

**YUMUŞAK PORSELEN BÜNYEDE VOLLASTONİT
KULLANIMININ BÜNYEYE ETKİSİ**

Ayşen TURGAY ÖZER

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ekim – 2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşen TURGAY ÖZER’ in “Yumuşak Porselen Bünyede Vollastonit Kullanımının Bünyeye Etkisi” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 26.08.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı- Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. EMRAH DÖLEKÇEKİÇ	
Üye :	Prof. Dr. SERVET TURAN	
Üye :	Yard. Doç. Dr. VELİ UZ	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YUMUŞAK PORSELEN BÜNYEDE VOLLASTONİT KULLANIMININ BÜNYEYE ETKİSİ

Ayşen TURGAY ÖZER

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ
2009, 68 sayfa**

Bu çalışmada standart yumuşak porselen reçetesine değişen oranlarda (ağırlıkça %7.5 - %31.0) vollastonit ilavesi ile porselen bünyelerdeki değişimler incelenmiştir. Spektrofotometrik analizler vollastonit ilavesinin bünyenin beyazlığını arttırdığını göstermiştir. X-ışınları difraktometresi ile yapılan faz analizlerinde artan vollastonit oranı ile birlikte yapıdaki müllit fazının azaldığı, anortit fazının ise %15.5 vollastonit ilavesinden sonra artmaya başladığı tespit edilmiştir. Mukavemet ölçümlerinde ise vollastonit ilavesinin ham ve pişme mukavemeti üzerine olumlu etki ettiği tespit edilmiştir. Geleneksel porselenler de bünye beyazlığı hem estetik hem de uygun sır renginin oluşturulması için önemli bir parametredir. Uygun beyazlığın elde edilmesinin yanında porselen bünyenin pişirim sıcaklığı, pişirim zamanı, mukavemeti gibi unsurlarda göz önünde bulundurulmalıdır. Optik dilatometre analizi yardımıyla, geliştirilen porselen bünyelerin artan vollastonit ilavesine bağlı olarak pişirim sıcaklıkları ve zamanlarının düştüğü tespit edilmiştir. Artan anortit fazı ile bünyede katyon alan mukavemetinin artmasına bağlı olarak artan viskozite değeri de bünyeyi daha kararlı hale getirdi. Sonuç olarak, bünyelerdeki vollastonit ilavesine bağlı olarak oluşan anortit fazının bünye beyazlığını arttırdığı, anortit fazının ihtiva ettiği kalsiyum iyonlarında bünyeyi daha kararlı hale getirerek lineer deformasyonu ve pişme küçülmesini düşürdüğü söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Porselen bünye, vollastonit, pişme rengi, katyon alan mukavemeti

ABSTRACT

Master of Science Thesis

EFFECT OF WOLLASTONITE USAGE ON SOFT PORCELAIN BODY

Ayşen TURGAY ÖZER

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

**Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ
2009, 68 pages**

In this study, effect of wollastonite addition in different proportions (7.5 wt% - 31.0 wt%) on the properties of soft porcelain body was investigated. Addition of wollastonite also increased the whiteness of the body. XRD analysis results indicated that addition of wollastonite restricts the formation of mullite phase whereas it contributes the formation of anorthite phase after addition of 15.5 wt%. Mechanical properties of green and fired body were improved with addition of wollastonite. Whiteness in traditional porcelains is important parameter to obtain suitable glaze color and aesthetic view. In the other hand, to obtain suitable whiteness in the body, also other parameters are important such as firing temperature, firing time, and strength of the body. Increase in anorthite phase in the body also increased the cation field strength and this made the porcelain body more stable. As a result of this, it is possible to say that; anorthite phase which comes from wollastonite addition increased the whiteness degree. In addition to this, it could be said that, cation ions coming from anorthite phase made porcelain body more stable and decrease the linear deformation and firing shrinkage.

Keywords: Porcelain body, wollastonite, firing color, cation field strength

TEŞEKKÜR

Bilgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç.Dr. Emrah Dölekçekiç'e teşekkür ederim. Bu çalışma esnasında beni destekleyen ve yardımını esirgemeyen arkadaşım Fazilet GÜNGÖR'e, Araş. Gör. Yasemin ÇELİK'e, Seramik Araştırma Merkezinde Ar-Ge Mühendisi olan arkadaşlarım Pervin DAĞ, Güneş ÇİĞDEMİR, ve Aslan GENCER'e, Araş. Gör. Alper ULUDAĞ'a teşekkür ederim. Her zor durumumda beni sabırla dinleyip, hangi saatte olursa olsun yardımına koşan çok değerli arkadaşım Göktuğ GÜNKAYA'ya her daim minnnettar kalacağım.

Hayatım boyunca bana sonsuz destek ve cesaret veren annem ve babama, pes etmeme izin vermeyen abilerime sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca eşim Ozan'a her zaman beni desteklediği ve bilgilendirdiği için çok teşekkür ederim.

Ayşen TURGAY ÖZER

Ekim 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ABSTRACT	i
ÖZET	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. PORSELEN.....	2
2.1. Porselen Nedir?.....	2
2.2. Porselenin Özellikleri.....	3
2.3. Pişme Sıcaklıklarına Göre Porselen Çeşitleri.....	4
2.3.1. Sert Porselen.....	4
2.3.2. Yumuşak Porselen.....	4
2.4. Gilchrest ve Klinefelter'e Göre Porselen Çeşitleri.....	7
2.5. Porselen Çamur Ve Sır Hammaddeleri.....	8
2.5.1. Porselen Çamurunun Hammaddeleri.....	8
2.5.2. Porselen Sır Hammaddeleri.....	13
2.6. Porselen Üretimi.....	14
2.6.1. Porselen Çamur ve Sır Hazırlama.....	15

2.6.2. Porselen Çamurunun Şekillendirilmesi.....	15
2.6.3. Porselen Çamurunun Kurutulması.....	15
2.6.4. Porselen Bünye Pişirimi.....	16
2.6.5. Porselen Sırı Pişirimi.....	16
2.6.6. Dekorlama.....	19
2.7. Müllit Oluşum Hipotezi.....	19
2.7.1. Matris Kuvvetlendirme Hipotezi.....	22
2.7.2. Dağılım Kuvvetlendirme Hipotezi.....	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
3.1. Kullanılan Hammaddeler.....	24
3.2. Reçete Hazırlama.....	24
4. SONUÇLAR VE YORUM.....	28
4.1. X-ışınları difraktometresi.....	28
4.2. Optik Dilatometre Sonuçları.....	29
4.3. Termal Analiz Sonuçları.....	37
4.4. Pişme Küçülmesi Sonuçları.....	39
4.5. Deformasyon Sonuçları.....	40
4.6. Porozite Sonuçları.....	41
4.7. Su Emme Sonuçları.....	42
4.8. Ham ve Pişme Mukavemeti Sonuçları.....	43
4.9. Renk Ölçüm Sonuçları.....	44

4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları.....	45
5. GENEL SONUÇLAR.....	64
KAYNAKLAR.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Porselen yemek takımı.....	2
2.2. Yumuşak porselen bünyeden hazırlanmış kuğu heykeli.....	4
2.3. Kaolen-feldispat-kuvars üçlü denge diyagramında Gilchrest ve Klinefelter porselen alanları sınıflandırması.....	7
2.4. Porselendeki müllit morfolojisinin şematik diyagramı.....	20
2.5. Geleneksel porselenin mikroyapısı.....	21
2.6. 1200°C’ de 3 saat pişmiş dağlanmış kaolen kil numune kesitinin SEM/SE görüntüsü a) Müllit tanecikleri; b) ve c) Birincil (PM) ve ikincil (SE) müllit taneciklerinin EDX Analizi.....	21
4.1. 1150°C’ de pişen bünyelerin X - ışınları difraktogramı.....	28
4.2. 1250°C’ de pişen bünyelerin X - ışınları difraktogramı.....	29
4.3. Standart bünyenin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı....	30
4.4. Standart bünyenin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı.....	31
4.5. A-2 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	31
4.6. A-2 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı.....	32
4.7. A-3 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	33
4.8. A-3 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı.....	33
4.9. A-4 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	34
4.10. A-4 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı.....	34
4.11. A-5 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	35
4.12. A-5 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı.....	35
4.13. Bütün numunelere ait optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı.....	36
4.14. Tüm reçetelere ait TG (Termo Gravimetrik Analiz) sonuçları.....	37

4.15.	Tüm reçetelere ait diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçları.....	37
4.16.	A-1 standart bünyesine ait diferansiyel termal analiz sonuçları.....	38
4.17.	1150°C' de pişen A-1 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	46
4.18.	1150°C' de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analiz görüntüsü.....	46
4.19.	1150°C' de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analiz spektrumu.....	47
4.20.	1250°C' de pişen A-1 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	48
4.21.	1250°C' de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analizi.....	48
4.22.	1250°C' de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analizi.....	49
4.23.	1150°C' de pişen A-2 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	50
4.24.	1150°C' de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi.....	50
4.25.	1150°C' de pişen A-2 kompozisyonunun EDX görüntüsü.....	51
4.26.	1250°C' de pişen A-2 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	52
4.27.	1250°C' de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi.....	52
4.28.	1250°C' de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi.....	53
4.29.	1150°C' de pişen A-3 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	54
4.30.	1150°C' de pişen A-3 kompozisyonunun EDX görüntüsü.....	54
4.31.	1150°C' de pişen A-3 kompozisyonunun EDX analizi.....	55
4.32.	1250°C' de pişen A-3 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	55
4.33.	1250°C' de pişen A-3 kompozisyonunun EDX görüntüsü.....	56
4.34.	1250°C' de pişen A-3 kompozisyonunun EDX analizi.....	56
4.35.	1150°C' de pişen A-4 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	57
4.36.	1150°C' de pişen A-4 kompozisyonunun EDX görüntüsü.....	57
4.37.	1150°C' de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi.....	58
4.38.	1250°C' de pişen A-4 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	58
4.39.	1250°C' de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi.....	59
4.40.	1250°C' de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi.....	59
4.41.	1150°C' de pişen A-5 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	60
4.42.	1150°C' de pişen A-5 kompozisyonunun EDX görüntüsü.....	61
4.43.	1150°C' de pişen A-5 kompozisyonunun EDX analizi.....	61

4.44.	1250°C' de pişen A-5 kompozisyonunun SEM görüntüsü.....	62
4.45.	1250°C' de pişen A-5 kompozisyonunun EDX görüntüsü.....	62
4.46.	1250°C' de pişen A-5 kompozisyonunun EDX analizi.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1.	Üretimde kullanılan birincil hammaddeler.....	8
2.2.	Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırılması.....	10
2.3.	Üretimde kullanılan ikincil hammaddeler.....	13
2.4.	En çok kullanılan bazik oksitler ve mol oranları.....	14
3.1.	Deneylerde kullanılan hammaddeler ve kimyasal analizleri.....	24
3.2.	Numune reçeteleri (% ağırlıkça).....	25
4.1.	Hazırlanan numunelerin pişme küçülmesi değerleri.....	39
4.2.	Hazırlanan numunelerin lineer deformasyon değerleri.....	40
4.3.	Numunelerin hacimce porozite değerleri (%)......	41
4.4.	Numunelerin ağırlıkça % su emme değerleri.....	42
4.5.	Numunelerin ham ve pişme mukavemeti.....	34
4.6.	Numunelerin renk ölçüm değerleri.....	44
4.7.	1150°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analizi.....	47
4.8.	1250°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analizi.....	49
4.9.	1150°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi.....	51
4.10.	1250°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi.....	53
4.11.	1150°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun EDX analizi.....	55
4.12.	1250°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun EDX analizi.....	56
4.13.	1150°C’ de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi.....	58
4.14.	1250°C’ de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi.....	59
4.15.	1150°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun EDX analizi.....	61
4.16.	1250°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun EDX analizi.....	63

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle beraber yaşam standartları da değişim göstermektedir. Bu değişimle birlikte malzeme bilimi ve mühendisliği de gelişmekte ve insanoğlunun beklentilerine yanıt vermeye çalışmaktadır.

Günlük hayatın vazgeçilmez malzemelerinden biri de seramik grubundan olan porselenlerdir. Porselen üçlü sistemi (kuvars-kaolen-feldispat) geçmiş yıllarda pek çok çalışmada araştırılmış olmasına rağmen, halen cevaplanmayı bekleyen pek çok soruyu barındırmaktadır. Bu da malzeme bilimi üzerine yoğunlaşan araştırmacılara pek çok çalışma fırsatı sunmaktadır. Özellikle, porselen grubunun üretim süreci, faz ve mikroyapısı malzeme dünyasında pek çok çalışmaya kapılarını aralamaya devam etmektedir.

Porselen, seramikçilerin elde ettiği en başarılı ürünlerden birisi olup, mukavemetin yanı sıra yarı ışık geçirgenliğinin de sağlandığı, sırlı veya sırsız, teknik veya sanatsal amaçlı kullanılabilen bir seramik malzemedir. Geleneksel seramik ürünlerin en önemli ve en değerlisi olan porselen, geleneksel hammaddeleri içerdiği gibi geleneksel olmayan hammaddeleri de (vollastonit, pyrofillit vb.) içerebilir. Kompozisyona bağlı pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi ya da arttırılması, hammaddelerin ve kullanım oranlarının neden bu kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır.

Bahsedilen tüm özellikler, hammaddelerin özelliklerinin ve reçetedeki miktarlarının, porseleni tanımak, kullanım alanlarını belirlemek ve hangi ihtiyaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin tanımını yapmakta çok önemlidir. Porselen bünyede kullanılan hammaddeler ve reçetedeki oranları porselenin özelliklerine etki göstermektedir. Bu nedenle, porselen reçete çalışmaları, porselenin özelliklerini tanımak açısından çok önemlidir.

2. PORSELEN

2.1. Porselen Nedir ?

Porselen, kaolen-feldispat-kuvars üçlü sisteminin içinde yer alan, gözeneksiz, beyaz ve yarı saydam seramik bir malzemedir [1].

Porselen, çeşidine bağlı olarak pişme sıcaklığı 1200–1400 °C arasında değişmektedir. Böylesine yüksek sıcaklıkta pişiriliyor olması, pişen bünyede camsı yapı ve müllit mineralinin oluşmasını sağlar. Bu nedenle, porselen bünye yarı saydam, dayanıklı ve mukavim bir yapıya sahiptir.

Porselen kelimesi adını, deniz kabuğunun yarı saydam özelliğine, benzerliğinden dolayı, eski İtalyanca bir kelime olan *porcellana* (deniz kabuğu)'dan alır [2]. İngilizce konuşulan bazı ülkelerde ise China (Çin) olarak söylenir. Çünkü, porselenin doğum yeri Çin'dir [3]. Düşük ışık geçirgenliği ve elastisite, yüksek mukavemet, sertlik, camsı yapı, kırılganlık, beyazlık, yarı saydamlık ve rezonans, kimyasal ve termal şok dayanımı porselenin vazgeçilmez bir malzeme olmasını sağlayan özelliklerindendir.



Şekil 2.1. Porselen yemek takımı [3]

2.2. Porselenin Özellikleri

Porselenler, önemli olan birçok üstün niteliklere sahip malzemelerdir. Bu nitelikler arasında:

- beyazlık,
- yarı saydamlık,
- dekoratif kalite,
- gaz ve sıvıları geçirmeme,
- sertlik,
- ısıya mukavemet,
- mekanik mukavemet,
- termal şoka mukavemet,
- dielektrik mukavemet ve
- asitlere karşı yüksek korozyon direnç özelliği (HF hariç diğer asitlere karşı oldukça mukavimdirler. Ancak sürekli fosforik asit ve alkalilere maruz kalan porselenlerin sırsız seçilmesi gerekir).

öncelikli sırada yer alırlar.

Kullanım amaçlarına göre bu özelliklerden bir veya birkaçına daha fazla önem verilmek suretiyle porselenler üretilir. Mesela yumuşak porselenden daha ziyade sofraya eşyaları ve süs eşyaları üretilir. Dolayısıyla bu ürünlerde beyazlık, saydamlık ve dekoratif kalite ön plandadır. Sert porselenden ise izolasyon, kimyasal porselen, laboratuvar porselenleri, çeşitli sanayi porselenleri ve mutfak eşyaları üretilir. Dolayısıyla, porselen hangi amaç için üretiliyorsa, o özellik dikkate alınarak üretim yapılmalıdır [4].

2.3. Pişme Sıcaklıklarına Göre Porselen Çeşitleri

Porselenler pişme sıcaklıklarına göre 2 grup altında incelenir: sert porselen, yumuşak porselen. Her iki tip porselen de kaolen- feldispat- kuvars üçlü sisteminde yer alır.

2.3.1. Sert Porselen

Sert porselenin bisküvisi %50 kaolen, %25 kuvars ve %25 feldispat karışımından oluşur ve 950°C’de pişer. Bisküvi, sırlama işleminden sonra ise 1350-1450°C’de, indirgeyici atmosferde pişirilir [5]. En önemli özellikleri; şeffaflık, beyazlık, mukavim yapı ve dayanıklılıktır.

Çoğunlukla sofraya eşyası, teknik ve elektroporselen ürünler sert porselen grubunda yer alırlar. Özellikle, elektroteknik amaçlar için kullanılan çamurların Al_2O_3 oranı, kalsine kaolen veya çok ince öğütülmüş korund ile yükseltilir. Bu tür çamurların sıcaklık değişikliklerine direnci de yüksek olur.

2.3.2. Yumuşak Porselen

İlk kez Avrupa’da 1738 yılında keşfedilmiştir. Aynı sert porselen gibi pişmiş çamuru beyaz, yarı saydam, kırılman olan bir özelliğe sahiptir [1].



Şekil 2.2. Yumuşak porselen bünyeden hazırlanmış kuğu heykeli [3]

Yarı saydam, vitrifiye olmuş ve genel olarak beyaz renkte birbirinden farklı birçok bünyeyi içine alan ve 1320°C’nin altında vitrifiye olan porselenlere

yumuşak porselen denir [4]. Bu tip porselende kullanılan hammaddeler: Kaolen, feldispat, kuvars'dır.

Bileşimi: ağırlıkça %25–35 Kaolen, %25 Kuvars ve %20–35 feldispattır. Pişme sıcaklığı ise 1150- 1300°C arasındadır.

Yumuşak porselenler genelde 4'e ayrılır:

- Kemik Porseleni (Bone China)
- Seger Porseleni
- Sırçalı Porselen
- Ötektik Ergiticili Porselen

Bu porselen türlerinin ortak yönü bisküvi pişirimlerinin yaklaşık 1150-1300°C olması ve oksitleyici atmosfer kullanılmasıdır. Sert porselen ile kıyaslanacak olursa pişme sıcaklığının her zaman daha düşük olduğu görülür.

Kemik porseleni, ilk kez Spode tarafından 1794 yılında İngiltere'de üretilmiştir. Fosfat porseleni olarak da tanımlanan bu porselenin esas yapısını kemik külü (bone ash) oluşturur. Kemikler (genellikle sığır kemiği) su buharı ile yağlarından arındırılır, yıkanır ve bol havalı olarak beyaz bir kül oluşuncaya dek kızdırılırlar. Kemik külü yaklaşık olarak %85 oranında kalsiyum fosfat – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - az da olsa CaCO_3 , MgCO_3 ve SiO_2 içerir.

Kemik porseleni çamurunun yapısında %20-45 kaolen, %7-30 pegmatit veya cornish Stone adını alan CaF içeren bir tür feldispat, %60-30 kemik külü bulunur. Kemik porselenin en büyük özelliği çok saydam oluşu ve beyazlığıdır.

Kemik porselenin şekillendirilmesinde karşılaşılan en büyük güçlük, özsüzlüğüdür. Çamura belirli bir özlülük kazandırmak amacıyla bentonit ve organik katkılardan yararlanılır.

Kemik porselenin üretiminde karşılaşılan en önemli güçlük çamurun pişme aralığının dar ve pişme küçülmesinin çok büyük olmasıdır [1].

Seger Porseleni, Kaolen-Feldispat- Kuvarz yumuşak porseleni olarak da bilinir ve adını bu porseleni geliştiren Seger' den almıştır.

Eski Çin ve Japon porselenlerinde kaolen, feldispat ve kuvarsın dışında, başka bir hammadde kullanılmamaktaydı. Yalnız kullanılan kaolenler, kaolinitin yanı sıra çok ince formu ile glimmer, illit ve montmorillonit minerallerini de içermekteydiler. Bu minerallerin çokça yer aldığı çamurlar fazlaca özlülük

göstermekte olup, bu çamurlar ile çok ince (yumurta kabuğu inceliğinde) porselenler üretilmekteydi. Fırınlarda yakıt olarak kullanılan odun ile ilginç redüksiyon sırlarında üretilmekteydi.

Seğer ürettiği yumuşak porselende ağırlıkça yaklaşık %30–35 kil kullandı. Bu kil, özlü ve beyaz pişen kaolenin cevheridir. Ağırlıkça feldispatı %30 ve kuvarsı da %35–40 oranında kullandı. Pişme küçülmesi çok az olan bu porselenin pişme sıcaklığı 1250–1300°C arasındaydı. Çamur indirgen ve yükseltgen atmosferde pişirilebiliyordu [1].

Sırçalı porselenin çamurun yapısında, kaolen ve kuvarsdan başka, yapay bir madde olan sırça bulunur. Pişmiş kırığının görünümü bulanık ve sütlü beyaz saydamlıktadır.

İngiltere’ de “Bellek Porseleni” olarak adlandırılan sırçalı porselenin yapısını şu maddeler oluşturur: % 50 alkalice zengin sırça, %40 kil veya kaolen, %10 kuvars. Kullanılan sırçanın bileşimini ise şu maddeler oluşturur: %60 feldispat, %20 talk ve %20 kuvars.

Akçini sırları ile sırlanan sırçalı porselenden, mutfak eşyası türünde parçalar üretilir. Gene aynı çamurdan yararlanılarak, sırlı ve sırsız olmak üzere düğme, kolye, boncuk gibi süs eşyaları da üretilir [1].

Ergitici maddeli, örneğin nefelin siyenit, petalit, lepidolit, talk, sabuntaşı, dolomit ve vollastonitli porselenler ilk kez Amerika’da üretildi. Kullanılan ergitici maddeler ile porselenin pişme sıcaklığı 150-200°C düşürüldü ve geliştirilen bu porselen, “Ötektik Ergiticili Porselen” olarak isimlendirildi.

Nefelin siyenitli çamurda pişme sıcaklığı 1180-1200°C’ye, nefelin siyenitin talk ile yaptığı ötektik karışımı çamurda ise, pişme sıcaklığı 1120-1140°C’ye kadar düşebilir.

Bu tür katkıların yer aldığı yumuşak porselenin diğer özelliklerinin arasında, gösterdiği yüksek kuru direnç de sayılabilir. Üretilen parçalar büyük boyutlu olabilirler ve özellikle kalın parçalar güvenle üretilebilirler. Ötektik ergiticili porselen çeşidine örnek olarak; mutfak eşyası, porselen karo ve sağlık gereçleri sayılabilir [6].

