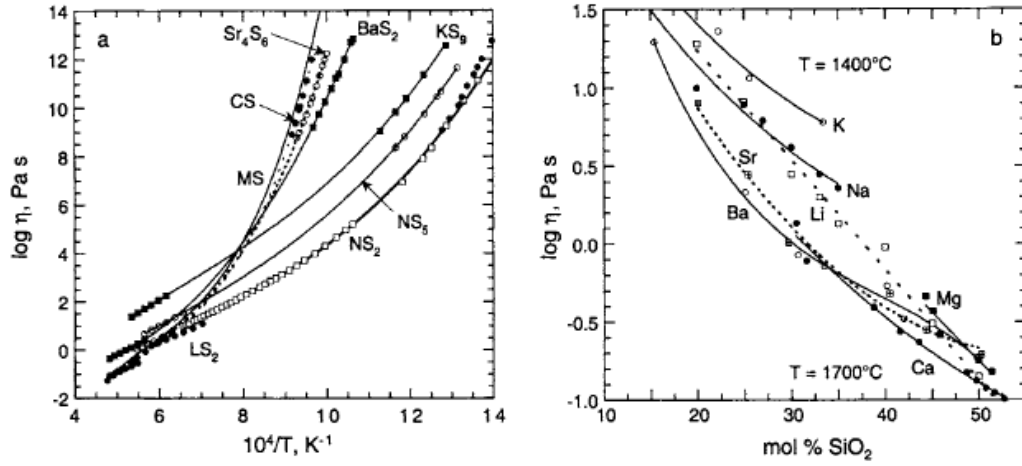
Eşitliğe göre daha düşük cam geçiş sıcaklığına sahip eriyiklerin viskoziteleri, yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip eriyiklerin viskozitelerine göre daha düşüktür. Buna göre geliştirilen camsı faz bileşimlerinde MgO miktarının artmasıyla ve Al₂O₃ miktarının düşmesiyle birlikte cam geçiş sıcaklıklarının düşmesinin de viskozite değerlerinde gözlenen düşüş üzerinde etkisi olduğu düşünülmektedir.

Ryerson (1985), γSiO_2 eriğinin alkali ve toprak alkali metal iyonlarından etkilendiğini belirtmiştir. Katyonun Z/r^2 oranı arttıkça SiO_2 'nin eriyik içindeki aktivasyon katsayısı artmıştır (Şekil 5.64).



Şekil 5.64. 1550 °C'deki eriyik içinde SiO_2 'nin aktivasyon katsayısı değişimi (Mysen ve Richet 2005)

Eriyiklerin viskozitesi, cam geçiş ve ergime sıcaklıkları arasında değişim göstermektedir. Bu sıcaklıklar aralığında viskozite-sıcaklık değişimi bileşime duyarlıdır. Azalan SiO_2 ile birlikte artan alkali ve toprak alkali değişimi sonucu viskozite düşmektedir (Şekil 5.65a). Düşük sıcaklık değerlerinde alkali oksitlerin eriyik viskozitesi toprak alkalilere kıyasla biraz daha düşüktür. Ancak, artan sıcaklıkla viskozite değeri daha çok düşmektedir. Bu durum yüksek SiO_2 miktarına bağlı olarak alkali, toprak alkali metallerin iyonizasyon potansiyelinden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.65b).



Şekil 5.65. Metal oksit-silika eriyiklerinde a) sıcaklığa b) SiO₂ miktarına bağlı değişen viskozite değerleri (C(CaO), L(Li₂O), M(MgO), N(Na₂O), S(SiO₂)Sr(SrO)) (Mysen ve Richet 2005)

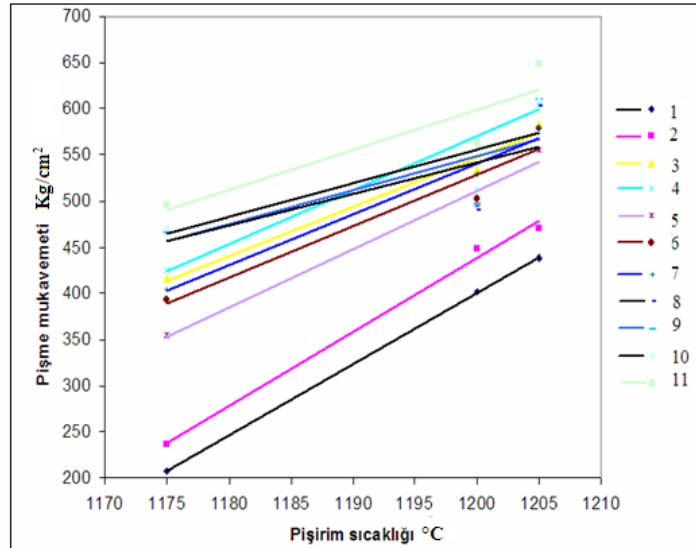
Bu açıdan sonuçlar değerlendirildiğinde camsı faz bileşimlerinde düşük Al₂O₃ miktarına karşılık R₂O/RO (alkali-toprak alkali) miktarının azalması viskozite değerlerini düşürdüğü düşünülmektedir. Viskozite değerleri artan sıcaklıkla düşmektedir.

Literatürde alkali/toprak alkali oksit oranının özellikle camsı fazın viskozitesi üzerine olan etkisinin incelendiği çalışmaya rastlanmamıştır. Viskozitenin sıcaklıkla olan değişimi alkali ve toprak alkali lerin kendi aralarındaki değişimi ile incelendiği bu çalışmada MgO/CaO oranının ve R₂O/RO oranının belirli değerler aralığında olması ile sinterleme ve yumuşama sıcaklıklarının ve viskozitenin düşürülebileceği görülmüştür.

6. DEĞERLENDİRME

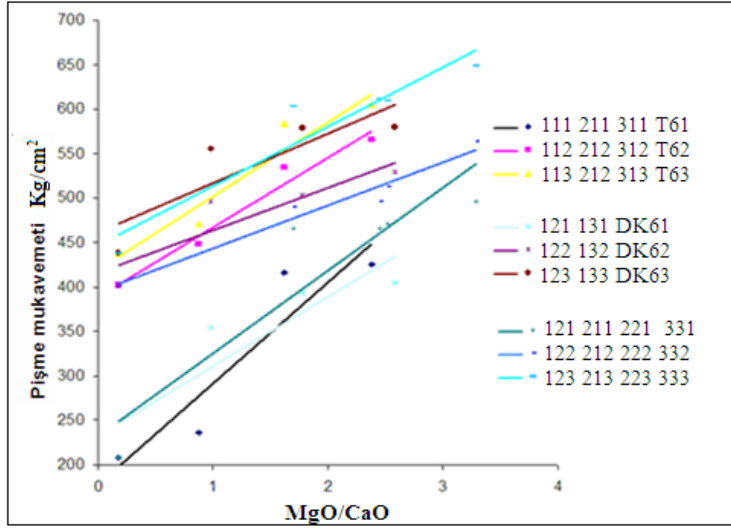
Yapılan doktora çalışmasında porselen karo bünye ve camsı faz bileşimi değişikliklerinin ısı davranış (sinterleme ve kristalizasyon süreci) üzerindeki etkisi mikroyapı ve fiziksel özellikler incelenerek belirlenmiştir. Gerçekleştirilen reçete ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda;

- 1) Endüstriyel hızlı pişirim porselen karo bünyelerinde pişirim sıcaklığının, reçetede MgO/CaO , R_2O/RO oranları değişiminin ve kullanılan hammadde kaynağının farklı olmasının pişme mukavemetleri üzerinde etkin olduğu görülmüştür (Şekil 6.1-6.3).

