

**ÇİNKO OKSİT İLAVESİNİN PORSELEN  
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Elif EREN**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Seramik Mühendisliği**  
**Anabilim Dalı**  
**Şubat - 2006**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif EREN'in "Çinko Oksit İlavesinin Porselen Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 16.01.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Nuran AY	.....
Üye	: Doç. Dr. Alpagut KARA	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. Nihal ERGİNEL	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
.....tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## **ÖZET**

**Yüksek Lisans Tezi**

### **ÇİNKO OKSİT İLAVESİNİN PORSELEN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Elif EREN**

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

**Danışman: Prof. Dr. Nuran AY**

**2006, 117 sayfa**

Bu çalışmada çinko oksit ilavesinin porselen özelliklerine etkileri incelenmiştir. Deneyde kullanılan reçeteler, bir deney tasarımı “faktöriyel tasarım” ile belirlenmiştir. Deney tasarımı, aynı anda bir çok faktörün etkisinin incelenmesini ve faktörler arasındaki etkileşimlerin anlaşılmasını sağlamaktadır. İki ya da daha fazla faktörün etkisi üzerinde çalışmayı gerektiren deneylerde, faktöriyel deney tasarımı oldukça sık kullanılır. Yapılan çalışma çinko oksit için üç seviyeyi, diğer faktörler için ise iki seviyeyi içermektedir. Hazırlanan reçetelerden üretilen numuneler üzerinde küçülme, renk ölçümü, su emme, yoğunluk, gözenek miktarı, mukavemet deneyleri yapılmış olup örneklerin XRD ve SEM ile minerolojik ve faz analizleri yapılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler, Minitab 13.20 paket programıyla analiz edilerek elde edilen sonuçlar irdelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Çinko Oksit, Porselen, Deney Tasarımı, Renk, Fiziksel Özellikler**

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **INVESTIGATION OF ZINC OXIDE ADDITION INTO A PORCELAIN BODY**

**Elif EREN**

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

**Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY**

**2006, 117 pages**

**In this thesis, zinc oxide addition was investigated in a standard porcelain formulation. Investigated formulations in experiment were determined with general factorial design experiment. Factorial design provides a way of evaluating both the effect of several factors at the same time and interaction among them. Factorial design is highly useful for evaluating the influence of one or more factors. In the study, design contains zinc oxide's three level and other four factors' two level. Shrinkage, colour, water absorption, density, porosity, bending strength measurements were achieved on the samples produced from the recipes. Minerological and phase analysis of the representative samples were analysed by XRD and SEM. Datas were analysed with Minitab 13.20 programme and results were introduced.**

**Keywords: Zinc Oxide, Porcelain, Experiment Design, Colour, Physical Properties**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda hiç bir zaman desteğini ve emeğini esirgemeyen Prof. Dr. Nuran Ay'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmama yardım eden Yard. Doç. Dr. Münevver ÇAKI ve Yard. Doç. Dr. Nihal ERGİNEL'e teşekkür ederim.

Yardımları ve dostluğu için Araş. Gör. Ayşe KALEMTAŞ'a, yardımlarından dolayı Araş. Gör. İrfan TÖRE, Araş. Gör. Boğaç POYRAZ ve Araş. Gör. Hilmi YURDAKUL'a teşekkür ederim.

Beni hiç bir zaman yalnız bırakmayan annem, babam ve kardeşime, teyzelerim Ayşe TAN ve Neşe GÜLTEKİN'e, kuzenim Tuba YILDIRIM'a, arkadaşlarım Şeyda ERBİL, Yeşim ÖZTİMUR, Pervin DAĞ, Tuba AKSOY, Yapıncak GÖNCÜ, Özgür CENGİZ, Mine TAYKURT, Özlem ARSLAN, Nurcan ve Gökhan AÇIKBAŞ, Serkan ASLAN, Erdiñç ERGÜN, Emrah CAN ve Ali ÇELİK'e teşekkür ederim.

Elif EREN

Şubat - 2006

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	x
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. SERAMİK ÜRÜNLER</b> .....	2
2.1. Porselen Tanımı .....	2
2.2. Porselenin Tarihçesi .....	3
2.3. Porselen Çeşitleri .....	4
2.3.1. Vitrifiye ve yarı vitrifiye Çin porseleni.....	5
2.3.2. Sert porselen.....	6
2.3.3. Yumuşak porselen.....	6
2.3.3.1. Frit porselenleri .....	7
2.3.3.2. Magnezya porseleni .....	7
2.3.3.3. Yüksek feldispat porseleni .....	7
2.3.4. Kemik porseleni .....	8
2.4. Porselen Hammaddeleri .....	8
2.4.1. Killer .....	10
2.4.2. Ergiticiler .....	10
2.4.3. Dolgu maddeleri.....	11
2.5. Porselen Mikroyapıları.....	12
2.6. Porselen Üretim Süreci .....	16
2.6.1. Hamur ve sır hazırlama .....	16
2.6.2. Şekillendirme .....	17
2.6.3. Pişirme .....	17
2.6.4. Dekorlama .....	17

2.6.5. Kalite kontrol ve kalite ayırımı .....	18
2.7. Çinko Oksit .....	18
2.7.1. Çinko oksitin sırlarda kullanımı.....	18
2.7.2. Çinko oksitin bünyede kullanımı .....	19
2.8. Deney Tasarımı .....	24
2.8.1. Deneyleme stratejisi.....	24
2.8.2. Deney tasarımı için dikkat edilmesi gerekenler .....	27
2.8.2.1. Problemin durumu ve fark edilmesi.....	28
2.8.2.2. Faktörlerin, düzeyleri ve aralıkların seçilmesi.....	28
2.8.2.3. Yanıt değişkeninin seçilmesi.....	29
2.8.2.4. Deney tasarımının seçilmesi .....	29
2.8.2.5. Deneilerin yapılması .....	29
2.8.2.6. Verilerin istatistiksel analizi.....	29
2.8.2.7. Sonuçlar ve öneriler .....	30
2.8.3. Faktör etkilerinin hesaplanması .....	30
2.8.4. Deney tasarımının seramiklerde kullanılması.....	31
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>32</b>
3.1. Deney Tasarımı .....	32
3.2. Kullanılan Hammaddeler .....	36
3.3. Kullanılan Cihazlar .....	36
3.4. Numunelerin Hazırlanması .....	37
3.5. Numunelere Yapılan Testler .....	37
3.5.1. Küçülme değerinin belirlenmesi .....	37
3.5.2. Renk ölçümü .....	37
3.5.3. Su emme.....	38
3.5.4. Yoğunluk ve % görünür porozite ölçümü.....	38
3.5.5. Mukavemet ölçümleri .....	38
3.5.6. X-ışınları difraktometresi ile karakterizasyon.....	39
3.5.7. Mikroyapı analizi .....	39
<b>4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR.....</b>	<b>40</b>

4.1. Deney Reçetelerinin Tane Boyut Dağılımı .....	48
4.2. $L^*$ Değeri İçin Deney Sonuçları .....	48
4.3. $a^*$ Değeri İçin Deney Sonuçları .....	52
4.4. $b^*$ Değeri İçin Deney Sonuçları .....	54
4.5. Kuru Mukavemet İçin Deney Sonuçları .....	57
4.6. Pişmiş Mukavemet İçin Deney Sonuçları .....	61
4.7. % Kuru Küçülme İçin Deney Sonuçları .....	65
4.8. % Pişme Küçülmesi İçin Deney Sonuçları .....	67
4.9. % Toplam Küçülme İçin Deney Sonuçları .....	72
4.10. Yığınsal Yoğunluk İçin Deney Sonuçları .....	77
4.11. Görünür Yoğunluk İçin Deney Sonuçları .....	81
4.12. % Görünür Porozite İçin Deney Sonuçları .....	83
4.13. % Su Emme İçin Deney Sonuçları .....	87
4.14. Örneklerin Karakterizasyonu .....	91
4.14.1. XRD analizleri .....	101
4.14.2. Mikroyapı analiz sonuçları .....	107
<b>5. GENEL SONUÇLAR .....</b>	<b>112</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>115</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Kristobalit, tridimit ve kuvarşın dönüşümleri .....	11
2.2. Wedwood porseleninin ikincil elektron SEM görüntüsü .....	13
2.3. Müllitin 3 tipini içeren Wedwood porseleninin ikincil elektron SEM görüntüsü .....	14
2.4. Porselendeki müllit yapıları .....	14
2.5. 1300 °C’de 30 dakika sinterlenen ZnO içeren bünyelerin XRD grafiği...	20
2.6. 1250 °C’de 1 saat kaldıktan sonra su ile şoklanan ve fırında maksimum sıcaklıkta 1 saat ve 1 dakika bekletilerek soğutulan % 5 ZnO içeren bünyelerin XRD grafiği .....	21
2.7. % 3 ZnO içeren bünyelerin farklı sıcaklıklarda 30 dakika sinterlenmesiyle elde edilen XRD grafikleri .....	22
2.8. % 5 ZnO eklenmiş ve hiç ZnO içermeyen numuneler için DSC grafiği ..	23
2.9. Proses ya da sistemin genel modeli .....	25
2.10. 2 <sup>2</sup> Tasarım kombinasyonları .....	30
3.1. Porselen çeşitlerinin üçgen diyagramda gösterimi .....	33
4.1. L* değeri için feldispat*sıcaklık etkileşim grafiği .....	50
4.2. L* değeri için kaolen*sıcaklık etkileşim grafiği .....	51
4.3. L* değeri için ana etkiler grafiği .....	51
4.4. L* değeri için pasta grafiği .....	52
4.5. a* değeri için ZnO*sıcaklık etkileşim grafiği .....	53
4.6. a* değeri için ana etkiler grafiği .....	54
4.7. a* değeri için pasta grafiği .....	54
4.8. b* değeri için ZnO*sıcaklık etkileşim grafiği .....	55
4.9. b* değeri için ana etkiler grafiği .....	55
4.10. b* değeri için pasta grafiği .....	55
4.11. Kuru mukavemet için kaolen*kil*feldispat*ZnO etkileşim grafiği .....	58
4.12. Kuru mukavemet için kaolen*ZnO etkileşim grafiği .....	59
4.13. Kuru mukavemet için kil*feldispat etkileşim grafiği .....	59
4.14. Kuru mukavemet için ana etkiler grafiği .....	60
4.15. Kuru mukavemet için pasta grafiği .....	60
4.16. Pişmiş mukavemet için feldispat*sıcaklık etkileşim grafiği .....	62

4.17. Pişmiş mukavemet için kaolen*sıcaklık etkileşim grafiği .....	63
4.18. Pişmiş mukavemet için kaolen*ZnO etkileşim grafiği .....	63
4.19. Pişmiş mukavemet için ana etkiler grafiği .....	64
4.20. Pişmiş mukavemet için pasta grafiği .....	64
4.21. % Kuru küçülme için kil*feldispat etkileşim grafiği .....	66
4.22. % Kuru küçülme için ana etkiler grafiği .....	66
4.23. % Kuru küçülme için pasta grafiği .....	67
4.24. % Pişme küçülmesi için feldispat*sıcaklık etkileşim grafiği.....	69
4.25. % Pişme küçülmesi için kaolen*sıcaklık etkileşim grafiği.....	69
4.26. % Pişme küçülmesi için ZnO*sıcaklık etkileşim grafiği .....	70
4.27. % Pişme küçülmesi için kaolen*ZnO etkileşim grafiği.....	70
4.28. % Pişme küçülmesi için feldispat*ZnO etkileşim grafiği.....	71
4.29. % Pişme küçülmesi için ana etkiler grafiği.....	71
4.30. % Pişme küçülmesi için pasta grafiği .....	72
4.31. % Toplam küçülme için feldispat*sıcaklık etkileşim grafiği.....	73
4.32. % Toplam küçülme için kaolen*sıcaklık etkileşim grafiği.....	74
4.33. % Toplam küçülme için ZnO*sıcaklık etkileşim grafiği .....	74
4.34. % Toplam küçülme için kaolen*ZnO etkileşim grafiği.....	75
4.35. % Toplam küçülme için feldispat*ZnO etkileşim grafiği.....	75
4.36. % Toplam küçülme için ana etkiler grafiği.....	76
4.37. % Toplam küçülme için pasta grafiği .....	76
4.38. Yıgınsal yoğunluk için feldispat*sıcaklık etkileşim grafiği.....	78
4.39. Yıgınsal yoğunluk için kaolen*sıcaklık etkileşim grafiği.....	79
4.40. Yıgınsal yoğunluk için ZnO*sıcaklık etkileşim grafiği .....	79
4.41. Yıgınsal yoğunluk için feldispat*ZnO etkileşim grafiği.....	80
4.42. Yıgınsal yoğunluk için ana etkiler grafiği.....	80
4.43. Yıgınsal yoğunluk için pasta grafiği .....	81
4.44. Görünür yoğunluk için ana etkiler grafiği.....	82
4.45. Görünür yoğunluk için pasta grafiği .....	83
4.46. % Görünür porozite için feldispat*sıcaklık etkileşim grafiği .....	85
4.47. % Görünür porozite için kaolen*sıcaklık etkileşim grafiği .....	85
4.48. % Görünür porozite için ZnO*sıcaklık etkileşim grafiği.....	86