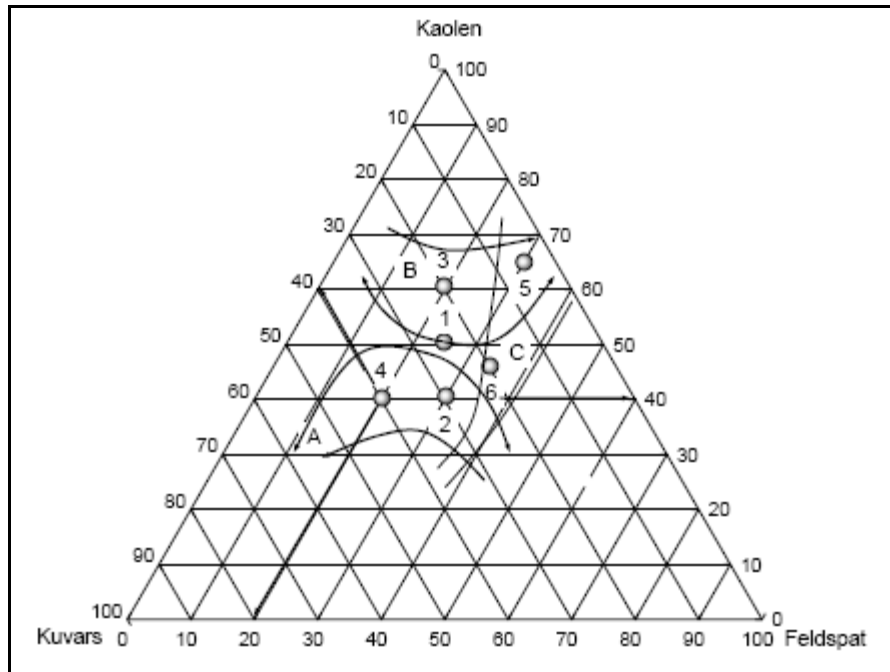
Oksitleyici atmosferde pişirilen parçalar, göze hoş gelen bir sarı renk gösterirler. Bu renk tonu istenmezse, parçanın sırlandığı sır, SnO_2 veya ZrSiO_4 ile örtücü yapılabilir [1] .

2.4. Gilchrest ve Klinefelter'e Göre Porselen Çeşitleri

Yukarıda anlatılan porselen çeşitleri pişme sıcaklıklarına göre belirlenmiştir. Fakat 1928 yılında Gilchrest ve Klinefelter, kaolen-feldispat-kuvars üçlü sisteminde porseleni sınırlayan bölgeyi tanımlayıp, o bölgeleri birbirinden ayıran üç temel özelliği açıklamış ve porselen türlerini bu anlayışa göre ayırmışlardır [7].

Gilchrest ve Klinefelter'e göre 3'lü faz diyagramındaki bölgelere göre üç temel özellik:

- Yüksek mekanik direnç
- Sıcaklık değişikliklerine karşı yüksek direnç
- Yüksek elektrik direnci



Şekil 2.3. Kaolen-feldispat-kuvars üçlü denge diyagramında Gilchrest ve Klinefelter porselen alanları sınıflandırması [7]

Şekil 2.3.'de Kaolen-Feldispat-Kuvars sistemine ait diyagramda porselen türlerini bölgelere göre dağılımı gösterilmektedir.

Gilchrest ve Klinefelter'e göre 3'lü faz diyagramındaki özelliklere uygun noktalara göre porselen türleri;

1. Sert Porselen
2. Yumuşak Porselen
3. Teknik Porselen
4. Mekanik Dirençli elektroporselen
5. Yalıtım Güçlü elektroporselen
6. Sağlık Gereçleri Porseleni

2.5. Porselen Çamur Ve Sır Hammaddeleri

Porselen hamuru üretiminde kaolen, kuvars ve feldispat ana hammaddelerdir. Az miktarda kil de kullanılmaktadır.

2.5.1. Porselen Çamurunun Hammaddeleri

Porselen çamuru üretiminde kaolen, kuvars ve feldispat temel hammaddelerdir. Bunların yanında kil de kullanılmaktadır. Çizelge 2.1'de porselen bünyede kullanılan hammaddeler gösterilmektedir. Porselen hammaddelerinin temel yapıtaşını kil ve kaolen oluşturmaktadır.

Çizelge 2.1. Üretimde kullanılan birincil hammaddeler [8]

Hammadde	Kompozisyon	Genel Safsızlıklar
Ball Clay (plastic)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Kuvars, TiO_2 , Fe_2O_3
Kaolen (china) Clay	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Montmorillonit, kuvars
Sodyum Feldispat	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	K_2O , CaO , MgO , kuvars
Potasyum Feldispat	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Na_2O , CaO , MgO , kuvars
Nefelin Siyanit	$K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$	CaO , MgO , kuvars
Alümina	Al_2O_3	Na_2O
Kuvars	SiO_2	TiO_2 , Fe_2O_3

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerindendir. Fakat saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Genellikle 2µm'den daha küçük taneli malzemeye kil adı verilmektedir. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunur. Bu özelliğini bileşiminde bulunan yanıcı maddeler verir. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlardır. $mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$ genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alümina Silikat (kaolinit) adını alır. Kaolinit'in kimyasal formülü, $Al_2O_3. 2SiO_2. 2H_2O$ 'dur.

Kil ve kaolenler birbirlerine benzerler. Ancak birincil yataklar olarak kaolenler, ikincil yataklarda ise killeri oluştururlar.

Kaolen hammaddesini oluşturan en önemli mineral kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) olup alüminyum hidrosilikat bileşimli bir kil mineralidir. Kaolen terimi altında çeşitli kristal yapılarda oluşmuş kaolen türleri ve kaolinitik killeri yer almaktadır. Feldispat içeren granitik beyaz volkanik kayaların feldispatlarının altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolenler oluşturmaktadır. Ana kayaç içinde, alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu, Al_2O_3 içerikli, sulu, silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur [9]. Porselen çok beyaz ve şeffaf bir malzeme olduğundan porselen üretiminde Fe_2O_3 oranı çok düşük, beyaz pişen kaolenin oranı yüksek ve plastik kaolenler kullanılır. Genel olarak yerli kaolenlerin Fe_2O_3 ve SO_3 içerikleri yüksek olduğundan tercih edilmezler [10].

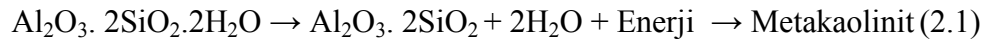
Killer, kimyasal özelliklerine göre çeşitli gruplara ayrılmıştır. Killer silikat minerali olup, özelliklerine göre de sınıflandırılırlar. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir. Kristal yapılarına göre killerin sınıflandırılması Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırılması

TABAKA	GRUP	CİNS
2 Tabakalı Olanlar	Kaolinit Grubu Eş boyutlu olanlar Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit, Halloysit
3 Tabakalı Olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülüt Grubu	Montmorillonit Bedielit, İllit, Vermikülit
4 Tabakalı Olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapısı Olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepitolit, Atapulgit Paligorskit

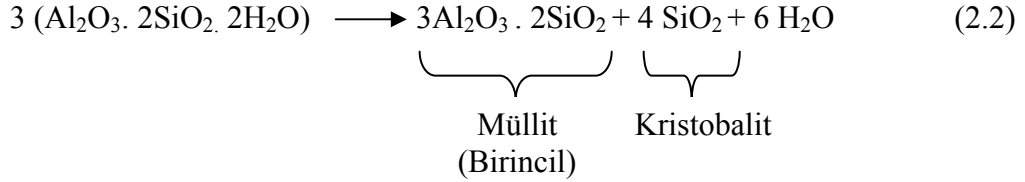
Çizelge 2.2’den de görüleceği üzere kaolinit, bir kil minerali olup, iki tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Depolanma farkından dolayı, kaolenlerdeki mineraller birincildir. Bu nedenle içindeki yabancı maddeler kil yatağında daha azdır. Bu sebeple kaolenlerin, pişme rengi killerden daha beyazdır. Birincil kaolen yatağı içindeki kaolinit kristalleri, kil tanelerine göre daha büyüktür; böylelikle, killer daha plastik ve kuru, mukavemetleri daha fazladır. Kaolenler daha büyük yapıya sahip oldukları için ateş dayanım yeteneği kile göre daha fazladır. Kil çabuk sinterleşirken, kaolen ise ateşe dayanım gösterir.

Kaolinit minerali, ısıtıldığında 200°C’nin altında serbest suyunu bırakır, 500-600°C’de kimyasal bağlı suyun uzaklaşması sonucu silis ve alümina içeren meta-kaolinite dönüşür. Denklem (2.1)’de meta-kaolinit dönüşümü görülmektedir.



Bu reaksiyon sonunda alümina ve silikanın amorf bir karışımı meydana gelir. 940°C’de amorf alümina kristalize alüminaya dönüşür 1000°C’de alümina ve silikanın amorf müllitle tridimit şekline geçmesinden kaynaklanan bir

egzotermik reaksiyon oluşur. 1350°C’de müllit kristalleşmeye başlar. 1470°C’de tridimit, silikanın bu sıcaklıkta kararlı şekli olan kristobalite dönüşür. Denklem (2.2)’de kristobalit dönüşümü açıklanmaktadır.



Seramik üretiminde 1000°C’de oluşan müllit kristali, kaolinitin tabaka yapısından iğnemişi forma dönüşmesi halidir. Bu formu çok sert, kimyasal etkilere dayanıklı, mekanik mukavemeti fazla ve yalıtkandır. Müllit oluşumundan açığa çıkan SiO₂’nin bir kısmı birleşerek başka minerallere (vollastonit gibi) dönüşürken bir kısmı da orijinal bünyede silis şeklinde kalmaktadır.

Porselen çamurlarının bileşiminde kullanılan kaolen ve killerin beyaz pişmesi için kil cevheri oranının yüksek olması ve kaolinitik mineral yapıya sahip olması gerekir. Diğer kil minerallerini, örneğin halloysit ve montmorillonit minerallerini içeren kil ve kaolenler, genel olarak porselen çamurlarında fazla oranda kullanılmazlar. Ancak bazı özel durumlarda, porselen çamuruna özlülük kazandırmak amacıyla % 1-5 arasında bentonit katkısından yararlanılır [1,11]

Feldispatlar doğada çok yaygın olarak bulunmamalarına rağmen, porselen sanayisine uygun özellikte hammadde içermektedir. Yeryüzünü oluşturan minerallerin en önemlilerinden olup, belli miktarda alkali bulunduran alümina silikatlarıdır. Feldispatlar, izomorf karışımları ve oluşum özellikleri bakımından 2 gruba ayrılırlar [9]:

- Alkali feldispatlar
- Plajioklaslar (Kalko-sodik- feldispatlar)

Porselen reçetesine feldispatlar, bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürülmesi amacıyla katılır. Alkali içerikleri, feldispat ve nefelin siyenite nispeten düşük erime sıcaklığı kazandırır. Böylece kil, feldispat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldispat yumuşar, camsı veya sıvı hale geçer, buna karşılık kil ve kuvars katı halde ısıtılır ve gözenekler arasında dereceli olarak dağıtıldıkça, yüzey gerilimi taneleri birbirine çeker. Feldispatlar,

pişirme sırasında porselen bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürün, fırından istenen camlaşma derecesinde çıkar. Farklı porselen bünyeler değişik camlaşma oranı gerektirdiğinden, belirli bünyelerde kullanılacak feldispat miktarı da değişkenlik gösterir. Yumuşak porselenlerde feldispat reçete bileşiminin %25-40'ını, sofras eşyasında %18-30'unu, elektroporselende %20-28'ini ve kimyasal-teknik porselende %17-30'unu oluştururlar. Genel olarak, seramik sanayinde potasyum feldispatın kullanımı daha yaygındır. Avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturması ve sonuçta pişirme sırasında seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet sağlamasıdır.

Porselen çamurlarında kullanılan feldispatların genelde gaz kabarcığı çıkarmaksızın ergimeleri ve demir lekeleri göstermemeleri gerekir. Bazı feldispat türleri camsı- saydam, bazıları ise beyaz opak bir erime gösterirler. Diş porseleni dışında, feldispatların erimelerindeki saydamlık veya örtücülüğün, çamur ve sır içinde etki olarak bir farklılığı yoktur. Porselen çamurunun saydamlığının feldispat oranının yükseltilmesi ile artırılması istenirse, bu işlem için saf potasyumlu feldispatların kullanılması yararlıdır. Aynı şekilde elektroporselende de bazı elektriksel özellikler, sodyumlu feldispat yerine potasyumlu feldispatların kullanılması ile geliştirilebilirler.

Porselen reçetesinde kullanılacak olan kuvars ve feldispatın safsızlık oranının eser miktarda olması, kısacası çok temiz olması gerekmektedir. Porselen bünyede erime aralığının geniş olması nedeni ile potasyum feldispat tercih edilir.

Alümina pişmiş ürünün mekanik mukavemetini artırmak için kuvarsın yerine kullanılabilir ve feldispatın yerine de nefelin siyanit kullanılabilir. Porselen üretiminde birincil ve daha az oranda kullanılan ikincil hammaddeler Çizelge 2.3'de belirtilmiştir [8].

Çizelge 2.3. Üretimde kullanılan ikincil hammaddeler [8]

Hammadde	Kompozisyon	Genel Safsızlıklar
Bentonit (montmorillonit)	$(M^{2+})(M^{3+})_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4 nH_2O$	
Frit	Firmaya Özel	
Petalit (lityum feldispat)	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	$Na_2O \cdot K_2O$
Kemik külü	$Ca_3(PO_4)_2$	
Talk	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	CaO
Beyazlatıcı	$CaCO_3$	MgO_3
Zirkon	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	

Bir seramik yapının kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan hammaddelerinin yanı sıra, kuvars gibi plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak bir hammaddeye de gereksinimi vardır. Kuvars, yapının kuruma küçülmesini azaltır, plastikliği düzenlemeye yardımcı olur ve pişme esnasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Seramikte kullanılan kuvars çeşitleri; kuvars, kuvars kumu, kuvarsittir.

2.5.2. Porselen Sır Hammaddeleri

Porselen sırları ham sırlar olup, yapılarında alkali ve toprak alkalileri bulundurulur. En önemli sır hammaddeleri, feldispat, kaolen, kuvars, kalsit, dolomitdir[8].

Porselen türlerine göre, sırlarının da Seger formülleri şu sınırlar içinde bulunur:

- Sert Porselen: $1,0 RO \cdot 0,6-1,2 Al_2O_3 \cdot 6-10 SiO_2$
- Yumuşak Porselen: $1,0 RO \cdot 0,3-0,5 Al_2O_3 \cdot 3-5 SiO_2$

Bazik oksitler olarak alınabilecek oksitler ve bunların mol oranları da şu aralıklarda bulunabilirler: **Na₂O**: 0-0,5, **K₂O**: 0-0,5, **Li₂O**: 0-0,1, **CaO**: 0-0,9 **MgO**: 0-0,6, **ZnO**: 0-0,2 **BaO**: 0-0,2

En çok kullanılan bazik oksitler ve mol oranları Çizelge 2.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. En çok kullanılan bazik oksitler ve mol oranları

Oksit	Mol Oranları		
K ₂ O	0,2	0,2	0,2
CaO	0,4	0,6	0,8
MgO	0,4	0,4	-
RO	1,0	1,0	1,0

Artistik sırlar grubuna giren akıcı, mat, kristal sırlar, porselen seri üretiminde çok uygulanan sır türleri değildir. Diğer yandan artistik sırların uygulandığı porselenler, yumuşak porselen sınıfına giren ürünlerdir [1].

2.6. Porselen Üretimi

2.6.1. Porselen Çamur ve Sır Hazırlama

Kuvars ve feldispat iyi bir süspansiyon hazırlama amaçlı olarak belli bir tane boyutuna getirmek için ön ufalama daha sonra da bilyalı değirmenlerde öğütme işleminden geçirilir. Eğer kaolenler de suda açılmıyorsa aynı şekilde sert maddeler ile birlikte öğütülür. Öğütme süresi 10–20 saat arası değişir. Kil de ilave edildikten sonra tüm hammaddeler karıştırılarak homojenize edilir. Daha sonra elek ve mıknaşıllardan geçirilen çamur, filter preslerde suyu alındıktan sonra vakum presten geçirilerek torna hamuru haline getirilir [1,12]

Porselen üretiminde kullanılan plastik çamurun kesinlikle vakum presten geçirilmesi gerekir. Bu nedenle, çamur üretim planında, çamur plastik olarak şekillendirilecekse, filter pres aşamasından hemen sonra, vakum pres devreye girer.

Porselen sırları da, yaş olarak bilyalı değirmenlerde öğütülerek hazırlanırlar. Öğütme süresi 60–70 saat arasında değişebilir. Öğütülen sırnın kullanılmadan önce, eleklerde elenmesi ve manyetik tutuculardan geçirilmesi gerekir. Çünkü 1400°C’de porselen sırnın karışan her türlü yabancı madde leke ve kabarcık yapmaktadır. Porselen sırnın için en zararlı madde, porselen işletmelerinde

kullanılan fırınlardan gelen SiC tanecikleridir. Bu tanecikler, sıra karıştığında, sır yüzeyinde köpük gibi görüntü oluşur. Porselen sırında porselen kırığı da kullanılmaktadır (kalsine kaolen yerine). Kullanılan porselen kırığının muhakkak temiz ve özellikle SiC taneciği içerip içermediği mutlaka kontrol altında tutulmalıdır [12].

2.6.2. Porselen Çamurunun Şekillendirilmesi

Porselen malzemeler değişik yöntemle şekillendirilebilirler. Şekillendirme yöntemi porselen bünyenin yapısına, geometrik özelliğine ve üretim miktarına göre değişir.

Genelde kullanılan şekillendirme yöntemleri:

- Torna ile şekillendirme
- Döküm ile şekillendirme
- Basınçlı döküm metodu ile şekillendirme
- İzostatik pres metodu ile şekillendirilmedir.

Döküm yöntemi, genelde mutfak ve süs eşyası üretilirken; plastik çamur ile, şablonlu tornalarda iç ve dış sıvama şeklinde çanak, fincan, tabak gibi yuvarlak formlar üretilir. Kuru pres çamuru ile %5-7 nemlilikte yapılan şekillendirme ile küçük elektrik yalıtım parçaları, çeşitli plaka formları, oval ve yuvarlak tabakalar, çeşitli mutfak eşyaları üretilir [13].

2.6.3. Porselenin Kurutulması

Tornalarda iç ve dış sıvama yöntemi ile şekillendirilen parçalar, içinde veya üzerinde şekillendirildikleri alçı kalıpları ile birlikte kurutulurlar. Bu kurutma sıcaklığının, alçı kalıplara zarar vermemesi için, 60°C' nin üzerine çıkmamasına dikkat edilir.

Bu türdeki şekillendirmeye uygulanabilecek en uygun kurutma yöntemi, salıncaklı kurutuculardır. Hızlı ve sağlıklı çalışması nedeni ile büyük işletmelerde kullanılırlar.

Porselene uygulanan diğer kurutma şekilleri sürekli ve düzenli (periyodik) çalışan kurutma odaları, kurutma bandı ve kanalları olabilir.

Kalın döküme sahip bazı porselenler (izolatör gibi) kuruma çatlağına sebebiyet vermemek açısından yavaş ve dikkatli olarak kurutulmalıdır [1].

2.6.4. Porselen Bünye Pişirimi

Porselen bünyeler (bisküvi) kurutulma işleminden sonra rötuşlama diye adlandırılan, kalıntı ve diğer hataları telafi edici bir işlemden geçirildikten sonra, artık pişirme işlemine hazır hale gelir.

Piştirme süreci porselenin yapısına ve üretim planına bağlı olarak farklı sıcaklık ve farklı özellikte fırınlarda (kamara veya tünel fırın vb.) yapılabilmektedir[14].

Çamurun yapısında yer alan tüm kuvars oranı, bisküvi pişirimi sonunda da çamurun içinde aynı oranda serbest formda bulunur. Bu da bisküvinin yüksek sıcaklık ısı genleşme katsayısı değerine sahip olması demektir. Soğuma sırasında kuvarsca zengin çamurların, örneğin elektroporselen çamurlarının, “soğuma çatlağı” göstermesi, kuvarsca zayıf olanlara oranla daha fazladır. Kuvarsca zengin bir elektroporselen çamurunda 900°C’deki ısı ısı genleşme katsayısı değeri, 1400°C’deki değerden yaklaşık 2 kat daha büyüktür. Sofra eşyası porseleninde bu fark %20, kaolence zengin ateşe dayanıklı porselen ve laboratuvar porseleninde ise %10 dolayındadır [15].

Sert porselen bünyenin pişirimi yaklaşık olarak 900–950°C gerçekleştirilirken, yumuşak porselende ise bünye pişirimi 1200–1300°C’ler arasında yapılmaktadır [2].

2.6.5. Porselen Sırı Pişirimi

Porselenin bisküvi veya ham şeklindeki sır sızması ile birlikte, porselen oluşumunun en önemli aşaması olan sır pişirimi başlar [1].

Yumuşak porselen en çok 1300°C’de, oksitleyici atmosferde pişirilir. Porselende 1250°C’de ve daha üstünde (redüksiyonlu atmosferde) pişirim yapılır.

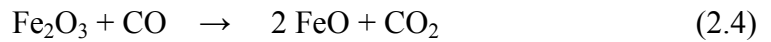
Bunun nedeni, “ Boudouard” ın karbon dengesi eşitliği adı ile anılan $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ bozunumudur. Burada açığa çıkan karbon çamurda gri renge yol açar [16].

Oksitleyici - nötr atmosferde yapılan pişirimin sonucunda porselen kırığında sarımtırak renge varılır. Pişme sıcaklığının düşmesi ile orantılı olarak sarı renk daha da belirginleşir. Öyle ki, 1200°C ’de bu renk sarı- pembeye dönüşür. Bunun nedeni çamurda +3 değerli olarak bulunan demir metalidir (Fe^{+3}).

Porselende beyaz pişen çamur elde etmek için, Boudouard eşitliği nedeni ile, pişirim sıcaklığının 1300°C ’nin üzerinde tutulması gerekir. Ancak bu sıcaklıklarda çamurun gözenekleri kapandığından, indirgeyici atmosferde, çamurun içinde tutsak kalan +3 değerli demir (Fe^{+3}), +2 değerli demir metaline (Fe^{+2}) indirgenir ve çamurdaki SiO_2 ile birleşir. Sonuçta oksijen çıkışı ile noktalanmış bu reaksiyon “fayalit” oluşumu olarak tanımlanır:



Serbest olarak açığa çıkan oksijen ise, çamurda kabarcıklara yol açar. Bu olayın önlenmesinde tek yol, indirgeyici pişirimin, porselen çamurunun gözeneklerinin kapanmasından önce, $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$ ’ den başlayarak yapılmasıdır. Böylelikle +3 değerli tüm bileşikler, +2 değerli şekilde indirgenir.



Oluşan FeO ancak bu aşamada SiO_2 ile tehlikesizce birleşir ve ortaya çok açık mavimsi- yeşil bir rengin ortaya çıkmasına neden olur. Bu renk, insan gözünün algılamaması nedeniyle porselen çamuru beyaz pişme rengine kavuşur [16].

Bu olaylar zinciri ile elde edilen ve beyaz pişme rengi gösteren porselen yalnızca sert porselendir.