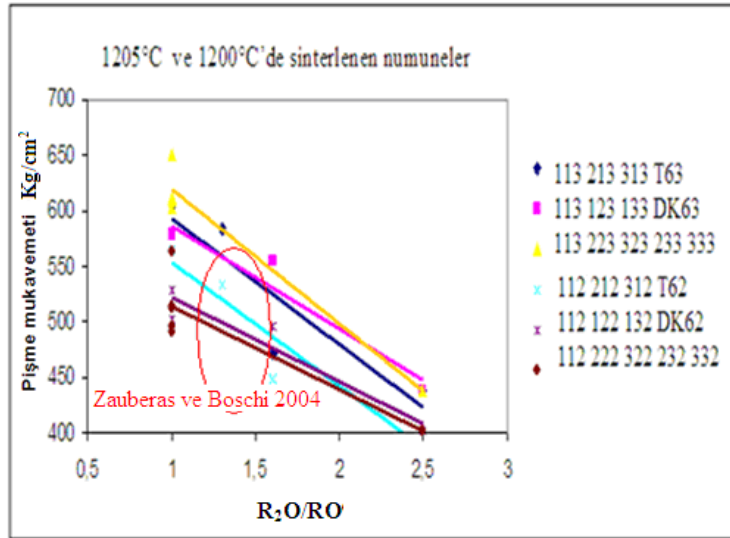


Şekil 6.1. Pişme mukavemeti ve pişirim sıcaklığı arasındaki ilişki

Çalışmada bünye reçetesinde talk ve dolomitik kil kullanımı ile artan toprak alkali içeriğinin (R_2O/RO oranının düşmesinin) mukavemet üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmektedir (Şekil 6.3) ve Al_2O_3/SiO_2 değeri de kullanılan talk ve dolomitik kile bağlı olarak düşmektedir. Zauberas ve Boschi (2004)'nin çalışmasında standart porselen karo reçetesinde Seger oranları $R_2O/RO=2,55$ ve $Al_2O_3/SiO_2=0,59$ iken bünye bileşiminde farklı hammaddelerin kullanımı ile $R_2O/RO=1,1-1,6$ ve $Al_2O_3/SiO_2=0,40-0,28$ Seger oranlarına ulaşılması ile 1200 ve 1225 °C'de su emme, mukavemet açısından olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu sonuç $R_2O/RO=1,0-1,5$ Seger oranı ile mukavemet değerlerinin arttığı bu çalışmada da desteklenmektedir.



Şekil 6.2. Pişme mukavemeti ve bünye bileşimindeki MgO/CaO arasındaki ilişki



Şekil 6.3. Pişme mukavemeti ve bünye bileşimindeki R₂O/RO arasındaki ilişki

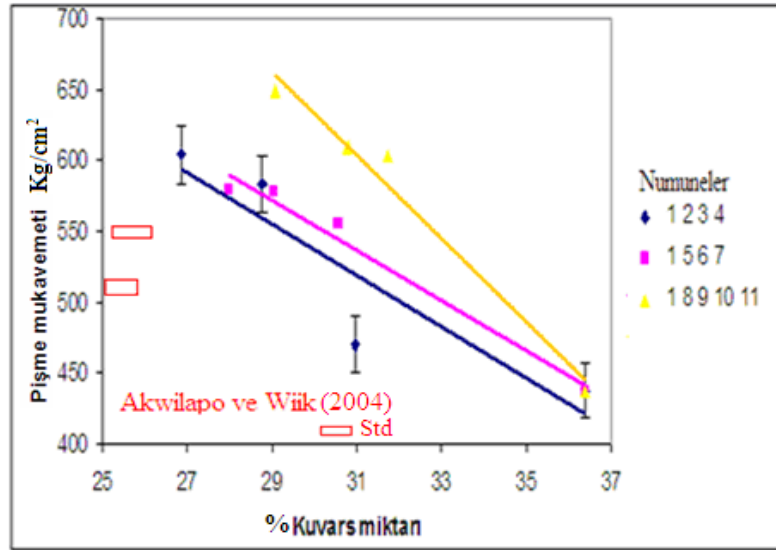
2) Pişme mukavemeti üzerinde mikroyapıdaki kristal miktarları değişiminde önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Kuvars ve müllit kristalleri miktarının düşmesi, camsı faz miktarının artması ile mukavemet açısından olumlu sonuçlar alınmıştır.

Yapılan çalışmada başlangıçta % 37 olan kuvars miktarının % 25'e kadar düşmesi ile pişme mukavemetinin arttığı görülmektedir (Şekil 6.4). Akwilapo ve Wiik (2004)'in çalışmalarında porselen bünyesine ilave edilen kaolen tipinin değişmesine bağlı olarak standartta % 31 kuvars miktarı ile 400 kg/cm²

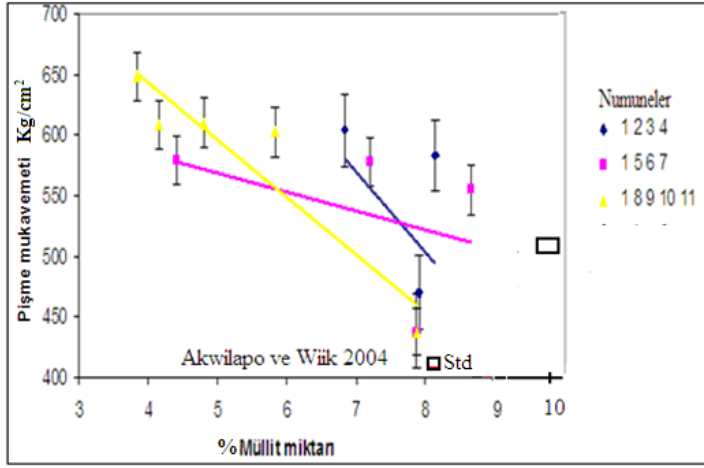
mukavemet değerine ulaşılırken, % 25-26 kuvars miktarı ile 500-550 kg/cm² mukavemet değerine ulaşılmıştır.

Mikroyapı analizinde tespit edilen müllit miktarı % 8'den % 4'e doğru düşüş göstermiştir (Şekil 6.5). Bunun nedeni talk ve dolomitik kilden gelen Al₂O₃ ve SiO₂ içeriğinin düşük olmasıdır (Şekil 6.6). Akwilapo ve Wiik (2004)'in çalışmalarında ise başlangıçta % 8 olan müllit miktarının % 11'e ulaşması ile mukavemet miktarı artmıştır.

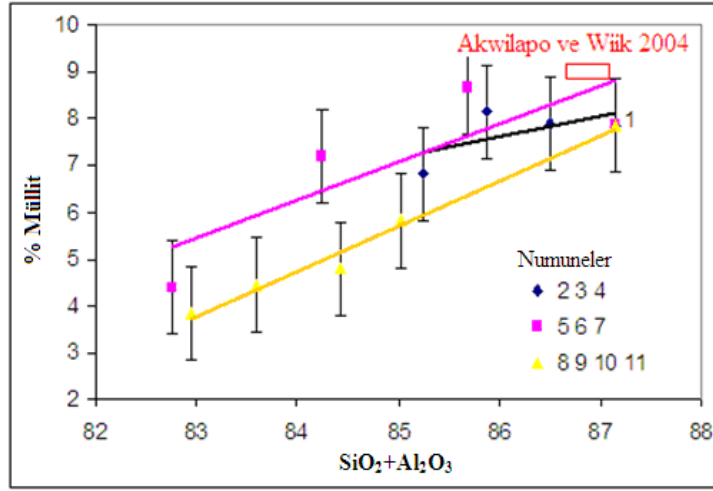
Düşen müllit kristalleri miktarına rağmen mukavemetin artmasını sağlayan ana etkenin camsı faz miktarı ve bileşimi olduğu düşünülmektedir. Camsı faz miktarının ~% 50'den ~% 70'e ulaşması ile mukavemet değerleri artmıştır (Şekil 6.7). Camsı faz miktarı değişiminin mukavemet üzerine farklı etkileri olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur (Akwilapo ve Wiik 2004; Biasini ve ark. 2002). Bu noktada camsı faz bileşimi önem kazanmaktadır. Camsı fazda artan MgO kristalizasyonu yavaşlatmaktadır. Kuvars çözünmesine bağlı olarak artan SiO₂ ise sistemin mekanik dayanımını arttırmaktadır.