4.49. % Görünür porozite için ana etkiler grafiği .....	86
4.50. % Görünür porozite için pasta grafiği .....	87
4.51. % Su emme için feldispat*sıcaklık etkileşim grafiği .....	89
4.52. % Su emme için kaolen*sıcaklık etkileşim grafiği .....	89
4.53. % Su emme için ZnO*sıcaklık etkileşim grafiği .....	90
4.54. % Su emme için ana etkiler grafiği .....	90
4.55. % Su emme için pasta grafiği .....	91
4.56. a) 111X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri .....	97
4.56. b) 112X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri .....	97
4.56. c) 121X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri .....	98
4.56. d) 122X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri .....	98
4.56. e) 211X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri .....	99
4.56. f) 212X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri .....	99
4.56. g) 221X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri .....	100
4.56. h) 222X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri .....	100
4.57. a) 1150 °C’de sinterlenen 221X numunelerinin XRD analizleri .....	102
4.57. b) 1200 °C’de sinterlenen 221X numunelerinin XRD analizleri .....	103
4.57. c) 1150 °C ve 1200 °C’de sinterlenen 2210 numunelerinin XRD analizleri .....	104
4.57. d) 1150 °C ve 1200 °C’de sinterlenen 2210 numunelerinin XRD analizleri .....	105
4.57. e) 1150 °C ve 1200 °C’de sinterlenen 2210 numunelerinin XRD analizleri .....	106
4.58. 1150 °C sinterlenen 2210 numunesinden alınan SEM görüntüsü .....	108
4.59. 1200 °C sinterlenen 2210 numunesinden alınan SEM görüntüsü .....	108
4.60. 1200 °C sinterlenen 2210 numunesinden alınan EDX spektrumu .....	109
4.61. 1200 °C sinterlenen 2210 numunesinden alınan SEM görüntüsü .....	109
4.62. 1200 °C sinterlenen 2213 numunesinden alınan SEM görüntüsü .....	110
4.63. 1200 °C sinterlenen 2215 numunesinden alınan SEM görüntüsü .....	110
4.64. 1200 °C sinterlenen 2215 numunesinden alınan EDX spektrumu .....	111

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Porselen üretiminde kullanılan birincil hammaddeler .....	9
2.2. Porselen üretiminde kullanılan ikincil hammaddeler.....	10
2.3. 2 faktörlü deney için Anova Tablosu .....	27
3.1. İncelenen faktörler ve seviyeleri .....	34
3.2. Reçete oranları .....	35
3.3. Denemelerde kullanılan hammaddeler ve kimyasal analizleri.....	36
4.1. Deney sonuçları.....	42
4.2. Reçete oranlarına göre tane boyut dağılımları .....	48
4.3. L* değeri için Anova Tablosu .....	50
4.4. a* değeri için Anova Tablosu .....	53
4.5. b* değeri için Anova Tablosu.....	55
4.6. Kuru mukavemet için Anova Tablosu .....	58
4.7. Pişmiş mukavemet için Anova Tablosu.....	59
4.8. % Kuru küçülme için Anova Tablosu.....	65
4.9. % Pişme küçülmesi için Anova Tablosu.....	68
4.10. % Toplam küçülme için Anova Tablosu.....	73
4.11. Yığınsal yoğunluk için Anova Tablosu.....	78
4.12. Görünür yoğunluk için Anova Tablosu.....	82
4.13. % Görünür porozite için Anova Tablosu .....	84
4.14. % Su emme için Anova Tablosu .....	88
4.15. a) 111X numunelerinin ortalama değerleri .....	89
4.15. b) 112X numunelerinin ortalama değerleri .....	89
4.15. c) 121X numunelerinin ortalama değerleri .....	90
4.15. d) 122X numunelerinin ortalama değerleri .....	90
4.15. e) 211X numunelerinin ortalama değerleri .....	91
4.15. f) 212X numunelerinin ortalama değerleri.....	91
4.15. g) 221X numunelerinin ortalama değerleri .....	92
4.15. h) 222X numunelerinin ortalama değerleri .....	92

## 1. GİRİŞ

Seramik üretimi, hammaddelere ve kullanılan araçlara bağlı olarak üretim sürecinde pek çok değişkene sahiptir. Son ürünün verimli, kontrollü ve ekonomik olarak minimum kayıpla gerçekleştirilebilmesi ancak her aşamada yapılacak uygun düzenlemelerle mümkündür. Fakat herhangi bir değişken, değiştirilmeye ihtiyaç duyulduğunda istatistiksel olmayan metotlara ve bireysel tecrübeye dayanan teknikler sıklıkla kullanılır. Faktöriyel tasarım, faktörler arasındaki etkileşimlerin tahminine izin verdiği için bir ya da daha fazla faktörün, bir ya da daha fazla özelliğe olan etkisini değerlendirmede çok işe yarayan bir araçtır. Diğer bir deyişle faktöriyel tasarım, rutin olarak kullanılan, aynı özellikleri gösteren bileşimlere benzemeyen ve aynı zamanda üretim süresini ya da maliyetlerini düşüren faktörlerin bileşimlerinin keşfedilmesine izin verir. Tekniğin uygulanması, tepki değişkenlerinin çalışma aralığında mutlak olarak doğrusal olmasını gerektirir. Aynı zamanda faktörler başlangıçta belirlenen değerlerde sabit kalmalıdır.

ZnO'nun sırların kristallenmesi üzerindeki etkileriyle ilgili bir çok araştırma olmasına rağmen, porselen bünye üzerindeki etkileri çok fazla araştırılmamıştır. Genellikle, sırların içindeki tüm başlangıç malzemeleri tamamen eritilir. Böylece kimyasal bileşime ve soğutma rejimine bağlı olarak kristallenme oluşur. Ancak, porselen bünyelerde kullanılan hammaddeler kısmen ergir ve kristallenmeleri karmaşık mikroyapılar oluşturacak şekilde tüm pişme sürecinde devam eder.

Bu çalışmada, çok faktörlü deney tasarımına göre hazırlanan porselen reçetelerinden üretilen örnekler üzerinde su emme, küçülme, yoğunluk, gözenek miktarı, mukavemet deneyleri yapılmış, elde edilen sonuçlar analiz edilerek ZnO'nun porselen özelliklerine etkisi çok faktörlü deney tasarımıyla araştırılmıştır.

## 2. SERAMİK ÜRÜNLER

Seramik endüstrisinin temelini beyaz pişen ürünler oluşturur. Porselenler seramikler içinde, üretim süreci (hammadde, süreç ve şekillendirmeden kinetik sınırlar, mikroyapı karmaşıklığı ve faz gelişmelerine kadar) her yönü ile ele alındığında hemen hemen en karmaşık olanıdır [1].

1994 yılında dünyada endüstriyel seramik üretimi çeşidi ve miktarları,

- yer ve duvar karosu (% 31)
- sanatsal seramik, çanak-çömlek (% 14)
- sofraya eşyası ve çin porseleni (% 13)
- sağlık gereçleri (% 12)
- yiyecek servis seramikleri (% 11)
- diğer (% 19)' du [1].

20.yüzyılın başlarında kil, kuvars, feldispat gibi temel hammaddelerden üretilen klasik seramik ürünler geliştirmekte olan kimya, metalürji sanayilerinin ve elektroteknik isteklerini artık karşılayamaz hale gelmiştir. Bunun üzerine steatit, kordiyerit gibi maddeler, saf oksitler, titanatlar, ferritlerden yararlanarak yüksek sıcaklıklara, kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı dayanıklı elektrik, dielektrik, yarı iletken, manyetik ve ferromanyetik özelliklere sahip seramik malzeme üretimine başlanmıştır. Porselen ürünler de, elektrik yalıtkanlarından sofraya ürünlerine kadar geniş uygulama alanlarına ulaşmıştır [1].

### 2.1. Porselen Tanımı

İngiltere’de porselen denilince sert porselen akla gelir. Amerika Birleşik Devletleri’nde kullanımlarına göre porselen, elektrik porseleni ve kimya porseleni gibi teknik amaçlar için kullanımlarına göre sırlı ya da sırsız vitrifiye seramik ürünler olarak tanımlanırken, Çin porseleni; sofraya eşyası, sağlık gereçleri ve sanat ürünleri gibi teknik olmayan amaçlarla kullanılan sırlı ya da sırsız ürün olarak tanımlanır [2].

“Porselen” kelimesinin kökeni İtalyanca’da beyaz ve şeffaf kabuğu olan Akdeniz denizsalyangozu olan “porcella” kelimesinden gelmektedir. Marco Polo

porselen ismini ilk kullanandır. Porselen, beyaz ve şeffaf olan bütün seramik ürünlerin, bileşimi ne olursa olsun ya da ne amaçla kullanılırlarsa kullanılışınlar müşterek ismidir. Kemik porseleni de sert porselen gibi bir porselen çeşididir. Çünkü her ikisi de beyaz ve şeffaftır [2].

## **2.2.Porselenin Tarihçesi**

Porselen ilk olarak 9. ya da 10. yüzyıllarda Çin'de yapıldığı ve muhtemelen bir çeşit yumuşak porselen olduğu belirtilmektedir. Sert porseleni de içeren farklı tür porselenler farklı zamanlarda Çin'in farklı bölgelerinde yapılmıştır ve bu ürünler Haçlı seferleri boyunca ilk başta temas kurmak için gelen Avrupalılar tarafından ithal edilmiştir [2].

Silikatlar hakkında temel bilgiye sahip olan genç bir bilim adamı yoğun, beyaz bir seramik üretmek isterse, feldispatik toprak ürün (earthenware) seramikleri başlangıç noktası olarak ele alabilir. Pişme sıcaklığını ya da ergitici içeriğini artırarak, gözenekli toprak ürün seramik yapısını vitrifiye yapabilir ve vitrifiye Çin porseleni üretebilir. Bilim adamımız ürününün transparan olmasını isterse pişme sıcaklığını arttırır ya da 16. yüzyılda Francesco de Medici'nin vitrifiye Çin porseleni taklidini üretme çalışmalarındaki gibi bir cam oluşturur. Elbette o yıllarda Medici, indirgeyici atmosfer ya da hayvan kemiklerinin kalsine edilmesiyle oluşan fosfat içeren, dünyada bile bulunmayan ilginç bir malzemeyi kullanmayı çok zor düşünebilirdi [3].