Yumuşak porselende gerek görülmemesine karşılık, sert porselen pişiriminde, pişirim aşamalarında oksidasyon-redüksiyon zincirine uyulması gerekir.

Genellikle, sert porselenlerde uygulanan pişirim zinciri 4 aşamadan oluşmaktadır:

1. 20-1000°C ağırlıklı oksidasyonlu pişirim,
2. 1000-1100°C tam oksitleyici pişirim
3. 1100-1300°C tam indirgeyici pişirim
4. 1300-1450°C nötr pişirim

Ön ısıtma (1. aşama) porselen eşit bir şekilde ısıtılır, bu arada bisküvi üzerinde biriken karbon, sıcaklığın 800°C'ye ulaşması ile kaybolur [1].

1000-1100°C'lerde oksitleyici pişirimde çamur karbondan yeterince arındırılır.

Üçüncü aşama ise, gerek çamurun, gerekse sırn gözeneklerinin henüz kapanmaya başlamadığı bir sıcaklıkta, 1000-1100°C'lerde başlar, 1300°C'ye kadar sürer. Böylelikle, fırın atmosferinin indirgeyici etkisinin çamur üzerinde görülmesi sağlanır. Tünel fırınlarda normal koşullarda yanma gazlarının %3-5 CO içermesi gerekmektedir. Bu değer, kamara fırınlarda ortalama %5-10 dolayındadır.

Pişirmenin son aşaması nötr olarak sürdürülür. Amaç, fırın sıcaklığının maksimum verimliliğe ulaşmasını sağlamaktır. Bu son pişirim sıcaklığının 30-60 dakika arası sürdürülmesi gerekmektedir.

Yumuşak porselenin pişiriminde fırın atmosferinin oksitleyici veya nötr ile oksitleyici arasında olması istenir. Sıcaklık artışının da yavaş ve eşit olması gerekir. Erişilen son sıcaklığın en az 60 dakika sabit tutulması ile tam bir pişme sağlanabilir.

Porselen pişiriminde bazı özel yardımcı malzemeler kullanılır. Tabak kasedi ve fırın plakaları gibi çok tanınan yardımcı malzemelerin dışında, bomze, gerilim halkaları, pişme destekleri kullanılır [17].

2.6.6. Dekorlama

Dekorlamanın amacı ürüne estetik bir değer kazandırmaktır. Porselen yapıya uygulanacak dekor asit ve baz etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır. Ayrıca kurşun ve kadmiyum gibi ağır metalleri içermemesi, mekanik etkilere karşı dirençli olması gerekmektedir. Dekorlanmış bir ürün, sofraya eşyası, sıhhi eşya gibi özelliklerde kullanıldığı zaman, kesinlikle insan sağlığına zarar vermemesi gerekmektedir [18].

Yumuşak porselende dekor sıran altına uygulanmaktadır. Bunun nedeni bisküvi pişiriminin yüksek sıcaklıkta (1200-1300°C'de) gerçekleştirilmesidir. Bu sıcaklıktaki pişirimden sonra, bünye tam pekişmiş ve camlaşmış halde olur. Böylelikle daha kolay sır uygulaması olabilmektedir [19].

2.7. Müllit Oluşum Hipotezi

Porselen çok çeşitli alanlarda kullanımı olan bir malzemedir. Ev gereci kullanımından, izolatör kullanımına kadar geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Porselen bünyede en temel olarak istenen özellik, bünye mukavemetidir. Bu nedenle, porselenin mukavemeti her zaman araştırma konusu olmuştur. Porselenlerin mukavemetini açıklamak için bazı teoriler gelişmiştir. Bu teoriler aşağıda açıklanmaktadır [8].

Porselen mukavemetini açıklayan en eski teorilerden biri müllit oluşum hipotezidir. Bu hipotez ilk olarak Zoolner tarafından kurulmuştur [3].

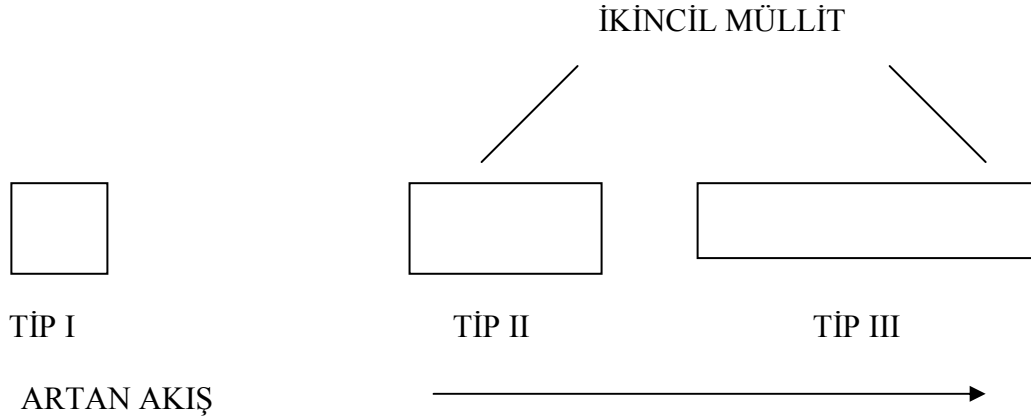
Zoolner' e göre, iğnemsili yapıdaki müllit taneleri birbiri ile kenetlenmiş bir yapı oluşturarak, porselen bünyenin tabakasını daha sıkı ve sert bir yapıya dönüştürmektedir. Böylelikle porselen bünyenin mukavemeti artmaktadır. Daha sonra geliştirilen hipotezler ise bünyede müllit fazının artmasıyla, mukavemetin buna bağlı olarak arttığını söylemektedir [20].

Sıcaklığa bağlı olarak müllit kristallerinin boyutu da daha farklı olduğu yapılan araştırmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklıklarda iğnemsili müllitler, az sayıda büyük iğneler oluşturacak şekilde irileşirler. Büyük olan iğnemsili taneler, daha küçük olan iğnemsili müllit kristalleri kadar birbirlerine

bağlanamazlar. Çünkü, boyut küçüldükçe yüzey alanı da buna bağlı olarak büyüme gösterdiğinden daha etkin bir paketlenme söz konusudur. Sonuç olarak müllit taneleri büyüdükçe mukavemet düşüş gösterir. Uygun pişirme sıcaklığı ve doğru pişirme programı ile (zamanlama) istenilen bünye özelliğine uygun (mukavemet açısından) boyutlu iğnemsî müllit tanelerinin oluşumu oldukça önemlidir. Pişirim için uygun fırın programı bu nedenle önem kazanmaktadır [21].

Porselen bünye yapısında müllitin değişik formları yer alır. Saf killerin bozunuma uğraması sonucu birincil müllit kristalleri gözlemlenirken, feldispat ile kilin ve feldispat, kil ve kuvarsın tepkimeye girmesiyle ise ikincil müllit kristalleri oluşmaktadır [22].

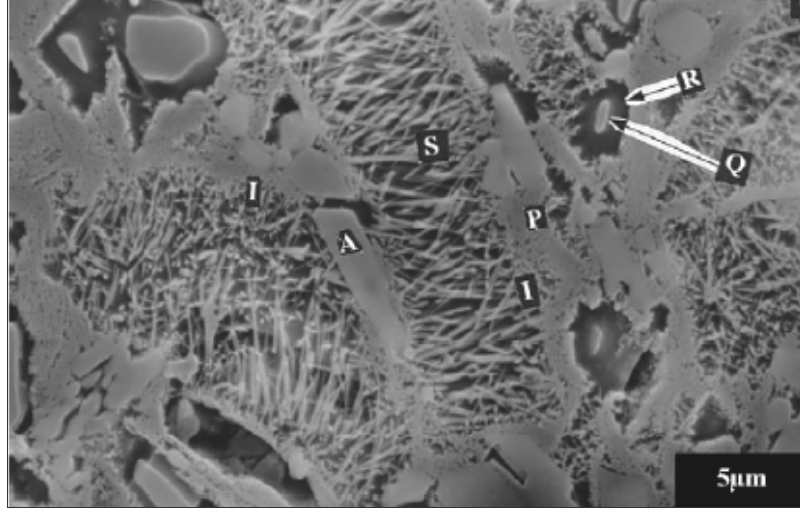
Pişme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak gelişen bir akış ve müllit oluşum şekli vardır. Şekil 2.4’ de müllit morfolojisinin şematik diyagramı ve Şekil 2.5’ de farklı tipteki müllit morfolojisinden bazı örnekler görülmektedir.



Şekil 2.4. Porselendeki müllit morfolojisinin şematik diyagramı [23]

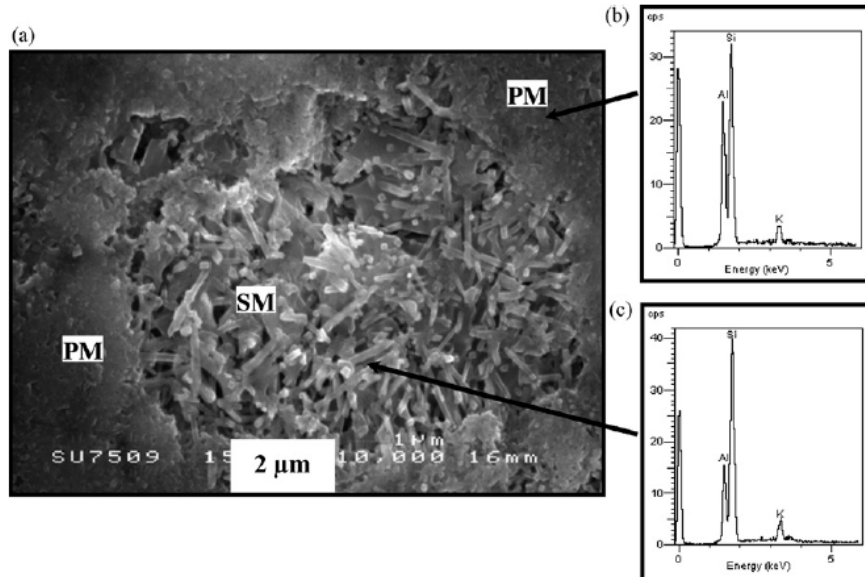
Geleneksek porselenler mikroyapıları Şekil 2.5’deki yapı gibi dolgu yapıcı geniş alümina (A) ve kuvars (Q) partikülleri ihtiva eder. Bu partiküller saf kuvars kristalinden gelen yüksek saflıkta camsı silika fazının (R) kenarlarında çözülmeye başlarlar. Çözünen bu partiküller birincil (P) ve ikincil müllitleri içeren

camsı matris sisteminde gömülürler. Birincil müllit, ikincil müllitin kille reaksiyonundan ve feldispatın erimesi ile meydana gelirken, kilin ayrışmasından dolayı ince ve pullu bir morfolojiye sahip olur [24].



Şekil 2.5. Geleneksel porselenin mikro yapısı [25]

Şekil 2.6’da birincil ve ikincil müllit oluşumlarının geleneksel porselen bir bünyedeki dağılımları ve EDX analizleri görülmektedir.



Şekil 2.6. 1200°C’ de 3 saat pişmiş dağlanmış kaolen kil numune kesitinin SEM/SE görüntüsü a) Müllit tanecikleri; b) ve c) Birincil (PM) ve ikincil (SE) müllit taneciklerinin EDX Analizi [26]

Müllit oluşumu genel olarak 2 hipoteze dayandırılır:

- Matris kuvvetlendirme hipotezi
- Dağılım kuvvetlendirme hipotezi

2.7.1. Matris Kuvvetlendirme Hipotezi

Porselen pişirimi sırasında müllit ve kristobalit gibi oluşan kristalin fazlar ve hammaddelerden gelen alümina ve kuvars tanecikleri cam faz üzerinde basma gerilimi oluşturmaktadır. Bunun nedeni, her bir hammaddenin içerisindeki bileşimlerin farklı ısı genleşme katsayısına sahip olmasından ileri gelir. Böylece her bir bileşim, kendisine has genleşme gösterirken bir taraftan da matrise basma gerilimi uygulayarak bünyenin mukavemetini artırıcı rol oynar. Matris kuvvetlendirme hipotezi, temelinde, kuvars partiküllerinin sıcaklık değişimiyle ısı genleşme farkına sebep olmasıyla başlayan bir hipotezdir.

Porselen bünyede oluşan çatlak başlangıcı ve ilerlemesi matris fazı ve matris arasındaki partiküllerin ısı genleşme katsayıları ile ilintilidir. Pişirme işlemi sırasında, eğer sistemdeki partiküller matris fazına göre daha fazla küçülme gösterirse partiküller çevresinde, çevresel çatlaklar oluşur. Çünkü, artan sıcaklığa bağlı olarak genleşme eğilimi gösteren partiküllere matris fazı tolerans göstermeyeceği için çevresel çatlaklar meydana gelir. Porselenler yüksek sıcaklıklarda pişirilirlir ve soğuma esnasında kuvarsın hızlı dönüşümü nedeniyle, bu durum mukavemeti olumsuz etkiler. Eğer matris fazı, partiküllerden daha yüksek bir ısı genleşme katsayısına sahipse bu durumda matris tanecikler çevresinde büzülme gösterecektir. Böylelikle radyal çatlaklar oluşum gösterir. Fakat radyal çatlaklar birbiri ile kenetlenir ve çatlağın büyümesi engellenmiş olur. Her ne kadar bu durum mukavemeti olumsuz açıdan etkileyecek olsa da porselen bünyede cam fazdan daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip partikül ya da kristalin fazlar olmadığı için bu etki önemszenmeyebilir [27].

2.7.2. Dağılım Kuvvetlendirme Hipotezi

Dağılım kuvvetlendirme hipotezi dağılmış partiküllerin Griffith kusurlarının büyüklüğünü sınırlandırdığını öngörür. Hasselman ve Fulrath cam

içerisindeki alümina kürelerinin cam-seramik kompozitlerinin mukavemetine olan etkisi üzerinde çalışmışlardır [28]. Mukavemet çalışmaları cam-seramik kompozitlerinin mukavemetinin, düşük hacim oranlarında dağılmış fazın hacim kesrinin bir oranı olduğunu gösterir. Dağılmış fazın yüksek hacim oranlarında mukavemet; hacim kesrine ve dağılmış fazın tane boyutuna dayalıdır [29]. Maity ve arkadaşları [30,31] bir miktar kuvarsın silimanit ve feldispatın da kordierit ile yer değiştirmesi durumunda mukavemetin arttığını belirtmişlerdir. Bu hipoteze göre silimanit ve kordierit, cam matris içerisinde dağıtıcı katı olarak kullanılabilir; sonuç olarak da mukavemet artışı olur. Dağılım kuvvetlendikçe mukavemet artışı olduğu gözlenmiştir.

Porselen bünyelerde cam matrisin termal ısı genleşme katsayısı, dağılmış partiküllere nadiren uyduğu için matrisin kuvvetlendirilmesi nedeniyle daima bir güçlendirme durumu söz konusudur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Hammadde olarak kaolinit, kil, kuvars, sodyum feldispat (albit) ve vollastonit bünye kompozisyonunda kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan hammaddeler ve kimyasal analizleri

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K*
Kil	48,81	30,54	1,20	0,05	0,29	0,26	0,24	2,26	16,95
Kaolen	62,63	27,0	0,48	0,37	0,23	-	-	0,14	9,15
Kuvars	98,60	0,94	0,05	-	-	-	-	0,02	0,28
Albit	69,90	18,32	0,1	0,17	0,83	-	10,10	0,31	0,27
Vollastonit	51,2	0,59	-	0,02	45,5	-	0,25		1,45

* K.K: Kızdırma Kaybı

3.2. Reçete Hazırlama

Yapılan çalışmada yumuşak porselen reçetesi baz alınmıştır. Yumuşak porselen bünye kompozisyonundaki kil, kaolen ve kuvars miktarları sabit tutularak, reçetede bulunan albit yerine farklı oranlarda vollastonit ilave edilmiştir. Hazırlanan numuneler 1150 ve 1250°C sıcaklıklarda pişirilmiştir.

Hazırlanan 5 farklı reçetenin karışım oranları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Numune reçeteleri (% ağırlıkça)

HAMMADDELER	REÇETELER				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
KİL	9	9	9	9	9
KAOLEN	46	46	46	46	46
KUVARS	14	14	14	14	14
ALBİT	31	23,25	15,5	7,75	0
VOLLASTONİT	0	7,75	15,5	23,25	31

Kullanılan vollastonit, albit ve kuvars öğütülmüş olarak temin edilmiştir. Bu hammaddelerin tane boyut dağılımları, tane boyut ölçüm cihazı¹ ile ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları; Kuvars için D(50) değeri 22,19, albit için 23,37 ve vollastonit için ise 27,14 μm 'dir.

Standart yumuşak porselen bünye reçetesi A-1 olarak isimlendirilmiştir. Bu reçeteye ağırlıkça %7,75, %15,5, %23,25, %31 oranlarında vollastonit ilave edilmiştir ve sırasıyla A-2, A-3, A-4 ve A-5 olarak adlandırılmıştır.

Tartılan hammaddelere saf su ilave edilerek mikserde 1,5 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan çamurlar 60 mesh lik (250 μm) elekten geçirilmiştir. Çamur içine çubuk mıknatıslar atılarak, 2 saat süresince bekletilip, manyetik özellikteki safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu işlemin ardından çamurlar tekrar karıştırılmış ve Na – silikat ilavesi ile çamurun gerekli viskozite ve litre ağırlığı değerleri sağlanmıştır.

Çamurlar 24 saat boyunca dinlendirildikten sonra 3,5 cm x 20,0 cm x 1,0 cm boyutlarındaki alçı kalıplara dökülmüştür. Kalıptan alınan çubuklar etüvde² 24 saat süre ile kurutulduktan sonra ham mukavemet değeri mukavemet cihazı³ ile ölçülmüştür. Geliştirilen bünyelerin sinterlenme davranışları, Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. % 5-5,5 oranında nemlendirilerek hazırlanan granüller 15*5 mm boyutunda standart kalıpta 400 kg/cm² basınçta preslenmiştir.

¹ Malvern Master Sizer Hydra 2000 G

² Nüve FN 500

³ Instron 5581

Sektördeki ortalama ısıtma hızı olan 25°C/dk ile 1300°C'ye kadar sürekli bir pişme periyodu uygulanan bünyelerin sinterleşme hızının maksimum olduğu tepe sıcaklığı tespit edilmiştir. Tespit edilen tepe sıcaklığı endüstriyel fırın rejimi uygulanarak sinterleşme davranışları incelenmiş ve bünyelerin pişme aralıkları belirlenmiştir.

Kurutulmuş numuneler 1150 ve 1250°C' de laboratuvar tipi gazlı fırında⁴ pişirilmiştir. Pişirilen bu numuneler daha önce ham mukavemet ölçmek için kullanılan aynı mukavemet cihazı³ ile 3 noktalı eğme metodu kullanılarak mukavemet testine tabii tutulmuştur. Su emme deneyi için, pişirilen numuneler (kırılmış pişme mukavemeti çubukları) kullanılmıştır. Çubuklar etüvde kurutulduktan sonra, ortamdaki nem almaması için desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide tartımları yapılarak kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Numuneler daha sonra saf su içerisinde kaynatılmış ve kaynatma sonrası su içerisinde 24 saat beklemeye alınmıştır. Sudan çıkarılan numunelerin üzerindeki su damlacıkları beklemeksizin nemli bir bezle silinmiş ve numuneler bu şekilde tartılmıştır. Yaş tartım ile kuru tartım arasındaki farkın kuru ağırlığa oranıyla su emme değerleri tespit edilmiştir. Pişirilen numunelerin porozite değerleri Arşimet metodu ile ölçülmüştür. Tüm numunelerin renk ölçümleri renk ölçüm cihazında⁵ yapılmıştır.

Ayrıca hazırlanan numunelerin pişme küçülmeleri hesaplanmıştır. Hazırlanan yumuşak porselen bünyelerin ham ve pişmiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş ve her bir numunenin lineer pişme küçülmesi hesaplanarak ortalama değerleri alınmıştır. Pişen porselenin pişme sıcaklığının ve fırın sonrası oluşan yapının verimliliğini anlayabilmek açısından su emme deneyi yapılmıştır. Belirli sıcaklıklarda pişen numuneler öncelikle soğutulmuş, tartımları yapıldıktan sonra 4 saat metal bir kaptaki kaynatılmış ve daha sonra yaş tartımları yapılarak, su emmeleri ilk ve son tartıma göre yüzdesel olarak hesaplanmıştır. Pişen numunelerin sır ve bünye arasındaki ısıl genleşme katsayılarının uyumunu görebilmek içinde standart porselen sırları ile sırlandı ve sırlı bünyelere Harkort Testi yapılmıştır. Pişmiş numuneler 100, 120, 150°C sıcaklıklara kadar ısıtılıp her 20°C artışta 22°C'lik musluk suyuna daldırılarak çatlak oluşumunun olup olmadığı gözlenmiştir.

⁴ Forno Ceramica Jet/12.LTS, Italy

⁵ Minolta CR-30C

X- ışınları difraktometresi⁶ ile $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ışıması kullanılarak 20-90° aralığında, 2°/dk tarama hızı ile yapıldı pişirilen numunelerde bulunan mevcut fazlar tespit edilmiştir. Tozların termomekaniksel davranışı TG/DTA⁷ analizleri ile kuru hava atmosferi altında yapılırken, pişmiş numune mikroyapıları, kırık ve HF ile dağlanan yüzeyden ikincil elektron yöntemi ile taramalı elektron mikroskobu⁸ kullanılarak incelenmiştir. Mikroyapı analizi sırasında elementel kimyasal analiz de yapılmıştır.