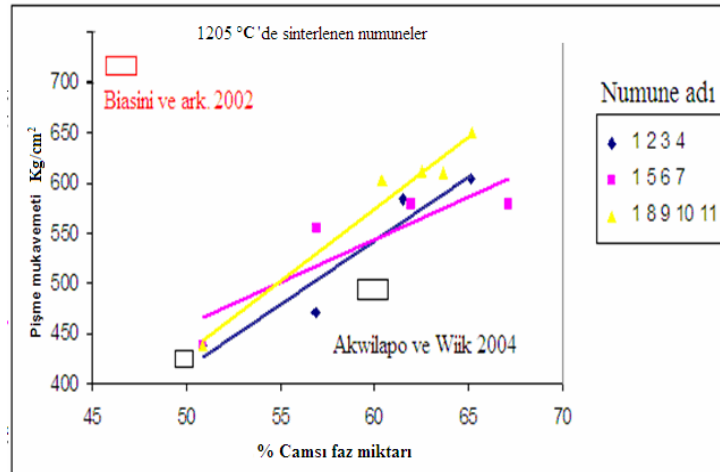
Şekil 6.4. Pişme mukavemeti ve % kuvars miktarı arasındaki ilişki



Şekil 6.5. Pişme mukavemeti ve % müllit miktarı arasındaki ilişki

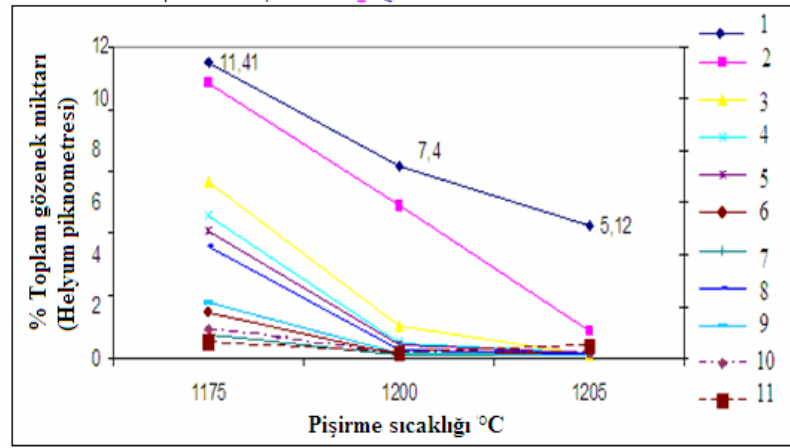


Şekil 6.6. % Müllit miktarı ve numunelerdeki SiO₂+Al₂O₃ değişimi

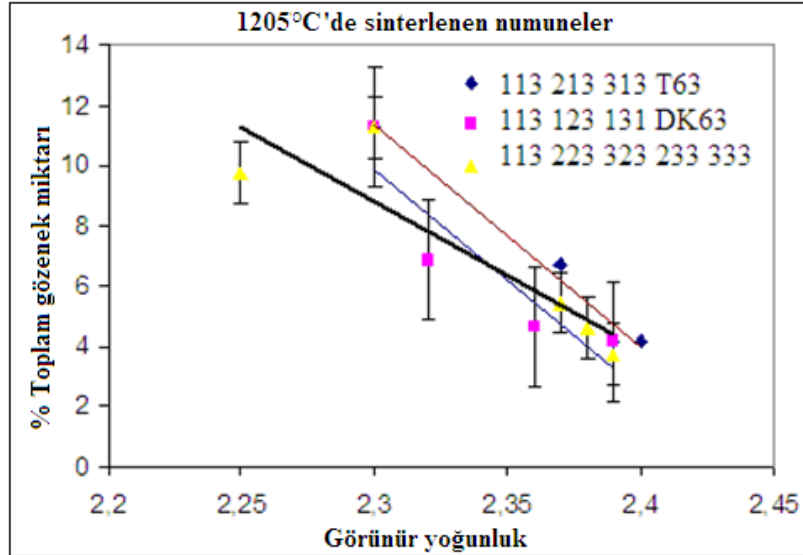


Şekil 6.7. Pişme mukavemeti ve % camsız faz miktarı arasındaki ilişki

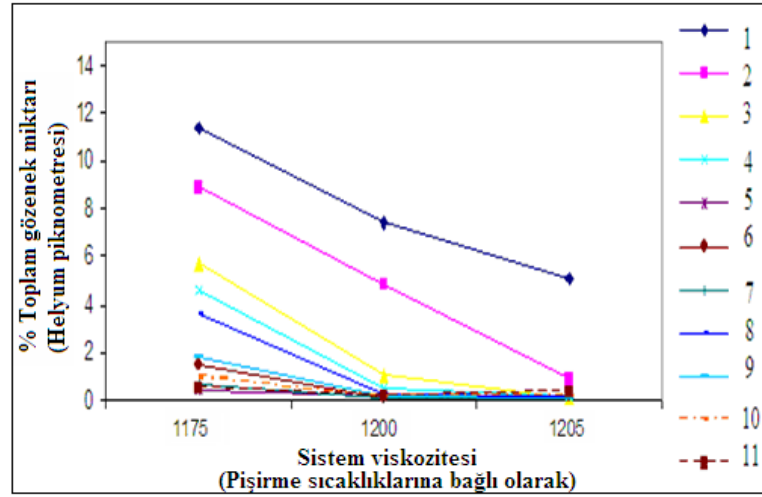
3) Porselen karo teknik özelliklerini etkileyen bir faktör de gözenekliliktir. Numunelerde gözenek miktarı pişirim sıcaklığı, görünür yoğunluk ve sistem viskozitesine bağlı olarak değişmektedir (Şekil 6.8- 6.10). Viskozite ve pişirim sıcaklığına bağlı gözenek değişimi incelendiğinde kullanılan hammadde kaynağının da önemli etkide bulunduğu görülmektedir. Talkın % 2'den % 6'ya değişimi gözenek miktarını daha çok düşürmektedir.



Şekil 6.8. % Toplam gözenek miktarı ve pişirme sıcaklığı arasındaki ilişki



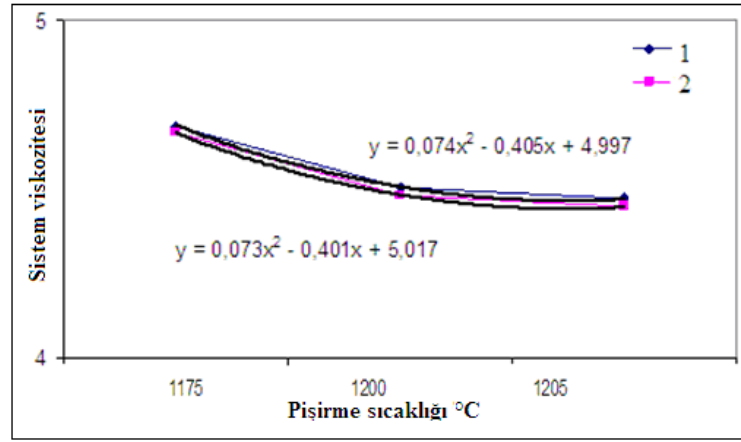
Şekil 6.9. % Toplam gözenek miktarı ve görünür yoğunluk arasındaki ilişki



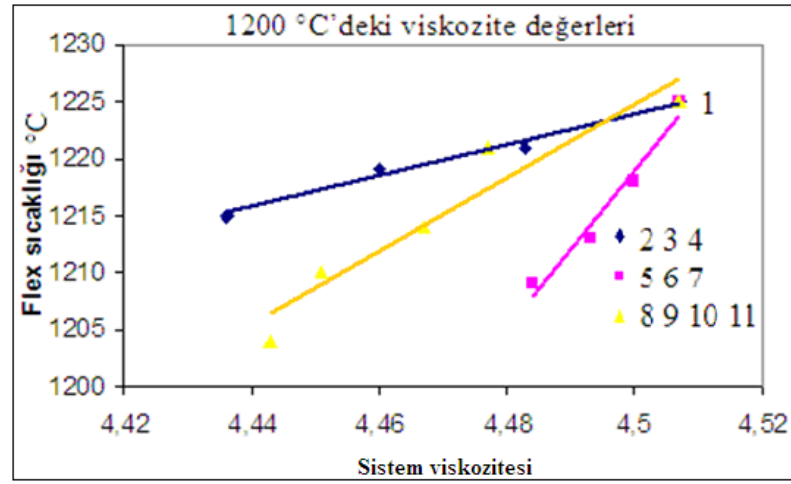
Şekil 6.10. % Toplam gözenek miktarı ve viskozite arasındaki ilişki