Seramik tarihindeki ilginç durumlardan biri de üç tipten en basiti olan vitrifiye Çin porselenin 19. yüzyıl ortalarına kadar ortaya çıkmamasıdır. Vitrifiye Çin porseleni, kemik porselenden hemen hemen 100 yıl sonra 1795'te Josian Spode II tarafından ticari amaçla üretilmiştir. Sert porselen, yüksek sıcaklıklara çıkma zorluğu, indirgeyici atmosfer ve bünye ile sırası aynı sıcaklıkta olgunlaştırma zorluğundan dolayı başlangıç merkezinin yüzyıllar önce Çin olmasına rağmen J. F. Böttger tarafından 1709'da Avrupa'da tekrar üretildi. Gelişimi karışık olanla başlayıp basite indirgeme şeklinde olduğu söylenebilir. Fakat geliştirilen oranların mükemmelliği ve güzelliği nedeniyle teoriler zorlukla kavranabilir [2].

İngiltere’de ise 1745 yıllarında, Cornwall’da kaolin hammaddesinin bulunmasıyla Çin ve Meissen (Almanya) tipi porselen yapımı başlamıştır [4].

Yurdumuzda porselen yapımı 1896 yılında II. Abdülhamit tarafından İstanbul Beşiktaş Yıldız Parkı içinde kurulmuş Yıldız Çini Fabrikası’nda başlamıştır. Osmanlı sarayına porselen eşya yapımı için kurulan fabrika zaman zaman kapalı kalmış, zaman zaman işletmeye alınmıştır [4].

### 2.3. Porselen Çeşitleri

Kuvars, kil, feldispat bünyelerin en büyük avantajlarından biri de bileşim, üretim tekniği ve pişme sıcaklığındaki küçük değişmelere karşı hassasiyetlerinin düşük olmasıdır. Bu adaptasyonun sonucu olarak gözlenen fazlar, sürekli bir şekilde yüksek sıcaklıklarda oluşan sıvı fazın viskozitesini arttırmaları [5].

Sert porselen ve vitrifiye Çin porseleni aynı hammaddelerden oluşur. Bunlar kil, feldispatik mineral ve silikadır. Vitrifiye Çin porseleni sert porselene göre daha yüksek silika içeriğine ve daha düşük ergitici içeriğine sahiptir. Daha da ötesinde kil bileşiği sert porselende genelde kaolenden oluşurken, vitrifiye Çin porseleninde yarısı kaolen yarısı plastik kildir. Kemik porselen, sert porselen ve kemik külünün 50/50 karışımı olarak tanımlanabilir. Vitrifiye Çin porseleni ve kemik porseleni yüksek bisküvi pişirimi sıcaklığı (1150 °C’den 1250 °C’ye) ve düşük sırlı pişirim sıcaklıklarına (1050 °C’den 1100 °C’ye) sahiptir. Sert porselenin bisküvi pişirimi düşük sıcaklıkta (950 °C) ve sırlı pişirimi de çok yüksek bir sıcaklıkta (1400 °C) kısmi indirgeyici ortamda yapılmaktadır [3].

Genel görünüşleri olarak vitrifiye Çin porseleni tabii olmayan beyaz, düşük şeffaflıkta; sert porselen mavimsi beyaz, şeffaf; kemik porselen ise saf beyaz, yüksek şeffaflık sergiler [3].

Sert porselenin mavi beyaz rengi, indirgeyici atmosferde demirin ferrik durumdan ferrus durumuna geçmesiyle bünyede görülmesinin sonucudur [3].

500°C’ de bünyelerin ısıl genleşmeleri; kemik porselende % 0,415’ den % 0,455’e, vitrifiye Çin porseleninde % 0,300’den % 0,385’e, sert porselende % 0,180’den % 0,285’e değişmektedir. En düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olan, en iyi ısıl şok direncine sahiptir [3].

### 2.3.1. Vitrikiye ve yarı vitrikiye Çin porseleni

Vitrikiye Çin porseleni ve özellikle yarı vitrikiye Çin porseleni, kalınlıkları ince olduğu zaman porselenin karakteristik özelliği olan şeffaflığı gösterir. Bu isimlerle anılmalarının nedeni coğrafik yerlere, dil kullanımına, tarihi faktörlere ve teknik kriterlere dayanmaktadır [2].

Eğer toprak ürün (earthenware) seramiklerdeki feldispatik ergitici arttırılırsa ya da bisküvi pişirim sıcaklığı arttırılarak gözenek miktarı düşürülürse, sonuçta elde edilen ürün daha yoğun ve güçlü olur. Toprak ürün seramiklerden yarı vitrikiye ve vitrikiye Çin porselenlerine doğru gelişim sonucunda, düşük gözenekli (su emmesi % 2-3, gözenek miktarı yaklaşık % 5-7'ye tekabül eden) yarı vitrikiye Çin porseleni, hemen hemen açık ya da birbiriyle bağlantılı gözeneklerden uzak vitrikiye Çin porseleni, mükemmel bir şekilde ortaya çıkmıştır [2].

Vitrikiye Çin porselenin % 25 kaolen ve % 25 plastik kil oranları ile yüksek plastikliğe sahip bünye oluşturması sayesinde, hazırlama aşamasında çok az hatalı yüksek üretim elde etmeyi sağlamaktadır. Diğer bir taraftan yüksek kil içeriği bünyenin pişme rengini kötüleştirmektedir [3].

Steatit ya da vollastonit bazen az miktarlarda feldispatik malzeme ile güçlü ergitici etki oluşturmak için kullanılmaktadır. Nadiren de lityum içeren minerallerin kullanımına rastlanmaktadır. İngiltere'de, pegmatit feldispatla ya da feldispatik malzemelerle, flint de kuvars kumuyla yer değiştirmiştir [2].

Vitrikasyon sıcaklığı, aynı tane boyut dağılımına sahip eşit miktarda kuvars kumu içeren bünyelerde flint içerenlere göre daha düşüktür. Bir çok vitrikiye seramikte olduğu gibi vitrikiye ya da yarı vitrikiye Çin porselenlerinde ilk pişirim yüksek sıcaklıkta, 1100-1200 °C'de yapılmaktadır. Sır pişirim sıcaklığı ise 950-1100 °C arasındadır [2].

Vitrikiye ve yarı vitrikiye Çin porselenlerin üretimi, kemik porselen ya da sert porcelene göre basittir. Düşük pişme sıcaklığı nedeniyle sert porcelene göre ve pişmeye karşı daha az kritik bünye bileşimi içerdiği için de kemik porcelene göre daha düşük üretim kayıpları verirler. Kemik porcelene göre daha düşük

hammadde maliyetine, sert porselene göre yüksek mekanik mukavemet ve sır renkleri üzerinde daha geniş bir aralığa sahiptirler [3].

### **2.3.2. Sert porselen**

Sert porselen bazen gerçek porselen olarak adlandırılır. Bazen sert porselene “feldispatik Çin porseleni” de denmektedir. Fakat bu tatmin etmeyici bir tanımlamadır. Çünkü vitrifiye Çin porseleni de feldispatiktir [2].

Sert porselen üretimi 18. yüzyıldan beri Avrupa’da bir çok ülkede yapılmaktadır. Sert porselenin klasik bileşimi; % 50 kaolen, % 25 feldispat ve % 25 kuvarstır. Bileşimde değişiklikler yapmak mümkündür. Örneğin yemek pişirmede kullanılan porselenler yüksek kil, düşük kuvars içerirlerken yüksek şeffaflıktaki sert porselenler kuvars ve feldispatça zengindirler.

Çoğu seramik bünyelerin aksine, sert porselenler ilk önce sıra daldırıldıklarında dayanabilecek sertlik kazanabilmeleri için düşük sıcaklıkta (900-1000 °C) pişirilirlir. Sırlı pişirimleri ise indirgeyici atmosferde yüksek sıcaklıklarda (1350-1400 °C) yapılır [2].

Sert porselende beyaz rengi elde etmek için hiç ya da çok az miktarda kil kullanımıyla vitrifiye Çin porselenine göre düşük yaş mukavemet elde edilir [3].

Sert porselenin rengi ve şeffaflığı vitrifiye Çin porseleninden iyidir. Yüksek ısıl şok direnci fırından sofraya eşyasına çok uygun bir şekilde kullanımını sağlamıştır. Yüksek aşınma direncine, esnek bünye bileşimlerine, laboratuvar ürünleri için çok önemli olan yüksek kimyasal dayanıma sahiptir [3].

### **2.3.3. Yumuşak porselen**

Çoğu yumuşak porselenler kırılganlıklarıyla bilinirler. Bununla birlikte “yumuşak” olarak adlandırılmalarının nedeni sert porselenle kıyaslandığında daha düşük pişirim sıcaklığıdır. Düşük pişirim sıcaklığı bünyede yüksek ergitici içeriğiyle sağlanır. Bu kırılganlığın daha fazla olması anlamına gelmekle kalmaz, aynı zamanda plastikliği düşüren ve bu nedenle üretim zorluğuna sebep olan düşük kil içeriği anlamını da taşır. Daha da ötesinde beyazlık ve şeffaflığı garanti

etmek için safsızlıklardan çok az olan kaolenlerin kullanımını gerektirir. Bunlar da safsızlık içerenlere göre daha az plastiktirler [2].

### **2.3.3.1. Firit porselenleri**

Avrupalılar Çin porselenlerini taklit etmeyi denediler ve ilk başarılı çalışmalar 16. yüzyılda İtalya'da yapıldı. Floransalı Francesco de Medici batı dünyasında ilk porseleni yapan kişidir [2].

Yüksek silika ve alkali içeriği ve düşük alümina miktarı bu bünyenin dikkat çekici özelliğidir. Firit porselenler, 1300 °C'de pişer [2].

Medici porseleni; seramik metotlarıyla üretilmiş, cam ve seramiğin bileşimi olan ve porselensi görünümünden ötürü "süt camı" olarak tanımlanan dikkate değer bir teknolojik gelişmedir [2].

Bugün Avrupa'daki tek firit porseleni olan Belleek Çin porseleni, adını kuzey İrlanda'daki küçük bir kasabadan almıştır [2].

### **2.3.3.2. Magnezya porselenleri**

İngiltere'de 18. yüzyılda doğuya özgü porselen üretmek için bir çok hammadde denenmiştir. Bunlardan biri de talk ya da steatit olarak bilinen sabun taşıdır. Worcester' da % 40 oranda talk kullanılarak bünyeler hazırlanmıştır [2].

Diğer bir magnezyum silikat, sepiyolittir. Madrit ve Sevr'de porselen üretiminde kullanılmıştır [2].

### **2.3.3.3.Yüksek feldispat porselenleri**

Üç klasik hammaddeyi içeren ve yumuşak porselenler içinde geniş yeri olan grubun yaklaşık yüzde oranları % 30-40 kil, % 25-30 kuvars ve % 30-40 feldspat şeklindedir. Geçen yüzyıl içinde Seger tarafından geliştirilen Seger porseleni ve Japon porseleni de buna dahildir. Seger porselenleri ve diğer bazı yumuşak porselenlerin sert porseleninki gibi bisküvi pişirimleri 850-1000 °C'de ve sırlı pişirimleri de 1250-1300 °C'de yapılır. Bunun yanı sıra bisküvi sıcaklığı

1230-1280 °C olarak da uygulanabilir. Bu durumda sırlı pişirimi 1000-1100 °C’de gerçekleşir [2].

Parian porseleninde ise yaygın olmayan şekilde feldispat % 70 gibi çok yüksek oranda kullanılmıştır. Diğer porselenlerin aksine sırsızdır. Pişme sıcaklığı 1200-1250 °C arasındadır [2].

Yarı-porselen ise yüksek feldispat içeren yumuşak porselenlerin grubuna dahil edilebilir. Bazı uzmanların tanımlarına göre az miktarda gözeneklidir, düşük sıcaklıkta pişer, fakat yüksek feldispat miktarı onu yeterince şeffaf yapar [2].

#### **2.3.4. Kemik porseleni**

Kemik porselen, diğer porselen çeşitleri içerisinde, aşırı derecede beyazlığı, yarı-saydam olma özelliği ve yüksek kırılma mukavemet değeri ile ayrı bir öneme sahiptir. Kemik porcelene rakip olabilecek mevcut sert porselen, yüksek dirençli sıra sahip olmasına karşın, düşük kırılma mukavemet değeri ile ağır servis şartlarında kullanıma uygun değildir [2].