⁶ Rigaku Rint 2200 XRD, Nagoya, Japan

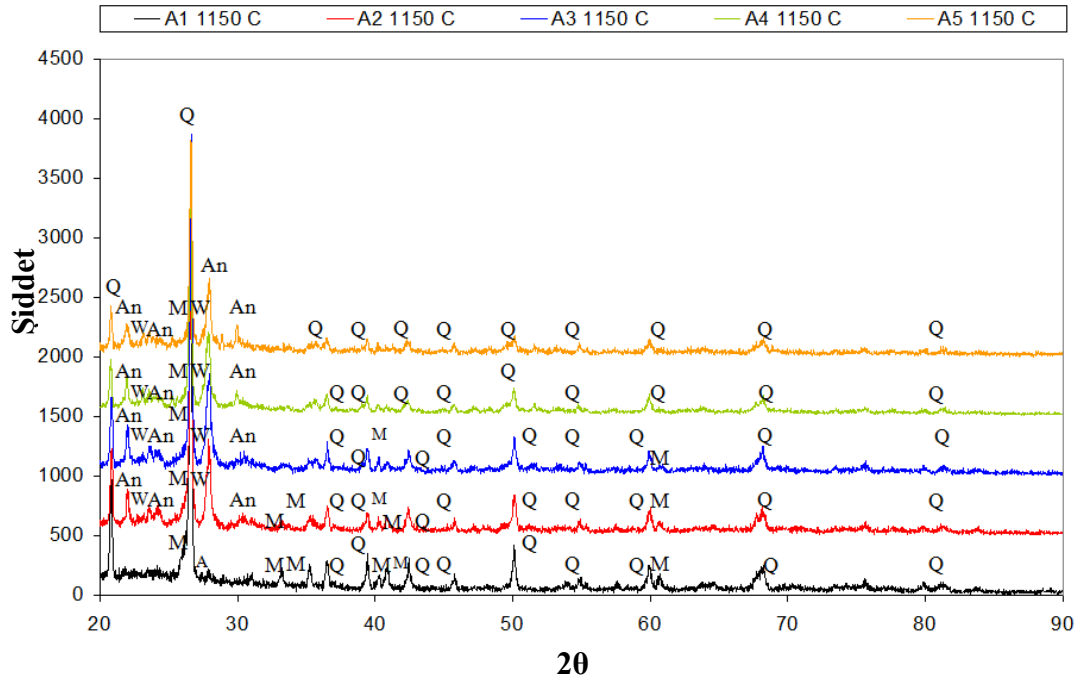
⁷ Netzsch STA 409 PG TG/DTA, Almanya

⁸ ZEISS EVO TM 50 VP, England

4. SONUÇLAR VE YORUM

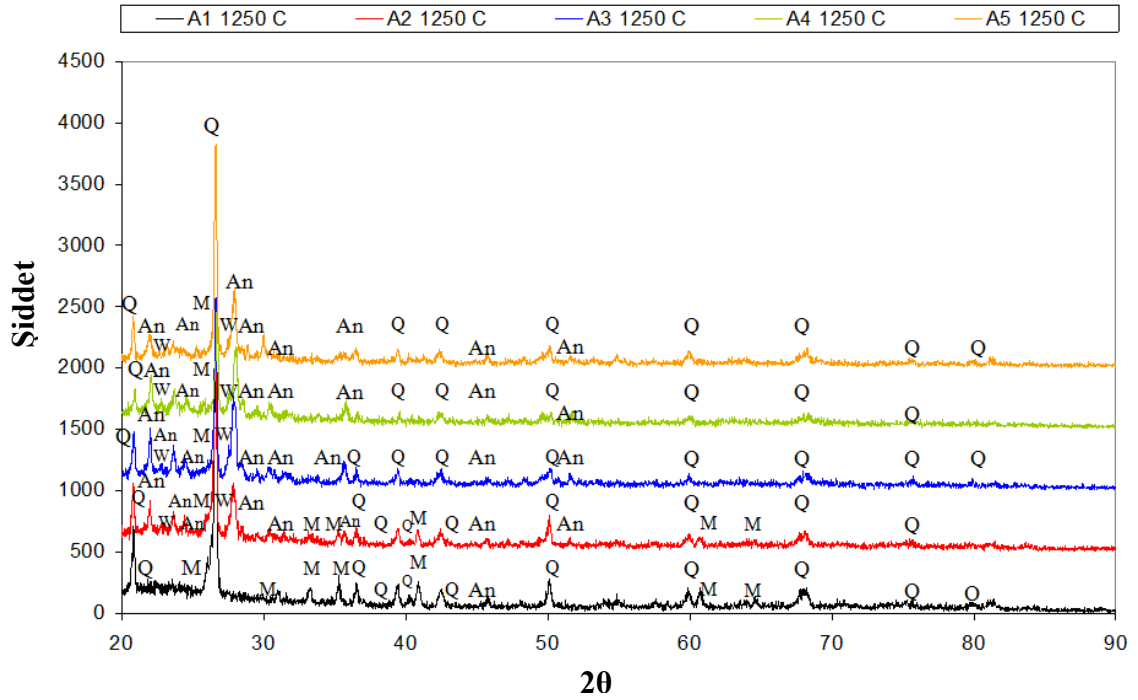
4.1. X - Işınları Difraktometresi

Yapılan X-ışınları difraktometresine göre yapıda ağırlıkça artan vollastonit ilavesi ile birlikte yapıdaki fazların değişimleri incelenmiştir.



Şekil 4.1. 1150°C’ de pişen bünyelerin X - ışınları difraktogramı

Şekil 4.1 incelendiğinde artan vollastonit ilavesi ile birlikte yapıda anortit fazı tespit edilmiştir. Vollastonit miktarının arttırılmasıyla anortit fazına ait pikler daha keskin olmaya başlamıştır. Ayrıca müllite ait piklerin vollastonit ilavesi ile birlikte giderek daha az görülmeye başlandığı söylenebilir. Ayrıca artan vollastonit ilavesi birlikte yapıda amorf yapının azaldığı görülebilir.



Şekil 4.2. 1250°C’ de pişen bünyelerin X- ışınları difraktogramı

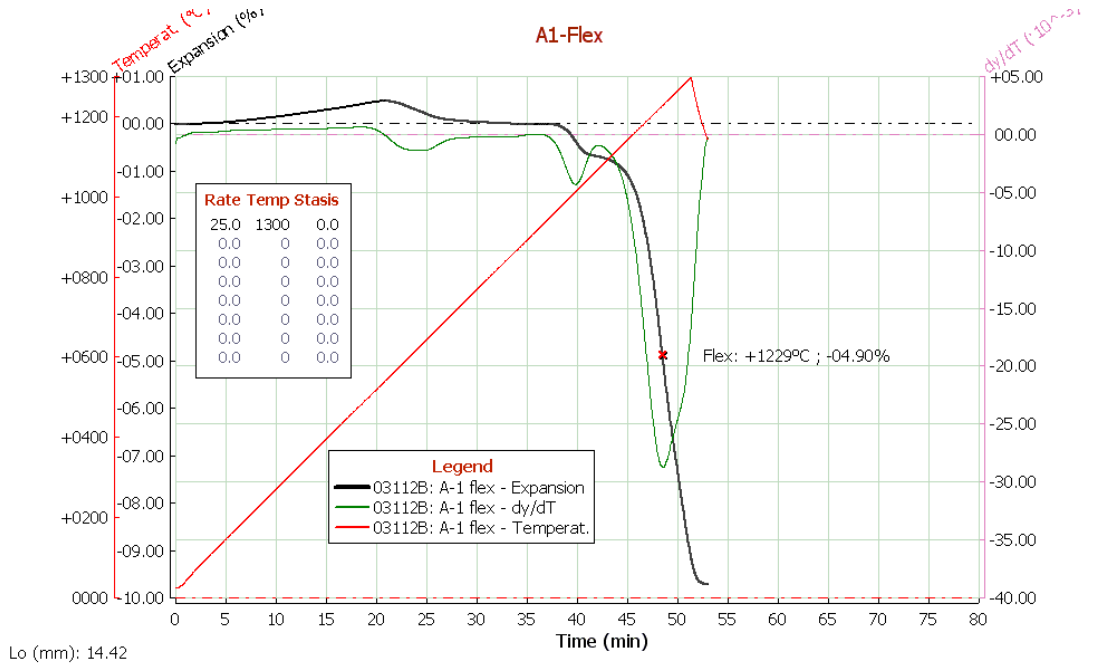
Şekil 4.2 incelendiğinde 1250°C’de pişen numunelere ait fazlarla benzer fazların çıktığı görülmektedir. Vollastonit ilavesi ile birlikte yapıda anortit fazının artışı 1250°C’de görülmektedir. Ayrıca A-1 numunesinde 20-30 2θ aralığında amorf yapının varlığı yapıya eklenen vollastonit ilavesi ile birlikte azalmaya başlamıştır. Her iki pişirim sıcaklığında da aynı derecelerde görülen amorf yapının azalmasının sebebi vollastonitin yapıdaki sıvı faz sinterlemesini geciktirmesinden kaynaklanmaktadır.

4.2. Optik Dilatometre Sonuçları

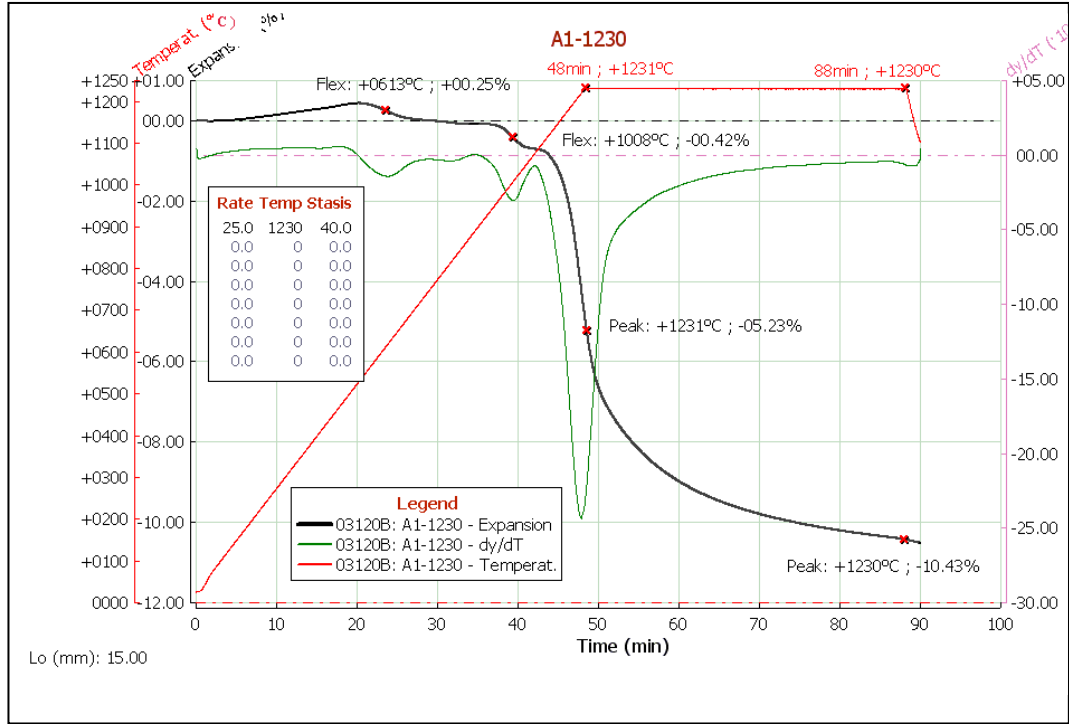
Şekil 4.3’de 25°C/dk ısıtma hızı ile 1300°C’ye kadar sürekli pişme periyodu uygulanmıştır. Şekilde bünyenin zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişim ve türevi görülmektedir. Genleşme eğrisi üzerinde “flex” noktası olarak tanımlanan nokta sinterleşme hızının maksimum olduğu sıcaklık değerini göstermektedir. A-1 standart bünyesi için sinterleşme hızının maksimum olduğu sıcaklık 1230°C’dir. Sıcaklığa bağlı olarak çizilen grafikte genleşme eğrisi türevinin pik yaptığı noktaya karşılık gelen sıcaklık değeridir. Ayrıca yine

Şekil 4.3’de A-1 numunesinde sinterleşmenin %4,90 değerinde bir çekme görülmektedir [32].

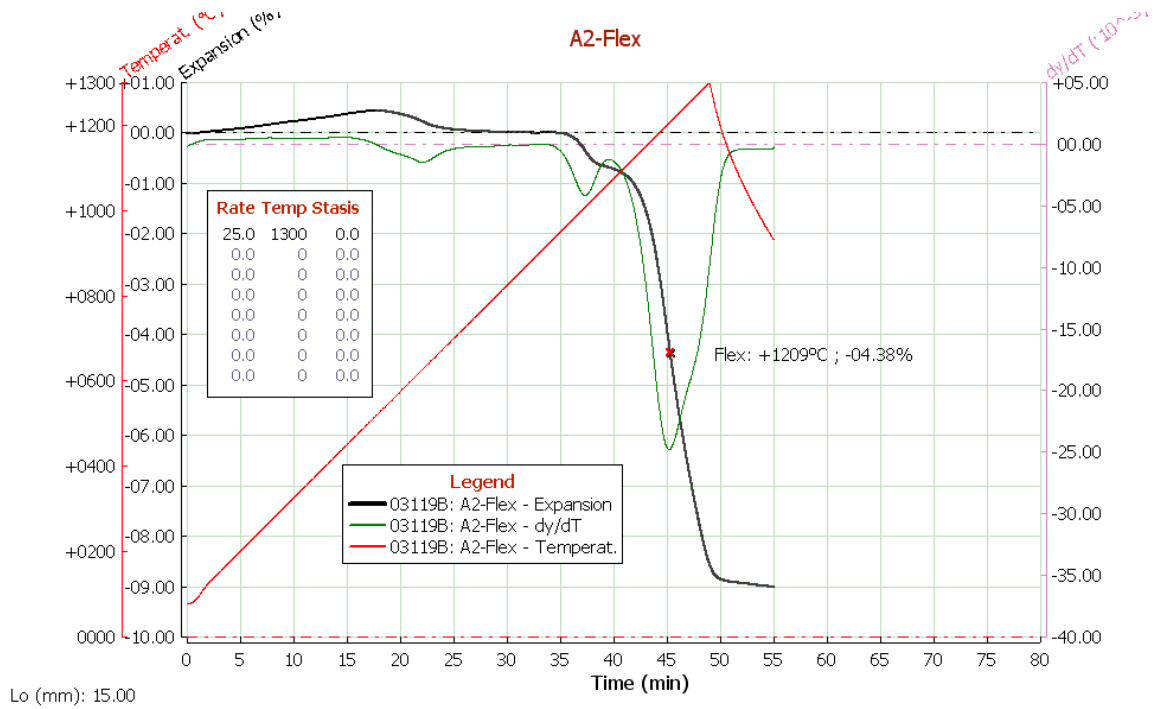
Şekil 4.4 üzerinde genleşme eğrisi türevinin sıfır olduğu nokta sinterleşmenin tamamlandığı noktadır ve bu noktaya karşılık gelen zamanda tepe sıcaklığında bekleme süresidir. A-1 standart bünyesi 1230°C tepe sıcaklığında 40 dk bekleme sonrasında çekme değerinin sabit değere ulaşmadığı, bünyenin hala çekmeye devam ettiği gözlenmiştir. Sinterlenmenin tamamlanması için aynı tepe sıcaklığında bir süre daha beklenmesi ya da tepe sıcaklığının artırılması gerekli görülmektedir [33].



Şekil 4.3. Standart bünyenin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı

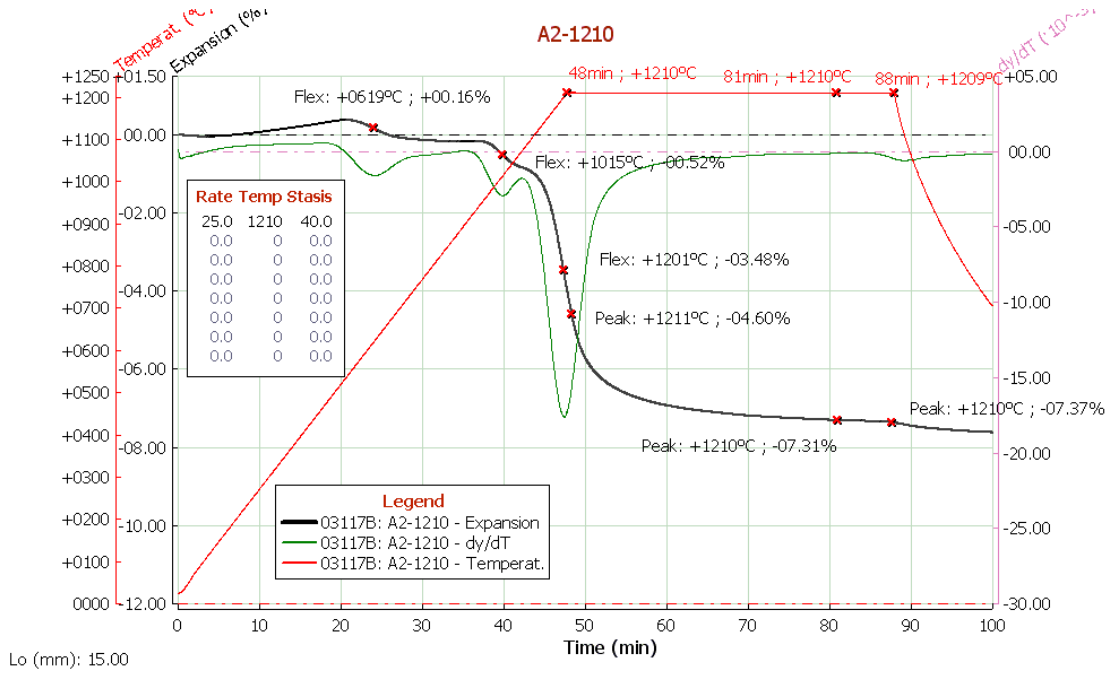


Şekil 4.4. Standart bünyenin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı



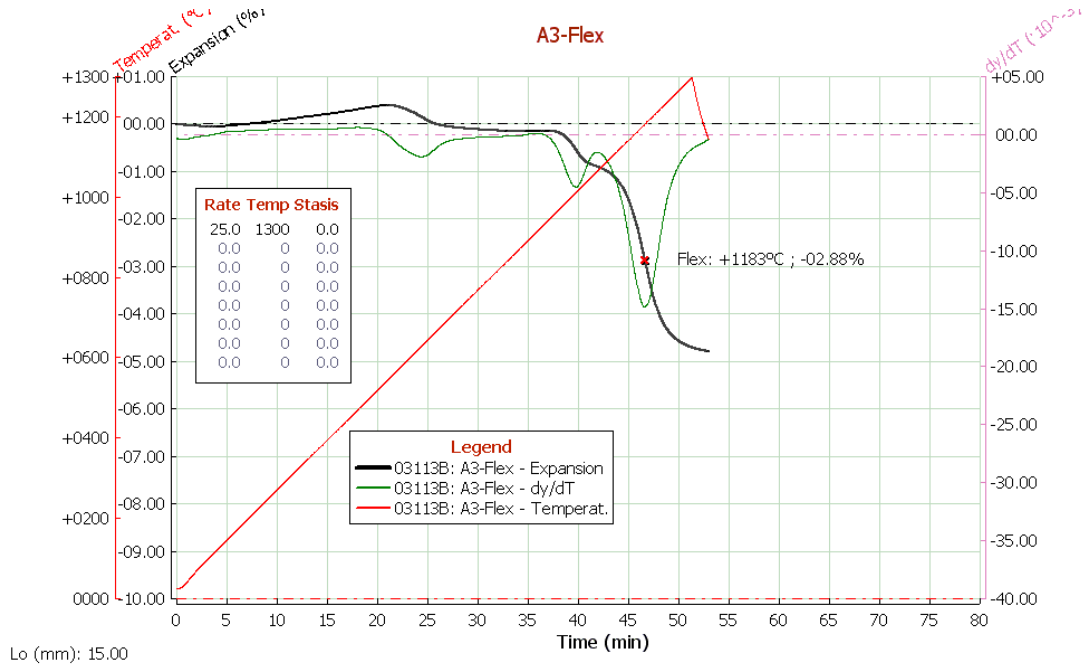
Şekil 4.5. A-2 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı

Şekil 4.5 'de görülen A-2 numunesine ait sürekli pişme periyodundaki sinterlenme eğrisi görülmektedir. Bu eğride A-2 bünyesi için sinterlenme hızının maksimum olduğu nokta yaklaşık 1210 °C olarak belirlenmiştir. Sinterlenme sonunda meydana gelen çekme de %4,38'dir. Bünyenin 1210 °C' de 40 dk bekleme sonrasındaki sinterlenme eğrisi Şekil 4.6'da görülmektedir. Bünye tepe sıcaklığında 40 dk beklemesine rağmen genleşme eğrisine ait türev sabit bir sıfır değerini göstermektedir. Böylece 33 dakikalık bir bekleme süresi bünyedeki çekme eyleminin son bulması için yeterli bir süre olarak Şekil 4.6'da görülmektedir. Ağırlıkça %7.75 vollastonit kullanılarak hazırlanan A-2 reçetesi ile pişme sıcaklığı 1230°C'den 1210°C'ye düşürülmüştür

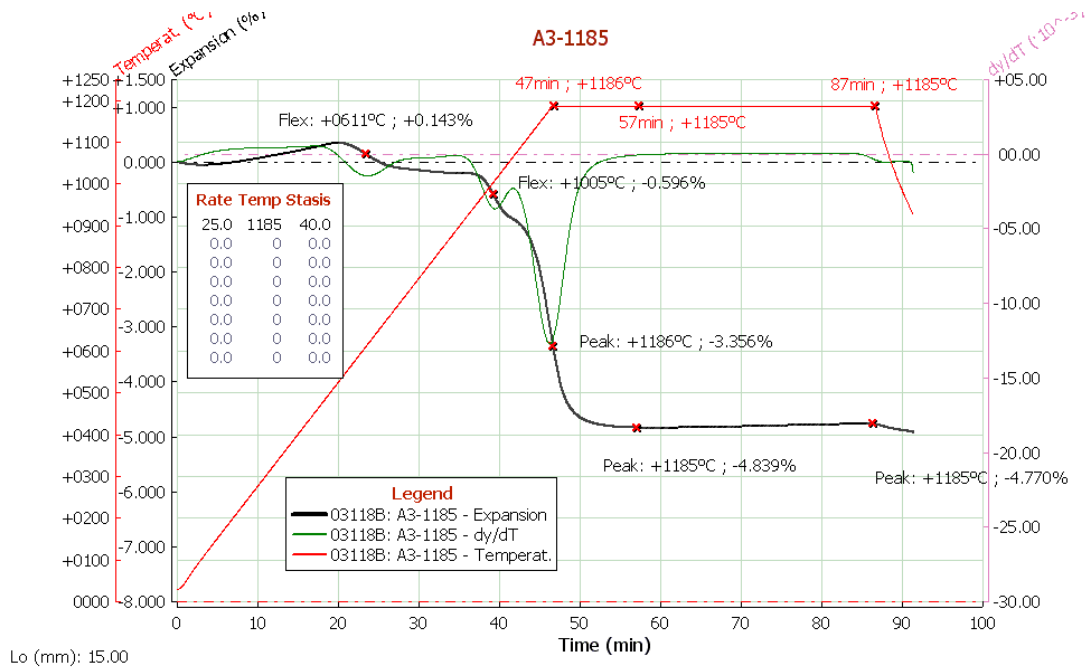


Şekil 4.6. A-2 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı

Şekil 4.5 ve 4.6 incelenecek olursa vollastonit ilavesi ile birlikte pişme sıcaklıklarının ve pişirim eğrisindeki bekleme süresinin azaldığı görülmektedir.