4) Pişirim sıcaklığına bağlı olarak sistem viskozitesi düşmektedir (Şekil 6.11). 1 ve 2 numunelerinin viskozite-sıcaklık grafiği eğimi alındığında elde edilen eğim eşitliklerinden $x(\eta_0)=2.9$ çıkmıştır, bu değer sabit kabul edildiğinde;

$\text{Log}\eta = \text{log}\eta_0 + (Q/(RT))$ (Arrhenius eşitliğinden elde edilen) eşitliğinde değerler yerine konulduğunda ve 1 numaralı bünyeye kıyasla diğer bünyelerin viskozite değerlerinin de düşük olmasına bağlı olarak Q aktivasyon enerjisi düşük çıkacaktır (Jazayeri ve ark. 2007). Bu durum pişirim sıcaklık/sürelerinde düşüşe işaret etmektedir. Bünyelerin flex sıcaklıkları ve viskoziteleri arasındaki değişim bunu ispatlamaktadır (Şekil 6.12).



Şekil 6.11. Sistem viskozitesi ve pişirme sıcaklığı arasındaki ilişki



Şekil 6.12. Flex sıcaklığı ve sistem viskozitesi arasındaki ilişki

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Porselen karo bünyelerinin sinterleme hızlarının artırılması ve pişirim sıcaklığın düşürülmesi, teknik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda şu genel sonuçlar elde edilmiştir:

1. Bünye Seger oranlarına göre;
 - CaO: 0,1,
 - K₂O: 0,1,
 - (RO+R₂O)/(SiO₂+Al₂O₃): 0,1,
 - RO+R₂O: 0,8,
 - SiO₂/Al₂O₃: 5,8-5,9 olarak sabit değerlerde olup,
 - Na₂O: 0,40-0,26 ve MgO: 0,03-0,31 değişen oranlarına bağlı olarak en düşük sinterleme çalışma aralıkları elde edilmiştir.
2. Seger oranlarına göre;

Bünye bileşimlerinde MgO'nun $> 0,16$ ve Na₂O'nun $< 0,34$ değerleri ile 1173 °C/41 dak. endüstriyel pişirim rejiminde porselen karo standartlarını sağlayan sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum bünyelerde Na₂O yanında talk ve dolomitik kilden gelen MgO'nun (alkali+toplam alkali) camsı faz miktarını arttırarak yoğunlaşmayı sağlaması, bu sayede fiziksel özellikleri olumlu yönde etkilemesi ile açıklanmaktadır.
3. Çalışmada, faktöriyel deney tasarımıyla toprak alkali oksit değişiminin porselen karo ürün özelliklerine etkisi incelenmiştir. Deneyde 3³ faktörlü deney tasarımı yapılmış, üç ana faktör etkisi ve bunların birbirleriyle olan etkileşimi, hipotez anlamlılık testleri $\alpha=0,05$ anlam seviyesi olacak şekilde incelenmiştir. Sonuçlar Minitab 15.00 paket programıyla analiz edilmiştir. Deney tasarımı ile sonuca etki eden ana etki ve etkileşim faktörlerinin seviyelerinin belirlenmesi mümkün hale gelmiştir.
4. Pişme mukavemeti ve görünür yoğunluk üzerinde en etkin faktörler sırasıyla; pişirim sıcaklığı/süresi, dolomitik kil miktarı ve talk miktarıdır. Pişme küçülmesi, su emme ve L, a*, b* değerleri üzerinde en etkin faktörler sırasıyla dolomitik kil miktarı, pişirim sıcaklığı/süresi ve talk

miktarı faktörleridir. Pişirim sıcaklığının, talk ve dolomitik kil miktarının artması sistemde oluşan sıvı fazı artırarak bünyedeki gözenekleri kapaması bu sayede daha düşük su emme ve daha yüksek mukavemet-görünür yoğunluk değerlerine ulaşıldığı düşünülmektedir.

5. Pişirim sıcaklığı/süresi ve dolomitik kil miktarı faktörlerinin 2. ve 3. seviyelerinde L^* değerlerinde gözlenen azalmanın nedeni dolomitik kildeki demir oksit safsızlığının yüksek olması ve talk ve dolomitik kilden gelen MgO içeriği karşısında numunelere uygulanan endüstriyel pişirim sıcaklığının yüksek gelmesidir.
6. Pişirim sürecinde gelişen camsı faz bünyelerdeki kalıntı ve yeni gelişen faz miktarlarını etkilemektedir. Standartta kıyasla talk ve dolomitik kil içerikli numuneler XRD faz analizinde belirlenen kristallere paralel olarak, Albit-forsterit-anortit üçlü faz diyagramında albit+sıvı faz bölgesinde; silika-ergitici-müllit üçlü faz diyagramında ise müllit bölgesinde kümelenmiştir.
7. Talk ve dolomitik killi bünyelerde artan MgO daha fazla miktarda albitin ve kuvarsın çözünmesini sağlamıştır böylece camsı faz miktarını arttırmıştır.
8. Talk ve dolomitik killi bünyelerde sinterleme sırasında 5-10 μm boyutundaki kuvars taneleri bünyenin mekanik özelliklerinin gelişmesine katkıda bulunmuştur.
9. Mukavemet değerlerinin kuvars tane boyutu dışında numunelerdeki gözenek miktarlarının düşük olmasıyla arttığı görülmüştür. Yapılan görüntü analizi, Arşimed Metodu ve Helyum piknometresi ölçümleri sonucunda talk ve dolomitik kil ilaveli numunelerin gözenek miktarları düşük çıkmıştır. Görüntü analizi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımlarına göre talk ve dolomitik kil ilaveli numunelerde standartta kıyasla 5-15 μm aralığında daha çok gözenek mevcuttur. Ayrıca, standartta az da olsa $> 30 \mu\text{m}$ 'dan büyük gözenek boyutu bulunmuştur. Bu durum standarttaki yüksek su emme ve düşük mukavemet değerinin nedenini açıklamaktadır. Yapılan denemeler sonrasında standart bünyeye

oranla daha yüksek mukavemet, daha düşük su emme gibi özelliklere sahip bünyeler oluşturulmuştur.

10. Camsı faz bileşimlerinin ısı mikroskobu analizlerine göre Na_2O yanında artan MgO miktarı ve düşen SiO_2 miktarı ile yumuşuma ve sinterleme sıcaklığı düşmüştür. Standarda kıyasla azalan SiO_2 ile birlikte düşen alkali /toprak alkali değişimi sonucu camsı faz viskozitesi düşmektedir. Düşük sıcaklık değerlerinde alkali oksitlerin eriyik viskozitesi toprak alkalilere kıyasla biraz daha düşüktür. Ancak artan sıcaklıkla viskozite değeri daha çok düşmektedir. Bu durum yüksek SiO_2 miktarına bağlı olarak alkali ve toprak alkali metallerin iyonizasyon potansiyelinden kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda toprak alkali iyonların reaktivitesi daha yüksek olduğu için viskozite üzerinde MgO önemli bir etkindir.

Yapılan çalışmada geliştirilen porselen karo bünyelerinin sinterleme sıcaklık ve süreleri düşürülmüştür. Bünyelerin hızlı sinterlenmesi ile enerji tasarrufunun sağlanması çevreye olan gaz salınımının azalmasına (çevresel etkilerin azaltılmasına) yönelik bir tedbir olma yönünde önemli bir sonuçtur. Bu sebeple karbon emisyon miktarları hesaplanabilir.