Porselen % 30 kristal ve % 70 camlı faz içerir. Kemik porcelende oranlar bunun tam tersidir. Kemik porselenin kristalleri, sert porseleninkinden çok küçüktür ve bu nedenle yüksek aşınma direnci sağlar. Mekanik mukavemeti vitrifiye Çin porselen ve sert porcelenden daha yüksektir. Kemik porselen, estetik açıdan en uygun seramik tipidir [3].

Kemik porselen; kemik külü, kaolen ve pegmatit hammaddelerinden geleneksel olarak üretilir. Bileşim bir firmadan diğerine göre değişebilir. Ancak bileşenler yaklaşık olarak 2:1:1 ağırlık oranlarında gruplanmaktadır. Kemik porselenin üretim zorluklarından biri de % 25 oranında kaolen içermesi, % 1’i geçmeyecek kadar küçük bir miktarda da plastik kil ya da bentonit içermesidir [3].

#### **2.4. Porselen Hammaddeleri**

Bir porselen bileşiminde bulunan kil, şekillendirme süreci için gerekli yaş mukavemeti ve plastikliği sağlarken pişmeyle müllit fazını oluşturur. Kuvars dolgu malzemesi olarak görev yapar. Sahip olduğu iri taneleri ile kuruma

çatlaklarına direnç sağlar ve pişme sırasında iskeleti oluşturarak plastik deformasyonu azaltır. Feldspatın görevi ise 1000 °C civarında ergiyerek kuvars ve kili kısmen çözecek reaktif sıvı oluşturmaktır. Bu feldspatik camsı yapının içerisinde oluşan müllit kristalleri de yoğunlaşmayı sağlar [6].

Reçetede kullanılacak kuvars ve feldspatın oldukça temiz olması gerekmektedir. Pişmiş ürünün mekanik dayanımını arttırmak için kuvars yerine alümina ve feldspat yerine nefelin siyenit kullanılabilir [1].

Ergiticiler ve dolgu malzemeleri, kendi kendilerine plastiklik veremedikleri için “plastik olmayanlar” şeklinde adlandırılır. Plastik olmayanlar, killere göre daha büyük tane boyutludur ve bünyeyi destekleyici ağ yaparlar, ayrıca çamur viskozitesini düşürürler. Plastik olmayanlar, düşük su bileşiminde (yığındaki yüzey alanını düşürerek) yüksek plastiklik sağlanmasına olanak verirler. Büyük tane boyutu, yaş bünyede paketleme yoğunluğunu artırır ve dayanımın artmasına ve küçülmenin azalmasına sebep olur [1].

Porselen üretiminde birincil ve daha az oranlarda kullanılan ikincil hammaddeler, Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2’de belirtilmiştir [1].

Çizelge 2.1. Porselen üretiminde kullanılan birincil hammaddeler [1]

<u>Hammadde</u>	<u>Kimyasal Bileşim</u>	<u>Genel Safsızlıklar</u>
Plastik kil(ball)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Kuvars, $TiO_2$ , $Fe_2O_3$
Kaolen(China)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Montmorillonit, kuvars
Sodyum Feldspat	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	$K_2O$ , $CaO$ , $MgO$ , kuvars
Potasyum feldspat	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	$Na_2O$ , $CaO$ , $MgO$ , kuvars
Nefelin siyenit	$K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$	$CaO$ , $MgO$ , kuvars
Alumina	$Al_2O_3$	$Na_2O$
Kuvars	$SiO_2$	$TiO_2$ , $Fe_2O_3$

Çizelge 2.2. Porselen Üretiminde kullanılan ikincil hammaddeler [1]

<u>Hammadde</u>	<u>Kimyasal Bileşim</u>	<u>Genel Safsızlıklar</u>
Bentonit, montmorillonit	$(M^{+2})(M^{+3})_4 (Si,Al)_8O_{20}(OH)_4$	
Firit	Firmaya özel	
Petalit(lityum feldspat)	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	$K_2O$ , $Na_2O$
Kemik külü	$Ca_3(PO_4)_2$	
Talk	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	$CaO$
Beyazlatıcı	$CaCO_3$	$MgCO_3$
Zirkon	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	

Bunun yanında süreçte kullanılacak su, içerdiği  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+3}$ ,  $\text{Na}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$  kationlarının süspansiyonun reolojisini ve plastikliğini etkilemesi açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle kullanılan suyun sık aralıklarla kontrol edilerek belirlenen limitler dahilinde olduğundan emin olunmalıdır [1].

#### 2.4.1. Killer

Kil porselen üretiminin şekillendirme aşamalarında plastiklik sağlar, mukavemet verir ve pişmiş ürün rengine katkıda bulunur. En yaygın kil minerali kaolinittir.  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$  ve  $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{+2}$  tabakalarından oluşmuştur. Kaolinitin teorik formülü  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Minerolojik ve kimyasal yönden plastik kil ve kaolen arasındaki fark çok azdır. Doğada ikisi de kaolinit yapıdadır. İçerdikleri safsızlıklardan en büyük oranda kuvars, en düşük oranda demir ve titanyumdur [1].

Ball kili, bünyeye yüksek plastiklik sağlayan küçük tane boyutu içerdiğinden plastik kil olarak anılır. Ball kilinde % 35'e varan kuvars safsızlığı vardır. Organik safsızlıklar, beyaz bünye oluşturmak için ısı uygulandığında uzaklaşabilir [1].

Kaolenler, yaygın bir şekilde montmorillonit ve smektit içerirler. Bu mineraller, porselen bünyenin plastikliği ve reolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [1].

Ortalama tane boyutu ball kili ve kaolin için yaklaşık 0,3 ile 0,5  $\mu\text{m}$ 'dir. Tabakalı silikat yapısı killeri diğer seramik tozlarından ayırır. Tabakalı yapı benzer tane boyutundaki diğer tozlarla karşılaştırıldığında, yüksek yüzey alanına neden olur (18-30  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Yüksek yüzey alanının, kil-su sistemlerinde plastikliği arttırdığına inanılır [1].

#### 2.4.2. Ergiticiler

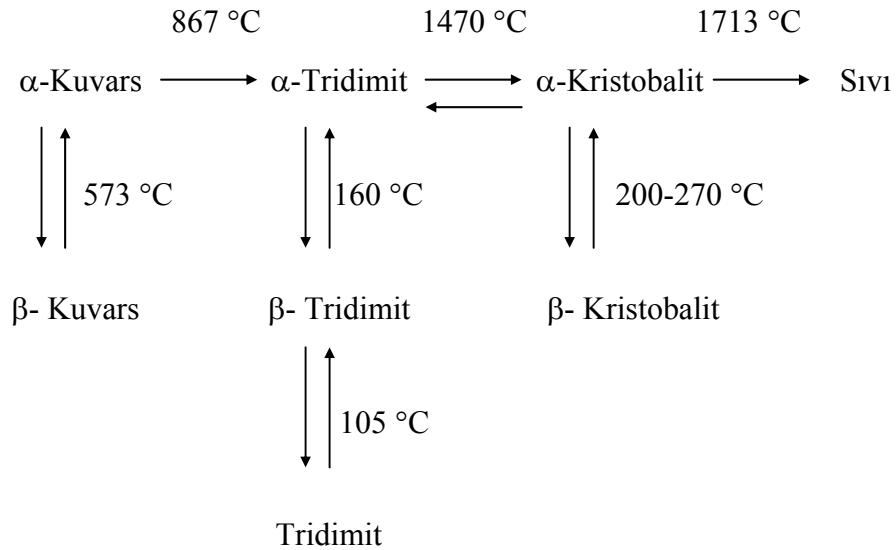
Potasyum feldispatlar, porselende en çok kullanılan akışkanlaştırıcılarıdır. Seyrek olarak saftır, genelde albit (Na-feldispat) ve anortit (Ca-feldispat) mineralleri içerir. Albit ticari porselenlerde bazen akışkanlaştırıcı olarak kullanılmasına rağmen, anortit ender bulunduğu için pek fazla kullanılmamaktadır. Nefelin siyenit, pek çok bünye reçetesinde feldispatın yerini

almıştır. Pişme sıcaklığını düşüren ve camsı fazda alkali düzeyini arttıran nefelin siyenitte alkali:silika oranı (4:9) olup feldispatlardan (1:6) yüksektir. Nefelin siyenit albit, nefelin ve mikroklin minerallerinden oluşmuştur [1].

### 2.4.3. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri, genellikle porselen bünyesindeki en kaba taneli (en büyük tane boyutlu) maddelerdir. Kaba taneler, kuruma sırasında çatlama dayanımı sağlar ve pişme sırasında deformasyonu önlemek için ağ iskeleti oluşturur. Porselen bünyelerde kuvars ve flint, dolgu maddesi olarak en sıklıkla kullanılanlardır. Feldispatik camda silikanın çözünmesiyle mikroyapı gelişmesi gereklidir. Ancak, çözünmemiş kuvarsın varlığı soğutma sırasında 573 °C'de beta-alfa kuvars dönüşümüne ve dolayısıyla mekanik özelliklerin kötüleşmesine sebebiyet verir [1].

Kuvars ısıtma sonrası çok uzun sürede soğumaya tabi tutulursa, kuvars dönüşümleri mümkün olurken soğuma hızlı yapılırsa kuvars yüksek sıcaklıktaki haliyle soğur, diğer faza geçecek zaman bulamaz. Fırınlarda hızlı soğutma yapıldığı için fırından çıkan mamülde bütün fazlar bulunabilir. Şekil 1.1'den görüldüğü gibi tridimit 160 °C-105 °C'de ve kristobalit 270 °C-200 °C'lerde dönüşüme uğrarlar. Bu arada % 5 kadar da hacmin küçülmesine sebep olurlar [7].



Şekil 1.1. Kuvars, tridimit ve kristobalitin dönüşümleri [7]

Kuvarsın polimorfları seramik bünyeler için çok önemlidir. Dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişiklikleri olacağı için, bu bölgelerdeki ani sıcaklık dalgalanmalarından sakınmak ve bu noktaları yavaş geçmek lazımdır. Aksi halde çatlamlar meydana gelir [7].

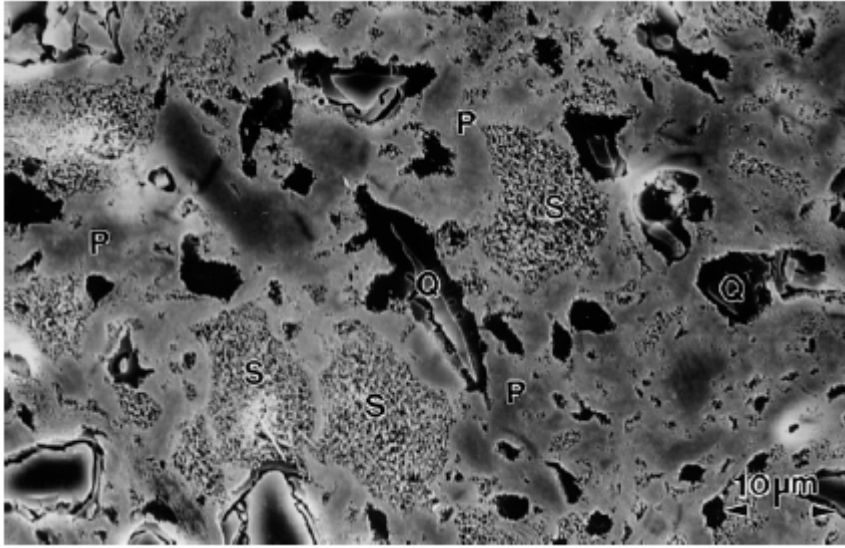
Kalsine edilmiş alümina, bünyenin mekanik özelliklerini arttırdığı için, kuvars yerine kullanılabilir. Alüminanın feldispatik camda çözünürlüğü sınırlı olduğu için, kuvarsa göre çözünme hızı oldukça düşüktür. Ayrıca, alümina kuvarstan daha pahalıdır [1].