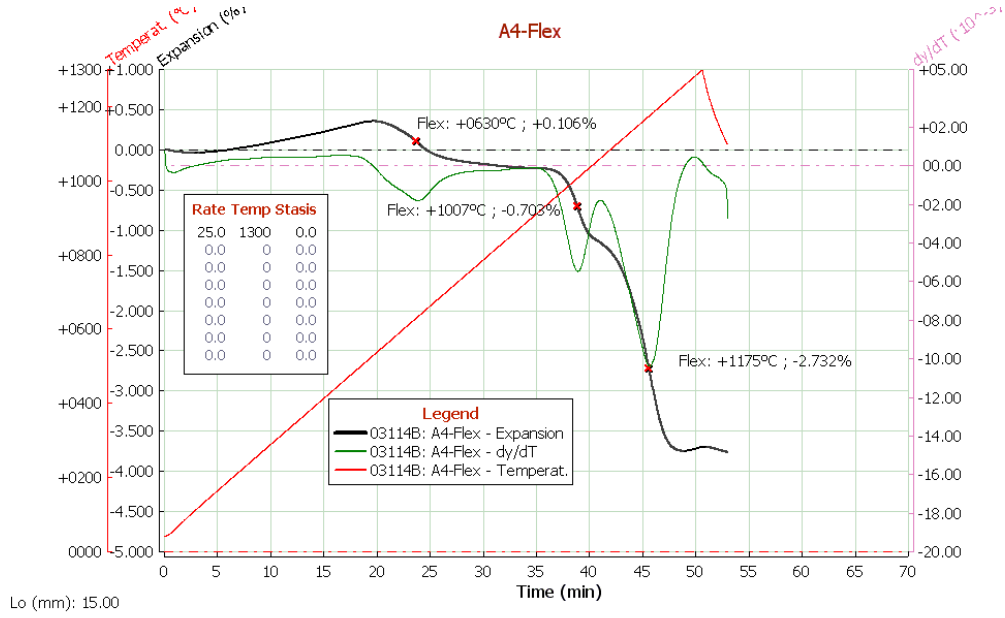
Şekil 4.7. A-3 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı



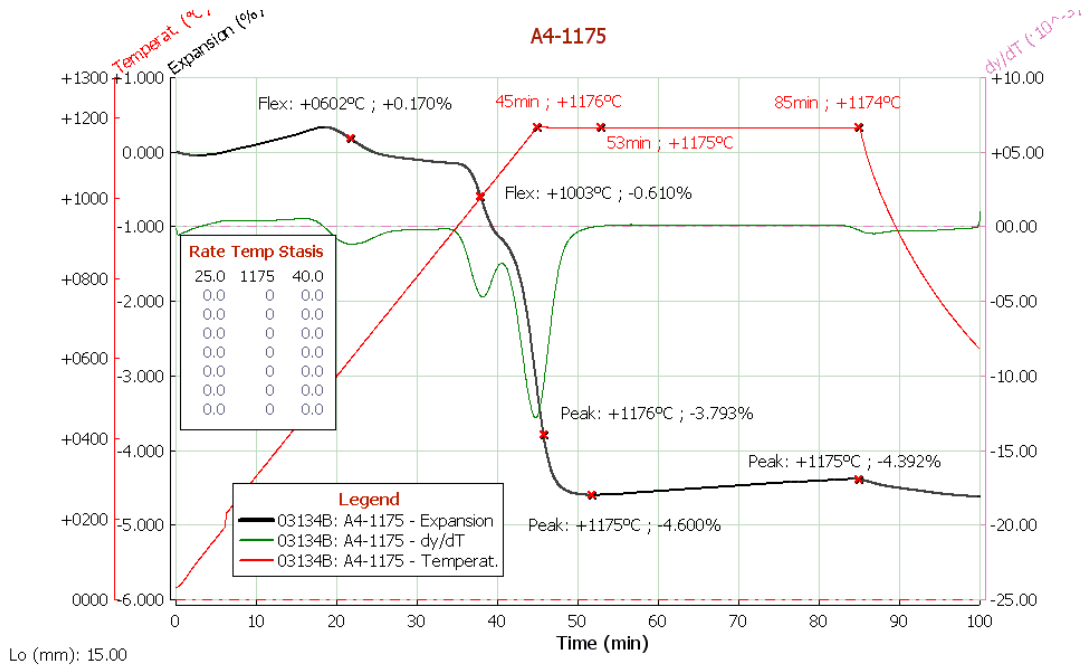
Şekil 4.8. A-3 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı

Şekil 4.7 ve 4.8 incelendiğinde A-3 bünye kompozisyonunda pişme sıcaklığının 1185°C, sinterlenme sonunda ise %2,88'lik bir çekme olduğu görülmektedir. A-3 bünyesinde ağırlıkça %23,25 vollastonit ilavesi bulunmaktadır. Bu oranla birlikte sinterleme sıcaklığının A-1 ve A-2 reçetelerine nispeten A-3

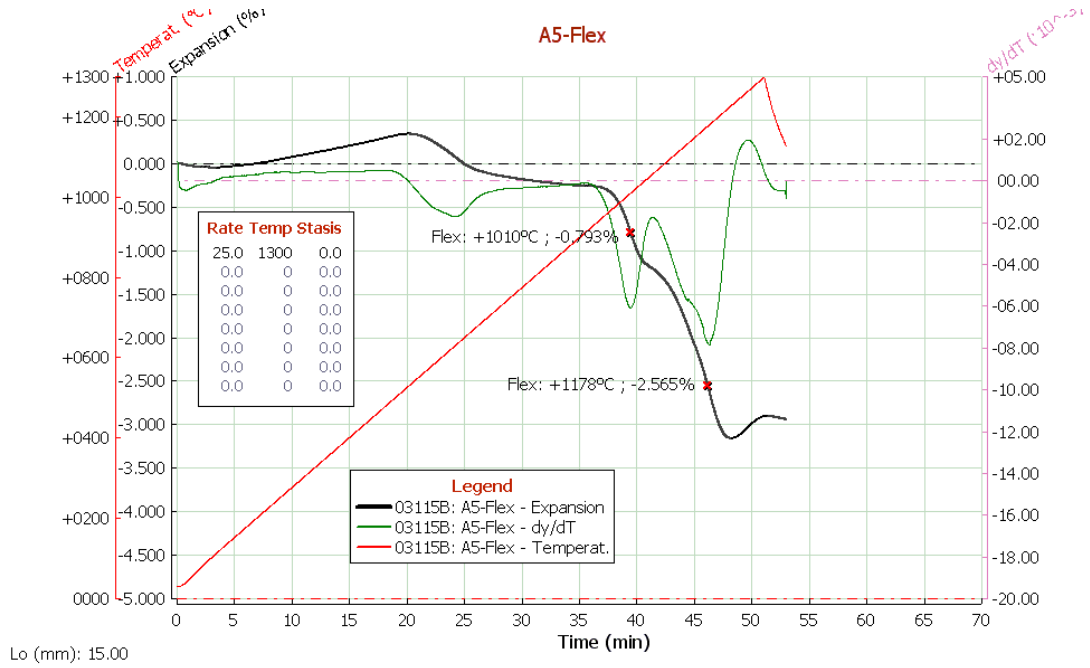
bünyesinde daha düşük sinterleme sıcaklığı olduğu görülebilir. Bu sıcaklıkta (1185°C'de) grafikte genleşme eğrisi türevinin pik yaptığı noktaya karşılık gelen sıcaklık değeridir. Yani bünyenin küçülmesi durmuş ve artık bünye olgunlaşmıştır.



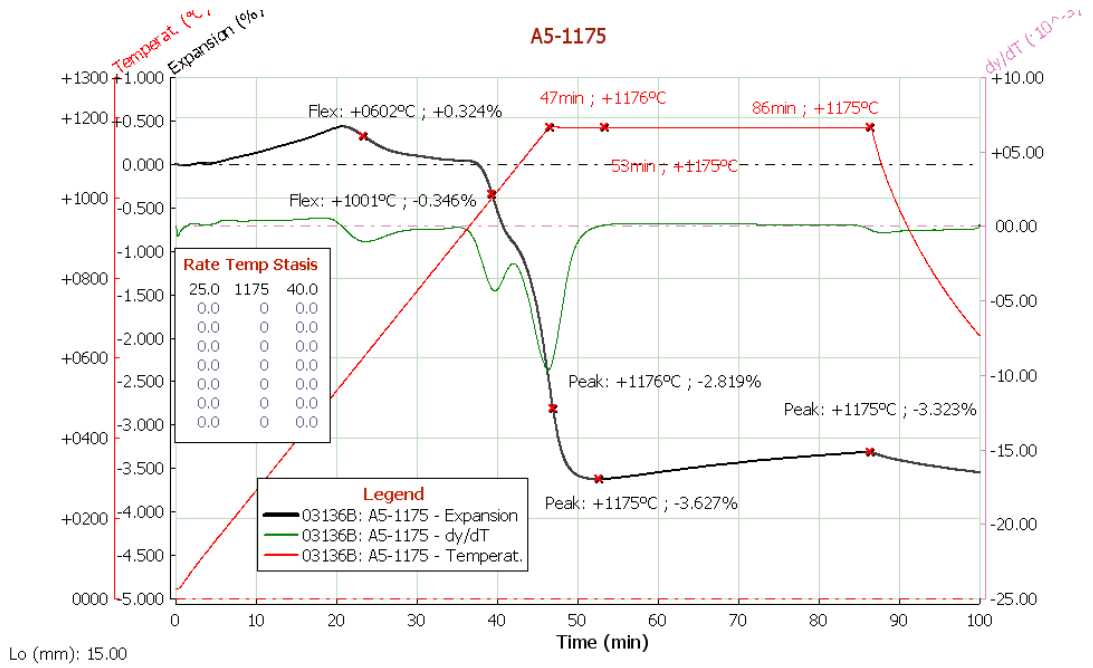
Şekil 4.9. A-4 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı



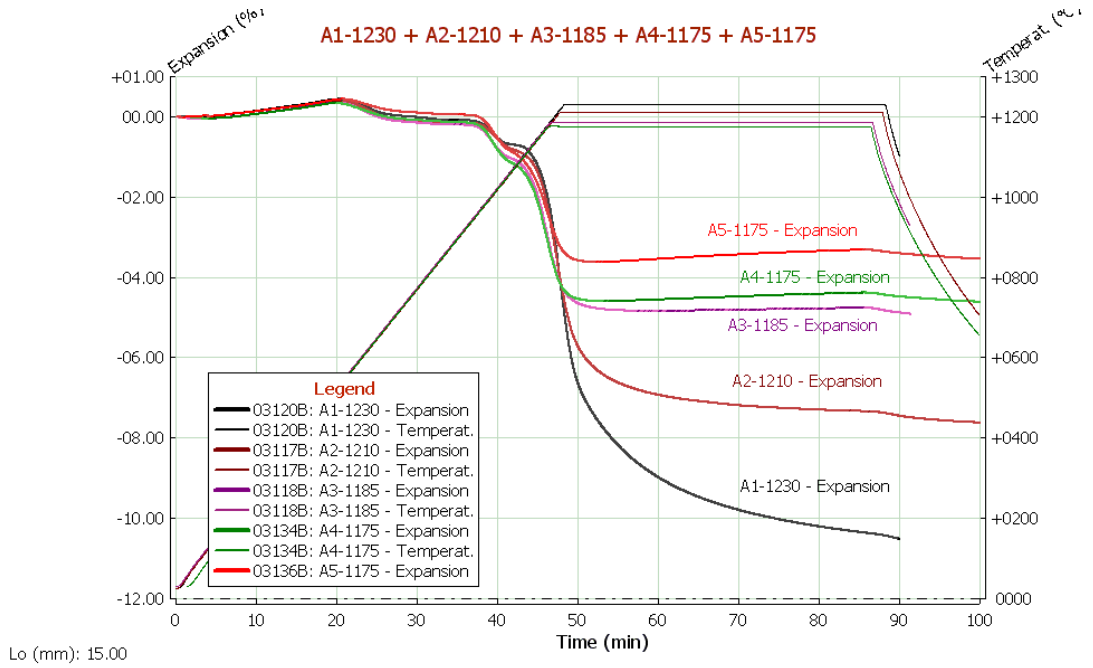
Şekil 4.10. A-4 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı



Şekil 4.11. A-5 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı



Şekil 4.12. A-5 bünyesinin optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı



Şekil 4.13. Bütün numunelere ait optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve % çekme miktarı

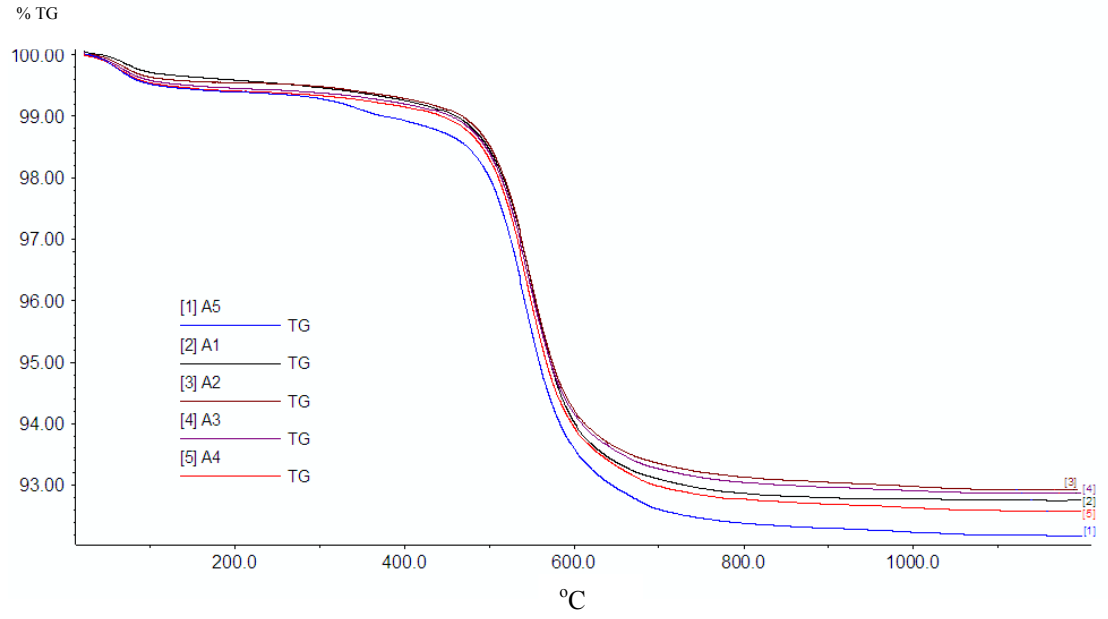
Şekil 4.8, 4.10 ve 4.12 incelendiğinde artan vollastonit oranı ile birlikte numunelerin çekme değerlerinin düştüğü, pişirim sıcaklığı ve plato (bekleme sürelerinin) düştüğü görülmektedir.

Bu sonuçlara göre 1150°C'deki pişirim sıcaklığı hiçbir numune için uygun olmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle porozite ve su emme değerlerine bakılacak olursa artan vollastonit ilavesi ile birlikte porozite ve su emme değerlerinin arttığı görülmektedir. 1150°C'de en yüksek porozite değerinin A-1 numunesinde görülmektedir. Çünkü A-1 numunesinin pişirim sıcaklığı 1230°C'dir.

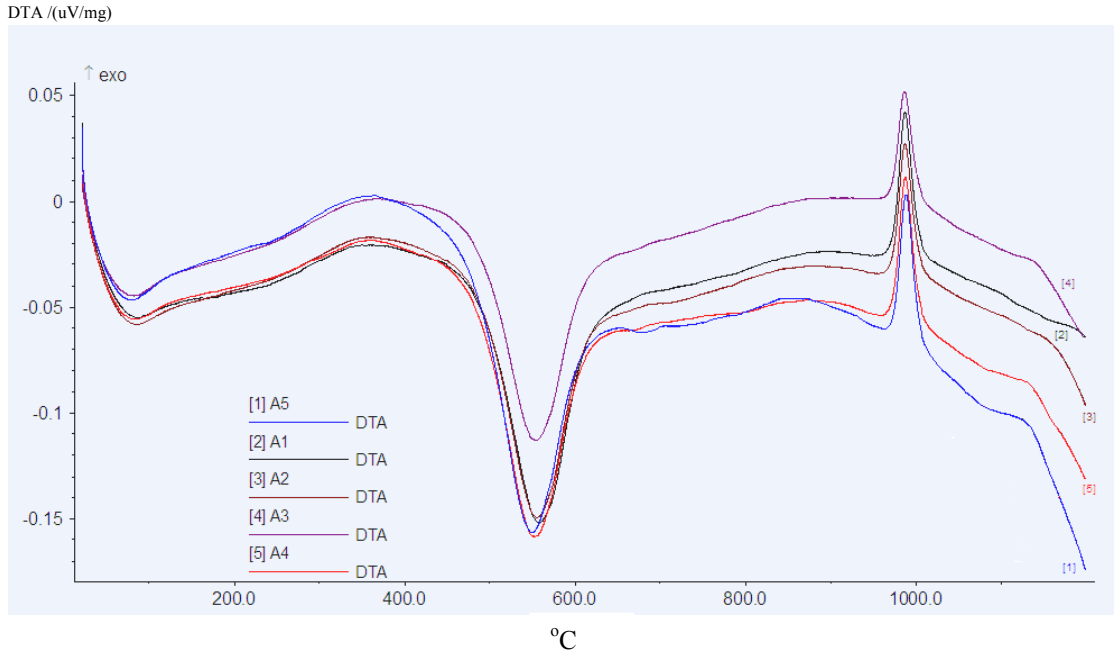
Optik dilatometre sonuçlarından tüm fleks sonuçları incelendiğinde Şekil 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 4.11 incelendiğinde birincil türev sonuçlarına göre sinterleme süreleri düşüş göstermektedir. Tüm bünyelerin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı incelendiğinde vollastonit miktarı ile sinterleme sıcaklıklarının düştüğü görülmektedir. Birincil türev sonuçlarına bakıldığında (dy/dt), sinterleme sıcaklığının düşmekte olduğu ve birincil türev eğrisinin başlangıç ve bitiş noktaları aralığının daralmasından sinterleme hızının arttığı

görülebilir. Şekil 4.13’de bütün numunelere ait optimum tepe sıcaklığında bekleme süresi ve yüzdesel çekme miktarları görülmektedir [34].

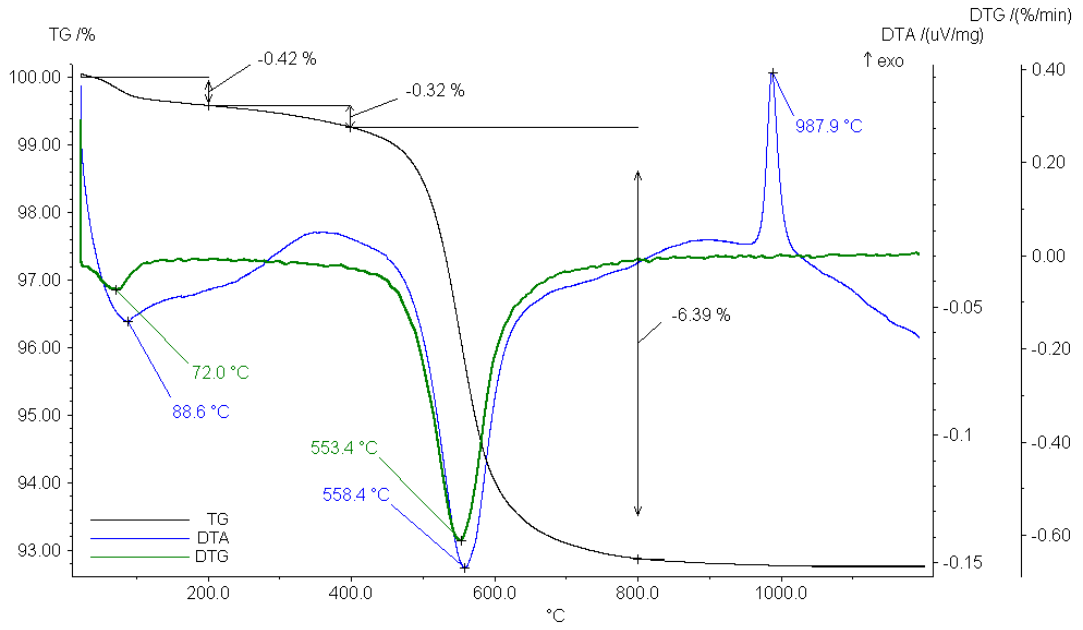
4.3. Termal Analiz Sonuçları



Şekil 4.14. Tüm reçetelere ait TG (Termo Gravimetrik Analiz) sonuçları



Şekil 4.15. Tüm reçetelere ait diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçları



Şekil 4.16. A-1 standart bünyesine ait diferansiyel termal analiz sonuçları

Şekil 4.14, 4.15, ve 4.16 incelendiğinde tüm numunelere ait TG/DTA eğrilerinde bir fark görülmemektedir.

Tüm numunelere ait TG eğrisi incelendiğinde 100°C'ye kadar olan fiziksel su kaybı görülmektedir. DTA eğrisinden de görüldüğü gibi bu noktada endotermik pik oluşmuştur. 400 °C' ye kadar olan ağırlık kaybının sebebi organik safsızlıkların uzaklaşmasıdır. Ayrıca 400-800 °C arası kimyasal bağlı suyun uzaklaşması ile bir ağırlık kaybı görülmektedir. Bu ağırlık kaybı kuvvetli bir pik oluşturmuştur. Endotermik reaksiyon veren ve 500-600 °C'de kimyasal bağlı suyun uzaklaşması sonucu silis ve alümina içeren meta-kaolinit dönüşümü bu pik içerisinde değerlendirilebilir (2.1).

Yaklaşık 1000°C civarında ise ekzotermik pik görülmektedir. Bunun sebebinin ise müllit ve anortit fazının oluşmaya başlamasıdır. 1150°C civarında ise başlayan ekzotermik pikin ise sıvı faz oluşumdan kaynaklandığı söylenebilir.

4.4. Pişme Küçülmesi Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda ve kompozisyondaki bünyelerin pişme küçülmeleri Çizelge 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Hazırlanan numunelerin pişme küçülmesi değerleri

Numuneler	Pişme Küçülmesi (%)	
	1150 °C	1250 °C
A-1	9,66	10,50
A-2	5,90	6,15
A-3	3,30	4,20
A-4	2,20	3,70
A-5	2,72	-

Çizelge 4.1’deki sonuçlara bakıldığında albit yerine vollastonit ilavesi ile her iki sıcaklıkta pişirilen bünyelerin pişme küçülmesi azalmıştır. Ağırlıkça bünyesinde vollastonit bulundurmayan ve 1150°C’de pişen A-1 reçetesi %9,66 pişme küçülmesine sahipken, bünyeye vollastonitin eklenmesiyle beraber bu değer %2,72’ye kadar düşmüştür. Aynı şekilde 1250°C’de pişen aynı A-1 reçetesine göre diğer reçete denemelerinde pişme küçülmesi vollastonitin reçeteye girmesi ile düşüş göstermiştir.

Çizelge 4.1.’deki bu düşüşün sebebi artan sıcaklıkla beraber vollastonit ilavesinden ve sıcaklığın yeterli gelmemesinden kaynaklanmaktadır (bkz. Şek.4.11). Böylece pişme küçülmesi 1150 °C’de pişen başlangıç reçetesine göre, artan vollastonit ilavesi ile beraber yaklaşık % 72 değerinde, 1250 °C’de ise %65 değerinde düşüş göstermiştir. Şekil 4.1 ve 4.2’deki XRD sonuçları incelenecek olursa vollastonit ilavesi ile birlikte yapıdaki anortit (CaSiO_3) miktarının arttığı görülmektedir. Anortit çeriğindeki Ca^{+2} iyonun yapıdaki katyon alan mukavemetini arttırdığı için viskozite artmaktadır. Bu nedenle akışkanlık düşer ve bünye daha kararlı hale gelir. Böylece vollastonit miktarı ile pişme küçülmesi değerinin azaldığı söylenebilir.