Bünye ve camsı faz bileşimlerinin sinterleme sıcaklıkları arasında tam bir korelasyon kurulamamasının nedeni, EDX’de belirlenen camsı faz bileşiminin bünye hammaddelerinin kullanımı ile sağlanamamasından dolayı farklı hammaddeler kullanılmasıdır. Uygun bünye hammaddelerinin kullanımı ile camsı faz bileşimi-bünye bileşimi arasında ilişki kurulabilir.

Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile çalışılabilecek bir diğer konu sırsız porselen karo üretiminde parlatılabilirliğin geliştirilmesi ve lekelenme dayanımı olabilir. Karolarda bulunan açık ve kapalı gözenekler, mikroyapıdaki kuvars taneleri (küçük olması istenir) karoların lekelenme dayanımını ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Yapılan çalışmada düşük sinterleme sıcaklığı/sürelerinde düşük gözenek miktarları ve mikroyapıda düşük tane boyutlu kuvars kristalleri elde edilmiştir. Bu yüzden numunelere parlatma işlemlerinin uygulanabileceği ve lekelenme dayanımının yüksek olacağı öngörülmektedir.

Deney tasarımı yöntemlerinden faktöriyel tasarımın kullanıldığı bu tez çalışmasında mekanik özellikler, su emme ve gözeneklilik üzerinde $1200\text{ }^{\circ}\text{C}/35$

dak.'dan 1205 °C/40 dak.'ya kadar 5 °C/dak. farkın bile sistem üzerinde ne kadar büyük bir değişime yol açtığı belirlenmiştir. Bu sebeple faktöriyel tasarım ve deney tasarımının diğer metotları endüstriyel üretim sürecini etkileyen farklı faktörlerin etkilerinin değerlendirilmesinde önemli bir yol gösterici olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Agrawal, P., Parya, I. ve Misra, S.N., (2008), *Pyroplastic behaviour of two plastic kaolins in a triaxial porcelain body*, *Interceram*, **57**, 250-256.
- Airey, A.C., Birtles, J.F., (1995), *Pyroplastic deformation of whiteware bodies*, *Science of Whitewares: Proceedings of the science of whitewares conference* (Ed: Henkes, V.E., Onoda G.Y., Carty, W.M.), Newyork, **17**, 225-233.
- Akwilapo, L.D. ve Wiik, K., (2004), “Ceramic properties of Pugu kaolin clays. Part 2: Effect of phase composition on flexural strength”, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **18**, 7-16.
- Amoros, J.L., Orts, M.J., Garcia-Ten, J., Gozalbo, A. ve Sanchez, E. (2007), “Effect of green porous texture on porcelain tile properties”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2295-2301.
- Andreeva, N.A. ve Ordan’yan, S.S. (2002), “Technological implications in increasing the strength of porcelain”, *Refractories and Industrial Ceramics*, **43**, 325-328.
- Andreola, F., Leonelli, C. ve Ramagnoli, M. (2000), “Techniques used to determine porosity”, *Am.Ceram.Soc. Bull.*, **79**, 49-52.
- Anonim (2001), *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Tas ve toprağa dayalı sanayi özel ihtisas komisyonu raporu (Seramik kaplama malzemeleri, seramik sağlık gereçleri, teknik seramik)*, Ankara.
www.dpt.gov.tr/DocObjects/Download/3302/oik568.pdf
- Anonim (2002), *Applied ceramic technology*, SACMI IMOLA, Italy.
- Anonim (2008), *T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı 2007-2013 Taş ve toprağa dayalı sanayiler özel ihtisas komisyonu raporu*, Cilt 2, Ankara.
<http://www.dpt.gov.tr/PortalDesign/PortalControls/WebContentGosterim.aspx?DokumanRef=1166>
- Anonim (2009), <http://www.infotile.com/pdfFile/advicetopic/1404201140909.pdf>
- Anonim (2011a), <http://www.turktrade.org.tr/tr/article/011c8f2f-3347-444e-bdb4-56210c82ecd8/surdurulebilir-cevre-yaklasiminda-karbon-yonetimi.aspx>

- Anonim (2011b), http://tr.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protokol%C3%BC
- Anonim (2011c), <http://www.ima-eu.org/fileadmin/kpc/KPCwhatclays.htm>
- Anonim (2011d), http://www.europa.eu.int/comm/environment/pdf/minutes/eueb_190202
- Anonim (2011e), <http://www.micromeritics.com/Repository/Files/VolumeandDensity-determinations-for-particle-Technologists>.
- Anonim (2011f), http://www.expertsystemsolutions.com/ENGLISH/movie_inglese/ODHT/play_3_agg_swf
- Aras, A., ve Demirhan, H. (2004), *Firing behaviour of alkaline earth flux in ceramic bodies: the effect of magnesite on firing mineralogy and physical properties*, Key Engineering Materials, **264-268**, 1523-1526.
- Arcasoy, A. (1983), *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları, **2**, İstanbul.
- Arıtan, E., Dumlupınar, İ., Kocabaş, C., Kibici, A., Yıldız, A., Bağcı M., Kibici, Y. ve Çoban, F. (2009), “Sarıcakaya bentonitik ve kaolinitik killerin minerolojik ve kimyasal bileşiminin pişme davranışları üzerine etkisi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, Özel sayı, 139-146.
- Arias, A., Zaera, R., Lopez-Puente, J. ve Navarro, C. (2003), “Numerical modeling of the impact behavior of new particulate-loaded composite materials”, *Composite Structures*, **61**, 151-159.
- Banijamali, S., Rezaei, H.R., Yekta, B.E. ve Marghussian, V.K. (2007), “Sinterability, crystallization and properties of glass-ceramic tiles belonging to $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system”, *Ceramics International*, **33**, 1557-1561.
- Baş, A. (1999), *Türk seramik kaplama malzemeleri sektörünün rekabet analizi ve uluslararası bir strateji önerisi*, Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Bayer, Z., Ay, N. ve Erginel, N. (2008), “Granül boyut dağılımının granit karo ürün özelliklerine etkisi”, *7. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, TE126, Afyon.

- Becker, C. R., Carty, W.M. ve Schillinger, E. (1999), “The effect of sodium/potassium ratio on melting in triaxial porcelains”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **20**.
- Becker, C.R., Misture, S.T. ve Carty, W.M. (2000), “The role of flux choice in triaxial whiteware bodies”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **21**, 15-29.
- Bernardin, A.M., Medeiros, D.S. ve Riella, H.G. (2006), “Pyroplasticity in porcelain tiles”, *Materials Science and Engineering*, **427**, 316-319.
- Biasini, V., Dondi, M., Raimondo M., Melandri, C. ve Guicciardi, S., (2002), “Role of microstructure in mechanical properties of porcelain stoneware tiles”, *Qualicer*, 93-102.
- Biasini, V., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., Argnani, A. ve Primio, S.D. (2003), “Effect of talc and chlorite on sintering and technological behaviour of porcelain stoneware tiles”, *Silicates Industriels*, **68**, 67- 73.
- Biffi, G. (1999), *Porcelain stoneware-production manual and methods of use*, 185-193, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.a., Faenza.
- Binal, G. (2007), *Yer karosu süreç parametrelerinin faktöriyel tasarım ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bondioli, F., Ferrari, A.M. ve Ramognoli, M. (2007), “The effect of sintering conditions on linear shrinkage in porcelainized stoneware tiles as studied in a two-level full factorial experimental design”, *Interceram*, **56**, 108-110.
- Bragança, S.R. ve Bergman, C.P. (2003), “A view of whitewares mechanical strength and microstructure”, *Ceramic International*, **29**, 801–806.
- Buchtel, A.M., Carty, W.M. ve Noirot, M.D., (2004), *Pyroplastic deformation revisited*, *Whitewares and Materials*, *Ceram. Eng. Sci., Proceedings*, **25**, 25-41.
- Callister, W.D., (2000), *Materials Science and Engineering*, John Wiley& Sons, NewYork.
- Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M.A. ve Fernandez, J.F. (2007), “Properties related phase evolution in porcelain ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 4065-4069.