## 2.5. Porselen Mikroyapıları

Kil, kuvars ve feldispattan oluşan geleneksel seramikler, sofa eşyalarından yalıtkanlara kadar çeşitli alanlarda kullanılırlar. Porselen hakkında çok uzun süreden beri yapılan derinlemesine çalışmalar, yapının karmaşıklığını göstermiştir. Porseleni anlamak için hammaddeler, şekillendirme süreci, fazlar ve mikroyapısal değişimleri gözönüne almak gerekir [6].

Pişmemiş üründe saf kil aglomereleri ve feldispatça zengin kısımların değişik bileşimli mikro bölgeleri vardır. Bu bölgelerin büyüklüğü ve miktarı ham tozun tane boyutu, aglomerasyon derecesi ve karıştırma derecesi ile kontrol edilir. Isıtma sırasında, bu bölgeler müllitin değişik tiplerini oluşturmak için reaksiyona girerler. Saf kil aglomerelerinden türeyen, kübik formdaki düşük sıcaklıkta oluşan yapıya birincil müllit adı verilir. Feldispatça zengin eriyik içerisinde uzamış iğnemsî kristallerden oluşan müllite ise ikincil müllit denir ve pişme esnasında daha yüksek sıcaklıklarda oluşur. Müllitin porselen bünyelerde gözlenen ve dolgu görevi gören tipine de üçüncül müllit adı verilir. Bu yapı, dolgu malzemesi olan alüminanın çözünmesiyle oluşan aluminaca zengin eriyikten çökerek oluşur, ancak çok az miktarda gözlemlenir. Alüminanın çözünüp tekrar çökmesiyle oluşan müllit kaolen-alümina sistemlerinde de gözlemlenir. Ticari porselenlerin genel mikroyapılarında, genellikle saf silika camı içerisine gömülmüş iri kuvars tanecikleri görülür. Şekil 2.2’de birincil ve ikincil müllit içeren tipik bir porselen mikroyapısı görülmektedir. Matris baskın olarak değişik bileşimlerde kil içinde yer alan alümina silikat bölgelerindeki kübik ince taneli birincil müllit kristalleri

ve daha geniş uzamış, ergitici içine gömülmüş alkali (Na, K) alümina silikat ikincil müllitlerden oluşur. Bu mikroyapı tamamen tamamlanmamış karıştırmanın sonucudur. İnce kil tanelerinin oluşturduğu aglomereler birincil müllitleri oluştururken, ergitici taneleriyle kilin iyi karıştırılması ya da ergiticinin kil aglomereleri içerisine nüfuz etmesi ile ikincil müllitler oluşur. Şekil 2.2' de yaklaşık 10 µm çapında ikincil müllit bölgeleri görülmektedir [8].

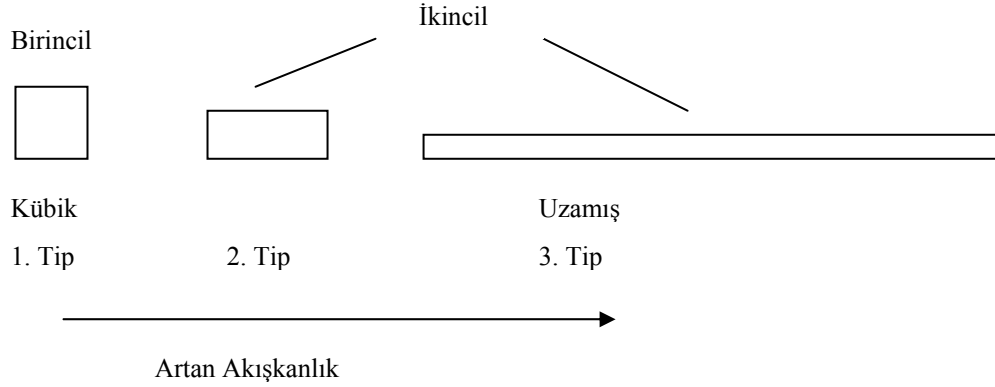


Şekil 2.2. Wedwood porseleninin ikincil elektron SEM görüntüsü; (P) birincil müllit, (S) ikincil müllit ve (Q) kuvars taneleri [8]

Iqbal ve Lee kübik 1.tip için birincil müllitlerin saf killerden, 2.tip ikincil müllitlerin feldispat ve kil bölgelerinden, 3.tip ikincil müllitlerin matrisin akışkanlığına bağlı olarak 2.tip içeren bölgelerden oluştuklarını belirtmişlerdir. Bu akışkanlık, pişirme sıcaklığının artırılmasıyla ya da ergiticinin bileşimine bağlı olarak artabilir. Şekil 2.3'de ticari bir porselendeki müllitin üç tipi görülmektedir. Müllit yapıları arasındaki ilişki ise Şekil 2.4'de gösterilmektedir [8].



Şekil 2.3. Müllitin 3 tipini içeren Wedwood porseleninin ikincil elektron SEM görüntüsü [8]



Şekil 2.4. Porselenlerdeki müllit yapıları

Kuvarsın, porselen mukavemeti üzererine etkisi çok geniş bir şekilde araştırılmıştır. Bazı araştırmacılara göre kuvars sert porselende mukavemeti arttırırken diğerlerine göre mukavemeti düşürmüştür. Bu farklı sonuçlar, farklı başlangıç bileşimlerinin seçilmesiyle ilgilidir. Bir bünye % 30 kuvars içeriyorsa, bu miktarı arttırmak eklenen kristallerin mevcut camı fazda çözünmemesine sebep olur. Çünkü bünye silika ile doygun durumdadır. Sonuçta kristal miktarları mukavemeti arttırır. Bünyelerde % 15 gibi düşük silika miktarlarında, fazla miktarda kaolen bulunmaktadır ve silikaya aç durumda olduğu için doygun olmayan feldispat camı, eklenen kuvars kristallerini çözebilecektir. Sonuç olarak

camsı faz miktarında artma ve müllit kristallerinde daha az kaolene bağlı olarak bir düşme olacak ve mukavemet düşecektir [3].

Müllit miktarı arttıkça mukavemet artar. Çünkü iğnemi müllit taneleri birbirlerine kilitlenirler. Yüksek sıcaklıklarda müllit iğneleri kalınlaşırlar ve az sayıda kalın iğnemi taneler oluştururlar. Bunlar birbirlerine çok iyi kilitlenemedikleri için mukavemet düşüşüne sebep olurlar. Öyleyse istenilen mukavemete ulaşabilmek için uygun boyutta ve sayıda müllit kristalleri oluşturmak ve pişme sıcaklığını ayarlamak gerekmektedir. Dahası, sahip oldukları morfoloji ve daha küçük iğne çaplarıyla ikincil müllitler, birincil müllitlere göre mukavemeti daha çok arttırırlar [1].

Porselen bünyenin eğilme mukavemeti, pişme sıcaklığı arttıkça artmakta ve 1300-1350 °C'de en yüksek değerine ulaşmaktadır. Isıtmaya devam edildiği zaman, mikroyapıdaki değişim nedeniyle temel olarak gözenekler büyümekte, eğilme mukavemeti azalmaktadır. Genel olarak daha yüksek pişme sıcaklığında, daha yüksek eğilme mukavemetine ulaşılmaktadır. Ancak kuvars taneleri pişme sıcaklığı artarken azalmakta, kapalı gözenekler büyümekte ve kütsel yoğunluk azalmakta ve dolayısıyla eğilme mukavemeti azalmaya başlamaktadır. Ece ve Nakagawa'nın yaptığı çalışmaya göre 5-10 µm boyutlu kuvars taneleri içeren porselenin 1200 °C'de eğilme mukavemeti 47,4 MPa, 1400 °C'de 47,6 MPa olarak; 0-5 µm boyutlu kuvars içeren porselenin eğilme mukavemeti ise 1200 °C'de 59,3 MPa, 1400 °C'de 37,3 MPa olarak belirlenmiştir. 0-5 µm boyutlu kuvars taneleri içeren porselenin eğilme mukavemeti, 5-10 µm ve 10-20 µm boyutlu kuvars taneleri içeren porselenlerden farklı eğilim göstermektedir. 0-5 µm boyutlu kuvars taneleri içeren porselen, 1200 °C'de diğer porselen gruplarından yüksek eğilme mukavemeti gösteririr. Ancak 1400 °C'de en düşük seviyeye ulaşır [9].

Aynı sıcaklıkta farklı boyutlu kuvars taneleri kıyaslandığında, daha büyük boyutlu kuvars tanesinin 1200-1250 °C'de çözünmediği, gözeneklerin küçük ve yalıtılmış olduğu, 1300 °C'den başlayarak yoğun camsı matrisin oluştuğu ve gözenek boyutunun arttığı görülmüştür [9].

0-5 µm boyutlu kuvars taneleri uzamış gözenekler oluşturmaya eğilimlidir. Ancak 10-20 µm boyutlu tane boyutlu kuvars taneleri daha yuvarlak şekilli

gözenek oluşturmaktadır. Düzensiz şekilli uzamış gözenekler eğilme mukavemetini azaltmakta; tam tersi olarak kuvars eridikten sonra oluşan yuvarlak gözenekler ise arttırmaktadır [9].

İri kuvars tanelerinin mevcut olduğu bünyelerde, camsı matris yok olmakta, kuvars tanelerinin etrafında bazı kırılmalar meydana gelmekte ve bu durum mukavemetin azalmasına (ortalama değere gelmesine) sebep olmaktadır [9].

## **2.6. Porselen Üretim Süreci**

### **2.6.1 Hamur ve sır hazırlama**

Toz halinde olan kuvars ve feldispat gibi hammaddeler ve bir miktar kaolen değirmende öğütüldükten sonra, açıcı mikserlerde açılan yıkanmış kil ve kaolenlere ilave edilmekte ve mikserde sert ve plastik hammaddeler homojenize edilmektedir. Daha sonra elek ve mıkmatıstan geçirilen çamur filter preslerde suyu alındıktan sonra, vakum presten çekilerek torna hamuru elde edilmektedir [10,11].

Döküm hamuru, doğrudan değirmenlerde hazırlanabildiği gibi filter keklerden de hazırlanabilir. Döküm çamurunda deflokulant olarak genellikle sodyum silikat kullanılmaktadır [10,11].

İzostatik presleme çamuru püskürtmeli kurutucularda granül haline getirilmektedir. Granüllerin 100 µm ile 500 µm arasında olması ve rutubetlerinin de % 2-3 arasında olması istenir. Pres çamurunda ayrıca organik bağlayıcının kullanılması gereklidir [10].

Sır hazırlamadan önce bütün hammaddeler değirmende istenilen tane boyutuna gelinceye kadar öğütülür. Elek ve mıkmatıstan geçirildikten sonra stoklama havuzlarında kullanıma hazır hale gelir. Burada elek ve manyetikten geçirme işlemi çok önemlidir. Çünkü 1400 °C’de porselen sırina karışan her türlü yabancı madde leke ve kabarcık yapmaktadır. Porselen sırları için en zararlı yabancı madde, porselen işletmelerinde fırın plakalarında kullanılan SiC tanecikleridir. Bu tanecikler sıra karıştığında sır anormal derecede köpürmektedir [10].

### 2.6.2. Şekillendirme

Porselen ürünler, geometrik yapılarına ve üretim miktarlarına göre değişik yöntemlerle şekillendirilebilirler. Torna, döküm, basınçlı döküm, izostatik pres ile şekillendirme porselen üretiminde kullanılan şekillendirme yöntemleridir [10,11].

### 2.6.3. Pişirme

Kurutulmuş ürünler 1400 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda pişirilirler. Sert porselende bisküvi pişirimi 900-950 °C'de oksitleyici atmosferde yapılmaktadır. Gözenekleri olan yarı mamüller sırlandıktan sonra yaklaşık 1400 °C'de indirgeyici atmosferde sır pişirimine tabi tutulmaktadır. Kemik porselen ve vitrifiye Çin porseleninde ise bisküvi pişirimi 1200-1280 °C'de oksitleyici atmosferde yapılmakta, iyice camlaşmış ve pekişmiş yarı mamüller kurşun ve bor ihtiva eden sırlarla sırlanarak 920-1125 °C'de yine oksitleyici atmosferde pişirilmektedirler [2,3,10].