Özellikle 1250°C’ de pişirilen A5 kompozisyonunda herhangi bir pişme küçülmesi tespit edilememesinin nedeni bünyede oluşan deformasyondur. Ayrıca sıcaklık artışında pişme küçülmesinin arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.13. incelendiğine bu bünynenin pişirim sıcaklığı 1175°C’dir. Verilen 1250°C’nin bünynenin aşırı pişmesine sebep olduğu söylenebilir.

Artan sıcaklıkla aynı kompozisyona ait fakat iki farklı sıcaklıkta pişirilen numunelerde kıyaslama yapıldığında 1250°C’de pişen numunelerde daha fazla pişme küçülmesi görülmektedir. Bunun nedeni bu pişirim sıcaklığında numunelerin tamamen sinterlenmiş olmasıdır. Optik dilatometre sonuçları toplu olarak incelenirse, vollastonit ilavesi ile birlikte pişirim sıcaklıklarının düştüğü gözlemlenmiş ve 1250°C’nin geliştirilen bünyelere göre fazla bir pişirim sıcaklığı olduğu görülmüştür.

4.5. Deformasyon Sonuçları

Hazırlanan reçetelerin farklı pişme sıcaklarında gösterdikleri lineer deformasyon değerleri Çizelge 4.2’ de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Hazırlanan numunelerin lineer deformasyon değerleri

Numuneler	Lineer Deformasyon	
	1150 °C	1250 °C
A-1	6,43 mm	8.90 mm
A-2	4,24 mm	8,27 mm
A-3	3,20 mm	5,40 mm
A-4	2,74 mm	12,00 mm
A-5	2,05 mm	-

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi artan pişme sıcaklıklarında bünyede oluşan deformasyon miktarlarının da arttığı tespit edilmiştir. 1150°C de yapılan çalışmada standart porselen reçetesine yapılan vollastonit ilavesinin bünyedeki deformasyon miktarını düşürdüğü gözlenirken, 1250°C’de pişirilen numuneler de

kararlı bir sonuç elde edilememiştir. Bunun nedeni artan sıcaklıklarda yüksek vollastonit içeriğinin yapıda homojen pişme sürecini engellemesi ve artan sıcaklığın yapıdaki viskozite değerini düşürmesidir. Viskozite düşüşünün yapıdaki homojen pişirimi sürecini etkilediği ve lineer deformasyon derecesini arttırdığı söylenebilir.

1150°C’de pişen A-1 reçetesi ile A-5 reçetesinden yaklaşık olarak %68’lik düşüş olmuştur. Bunun sebebi anortit (CaSiO_3) içeriğindeki Ca^{+2} iyonun yapıdaki katyon alan mukavemetini arttırdığı için sıvı fazın viskozitesini arttırdığı ve buna bağlı olarak da deformasyon miktarını düşürdüğü söylenebilir.

4.6. Porozite Sonuçları

Hazırlanan reçetelerin farklı pişme sıcaklarında yapılan hacimsel porozite ölçümleri (%) Çizelge 4.3’ de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Numunelerin hacimce porozite değerleri (%)

Numune Kodu	Açık Porozite (%)		Kapalı Porozite (%)	
	1150 °C	1250 °C	1150 °C	1250 °C
A-1	0,26	0,25	1,78	2,13
A-2	0,24	0,02	1,83	2,04
A-3	0,28	0,03	1,76	1,76
A-4	0.34	0	2,11	2,02
A-5	0,38	0	1,70	2,20

Çizelge 4.3 incelendiğinde 1150°C’ de pişen kompozisyonların, artan vollastonit oranının bünyedeki açık porozite oranını arttırdığı gözlenmiştir.

A-1 reçetesi ile A-5 reçetesi kıyaslanacak olursa yaklaşık 3.75 kat bir artış olduğu görülmektedir. Bunun nedeni vollastonitin 1150°C’de sıvı faz oluşumunun başlayamamasıdır. Toplu olarak optik dilatometre sonuçları

incelendiğinde (Şekil 4.11) en düşük pişirim sıcaklığı 1175°C'dir. Bu nedenle yeterli derecede sıvı faz oluşmadığından porlar yeterince kapanamamıştır.

1250°C' de pişen bünyelerde ise açık porozite miktarlarının genel olarak 1150 °C'de pişirilen numunelere kıyasla çok daha az olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise optik dilatometre sonuçları da incelendiğinde yumuşak porselen bünyelerine ait numunelerin sinterleşme sürecini tamamlamış olmasıdır.

4.7. Su Emme Sonuçları

Hazırlanan reçetelerin farklı pişme sıcaklarında yapılan ağırlıkça % su emme değerleri Çizelge 4.4' de sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Numunelerin ağırlıkça % su emme değerleri

Numuneler	Su Emme Değerleri (%)	
	1150°C	1250°C
A-1	0,50	0
A-2	0,74	0
A-3	1,57	0
A-4	2,00	0
A-5	2,01	0

Çizelge 4.4 incelendiğinde 1150°C' de pişen kompozisyonların su emme sonuçlarına bakıldığında, artan vollastonit oranlarının bünyenin porozite oranını dolayısıyla su emme değerini arttırdığı gözlenmiştir. 1150°C'de pişen başlangıç reçetesi ile aynı sıcaklıkta son reçeteye (A-5) bakıldığında yaklaşık olarak 4 kat bir artış görülmüştür. Burada yine optik dilatometre sonuçlarına bakmak gereklidir (Şekil 4.13). 1150°C'de bünyeler tam olarak sinterleşmezler. Çünkü en düşük pişirim sıcaklığına sahip olan numunenin pişirim sıcaklığı 1175°C'dir. 1250°C' de pişirilen numunelerde su emme değerlerinin çok düşük olmasının sebebi, bu pişme sıcaklığının hazırlanan bünye için yüksek geldiğinin bir diğer göstergesidir (bkz. Şekil 4.13).

Yapılan optik dilatometre analizleri de 1250°C'nin yumuşak porselen kompozisyonuna sahip numunelere fazla geldiğini göstermektedir.

4.8. Ham ve Pişme Mukavemeti Sonuçları

Yapılan üç noktalı eğme metodu ile numunelerin hem ham hem de pişme mukavemetleri ölçülmüştür. Çizelge 4.5 incelendiğinde kompozisyonda yapılan değişikliğin, bünyelerin her iki mukavemet sonucunu da etkilediği gözlenmiştir

Çizelge 4.5. Numunelerin ham ve pişme mukavemeti

Numuneler	Ham Mukavemet (N/mm ²)	Pişme Mukavemeti (1150 °C) (N/mm ²)	Pişme Mukavemeti (1250°C) (N/mm ²)
A-1	1,55	20,07	42,21
A-2	1,57	28,77	44,10
A-3	1,63	27,51	54,93
A-4	1,66	25,73	50,11
A-5	2,10	26,18	54,82

Ham bünyelerde ağırlıkça %31'lik vollastonit ilavesinin bünyenin ham mukavemetini yaklaşık %26 arttırdığı saptanmıştır. Bünyede ilave bir vollastonitin ham mukavemeti olumlu yönde arttırdığı söylenebilir. Vollastonitin ince tane boyutu nedeniyle yapı içerisinde taneler arası aralıkları doldurarak daha kompakt bir yapı oluşturması nedeniyle ham mukavemet artmıştır.

Ayrıca pişme mukavemetinde albit yerine bünye kompozisyonuna vollastonitin eklenmesiyle beraber, pişme mukavemetinde artış olduğu gözlemlenmiştir. 1150°C'de vollastonitin yapıya girmesiyle beraber sıvı faz oluşumu geciktiğinden dolayı mukavemet artışı standart reçete ile son reçete arasında yaklaşık olarak toplam %23 artış göstermiştir. 1250°C'de de yapıya ilave edilen vollastonit ile beraber mukavemet artmıştır. Artan sıcaklıkla beraber

yapıdaki pişme mukavemetinin artmasının sebeplerinden biriside yapı içerisinde kuvarsın çözünürlüğünün artmasıdır. Ayrıca anortit fazının artması ile beraber (bkz. Şekil 4.1 ve 4.2) yapı içerisinde Ca^{+2} iyonlarının katyon alan mukavemetini arttırması ile birlikte viskozitenin düşmesi ve akışkanlığın artmasıdır. Böylece kristal oluşumu artarak yapı daha kararlı hale gelmiş ve pişme mukavemeti artmıştır [35].

4.9. Renk Ölçüm Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda hazırlanan numunelerin renk ölçüm sonuçları Çizelge 4.6’ de sunulmuştur.

Çizelge 4.6. Numunelerin renk ölçüm değerleri

Numune / Pişme Sıcaklığı	L	a	b
A-1 / 1150 °C	85,82	0,73	7,86
A-2 / 1150 °C	89,51	1,08	6,73
A-3 / 1150 °C	89,91	1,08	6,41
A-4 / 1150 °C	89,92	0,95	6,1
A-5 / 1150 °C	90,00	0,92	6,3
A-1 / 1250 °C	82,12	0,14	5,79
A-2 / 1250 °C	82,72	0,01	6,04
A-3 / 1250 °C	84,24	0,01	6,39
A-4 / 1250 °C	85,93	1,4	6,3
A-5 / 1250 °C	86,23	1,2	6,2

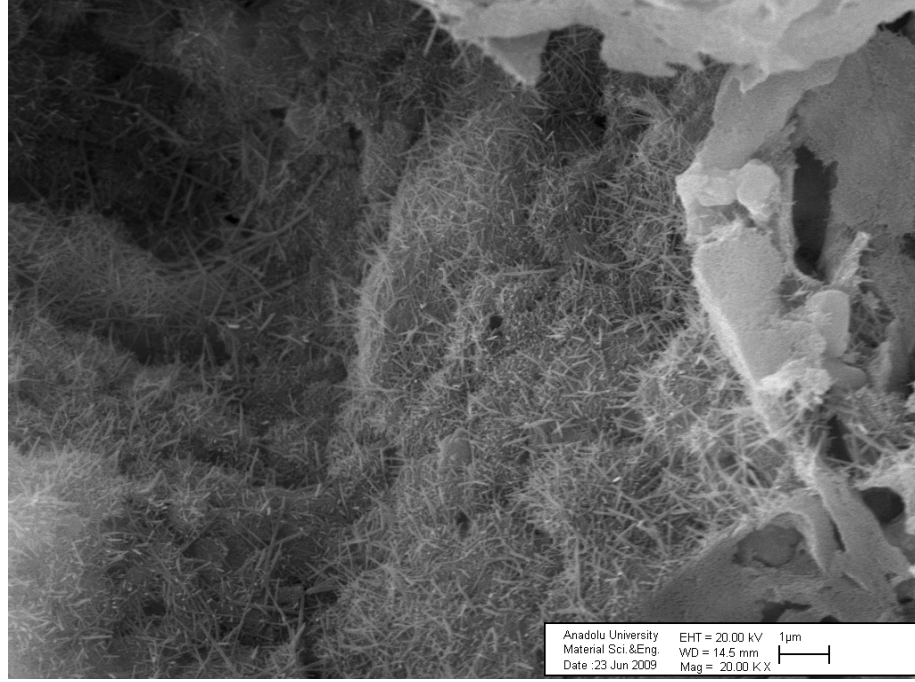
Renk ölçüm sonuçları incelendiğinde, ağırlıkça artan vollastonit ilavesi ile birlikte bünyenin beyazlığının arttığı görülmektedir. XRD grafiği incelendiğinde (Şekil 4.1 ve 4.2) numune kompozisyonlarında artan vollastonit ilavesi ile birlikte anortit fazında artış olduğu görülmektedir. Anortitin kırınım indisi yaklaşık olarak 1,57’dir. Vollastonit ilavesi ile birlikte artan beyazlık değerinin anortitin düşük kırınım indisinden kaynaklandığı söylenebilir.

Çizelge 4.6'dan da görüldüğü gibi artan sıcaklıkla birlikte aynı kompozisyona sahip, fakat iki farklı sıcaklıkta pişirilen numunelerde farklı beyazlık değeri tespit edilmiştir. Porozite sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4.3) artan sıcaklıkla birlikte porozite değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bünye beyazlığına etki eden unsurlardan birisi sıcaklıktır. Sıcaklık arttırıldıkça bünyenin porozite miktarı düşer. Porozite düştükçe beyazlık derecesi de düşer. Pişirim esnasında yüksek sıcaklıklarda (~1000°C) müllit oluşumu başlar. Yapılan literatür araştırmalarına göre müllit oluşumu beyazlık derecesini arttırmaktadır [36]. 1250°C'deki yumuşak porselen numune reçetelerindeki beyazlık derecesinin 1150°C'de pişirilen numunelere nispeten daha düşük çıkmasının nedeni 1250°C'deki numunelerde müllit oluşumunun ve sinterleşmenin tamamlanmış olmasıdır (bkz. Şekil 4.13).

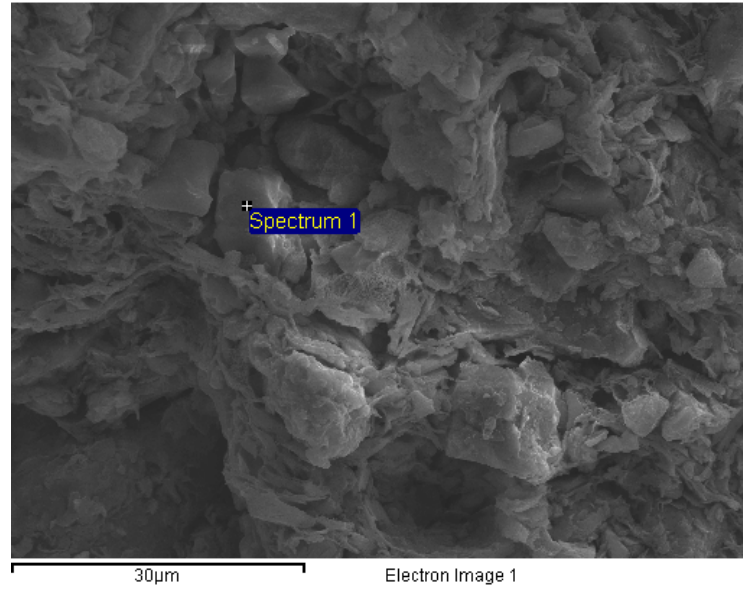
4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu ve EDX Sonuçları

Farklı kompozisyonlarda hazırlan yumuşak porselen numuneler %5'lik hidroflorik asit (HF) içerisinde 45 sn dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerden bir parça kırık yüzey alınıp dağlandıktan sonra kaplanan numuneler, ikincil elektron görüntü tekniği ile taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır. Mikroyapı görüntülerinde elde edilen fazların elementsel içeriği EDX analizi ile gerçekleştirilmiştir.

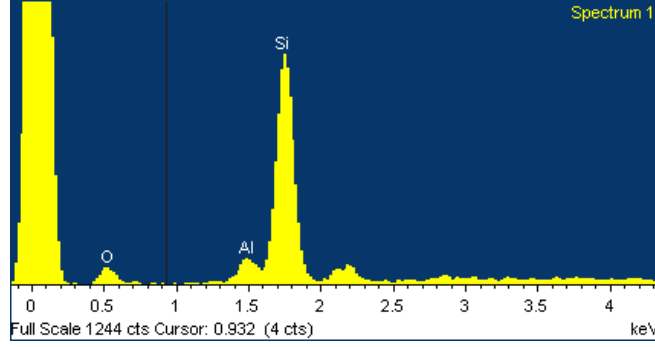
Standart yumuşak porselen bünye kompozisyonundan yola çıkılarak hazırlanan numuneler vollastonitin kompozisyona ilavesi ile mikroyapısal değişimleri izlenmiştir.



Şekil 4.17. 1150°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun SEM görüntüsü



Şekil 4.18. 1150°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analiz görüntüsü

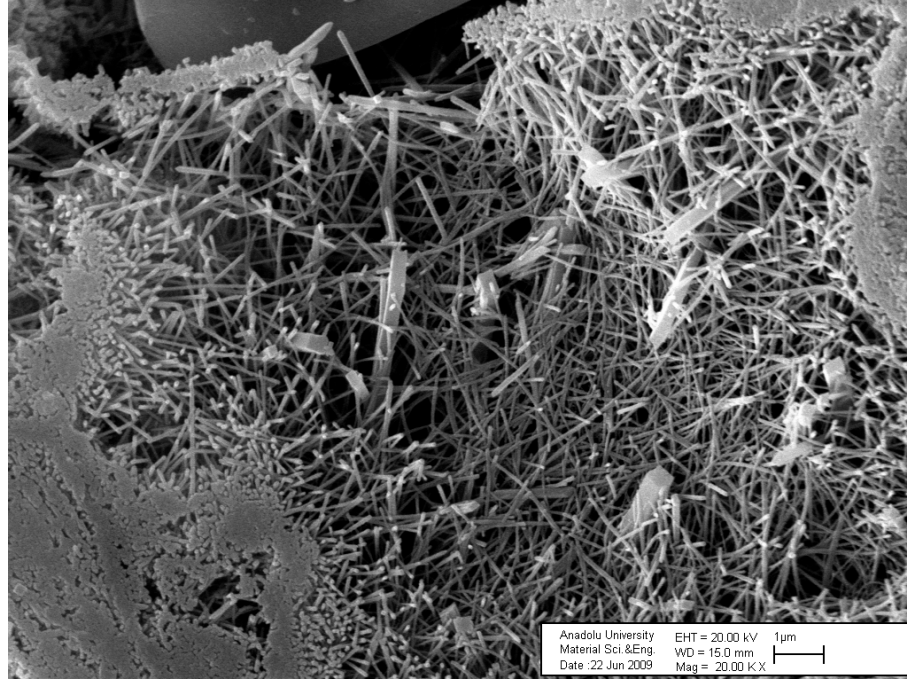


Şekil 4.19. 1150°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analiz spektrumu

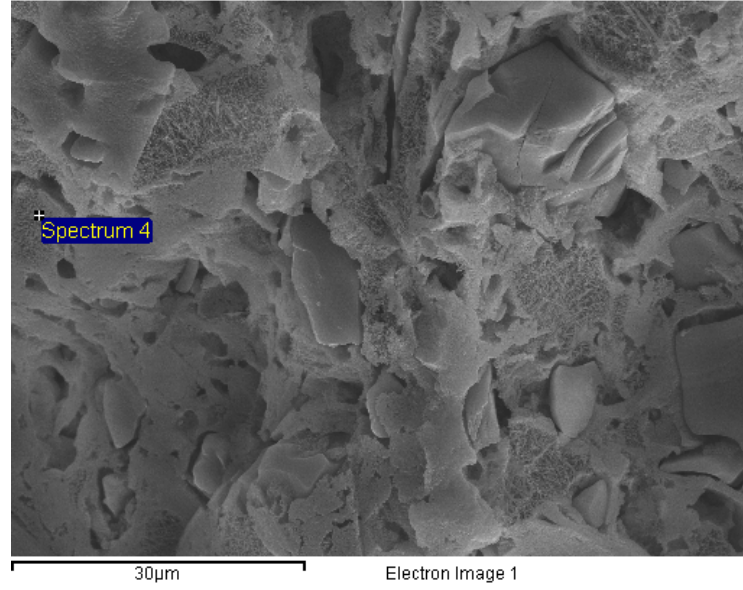
Çizelge 4.7. 1150°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analizi

Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	4.26	3.17	8.06	Al ₂ O ₃
Si	42.98	30.69	91.94	SiO ₂
O	52.76	66.14		
Toplam	100.00			

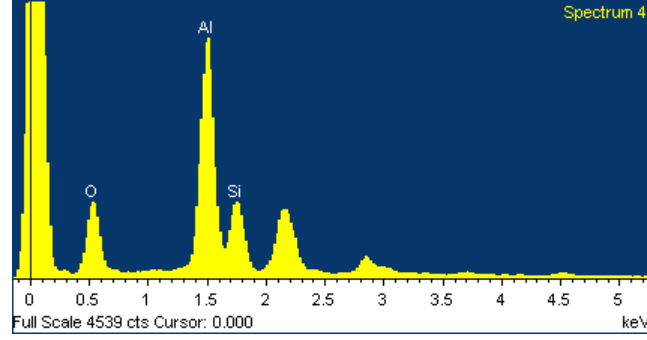
A-1 kompozisyonunda vollastonit ilavesi mevcut değildir ve elde edilen ikincil elektron görüntüsünde (bkz. Şekil 4.17 ve 4.20) birincil ve ikincil müllit oluşumları görülmektedir. Her iki sıcaklıkta da (1150-1250°C) pişen A-1 numunesinde müllit oluşumları görülmektedir. Fakat 1150°C’de pişen A-1 numunesinde birincil ve ikincil müllit kristalleri gözlemlenirken, 1250°C’de pişen aynı kompozisyona sahip numunede müllit kristalleri daha olgunlaşmış ve ikincil ve üçüncül müllit kristalleri olarak görülmektedir. X- ışınları difraktometre sonuçları (bkz. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) ve EDX elementel analiz sonuçları da A-1 numunesinde çıkan fazın müllit olduğunu doğrulamaktadır. Çizelge 4.7 ve 4.8’e bakıldığında ise müllit fazını oluşturan bileşenlerin oluşum yüzdeleri görülmektedir. Çizelge 4.7 ve 4.8’e ait EDX görüntüleri Şekil 4.19 ve 4.22’ de verilmektedir.