- Carty, W.M. ve Senapati, U. (1998), “Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3-20.
- Carty, W.M. (2002), *Observations on the glass phase composition in porcelains*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, **23**, 79-93.
- Carty, W.M ve Pinto, B.M. (2002), “Effect of filler size on the strength of porcelain bodies”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **23**, 95-95.
- Carvalho, M.A. ve Segadães, A.M. (2004), “Moisture expansion: Activation energy versus firing temperature”, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1581-1584.
- Cavalcante, P.M.T., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M. ve Rocha e Almendra, E. (2004), “The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware”, *Ceramics International*, **30**, 953-963.
- Chandra, N., Agnihotri, N., Bhasin, S. ve Khan, A.F. (2005), “Effect of addition of Talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles” , *J. Euro. Ceram. Soc.*, 81-88.
- Charles, H.R. (2009), *Deney düzenlemede istatistiksel yöntemler*, (Çevirenler: Muluk, Z., Karacaoğlu, E., Toktamış, Ö., Kurt, S.), Gazi Kitabevi, Ankara.
- Checchinato, F., Lopes, C.N., Pokrywiecki, J.C., Mochado, R.A.F., Riella, H.G., Guarido, C.E.M. ve Kniess, C.T. (2002), “New coating technologies for the production of monoporosa finishes”, *Qualicer*, 117-120.
- Chou, C., Chen, J., Yang, R. ve Chou, S. (2010), “The effects of MgO doping and sintering temperature on the microstructure of the lead-free piezoelektric ceramic of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ”, *Powder technology*, **202**, 39-45.
- Cicognani, G. (2004), “The future of the ceramic process in a global market requires a new business strategy”, *Qualicer*, 55-71
- Correia, S.K., Hotza, D. ve Segadães, A.M. (2008), “Predicting porosity content in triaxial porcelain bodies as a function of raw materials content”, *J. Mater. Sci.*, **43**, 696-701.

- Çiğdemir, G., Kara, A. ve Kara, F. (2005), “Porselen karo bünyelerinin kompozisyon sinterleme davranışı ilişkilerinin incelenmesi”, *SERES III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri*, 570-581.
- Çömlekçi, N. (1978), *Deney planlamasına giriş*, Eskişehir İktisadi ve Ticari İlimler Akademisi Yayını, Eskişehir.
- Çömlekçi, N. (1988), *Deney tasarımı ve çözümlemesi*, Anadolu Üniversitesi, Eğitim Sağlık ve Bilimsel Araştırma Çalışmaları Vakfı Yayınları, 58.
- Çömlekçi, N. (2003), *Deney tasarımı ilke ve teknikleri*, Alfa Yayınları, Ankara, 4-22.
- Dagounaki, C., Sikalidis, C., Kassoli-Fournaraki, A. ve Tsirambides, A. (2009), “The influence of carbonates on the technological properties of an industrial porcelain type body”, *Industrial Ceramics*, **29**, 99-105.
- Dannert, C., Durschang, B., Raether, F. ve Becker, F. (2000), “Optimization of sintering processes for porcelain using in-situ measuring methods”, *Materials Week, Symp. 13 Process Development*.
<http://www.materialsweek.org>
- Das, S.,K. ve Dana, K. (2003), “Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar containing porcelain bodies”, *Thermochimica Acta*, **406**, 199-206.
- Demir, İ., Başpınar, M.S., Görhan, G. ve Kahraman, E. (2009), “Seyitömer uçucu külünün yapı tuğlası üretiminde kullanılabilirliğinin ön araştırması”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Özel sayı, 131-137.
- Ece, O.I. ve Nakagawa, Z. (2002), “Bending strenght of porcelain”, *Ceramics International*, **28**, 131-140.
- Erbaş, S.O. ve Olmuş, H. (2006), *Deney düzenleri ve istatistik analizleri*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Eren, E. (2006), *Çinko oksit ilavesinin porselen özelliklerine etkilerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Eren, E., Erginel, N. ve Ay, N. (2006), “Factorial design to obtain white colour porcelain”, *Ceramika/Ceramics*, **97**, 85-94.

- Ferrari, S., Gualtieri, A.F., Bellarmi, T. ve Pasquali, C. (2004), “The use of talc in super-white porcelain tile bodies: mineralogy, chemistry and microstructure”, *Materials and Processes*, 69-83.
- Ferrari, S. ve Gualtieri, A.F. (2006), “The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics”, *Appl. Clay Sci.*, **32**, 73-81.
- Fluegel, A. (2007), “Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach”, *European Journal of Glass Science and Technology*, **48**, 13-30.
- Garcia-Ten, J., Querada, F., Sanz, V., Manrique, J., Garcia-Sainz, J. ve Bart, J. (2000), “Improvement of porcelain tile properties by using frits in the body composition”, *Qualicer*, 351-367.
- Garcia-Ten, J., Sanchez, E., Mallol, G., Jarque, J.C. ve Arroyo, A. (2004), “Influence of operating variables on spray-dried granule and resulting tile characteristics”, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1499-1502.
- Garcia, P.B. (2004), “The New Revolution”, *Qualicer*, 35-54.
- Gennaro, D.R. , Dondi, M., Cappelletti, P., Cerri, G., Gennoro, D.M. Guarini, G., Langella, A., Parlato, L. ve Zanelli, C. (2007), “Zeolite-feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **105**, 273- 278.
- German, R.M. (1996), *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons, Inc.
- Gibertoni, C., Paulin, P.I. ve Morelli, M.R. (2004), Phase formation of viscous flow sintered ceramics, *Qualicer*, 137- 140.
- Gil, C., Peiro, M.C., Gomez, J.J., Chiva, L., Cerisuelo, E. ve Carda, J.B. (2006), “Study of porosity in porcelain tile bodies”, *Qualicer*, 43-47.
- Gines, F., Orensa, A., Sheth, A. ve Thiery, D. (2002), “Use of spodumene for manufacturing porcelain tile bodies of high whiteness”, *Qualicer*, 47-49.
- Gregorova, E. (2006), “Characterization of porous ceramics by image analysis and mercury porosimetry”, *Ceramics*, **97**, 219-230.
- Griggs, J.A., Thompson, J.Y. ve Anusavice, K.J. (1996), “Effects of flaw size and auto-glaze treatment on porcelain strength”, *J. Dent. Res.*, **75**, 1414-1417.