### 2.6.4. Dekorlama

Dekorasyonun amacı, ürüne estetik bir değer katmaktır. Dekorların asit ve baz etkilerine karşı dayanıklı olması, Pb ve Cd bileşiklerini içermemesi, solmaması, mekanik etkilerle silinmemesi, deterjandan etkilenmemesi oldukça önemlidir. Yumuşak porselen türleri sır altı dekorlamaya daha uygundur. Çünkü bisküvi pişirimi yüksek sıcaklıkta (1200-1280 °C) sır pişirimi ise düşük sıcaklıkta (925-1125 °C) yapılmaktadır. Tam pekişmiş camlaşmış bisküviye sır altı dekor uygulamak çok kolaydır [10].

Sert porselen ise sır içi uygulamaya daha uygundur. Çünkü bisküvi düşük sıcaklıkta (900-950 °C) piştiği için sır altı uygulama için pek uygun değildir. Dolayısıyla sert porselende sır içi dekorlamayı tercih etmek gerekir. Sır üstü pişirim 750-850 °C'de yapılırken, sır içi pişirim 1100-1280 °C'de yapılır [3,10].

### 2.6.5. Kalite kontrol ve kalite ayırım

Ürünlerin estetik, işlev, dayanıklılık ve güvenilirlik kalite açısından standartlara ve şartnamelere uygun olması güvence altına almak üzere yürütülen geniş kapsamlı işlevler, kalite kontrol ve kalite ayırımın bir bütünüdür. Her kuruluşun kendine özgü belirlemiş olduğu bir kalite kontrol sistemi vardır [10].

## 2.7. Çinko Oksit

### 2.7.1. Çinko oksitin sırlarda kullanımı

ZnO, geleneksel seramik endüstrisinde güçlü bir ergitici olarak bilinir ve dolayısıyla sağlık gereçleri ve karolar için hazırlanan ticari sırların en önemli bileşenlerinden birisidir. Isıl genleşme katsayısını kontrol eder, sırnın viskozitesini düşürür ve yüzey parlaklığını iyileştirir. Eğer bir sıra ağırlıkça % 10'dan fazla katılırsa, soğuma sırasında kristalin faz oluşur ve sır mat bir görünüme sahip olur. Daha fazla oranlarda katıldığında ve uygun soğutma çevirimi uygulandığında dekoratif villemite ( $Zn_2SiO_4$ ) kristalleri oluşur ve sır yüzeyinde birkaç milimetreye varıncaya kadar görülür. Kristalizasyon, hem sırnın kimyasal bileşimine, hem de sinterlenme sıcaklığından soğutulurken uygulanan rejime bağlıdır [12].

Karasu ve çalışma grubunun yaptıkları deneysel çalışmada çinko içeren kristal sırların çekirdekleştirici olarak kullanımı araştırılmıştır. Çinko oksit, bir kristallendirici olarak adlandırılır, fakat yumuşak porselen kristal sırlarında, villemite ve gahnit şeklinde kendi fazlarını oluşturarak kristallenmeyi gerçekleştirdiği bilinir. Bu kristal fazların ZnO opak ve mat sır üretiminde kullanıldığına rastlanmıştır. Çinko bazlı sırlar, atık malzeme içersin ya da içermesin oluşacak kristal fazlar değişmez, villemite ve gahnit içeren yapılar oluşur [13].

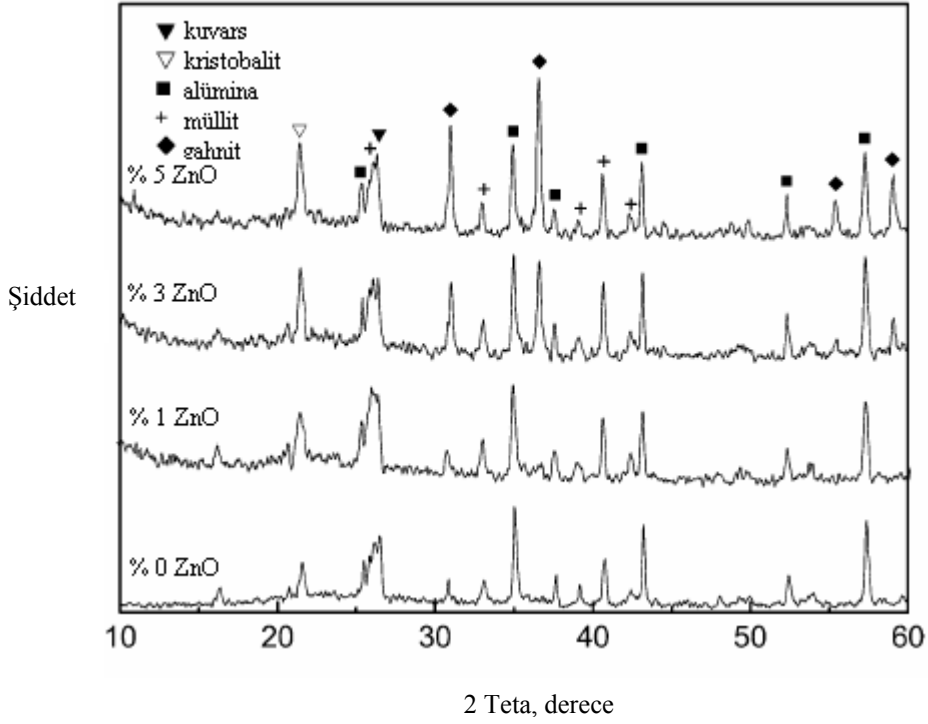
Karasu'nun bir başka çalışmasında da renklendirici oksit ilavelerinin çinko içerikli yumuşak porselen sırlarında mikro yapısal olarak belirlenen çinko silikat (villemite- $Zn_2SiO_4$ ) ve çinko alüminat (gahnit- $ZnAl_2O_4$ ) kristallerinden başka türde kristalin faz oluşumuna sebebiyet vermedikleri görülmüştür. Ayrıca, kristalleşme

sıcaklığının neden olduğu makro boyuttaki düzlemsel ve küresel kristal şekli de renklendirici oksit türünden etkilenmemektedir. Çinko, renklendirici oksitleri kendi kristal kafesinde absorblamaktadır. Ne tür renklendirici oksit kullanılırsa kullanılsın, çinko oksit içerikli yumuşak porselen sırlarının 1180 °C’de kristalleştirilmesi makro boyutta daha koyu renkli düzlemsel, 1080 °C’de kristalleştirilmesi ise daha açık renkli küresel kristal oluşum sağlamaktadır [14].

### **2.7.2. Çinko oksitin bünyede kullanımı**

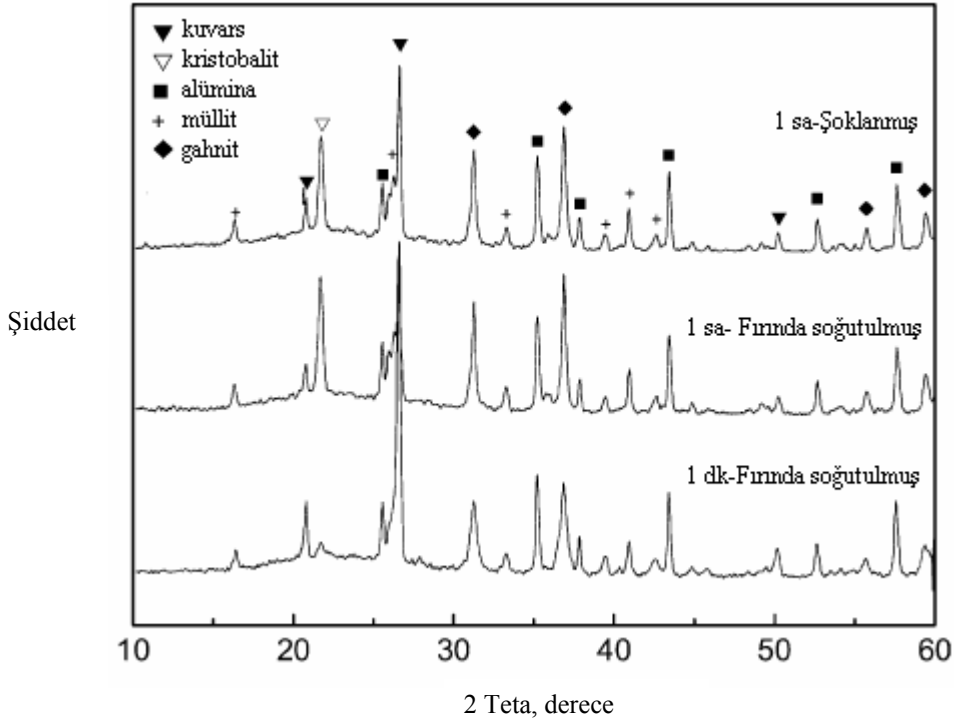
ZnO’nun sırların kristallenmesi üzerindeki etkileriyle ilgili bir çok araştırma olmasına rağmen, porselen bünye üzerindeki etkileri çok fazla araştırılmamıştır. Genellikle, sırların içindeki tüm başlangıç malzemeleri tamamen ergitilir. Böylece kimyasal bileşime ve soğutma rejimine bağlı olarak kristallenme oluşur. Ancak porselen bünyeler kısmen ergir ve kristallenmeleri karmaşık mikroyapılar oluşturacak şekilde tüm pişme sürecinde devam eder. Porselen bünyedeki camsı faz başlangıçta feldispat gibi ergime sıcaklığı düşük hammaddeler tarafından sağlanır. Diğer hammaddeler cam içerisinde çözünür ve yeni kristalin fazlar gelişir. Öyleyse, ZnO ilaveli porselen bünyelerin kristallenme davranışı sırdan farklı olmalıdır [12].

Lee ve arkadaşları, ZnO etkisini araştırmak için standart reçeteye % 1, % 3 ve % 5 oranlarda ZnO ilave edilerek reçeteler hazırlamıştır. Bu reçeteler, 1000 °C ile 1300 °C arasındaki sıcaklıklarla sinterlenmiştir. Şekil 2.5’te 1300 °C’de 30 dakika sintelernen reçetelerin XRD grafikleri incelendiğinde, ZnO ilavesi ile gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ) fazı oluştuğu görülmektedir. Pik şiddetinin ise artan ZnO miktarıyla arttığı buna karşılık alümina kırınım şiddetinin sabit kaldığı tespit edilmiştir. Bu da, alüminanın hammadde olarak ilavesinin diğer bileşenlerle reaksiyona girmediğini göstermektedir [12].