Şekil 4.20. 1250°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun SEM görüntüsü



Şekil 4.21. 1250°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analizi

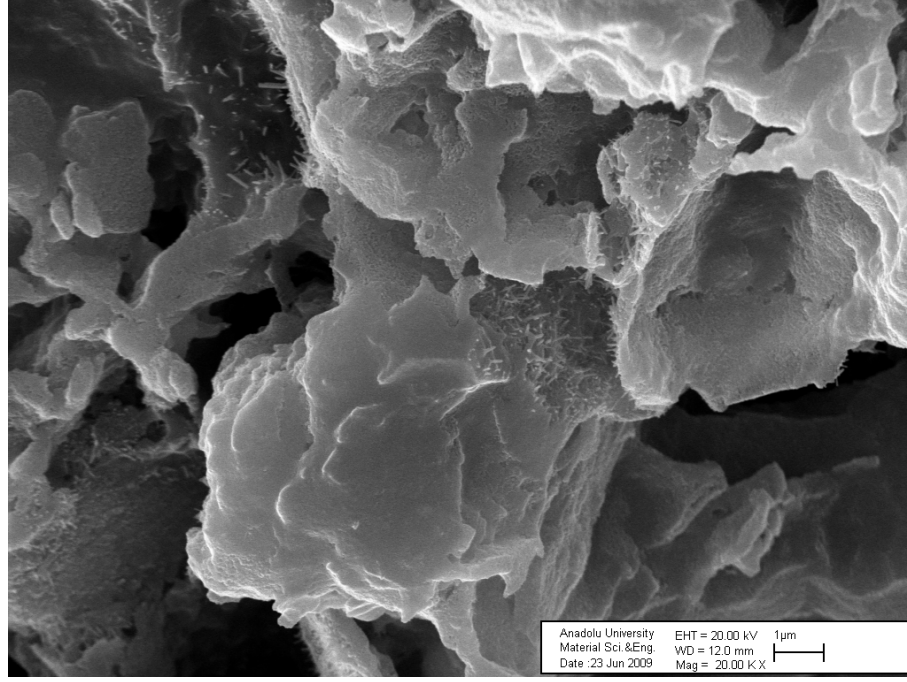


Şekil 4.22. 1250°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analizi

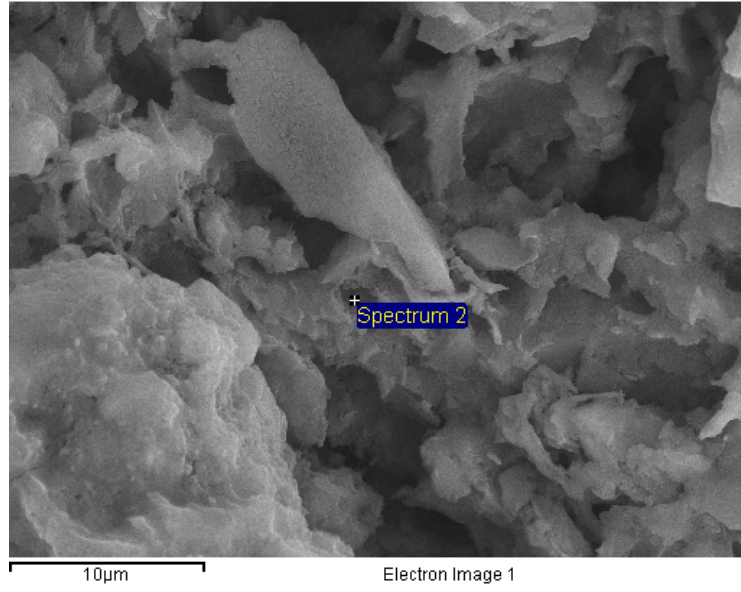
Çizelge 4.8. 1250°C’ de pişen A-1 kompozisyonunun EDX analizi

Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	36.14	27.15	68.28	Al ₂ O ₃
Si	14.83	10.70	31.72	SiO ₂
O	49.03	62.14		
Toplam	100.00			

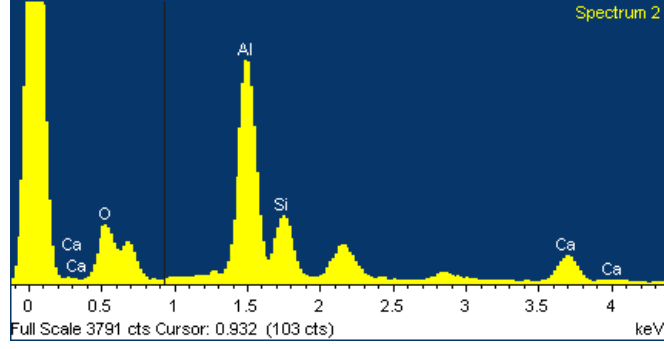
A-1 standart yumuşak porselen kompozisyonundan sonra ağırlıkça %7,75 vollastonit ilave edilen iki farklı sıcaklıkta pişirilen A-2 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri aşağıda verilmektedir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. 1150°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun SEM görüntüsü



Şekil 4.24. 1150°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi



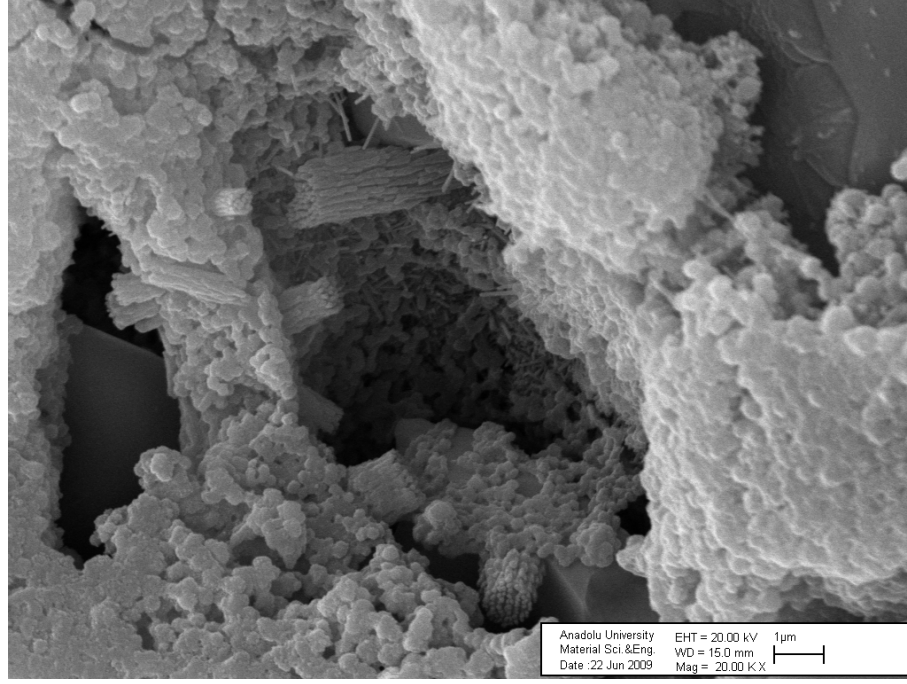
Şekil 4.25. 1150°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun EDX görüntüsü

Çizelge 4.9. 1150°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi

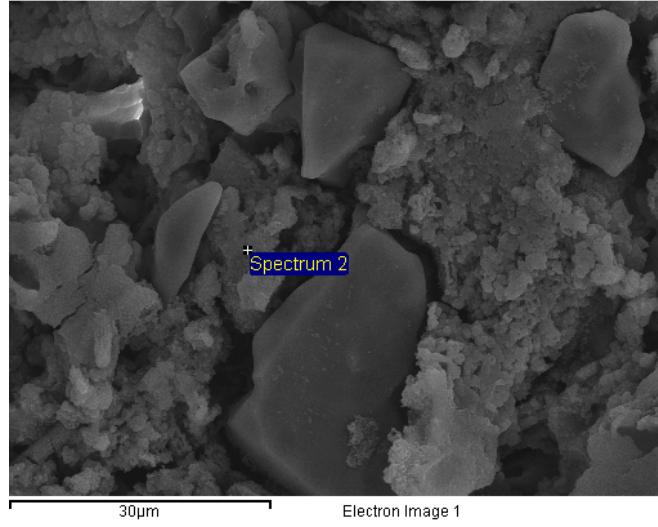
Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	11.50	10.50	21.74	Al_2O_3
Si	6.67	5.85	14.27	SiO_2
Ca	45.74	28.10	63.99	CaO
O	36.09	55.55		
Toplam	100.00			

Her iki sıcaklıkta pişirilen A-2 numuneleri incelendiğinde yapıdaki kristallerin artık daha küresel bir şekil aldığı görülmektedir. Bunun sebebi vollastonit ilavesinden gelen anortit fazının oluşmaya başlamasıdır. Bu numuneye ait XRD grafiği incelendiğinde ise (bkz. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) anortit fazına ait pik oluşumu görülmektedir.

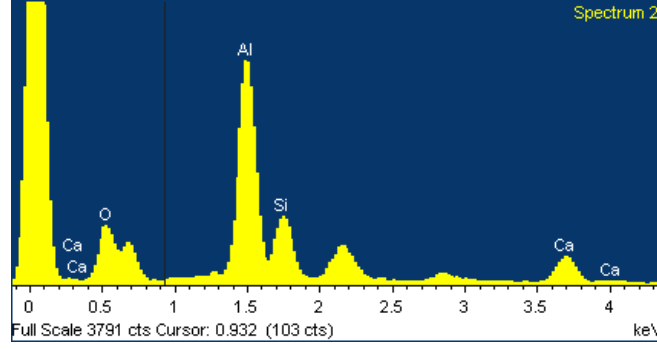
Şekil 4.26 incelendiğinde ise artan sıcaklıkla A-2 kompozisyonunda müllit kristallerinin daha uzamış ve büyük olduğu görülmektedir. Bu durum 1150°C’ de pişen A-2 kompozisyonuna göre daha mukavim bir yapı olmasına sebep olmuştur (bkz. Çizelge 4.5). Çizelge 4.10’da 1250°C’de pişen A-2 numunesine ait EDX analizi görülmektedir. Sisteme yapılan vollastonit ilavesi ile yapıda kalsiyumlu bileşik oluşumu ispatlanmaktadır. Şekil 4.1’de verilen XRD grafiği de incelenecek olursa bu fazın anortit ($CaSiO_3$) olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.26. 1250°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun SEM görüntüsü



Şekil 4.27. 1250°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi



Şekil 4.28. 1250°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi

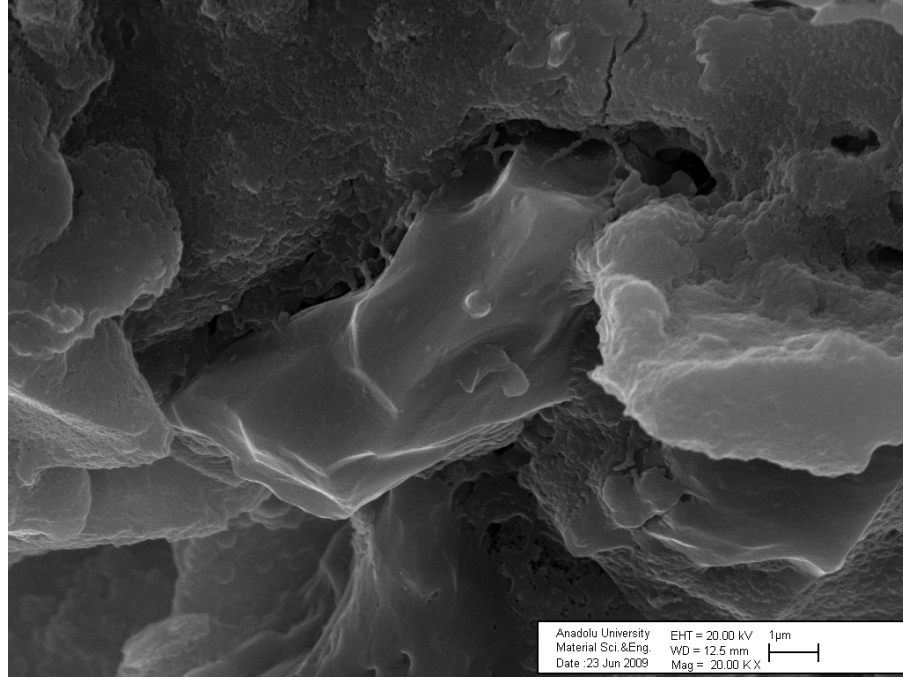
Çizelge 4.10. 1250°C’ de pişen A-2 kompozisyonunun EDX analizi

Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	32.80	25.29	61.97	Al ₂ O ₃
Si	13.49	9.99	28.86	SiO ₂
Ca	6.55	3.40	9.16	CaO
O	47.16	61.32		
Toplam	100.00			

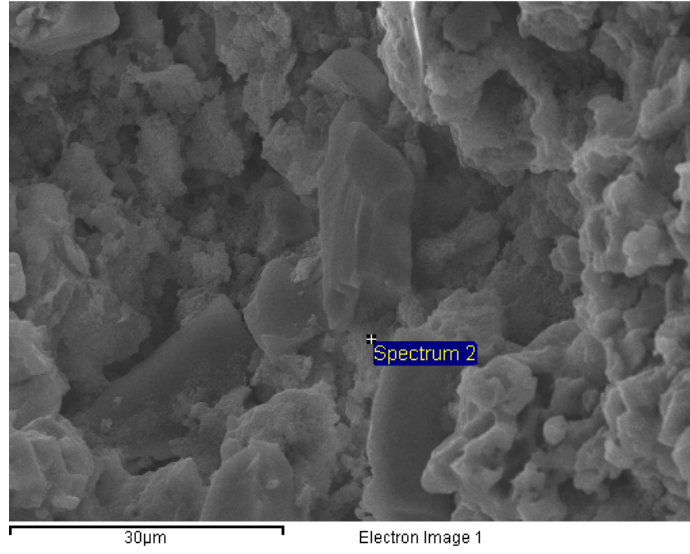
Yapıya ağırlıkça %15,5 vollastonit eklenmesi ile A-3 numunesinin kompozisyonu oluşturulmuştur. Yukarıdaki her iki kompozisyona ait SEM görüntüleri incelendiğinde yapının artık çoğunlukla küresel taneciklerden oluştuğu görülmektedir.

Şekil 4.29 ve 4.32 incelendiğinde ise artan sıcaklığa bağlı olarak diğer sıcaklıkta pişen A-3 numunesine kıyasla daha iri taneler görülmektedir. Şekil 4.1 ve 4.2’de görülen XRD analiz sonuçları da anortit fazını ispatlanmaktadır. Ayrıca Çizelge 4.10 ve 4.11 deki EDX analizleri ile Şekil 4.30 ve 4.33’ de EDX görüntüleri de XRD analizini destekler niteliktedir.

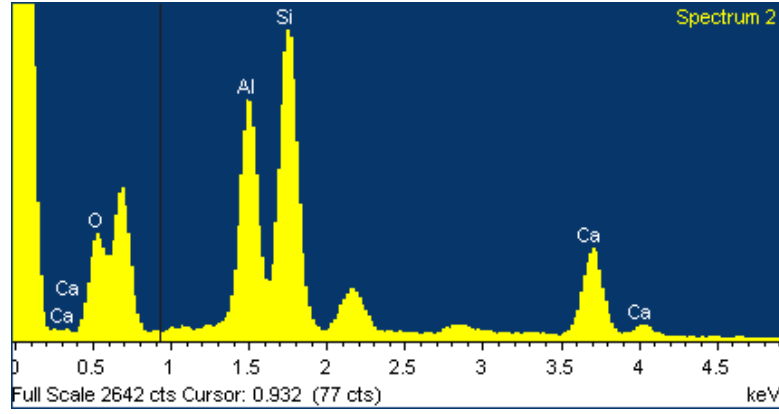
Buradaki görüntülerde müllit kristallerini artık A-1 ve A-2 numunelerinde ki gibi görülmemeye başlandı. Yapılan XRD analiz sonuçları da (bkz. Şekil 4.1 ve 4.2) müllit piklerinin sayısında azalma göstermektedir. İlave edilen vollastonit miktarı ile küresel anortit kristallerini yapıda daha genel olarak görülmektedir.



Şekil 4.29. 1150°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun SEM görüntüsü



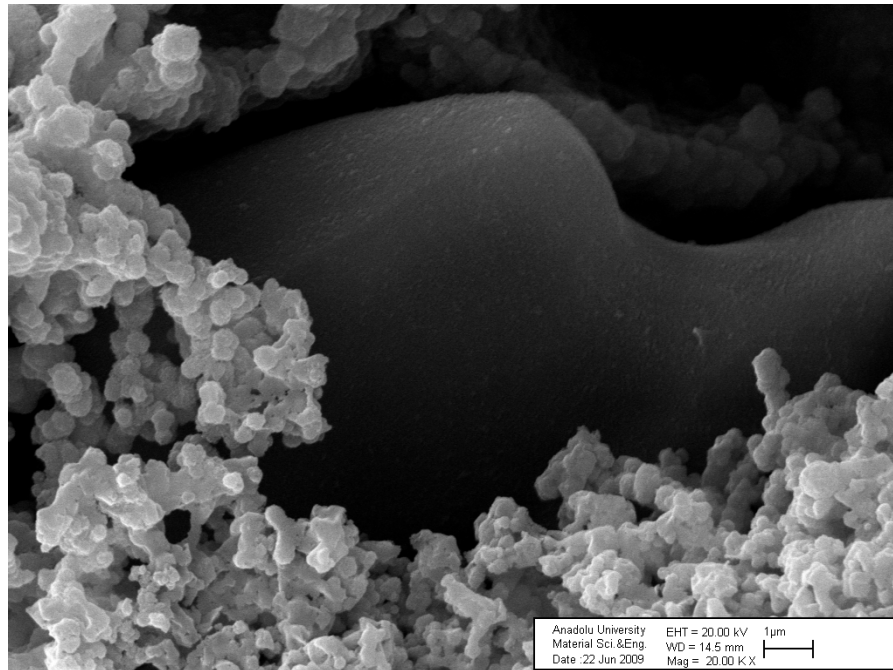
Şekil 4.30. 1150°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun EDX görüntüsü



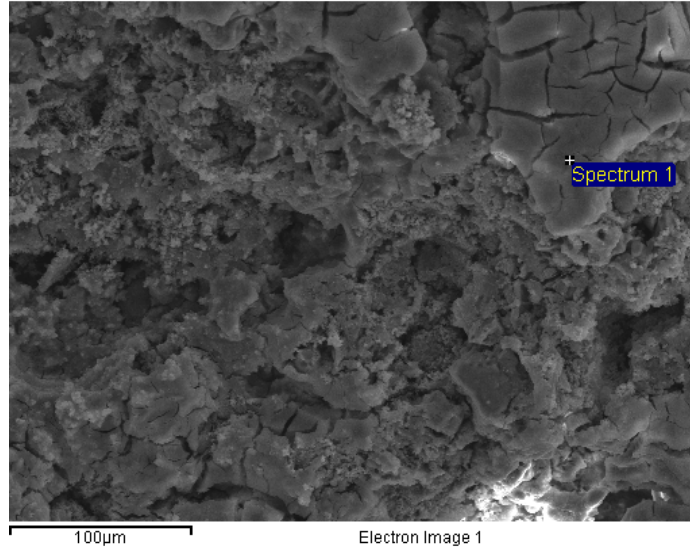
Şekil 4.31. 1150°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun EDX analizi

Çizelge 4.11. 1150°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun EDX analizi

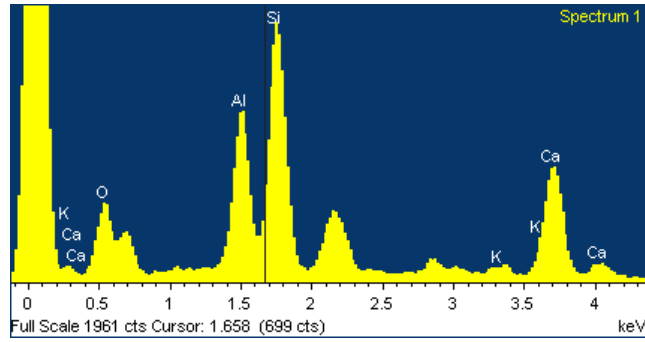
Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	16.45	12.79	31.07	Al_2O_3
Si	25.63	19.16	54.84	SiO_2
Ca	10.07	5.27	14.09	CaO
O	47.85	62.78		
Toplam	100.00			



Şekil 4.32. 1250°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun SEM görüntüsü



Şekil 4.33. 1250°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun EDX görüntüsü



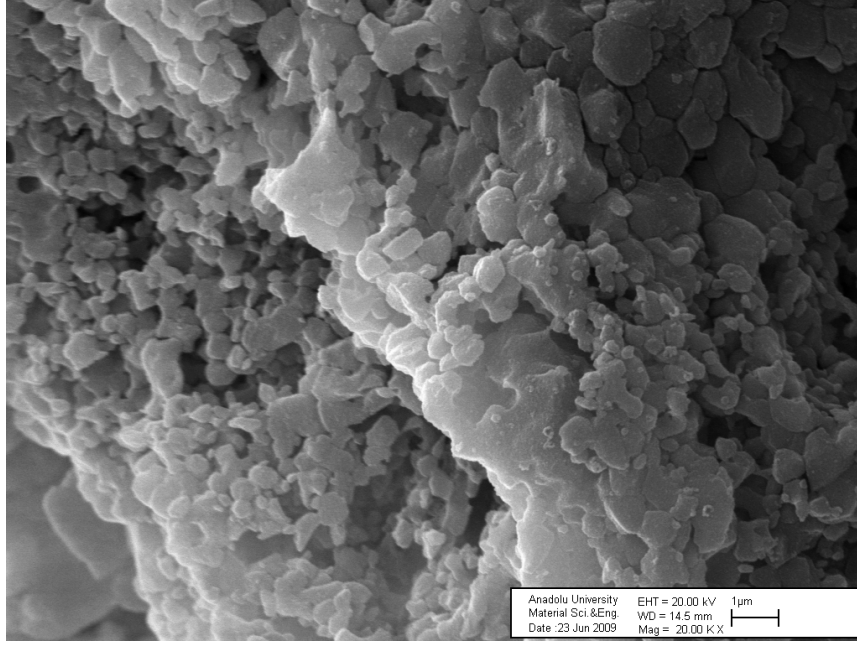
Şekil 4.34. 1250°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun EDX analizi

Çizelge 4.12. 1250°C’ de pişen A-3 kompozisyonunun EDX analizi

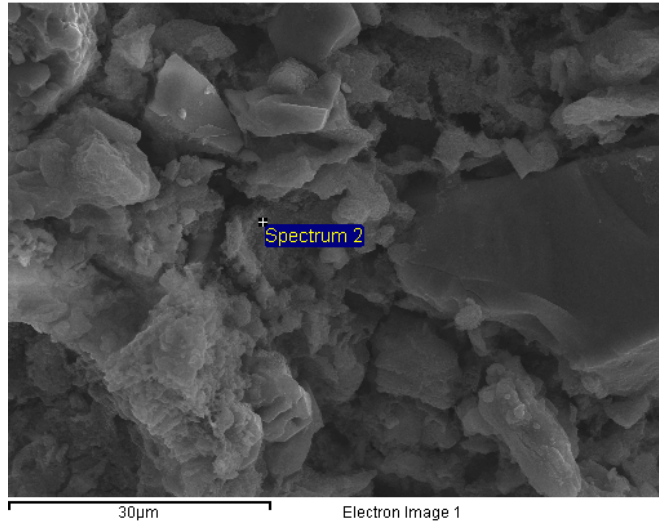
Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	19.17	16.19	36.23	Al_2O_3
Si	11.38	9.23	24.35	SiO_2
Ca	1.98	1.15	2.38	CaO
O	26.47	15.05	37.04	
Toplam	40.99	58.38		

Artan sıcaklıkla beraber anortit tanelerinin daha yoğunlaştığı ve bir ağaç dalı gibi uzantılar oluşturduğu görülmektedir. Şekil 4.2’de verilen XRD

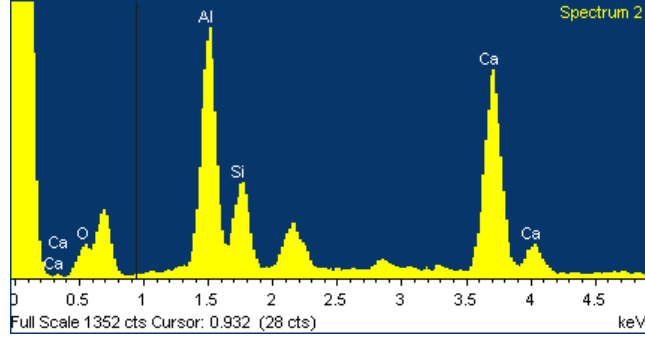
sonuçlarında da anortite ait piklerin 1150°C'deki XRD sonuçlarına göre daha keskin olduğunu göstermektedir (bkz. Şekil 4.1).