- Gomes, C.M., Oliveira, A.P.N., Al-Qureshi, H.A., Hotza, D., Travitzky, N. ve Greil, P. (2006), “LZSA laminates fabrication and mechanical properties”, *Ceramika/Ceramics*, **97**, 95-107.
- Gökçe, B. ve Taşgetiren, S. (2009), *Kalite için deney tasarımı*, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, **6**, 71-83.
- Hrma, P. (2006), “High-temperature viscosity of commercial glasses”, *Ceramics-Silikáty*, **50**, 57-66.
- Iqbal, Y. ve Lee, W.E. (1999), “Fired porcelain microstructures revisited”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3584–3590.
- Ivanchenko, L.A., Falkovska, T.I., Danilenko, N.V., Zirin, A.V., Kobilochna, L.G., Pinchuk, N.D. ve Vorobei, V.V. (1999), “Structure and properties of a high-porosity glass ceramic containing biological hydroxyapatite”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **38**, 9-10.
- Jazayeri, S.H., Salem, A., Timellini, G. ve Rastelli, E. (2007), “A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering”, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, **46**, 1-6.
- Jordan, M.M., Montero, M.A., Meseguer, S. ve Sanfeliu, T. (2008), “Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies”, *Applied Clay Science*, **42**, 266- 271.
- Junior, D.N.A., Hotza, D., Soler, V.C. ve Vilches, E.S. (2008), “Influence of porcelain tile starting composition on tile microstructure and mechanical properties,” *Qualicer*, 61-72.
- Junior, D.N.A., Hotza, D., Soler, V.C. ve Vilches, E.S. (2009), “Effect of quartz particle size on porcelain tile subjected to different cooling rates”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1039-1046.
- Junior, D.N.A., Hotza, D., Soler, V.C. ve Vilches, E.S. (2010), “Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: mechanical properties and microscopic residual stres”, *Mat. Sci. Eng.* , **527**, 1736-1743.
- Kadıoğlu, H. (2009), *Sert ve yumuşak porselenlerde pişirim sıcaklıkları ve sürelerinin düşürülmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Kara, A., Kayacı, K., Küçüker, A.S., Bozkurt, V., Uçbaş, Y. ve Özdaman, Ş., (2009), "Use of rhyolite as flux in porcelain tile production", *Industrial Ceramics*, **29**, 71-81.
- Karabay, D. (2006), *Değişik oranda pomza, talk ve serpantin ilavelerinin fayans masse üzerine etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Karakaya, M.Ç. (2006), *Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri*, Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Karamanov, A. ve Pelino, M. (2008), "Induced crystallization porosity and properties of sintereds diopside and wollastonite glass-ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 555-562.
- Kayacı, K., Köstebekçi, N., Küçüker, A.S., Uzun, M. ve Kara, A., (2009), "Mermer kesim ve frit atıklarının porselen karo bünyelerinde beraber kullanımı", *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 1-8.
- Kim, H.S. ve So, J.Y. (2000), "Microstructural control of sintered glass-ceramics in silicate system", *J. Cer. Pross.*, **1**, 96-101.
- Kim, H.Y., Lee, J.A. ve Kim, J.J. (2000), "Densification Behaviours of fine-alumina and coarse-alumina compacts during liquid-phase sintering with the addition of talc", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 3128-3134.
- Kingery W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R. (1976), *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons., Inc., Canada.
- Kirchheim, R. (2003), "On the mobility of alkaline earth ions in mixed alkali alkaline earth silicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **328**, 157-163.
- Kivitz, E., Palm, B., Heinrich, J.G., Blum, J. ve Kolb, G. (2009), "Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**, 2691-2696.
- Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohoshi, Y. ve Kato, E. (1992), "Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1801-1806.

- Kocabaş, M.S. (2007), *Porselen karo ve anortit minerali ile geliştirilen kompozisyona magnezyumlu kil ve/veya handit ilavesinin teknolojik özellikler üzerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Koenig, C.J. (1939), *Nepheline syenite in ceramic ware*, *Ohio State Univ. Eng. Expt. Sta. Bull.*, **103**, 12-15.
- Kong, L.B., Chen, Y.Z., Zhang, T.S., Ma, J., Boey, F. ve Huang, H. (2004), “Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics”, *Ceramics International.*, **30**, 1319-1323.
- Lacks, D.J., Rear, D.B. ve Orman, J.A.V. (2007), “Molecular dynamics investigation of viscosity, chemical diffusivities and partial molar volumes of liquids along the MgO-SiO₂ join as functions of pressure”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 1312-1323.
- Lakatos, T., Johansson, L.G. ve Simmingsköld, B. (1972), “Viscosity, temperature relations in the glass system SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-CaO-MgO in the composition range of technical glasses”, *Glass technology*, **13**, 88-95.
- <http://www.glassproperties.com>
- Laughlin W.T. ve Uhlmann D.R. (1972), “Viscous flow in simple organic liquids”, *J. Pyhs. Chem.* **76**, 2317-2325.
- Lee, W.E. ve Iqbal, Y. (2001), “Influence of mixing on mullite formation in porcelain”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2583-2586.
- Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T. ve Iqbal, Y. (2008), “Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 465-471.
- Leonelli, C., Kamseu, E., Bocceccini, D.N., Sglavo, V.M. ve Pellacani, G.C. (2009), “Alkali-ions diffusions, mullite formation and crystals dissolutions during sintering of porcelain bodies: microstructural approach”, *Journal of materials design and application*, **223**, 183- 191.

- Llop, J., Notari, M.D., Nebot-Díaz, I., Barrachina, E., Nunez, I. ve Carda, J.B. (2010), "Vitrification studies on porcelain tile compositions with Spanish raw materials and new fluxes", *Qualicer*, 1-10.
- Lynch, E.D ve Allen, A.W., (1950), "Nepheline syenite-talc mixtures as a flux in low-temperature vitrified bodies", *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 117-120.
- Maity, S. ve Sarkar, B.K. (1998), "Phase analysis and role of microstructure in the development of high strength porcelains", *Ceramics International*, **24**, 259-264.
- Manfredini, T. ve Pennisi, L. (1995), *Recent innovations in fast firing process*, Science of Whitewares: Proceedings of the science of whitewares conference (Ed: Henkes, V.E., Onoda G.Y., Carty, W.M.), New York, **16**, 213-223.
- Marghussian, V.K., Balazadegan, O.U. ve Efekhari-Yekta, B. (2009), "Crytallization behaviour, microstructure and mechanical properties of cordierite-mullite glass ceramics", *J. Alloys and Compounds*, **484**, 902-906.
- Martín-Márquez, J., Rincón, J.M. ve Romero, M. (2008), "Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles", *Ceramics International*, **34**, 1867-1873.
- Martín-Márquez, J., De la Torre, A.G., Aranda, M.A.G., Rincón J.M. ve Romero, M. (2009), "Evolution with temperatre of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 229-234.
- Martín-Márquez, J., Rincón, J.M. ve Romero, M. (2010), "Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **30**, 1599-1607.
- Maslennikova, G.N. ve Koneshova, T.I. (1987), "Effect of mineralizers on the sintering of porcelain", *translated from steklo i Keramika*, **4**, 13-14.
- Mathieu, R., Libourel, G., Deloule, E., Tissandier, L., Rapin, C. ve Podor, R. (2011), "Na₂O solubility in CaO-MgO-SiO₂ melts", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**, 608-628.
- Mattyasovszky-Zsolnay, L. (1957), "Mechanical strength of porcelain", *Journal of Mater. Sci.*, **40**, 299-306.

- Menezes, R.R., Souto, P.M. ve Kiminami, H.G.A. (2007), “Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies”, *J. Mat. Proces. Tech.*, **190**, 223-229.
- Miura, M., Shimadzu, T., Shin, H. ve Ishida, E.H., (1999), *Evaluation of softening deformation behavior in porcelain bodies during firing*, *Ceram.Eng.Sci. Proc.*, **20**, 99-111.
- Montanaro, L., Tulliani, J.M., Perrot, C. ve Negro, A. (1997), “Sintering of industrial mullites”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**, 1715-1723.
- Montanaro, L., Esnouf, C., Perrot, C., Thollet, C., Fantozzi, G. ve Negro, A. (2000), “Sintering of industrial mullites in the presence of magnesia as a sintering aid”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 189- 196.
- Montgomery, D.C. (2001), *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York, 1-19.
- Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S. ve Ghatak, S. (2003), “Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay”, *Ceramics International*, **29**, 587-597.
- Mustafi, S., Ahsan, M. ve Dewan, A.H. (2008), “Effect of particle size of quartz on bending strength of porcelain”, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, **43**, 537-544.
- Mysen, B. ve Richet, P. (2005), “Silica-a deceitful simplicity” *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*, Elsevier, Amsterdam, Hollanda, 131-160.
- Nour, W.M.N. ve Awad, H.M. (2008), “Effect of MgO on phase formation and mullite morphology of different Egyptian clays”, *J. Aust.Ceram.Soc.*, **44**, 27- 37.
- Oral, M.S., Sallam, E.M.H ve Messer, P.F. (1983), “Fracture initiating flaws in whiteware containing quartz”, *Trans Journal of British Ceramic Society*, **82**, 31-36.
- Orts, M.J., Amoros, J.L., Escardino, A. ve Gozalbo, A. (1993) “Kinetic model for the isothermal sintering low porosity floor tiles”, *Applied Clay Science*, **8**, 231-245.