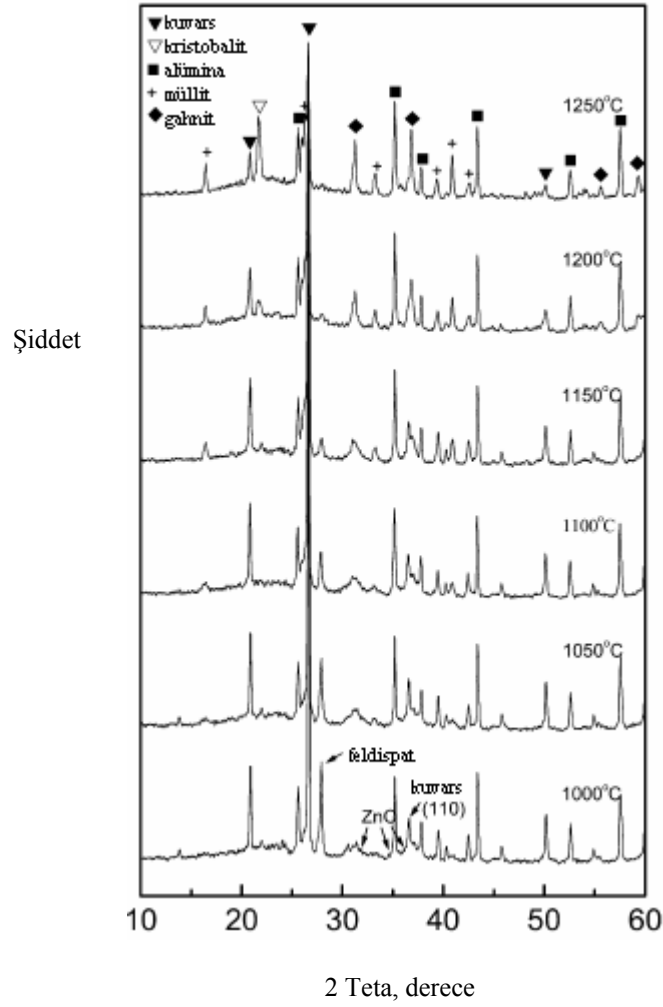
Şekil 2.5. 1300 °C’de 30 dakika sinterlenen ZnO içeren bünyelerin XRD grafiği [12]

Kristalin fazın, sinterlenme sıcaklığından soğurken oluşup oluşmadığını anlamak için % 5 ZnO içeren numune 1250 °C’de 1 saat kaldıktan sonra su ile şoklanmış ve fırında maksimum sıcaklıkta 1 saat ve 1 dakika bekletilerek soğutulan numunelerle karşılaştırılmıştır. Şekil 2.6’dan görüleceği gibi, şoklanmış numunenin kırınım şekli fırında soğutulan numuneyle aynıdır. Ancak artan sinterlenme süresi gahnit ve kristobalitin kırınım şiddetini arttırmıştır. Öyleyse kristalizasyon, soğumadan ziyade sinterlenme sıcaklığında kalma süresince oluşmaktadır [12].



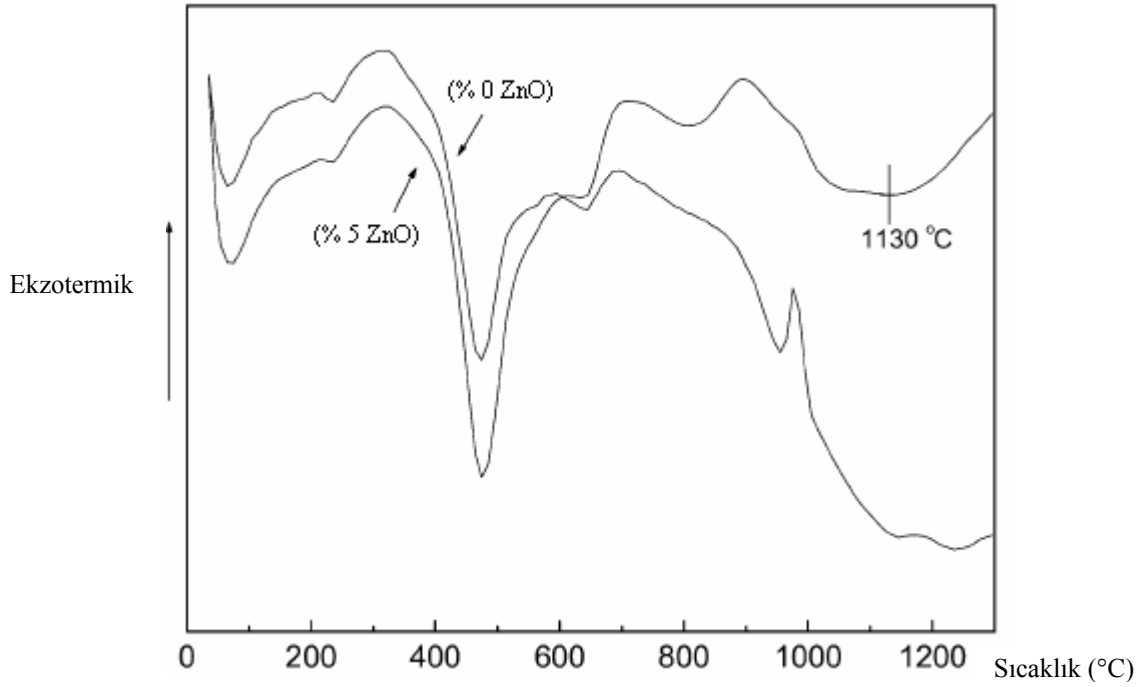
Şekil 2.6. 1250 °C’de 1 saat kaldıktan sonra su ile şoklanan ve fırında maksimum sıcaklıkta 1 saat ve 1 dakika bekletilerek soğutulmuş % 5 ZnO içeren bünyelerin XRD grafiği [12]

Şekil 2.7’de, % 3 ZnO katılan sistem 1000-1250 °C’de 30 dakika sinterlendiğinde ZnO’nun 1000 °C’ye kadar yapıda kaldığı, daha sonra artan sinterleme sıcaklığıyla beraber feldispat ergimeye başladığı için ZnO’nun oluşan bu camsı faz içerisinde çözüldüğü görülmüştür. Sıcaklık 1150 °C’ye geldiğinde feldspatın tamamen ergidiği, gahnit ve kristobalit kristallerinin oluşmaya başladığı tespit edilmiştir. Şekil 2.8’de ZnO içeren numunelerde 1130 °C’den itibaren geniş bir ekzotermik pik gözlenirken referans numunelerde bu pike rastlanmamıştır. Diğer yandan müllit, 1100 °C civarında oluşmaya başlamıştır ki bu beklenenden daha düşük bir sıcaklıktır. Kuvars da 1150 °C civarında çözülmüştür. Çalışmada villemite fazı gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi olarak da alümina içeriği zengin hammaddelerin kullanılmış olması gösterilebilir [12].



Şekil 2.7. % 3 ZnO içeren bünyelerin farklı sıcaklıklarda 30 dakika sinterlenmesiyle elde edilen XRD grafikleri [12]

XRD analizleri gahnit oluşumunun ZnO ve  $Al_2O_3$  içeren hammaddelerin doğrudan katı hal reaksiyonu yerine camsı faz içerisinde ZnO' nun çözünüp kısmi kristallenmesine bağlı olduğunu göstermiştir. Bu yargıyı doğrulamak için % 5 ZnO içeren numune SEM ve TEM'de incelenmiştir. TEM analizi sonucu 50-400 nm boyutlu ince kristaller tespit edilmiştir. Bu kristaller yalnızca alümina ve ZnO içermektedir. Gahnit,  $Al_2O_3$  ve ZnO faz diyagramının tek ikili fazı olduğuna göre bu kristaller gahnit olmak durumundadır [12].



Şekil 2.8. % 5 ZnO eklenmiş ve hiç ZnO içermeyen numuneler için DSC grafiği [12]

Sinterlenen numunelerin su emmeleri ve mukavemet değerleri ölçülmüştür. Su emme değerlerinin, artan ZnO ilavesi ve sinterlenme sıcaklığıyla azaldığı tespit edilmiştir. Tipik bir porselen bünye ile karşılaştırıldığında (su emme % 0,3) numuneler % 1,4-7,3 gibi su emme değerlerine ulaşmış ancak 100 MPa civarında oldukça yüksek mukavemet değerleri göstermişlerdir. 1300 °C’de sinterlenen numunelerde ZnO ilavesi arttıkça mukavemet değerlerinin kabaca % 20 arttığı tespit edilmiştir (87 MPa dan 105 MPa). Sinterlenme sıcaklığı 1250 °C’ye düşürüldüğünde % 5 ZnO içeren numunede su emmenin % 1,4’ten 3,8’e çıktığı mukavemet değerininse 106 MPa’dan 100 MPa’ya düştüğü tespit edilmiştir. Mukavemetteki bu gelişmenin gahnit kristallenmesiyle ilgili olduğu söylenebilir. Çünkü alümina, müllit ve kuvars gibi diğer kristalin fazların ZnO ilavesiyle çok da değişmediği görülmüştür [12,15].

Porselen bünyelerin aşınma dirençleri de ölçülmüştür. ZnO ilavesinin aşınma direncini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Bunun sebebi de yine yüksek çizilme sertliğine sahip (8,5 Mohs) gahnit kristalleri olmalıdır [12,15].

Renklenme problemleri cam üretiminde de ortaya çıkmaktadır. Cam üretimindeki istenmeyen renklenmeleri önlemek için kimyasal renksizleştiriciler

kullanılmaktadır. Cam üretimindeki kimyasal renksizleştiricilerden biri de ZnO dur. Çapoğlu'nun çalışmasında, ZnO'nun kemik porselende de benzer faydalarının olup olmayacağını görmek için ZnO'nun bünye bileşiminde denenmesine karar verilmiştir. Yapılan çalışmalar, ZnO içeren kemik porseleni bünyelerin mavi-yeşil renk göstermediği şeklinde sonuçlanmıştır. ZnO'nun bünyelerde kullanımı ile daha düşük kemik külü içeren reçeteler hazırlanarak kemik porselenin mavi-yeşil rengi uzaklaştırılmıştır. ZnO içeren kemik porselende Zn-spinel kristallerinin gelişimi, numunelerin beyazlığının artmasının sebebi olarak düşünülmektedir. Demir safsızlıklarının olmayışı, demirin spinel yapıya girmesi ile açıklanabilir [16,17].

## **2.8. Deney Tasarımı**

### **2.8.1. Deneyleme stratejisi**

Deneyler bütün araştırma alanlarında araştırmacı kişilerce yapılırlar. Literatür anlamıyla, bir deney bir testtir. Daha şekilsel olarak deneyi süreç ya da sistemin girdi değişkenleri tarafından yapılan sonuç değişikliklerini kapsayan bir test ya da test sistemi olarak tanımlanabilir [18].

Mühendislikte deneyleme; yeni bir ürünün tasarımında, üretim sürecini geliştirmede, süreci iyileştirmede önemli bir rol oynar. Çoğu durumda sürecin sağlamlığını geliştirme, değişkenlik kaynaklarının etkisini minimuma indirme şeklindedir [18].

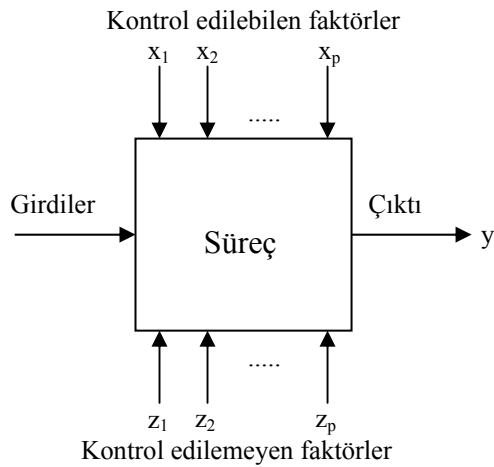
Deneye örnek olarak bir mühendisin alüminyum bileşiği üzerinde yağda suverme ve tuzlu suda suverme şeklinde iki farklı sertleştirme işleminin etkisiyle ilgilendiğini düşünelim. Burada deney yapan kişinin objektifi bu tip bileşiklere hangi tip suverme işleminin en büyük sertlik değerini sağladığını bulmaktır. Mühendis, bileşik numunelerinin sayısına ya da her suverme ortamında kaç tane test yapılacağına karar verir ve suverme işleminden sonra numunelerin sertliklerini ölçer. Her suverme çözeltisinde işleme tutulan numunelerin ortalaması, hangi çözeltinin en iyi olduğuna karar vermeyi sağlar.

Bu basit deneyde, bir çok soru akla gelebilir:

- 1- Bu iki çözülden başka suverme ortamı kullanılabilir mi?
- 2- Bu deneyde sertliği etkileyen araştırılması ya da kontrol edilmesi gereken başka faktörler var mı?
- 3- Her bir suverme çözeltisinde bileşiklerden kaç tane teste tabi tutulmalı?
- 4- Test numuneleri suverme çözeltisine nasıl daldırılmalı, veri hangi sırayla toplanmalı?
- 5- Hangi metot verileri analiz için kullanılmalı?
- 6- İki suverme ortamları arasında elde edilen sertliklerin ortalamaları arasındaki hangi fark önemli sayılacak?