Şekil 4.35. 1150°C' de pişen A-4 kompozisyonunun SEM görüntüsü



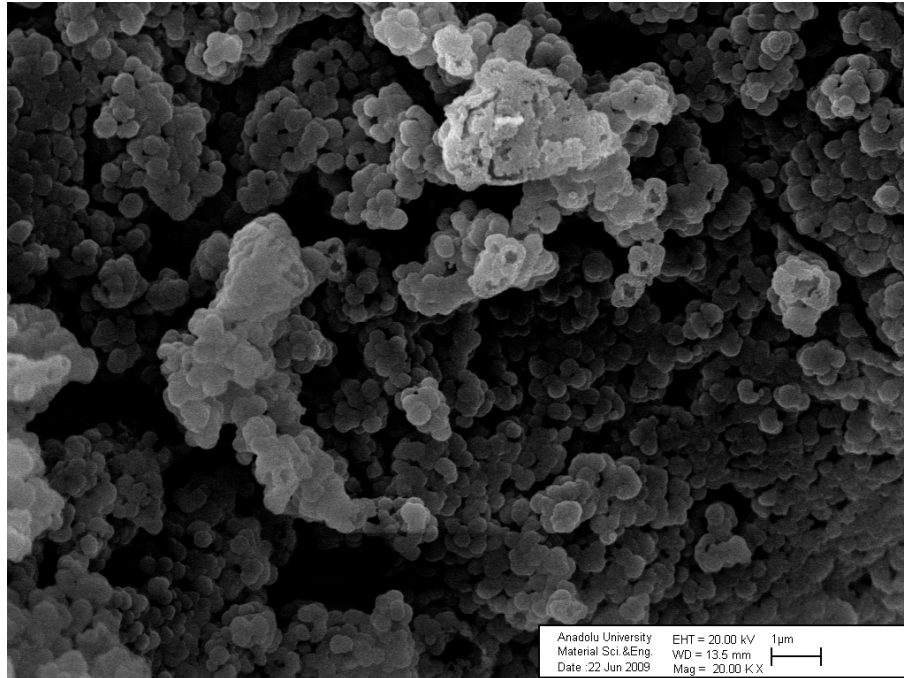
Şekil 4.36. 1150°C' de pişen A-4 kompozisyonunun EDX görüntüsü



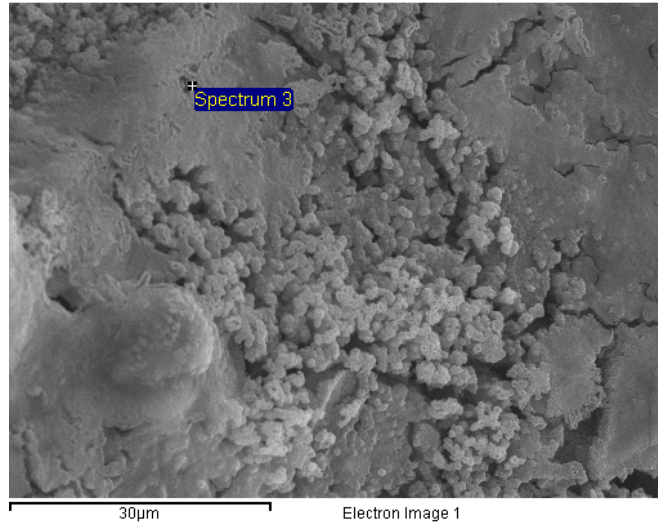
Şekil 4.37. 1150°C’ de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi

Çizelge 4.13. 1150°C’ de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi

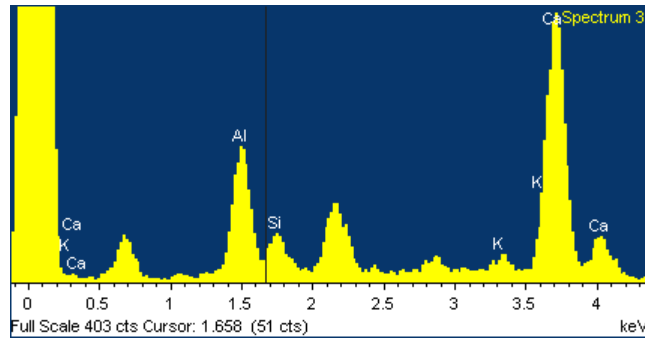
Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	21.73	18.23	41.06	Al_2O_3
Si	9.93	8.00	21.25	SiO_2
Ca	26.94	15.21	37.69	CaO
O	41.40	58.56		
Toplam	100.00			



Şekil 4.38. 1250°C’ de pişen A-4 kompozisyonunun SEM görüntüsü



Şekil 4.39. 1250°C’ de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi



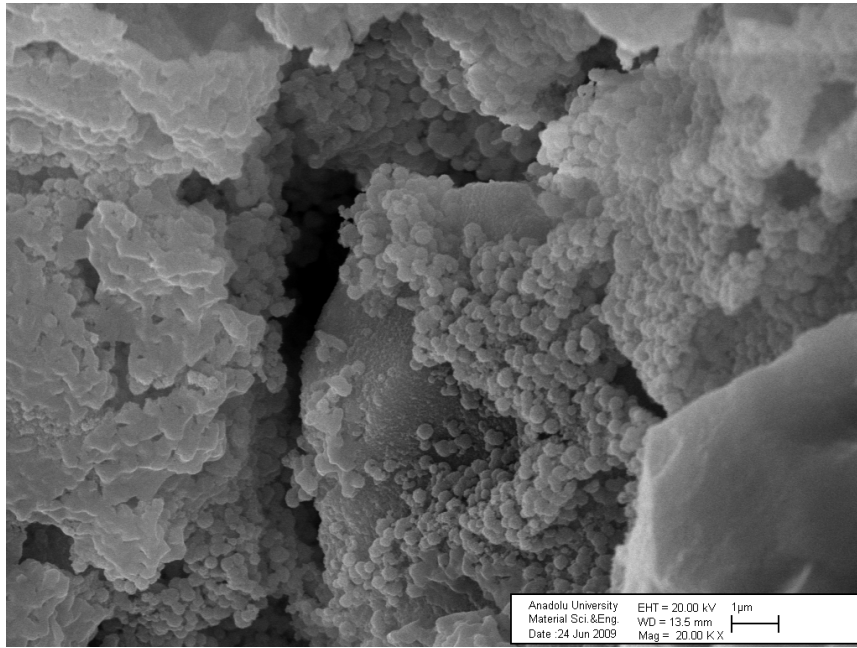
Şekil 4.40. 1250°C’ de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi

Çizelge 4.14. 1250°C’ de pişen A-4 kompozisyonunun EDX analizi

Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	20.68	18.40	39.07	Al_2O_3
Si	2.85	2.44	6.10	SiO_2
Ca	2.26	1.39	2.73	CaO
O	37.24	22.30	52.10	
Toplam	36.97	55.47		

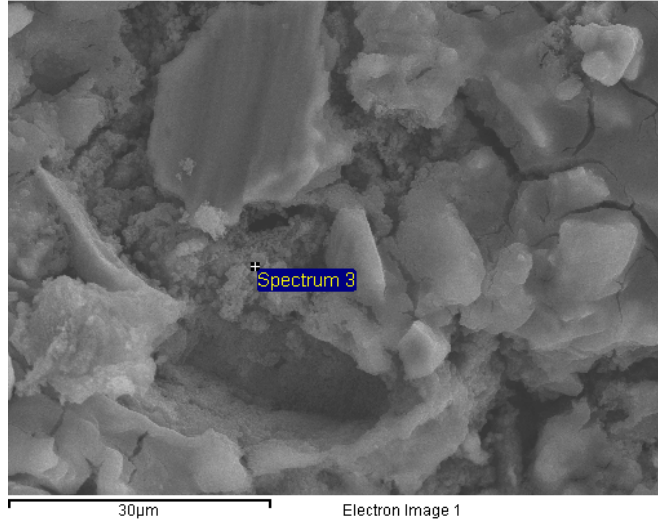
A-4 numunesi Sisteme ağırlıkça %23.25 kadar vollastonit ilavesinin yapıldığı kompozisyonudur. Yukarıda A-4 numunesine ait görüntüler incelendiğinde her iki pişirim sıcaklığında da küresel anortit taneleri

görülmektedir (bkz. Şekil 4.35 ve 4.38). Fakat Şekil 4.38’de anortit kristalleri artık daha yoğun bir yapı oluşturmuştur. Bunun nedeni bu pişirim sıcaklığında (1250°C’de) bu kompozisyonun tamamen sinterleşmesidir. Optik dilatometre sonuçlarından da görülen o dur ki bu pişirim sıcaklığında numuneler çekme sürecini tamamlamış ve sinterleşme eylemi gerçekleşmiştir. A-4 numunesine ait EDX analizleri Çizelge 4.13 ve 4.14’de ve EDX görüntüleri Şekil 4.37 ve 4.40’da görülmektedir. Burada da kalsiyum içerikli bileşiğin anortit olduğu XRD analizi sonuçlardan kesinleşmektedir (bkz. Şekil 4.1 ve 4.2).

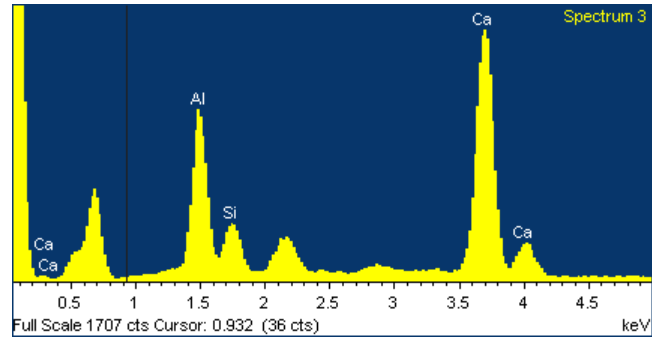


Şekil 4.41. 1150°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun SEM görüntüsü

Yukarı da (bkz. Şekil 4.41) 1150°C’ de pişirilen A-5 numunesine ait (ağırlıkça %31 vollastonit ilaveli) taramalı elektron mikroskobu görüntüsü verilmektedir. 1150°C’ de pişirilen bu kompozisyonda anortit tanelerinin tıpkı A-4 numunelerine ait SEM görüntüsünde ki gibi ağaç dalı uzantıları şeklinde kümелendiği görülmektedir. Şekil 4.42 ve 4.43’de sırasıyla A-5 numunesine ait EDX görüntüsü ve analizi görülmektedir. Çizelge 4.15’de ise Şekil 4.1’deki XRD analizini destekler nitelikte anortit fazına ait kimyasal bileşimi vermektedir.



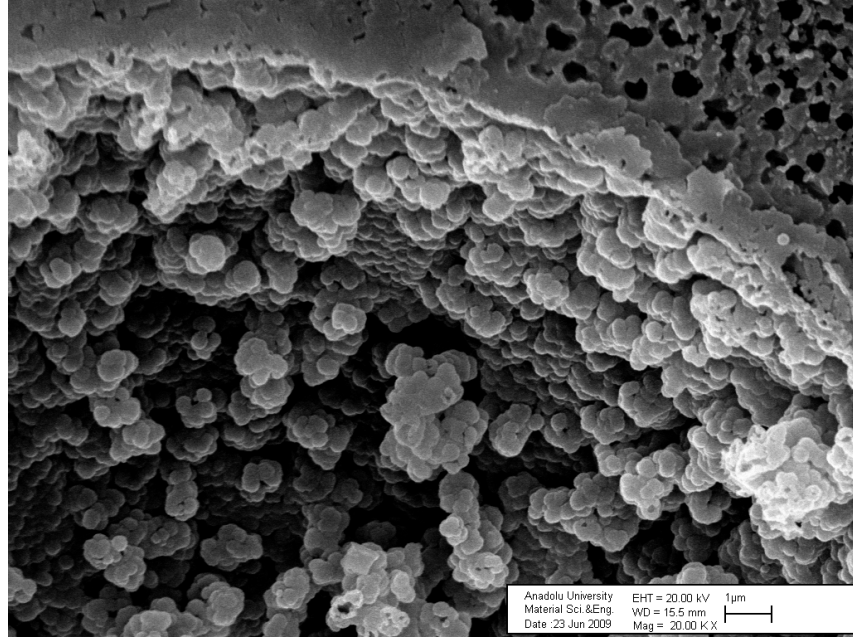
Şekil 4.42. 1150°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun EDX görüntüsü



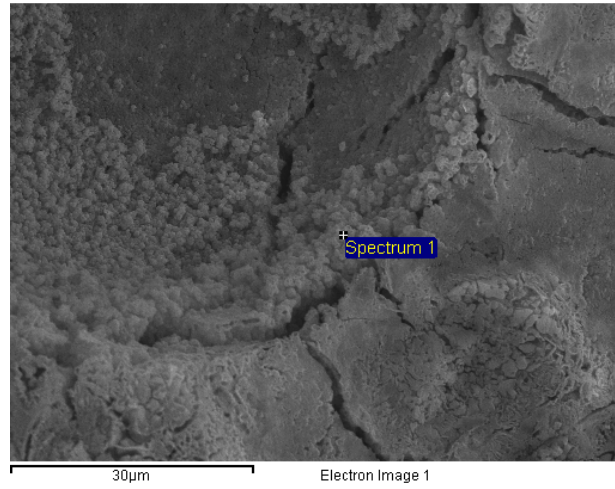
Şekil 4.43. 1150°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun EDX analizi

Çizelge 4.15. 1150°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun EDX analizi

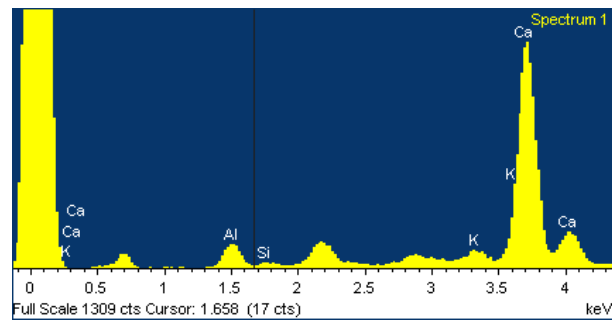
Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	17.50	15.44	33.06	Al_2O_3
Si	6.29	5.33	13.46	SiO_2
Ca	38.22	22.70	53.47	CaO
O	37.99	56.53		
Toplam	100.00			



Şekil 4.44. 1250°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun SEM görüntüsü



Şekil 4.45. 1250°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun EDX görüntüsü



Şekil 4.46. 1250°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun EDX analizi

Çizelge 4.16. 1250°C’ de pişen A-5 kompozisyonunun EDX analizi

Element	Ağırlık%	Atomik (%)	Bileşik (%)	Formül
Al	5.38	5.38	10.17	Al ₂ O ₃
Si	0.70	0.67	1.50	SiO ₂
Ca	2.82	1.94	3.39	CaO
O	60.71	40.82	84.94	
Toplam	30.39	51.19		

Yukarıda 1250°C’de pişirilen A-5 kompozisyona ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir (bkz. Şekil 4.44). 1250°C’de pişirilen bu kompozisyonda anortit tanelerinin ağaç dalı uzantıları şeklinde kümелendiği görülmektedir. Şekil 4.45 ve 4.46’de sırasıyla A-5 numunesine ait EDX görüntüsü ve analizi görülmektedir. Çizelge 4.16’da ise Şekil 4.2’deki XRD analizini destekler nitelikte anortit fazına ait kimyasal bileşimi vermektedir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada vollastonit etkisinin yumuşak porselen bünyede olan etkisi gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın amacı vollastonit içeriğine sahip yumuşak porselen bünyenin optimum pişirim sıcaklığını bulmak ve vollastonitin bünye beyazlığına etkisini anlamaktır.

Çalışan bütün kompozisyonlar standart sofrta eşyasında kullanılan yumuşak porselen kompozisyonundan yola çıkılarak hazırlanmıştır. Yumuşak porselen kompozisyonunda özellikle vollastonitin bünye beyazlığına olumlu etki gösterdiği görülmüştür. Fakat artan sıcaklıkla birlikte başlayan sinterleme etkisi ve porozitedeki düşüş ile paralel olarak bünyenin beyazlığı azalmıştır. Optik dilatometre sonuçları incelendiğinde (bkz. Şekil 4.11) 1150°C'nin pişirim sıcaklığı olarak az fakat 1250°C'de hazırlanan bünyelere göre yüksek bir pişirim sıcaklığı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle 1150°C'de pişirilen numuneler sıcaklık yeterli gelmediği için kalan açık porların etkisi ile, 1250°C'de pişirilen numunelerden daha yüksek bir beyazlık değeri vermiştir [35]. Artan vollastonit ilavesi ile birlikte yapıda beyazlığın arttığı görülmektedir. Bunun nedeni XRD sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.1 ve 4.2) vollastonit ilavesi ile birlikte yapıda anortit fazının oluşmasıdır. Anortit fazının düşük kırınım indisi (1,57) nedeniyle yapıda beyazlık değeri (L) artmıştır. Bu da yapılan çalışma açısından olumlu bir sonuçtur. Çünkü sofrta gereçleri yapımında beyazlık son derece önemlidir. Hem estetik hem de sırlama işleminde bünyenin sırtın rengine etki etmemesi açısından bünye beyazlığı son derece önemlidir. Artan vollastonit ilavesi ile burada istenilen sonuç alınmıştır. Numune pişirim sıcaklığı 1250°C'de iken bünyenin beyazlığının daha az olduğu görülmüştür. Bunun sebebi yapılan literatür araştırmalarından da desteklendiği gibi müllit oluşumundan kaynaklanmaktadır [32]. Burada müllit oluşumu önce beyazlığı arttırmıştır. Fakat daha sonra sıcaklığın yükselmesi ile beraber pişirim sıcaklığı fazla geldiğinden bünyenin beyazlık değeri düşmeye başlamıştır.

Ayrıca porozite ve su emme miktarları yapıya vollastonitin girmesi ile daha da artmıştır. Bunun sebebi optik dilatometre sonuçlarından da görüleceği gibi (bkz. Şek.4.13) sıcaklığın yeterli gelmemesi ve yapıdaki vollastonitin içerisinde Ca^{+2} iyonunun katyon alan mukavemetini arttırmasıyla viskoziteyi

artırmasıyla yapıdaki sıvı faz oluşumunu geciktirmesinden kaynaklanmaktadır. Lineer deformasyon ve pişme küçülmesinin de artan vollastonit ilavesi ile beraber düşmesinin sebebi de yine Ca^{+2} iyonunun katyon alan mukavemetini arttırmasıyla viskoziteyi arttırmış olması ve bünyeyi daha kararlı hale getirmesidir [35].

KAYNAKLAR

- [1] Arcasoy, A., *Seramik Teknolojisi*, Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları, İstanbul, 1995
- [2] Oxford English Dictionary
- [3] Rado, P., *An Introduction to the Technology of Pottery*, The Institute of Ceramics / Pergamon Pres, Great Britain 1988
- [4] Bengisu, M., *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*, Nobel Yayın Dağıtım, 2006
- [5] Singer, F., Singer, S.S., *Industrial Ceramics*, Chapman Hall, 1963
- [6] Cushion, J.P., Honey W.B., Cushion J.P. *Handbook of pottery and porcelain*, Faber and Faber, 1980
- [7] Smith W. F., *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, University of Central Florida, 1990
- [8] Carty, W.M., Senapati, U., Porcelain- raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior, *Ceram. Soc.*, **81**, 3-20 (1998)]
- [9] Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu, Seramik ve Cam, Ankara, 1996
- [10] Tanışan, H.H., Mete, Z., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, İzmir, 213, 1986
- [11] Batista S., A., F., Messer, P., F., Hand, R.,J., “*Fracture toughness of bone china and hard porcelain*”, Department of Engineering Materials, University of Sheffield, Sir Robert Hadfield Building, Mappin Street, Sheffield S1 3JD, ROYAUME-UNI
- [12] Gates, W., “*A History of Porcelain*”, Ohio Historical Society
- [13] Rhodes, D., “*Stoneware & porcelain: the art of high-fired pottery*”, Chilton Co., Book Division, 1959
- [14] Barber, A., E., “*Artificial Soft Paste*”, Read Books, 2007
- [15] Chappell, J., “*The potter's complete book of clay and glazes*”, Watson-Guptill Publications, 1991
- [16] Haase, T., *Keramik. Sh. 105-152-220. Veb. Leibzig*, 1968
- [17] Mattyasovszky, L., Solnay, Z., “*Mechanical Strength of porcelain*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 299-306 (1957)

- [18] Zoellner, A., "Some chemical and physical properties of porcelains", Sprechsaal, 1980
- [19] Hopper, R., "*Clay and glazes for the potter*", Krause Publications, 2000
- [20] Sane, S.C. ve Cook, R.L., Effect of Grinding and Firing Treatment on the Crystalline and Glass Content and the Physical Properties of Whiteware Bodies, J. Am. Ceram. Soc., **40**, 299-306 (1957)
- [21] Rahaman, M., "*Ceramic Processing and Sintering*" Department of Ceramic Engineering, University of Missouri Rolla, Rolla, U.S.A
- [22] Tulyaganov, D., U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R., J. Ferreira M.F., "The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains" Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal, Scientific Research Institute of Space Engineering, 700128 Tashkent, Uzbekistan
- [23] Lee, W.E., IOBAL, Y., "*Influence of mixing on mullite formation in porcelain*", J. Am. Ceram. Soc., **40**, 299-306 (1957)
- [24] Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T., Iqbal, Y., "*Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics*", Department of Materials, Imperial College London, S Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK
- [25] Iqbal, Y. And Lee W. E., Fired porcelain microstructure] revisited J. Am. Ceram. Soc., 1999, **82**(12), 3584-3590
- [26] Tarvornpanich, T. "Recycled colourless soda-lime-silica glass as an alternative flux in whitewares", Ph.D. Thesis. University of Sheffield, UK, 2007
- [27] Green, D., J., "*An Introduction to Mechanical Properties of Ceramics*", The Pennsylvania State University
- [28] Nivas Y., Fulrath R. M. "Limitation of Griffith Flaws in Glass-Matrix Composites, 188-191 (2006)
- [29] Ece, O.I., Nakagawa, Z., "*Bending strength of porcelains*", Ceramic international, **28**, 131-40 (2002)
- [30] Maity, S., Sarkar, B.K., "*Development of high strength whiteware bodies*", J. Eur. Ceram. Soc., **16**, 1083-88 (1996)

- [31] Maity, S., Sarkar, B.K, Mukhopadhyay, T.K. “*Silimanite sand feldspar porcelains: I. Vitrification behavior and mechanical properties*”, Interceram, **45**, 305-12 (1996)
- [32] Paganelli, M., “*Using the Optical Dilatometer*”, Journal of American Ceramic Society, **81** (41)
- [33] S.Cristina, M.C. D’Arrigo, *Sintering Behavior of Glass Ceramic Frits*, The American Ceramic Society Bulletin, September, 2000.
- [34] A.P.Oliveira, Mantredini T., “Sintering, Crystallization and properties of $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramics for Ceramic Tile Applications”, Department of Chemistry, Faculty of Engineering, University of Modena, 41100, Modena, Italy.
- [35] S. Hampshire, M.J. Pomeroy, “*Effect of Composition on Viscosities of Rare Earth Oxynitride Glasses*” Materials and Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland, 2004
- [36] V.F., Paulov, I.V. Meshcheryakova, “*Reducing the Coloring Effects of Iron Oxides in Porcelain Bodies*” Glass and Ceramics, **40** (3), 1983, 150-152 p.p.