- Paganelli, M. (2004), "The properties of ceramic material during the firing process", *Ceramic World Review*, **55**.
- Paganelli, M. ve Sighinolfi, D. (2008), "Understanding the behaviour of glazes with the automatic heating microscope", *cfi/Ber. DKG*, **85**, 63-67.
- Paganelli, M. ve Sighinolfi, D. (2009), "Effect of quartz particle size on porcelain stoneware sintering by means of optical dilatometry", *cfi/Ber. DKG*, **86**, 41-45.
- Pavlov, V.F. (1979), "Sintering of porcelain bodies by adding glasses in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO-R}_2\text{O}$ ", *Scientific- Research Institute of Build.Ceram., Translated from Steklo i Keramika*, **2**, 16-18.
- Poole, J.P. ve Gensamer, M. (1949), "Systematic study of effect of oxide constituents on viscosity of silicate glasses at annealing temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 220-229.
- Rahaman, M.N. (2003), *Ceramic processing and sintering*, , Marcel Dekker Inc, New York, A.B.D..
- Raimondo, M., Zanelli, C., Guarini, G., Dondi, M., Fabbroni, R. ve Cortesi, T. (2009), "Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stonewaare tiles", *Ceramics International*, **35**, 1975-1984.
- Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A. ve Esposito, L. (2007), "Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body", *Ceramics International*, **33**, 727-733.
- Rasteiro, M.G., Gassman, T., Santos, R. ve Antunes, E. (2007), "Crystalline phase characterization of glass ceramic glazes", *Ceramics International.*, **33**, 345-354
- Reed, J.S. (1995), *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, A.B.D..
- Reed, J.S. (2000), "From batch to pressed tile-mechanics and system microstructural changes", *Qualicer*, 23-42
- Remmey, G.B. (1994), "Firing reactions", *Firing Ceramics*, Advanced Series in Ceramics, World Scientific, **2**, 1-13.

- Restrepo, J.J. ve Dinger, D.R. (1995), "Control of pyroplastic deformation in triaxial porcelain bodies using thermal dilatometry", *Interceram*, **44**, 391-398.
- Richerson, D.W. (1982), *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, New York, A.B.D..
- Rocak, D., Kosec, M. ve Degen, A. (2002), "Ceramic suspension optimization using factorial design of experiments", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22**, 391-395.
- Ryerson, F.J. (1985), "Oxide solution mechanisms in silicate melts: systematic variations in the activity coefficient of SiO₂", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 637-651.
- Ryshchenko, M.I., Fedorenko, E.Y., Chirkina, M.A., Karyakino, E.L. ve Zozulya, S.A. (2009), "Microstructure and properties of lower-temperature porcelain", *Glass and Ceramics*, **66**, 394-396.
- Salem, A., Jazayeri, S.H., Rastelli, E. ve Timellini, G., (2009), "Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite", *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 1240-1246.
- Sallam, E.M. ve Hennicke, H.W. (1983), *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **82**, 102-104.
- Salman, S.M., Salama, S.N., Darwish, H. ve Mahdy, E.A. (2010), "The role of MgO on the structural properties of CaO-Na₂O(MgO)-P₂O₅-CaF₂-SiO₂ derived glass ceramics", *Ceramics International*, **36**, 55-61.
- Sanchez, E. V. (2002), "Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process", *Qualicer*, 57-83.
- Sanchez, E., Garcia-Ten, J., Sanz, V. ve Moreno, A. (2009), "Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution", *Ceramics International*, **36**, 831-845.
- Sauza, G.P., Messer, P.F. ve Lee, W.E. (2006), *Effect of varying quartz particle size and firing atmosphere on densification of Brazilian clay-based stoneware*, *J.Am.Ceram.Soc.*, **89**, 1993-2002.
- Savorani, G. ve Biffi, G. (2002), "The production of porcelain stoneware: economic & marketing considerations", *International Ceramics Journal*, 52-57.

- Schairer, J.F. ve Yoder, H.S. (1966), Jr., Carnegie Inst. Washington Yearbook, 65.
- Scharrer, J.F. ve Geol, J. (1950), 58, No.5, 514
- Scherer, G.W. (1995), *Fundamentals of drying and shrinkage*, Science of Whitewares: Proceedings of the science of whitewares conference (Ed: Henkes, V.E., Onoda G.Y., Carty, W.M.), New York, **15**, 199-211.
- Schorr, J.R. ve Fronk, D.A. (1995), *Time, temperature and atmosphere effects on firing*, Science of Whitewares: Proceedings of the science of whitewares conference (Ed: Henkes, V.E., Onoda G.Y., Carty, W.M.), New York, **18**, 235-247.
- Schneider, H., Okada, K. ve Pask, J.A. (1994), “Mullite Synthesis”, *Mullite and mullite ceramics*, John Wiley & Sons Ltd, England, 105-122.
- Schüller, K.H. (1979), *Porcelain. Ceramics monographs-handbook of ceramics*, Verlag Schmidt GmbH, Freiburg.
- Soro, N., Aldon, L., Jumas, J.C., Laval, J.P. ve Blanchart, P. (2001), “Role of iron in mullite formation from Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 129-134.
- Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J. ve Ftikos C. (2004), “Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 2357-2366.
- Tarhan, M. (2010), *Porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkileri*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tarhan, Ş.B. (2007), *Kuru öğütme sistemi kullanılarak duvar karosu bünyesi geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tarvornpanich, T., Souza, G.P. ve Lee, W.E. (2008), “Microstructural evolution in clay-based ceramics I: Single components and binary mixtures of clay, flux and quartz filler”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2264-2271.
- Taylor, J.R. ve Bull, A.C. (1980) *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Press, London.

- Tucci, A., Esposito, L. , Makmusi, L. ve Rambaldi, E. (2007), “New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 1875-1881.
- Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F. (2007), “The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1665-1670.
- Vari, A. (2002), *Raw Material Preparation and Forming of Ceramic Tiles* (Ed: Zucchi, C.), S.A.L.A, Modena, İtalya.
- Vari, A. (2003), “Appendices E”, *Drying and firing of ceramic tiles*, (Ed: Zucchi, C.), S.A.L.A, Modena, İtalya, 371-380.
- Villegas-Palacio, S. ve Dinger, D.R. (1996), “PSD effects on firing properties of Porcelains, II,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**, No: 9, 79-83.
- Voltolini, G., Nebot-Diaz, I., Sanchez-Munoz, L. ve Carda, J.B. (2001), *Introduccion a la tecnologia del gres percelonica*, Ediceram Cuadernos de Ceramica 1.
- Voss, A.D.D. (1999), *Design and Analysis of Experiments*, Springer, 7-8, Ohio.
- Yılmaz, R. ve Çalışkan, N. (2005), “Farklı pişirim sıcaklık ve sürelerinin karoların fiziksel özelliklerine etkisi”, *III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri*, Eskişehir.
- Zanelli, C., Dondi, M. ve Raimondo, M. (2003), “Phase transformations during liquid phase sintering: A petrological approach”, CNR-ISTEC, Italy.
- Zanelli, C., Raimondo, M., Dondi, M., Guarini, G. ve Tenorio Cavalcante, P.M. (2004a), “Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles”, *Qualicer*, 247-259.
- Zanelli, C., Dondi, G., Guarini, G., Raimondo, M. ve Roncorati, I. (2004b), “Influence of strengthening components on industrial mixture of porcelain stoneware tiles”, *Key Engineering Materials*, **264**, 1491-1494.
- Zanelli, C., Baldi, G., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G. ve Raimondo, M. (2008), “Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: effects of sintering, phase composition and technological properties”, *Ceramics International*, **34**, 455-465.

Zauberas, R.T ve Riella, H.G. (2002), “Effects of quartz on wall tile mechanical properties and microstructure,” *Acta Microscopica*, **11**, 23-26.

Zauberas , R.T. ve Boschi, A.,O., (2004), “ Studies on formulations for porcelain stoneware tiles”, *Qualicer*, 213-216.

Zauberas, R.T. ve Boschi, A.O. (2004), “2^k Factorial design applied to porcelain stoneware tile processing”, *Qualicer*, 217-220.