Bütün bu sorular ve belki daha fazlası deney yapılmadan önce cevaplanmalıdır. Eğer mühendis bu iki suverme çözümlerinde farklı iki sıcaklık kullandıysa, ortalama sertlik değerlerini kıyaslırsak mühendisin farkların ne kadarının suverme ortamının sonucu olarak, ne kadarının sıcaklıklar arası farktan kaynaklandığını söylemesi mümkün değildir. Veri toplama metodu deney sonucunu etkilemektedir.

Deneyler genelde, sürecin ya da sistemin performansı üzerinde çalışmak için kullanılırlar. Proses/sistem Şekil 2.9' da gösterilmektedir. Bir süreci makine, metot, insan ve diğer girdi (sık sık malzeme) değişkenlerin kombinasyonunun bir ya da daha fazla farkedilir yanıtlar olarak çıktıya dönüşümü şeklinde düşünebiliriz [18].



Şekil 2.9. Proses ya da sistemin genel modeli [17]

Süreç değişkenlerinden bazıları ( $x_1, x_2, \dots, x_p$ ) kontrol edilirken, diğer değişkenler ( $z_1, z_2, \dots, z_p$ ) kontrol edilemez. Ancak kontrol edilemeyen değişkenler bir testin yanıtları için kontrol edici olabilirler.

Deney amaçları şunları da içerebilir;

- 1- Hangi değişkenin y yanıtı üzerinde daha etkili olduğunu belirleme
- 2- y'nin neredeyse her zaman istenen nominal değere yakın olması için etkili x'lerin değerlerinin belirlenmesi
- 3- y'de küçük değişkenlikler için etkili x'lerin değerlerinin belirlenmesi
- 4- Kontrol edilemeyen değişkenlerin ( $z_1, z_2, \dots, z_p$ ) etkisini minimize etmek amacıyla etkili x'lerin değerlerinin belirlenmesi

Deneyler örnekten de anlaşıldığı şekilde bir çok faktör içermektedir. Deneyi planlama ve ilerleme yaklaşımına deneyleme stratejisi denir. Faktörlü deneyleme stratejisinde faktörler birlikte değişim gösterirler.

Çoğu deneyler, iki ya da daha fazla faktörün etkisi üzerine çalışmayı içerir. Genelde bu tip deneyler için en etkili olan faktörlü tasarımıdır. Faktörlü tasarımla, deneyin bütün deneme ya da tekrarlarının her biri için incelenen faktörlerin bütün kombinasyonları araştırılır. Örneğin faktör A'nın a seviyesi ve faktör B'nin b seviyesi varsa, her bir tekrar ab durumunun kombinasyonlarını içerir. Faktörler, faktöriyel bir tasarımla düzenlendiğinde, buna çaprazlama denir.

Faktörlerin seviyelerindeki bir değişme ile yanıtta oluşan bir değişme faktörün etkisi olarak tanımlanır. Buna ana etki denir. Çünkü deneyde ilgilenilen esas faktörler kastedilmektedir. Test prosedürü Anova Tablosunda özetlenir. Çizelge 2.3'te 2 faktörlü deney için Anova Tablosu görülmektedir.  $H_0$  red bölgesinin oranı P değeri ile belirtilmektedir [18].

Çizelge 2.3. 2 faktörlü deney için Anova Tablosu [18]

Faktörler (Değişkenlik kaynakları)	Serbestlik derecesi (DF)	Hata kareler toplamı (Seq SS)	Hata kareler ortalaması (MS)	F <sub>0</sub> , F değeri
A	a-1	SS <sub>A</sub>	MS <sub>A</sub> =SS <sub>A</sub> /(a-1)	F <sub>0</sub> =MS <sub>A</sub> /MS <sub>E</sub>
B	b-1	SS <sub>B</sub>	MS <sub>B</sub> =SS <sub>B</sub> /(b-1)	F <sub>0</sub> =MS <sub>B</sub> /MS <sub>E</sub>
Etkileşim	(a-1)(b-1)	SS <sub>AB</sub>	MS <sub>AB</sub> =SS <sub>AB</sub> /[(a-1)(b-1)]	F <sub>0</sub> =MS <sub>AB</sub> /MS <sub>E</sub>
Hata	ab(n-1)	SS <sub>E</sub>	MS <sub>E</sub> =SS <sub>E</sub> /[ab(n-1)]	
Toplam	abn-1	SS <sub>T</sub>		

n: Tekrar sayısı

a: A faktörünün seviyesi

b: B faktörünün seviyesi

### 2.8.2. Deney tasarımı için dikkat edilmesi gerekenler

Bir deney tasarımı ve analizinde istatistiksel yaklaşımı kullanmak için, deneyde yer alan herkes deneyde tam olarak ne çalışıldığı, sonuçların nasıl toplandığı hakkında net olarak fikir sahibi olmalı ve en azından sonuçların nasıl analiz edileceği konusunda nitel anlayışa sahip olmalıdır. Deney tasarımında izlenmesi gereken basamaklar şunlardır:

- 1- Problemin durumu ve fark edilmesi
  - 2- Faktörlerin, düzeylerin ve aralıkların seçilmesi
  - 3- Yanıt değişkeninin seçilmesi
  - 4- Deney tasarımının seçilmesi
  - 5- Deneylerin yapılması
  - 6- Verilerin istatistiksel analizi
  - 7- Sonuçlar ve öneriler
- Ön deneysel planlama

İkinci ve üçüncü basamaklar genelde eş zamanlı yapılmaktadır ya da sıraları değişebilir [18].

### **2.8.2.1.Problemin durumu ve fark edilmesi**

Problem açık bir nokta olarak görülebilir, fakat pratikte deney oluşturmak için bir probleme ihtiyaç duyulduğunu fark etmek ya da bu problemin net ve kabul edilebilir bir durum olduğunu anlamak genellikle basit değildir.

Deney hakkında bütün fikirleri geliştirmek gereklidir. Genelde mühendislik, kalite güvence, üretim, pazarlama, yönetim, müşteri ve çalışan personel gibi bütün ilgili bölümlerden bilgi talep etmek önemlidir.

Deney için özel problemler ya da soruların listesini yapmak yararlı olur. Problemin açık bir şekilde ifade edilmesiyle çalışılacak konular ve problemin sonuç çözümlerinin daha iyi anlaşılması sağlanabilir [18].

### **2.8.2.2. Faktörlerin, düzeylerin ve aralıkların seçilmesi**

Bir proses ya da sistem performansını etkileyebilen faktörler hesaba katıldığında, deneyi yapan kişi genellikle bu faktörleri potansiyel deney faktörleri ya da sıkıntı verici faktörler olarak sınıflandırabilir.

Bu faktörlerden potansiyel deney faktörleri, deney yapan kişinin deneyde değiştirebileceği faktörlerdir. Bazı sınıflandırmaları; tasarım faktörleri, sabit tutulan faktörler ve değiştirilebilir faktörler şeklindedir. Tasarım faktörleri, deneyde çalışmak için seçilen faktörlerdir. Sabit tutulan faktörler; yanıt üzerinde biraz etkisi olan, fakat yapılacak deneyde ilgilenilmeyen, bu nedenle spesifik düzeyde tutulacak faktörlerdir. Değişebilir faktörlere örnek verecek olursak deneysel birimler ya da malzemeleri örnek olarak verebiliriz.

Sıkıntı verici faktörler, sayılamayacak düzeyde büyük etkiye sahip faktörlerdir. Biz onlarla yapılacak deney için henüz ilgilenmemiş olabiliriz. Sıkıntı verici faktörler; kontrol edilebilen, kontrol edilemeyen ya da gürültü faktörleridir. Kontrol edilebilen sıkıntı verici faktörler, düzeyleri deney yapan kişi tarafından ayarlanabilen faktörlerdir. Eğer sıkıntı verici faktör kontrol edilemiyorsa, fakat ölçülebiliyorsa bu faktörün etkisini göstermek için sıklıkla kullanılan analiz prosedürüne “Anova Tablosu” denir. Eğer süreçte, bir faktör

doğal bir Şekilde ve kontrolsüz olarak değiştiğinde, deneyin amaçları için kontrol edildiye buna **gürültü faktörü** denir [18].

### **2.8.2.3. Yanıt değişkeninin seçilmesi**

Yanıt deđiŐkeni seçiminde, deney yapan kişi bu değişkenin çalışma altındaki süreç hakkında gerçekten gerekli bilgi sağlayacağından emin olmalıdır. Çoğunlukla, ölçülebilen ortalama ya da karakteristiğin standart sapması (ya da her ikisinde) yanıt deđiŐkeni olacaktır. Çoklu yanıtlar yaygın değildir [18].

### **2.8.2.4. Deney tasarısının seçilmesi**

Eğer ön deneysel planlama doğru yapılmıŐsa bu basamak göreceli olarak daha kolay tamamlanır. Tasarımın seçimi, örnek büyüklüğünü (tekrar sayısı), deneyde yapılacak deneylerin sırasının belirlenmesini, blok oluşturulup oluşturulmayacağını ya da deneyin rastgele yapılp yapılmayacağı sınırlamalarını içerir [18].

### **2.8.2.5. Deneylerin yapılması**

Deney yapılırken herŐeyin planlandığı gibi işlediğinden emin olmak için süreç dikkatli Şekilde kontrol edilmelidir. Bu aşamada yapılacak hatalar deneyin geçerliliğine zarar verir. Ön planlama başarı için çok önemlidir [18].

### **2.8.2.6. Verilerin istatistiksel analizi**

İstatistiksel metotlar verilerin sonuç ve yorumlarını objektif biçimde analiz etmek için kullanılır. Eğer deney düzgün tasarlanmış ve tasarıma uygun işlenmiŐse, istatistiksel metotların itina ile yapılmasına ihtiyaç yoktur. Veri analizini yapacak paket programlar bulunmaktadır. Bu basit grafiksel metotlar, veri analizinde ve yorumlanmasında önemli role sahiptir. Çünkü deney yapan kişinin bir çok sorusu; hipotez testi, güven aralığını tahmin prosedürleri ve deney

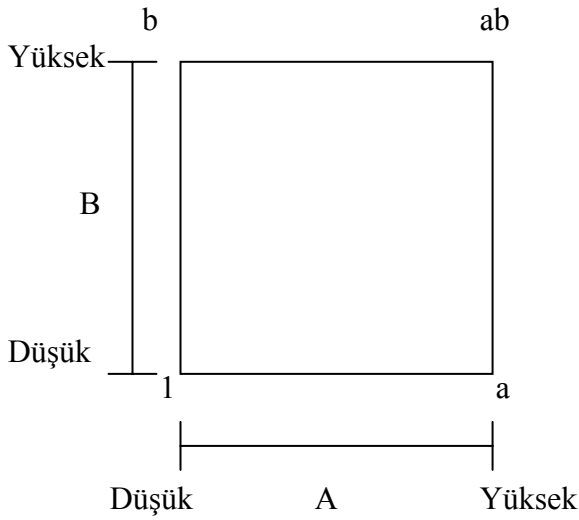
tasarımından elde edilen verilerin analizi ile cevaplanacaktır. Bunlar aynı zamanda yanıt ve önemli tasarım faktörleri arasındaki ilişkiyi verilerden elde edilen bir eşitlik şeklinde göstermeyi sağlar. Bir çok deneyin sonuçlarını ifade etmemizi sağlayan bu eşitlik, deney modelidir [18].

### 2.8.2.7. Sonuçlar ve öneriler

Veriler analiz edildikten sonra deney yapan kişi pratik sonuçların altını çizmelidir. Grafikselleştirme yöntemleri sık sık bu aşamada sonuçları kıyaslamak için kullanılırlar [18].

### 2.8.3. Faktör etkilerinin hesaplanması

A faktörünün ve B faktörlerinin her birinin 2 seviyeden oluştuğu  $2^2$  ( $2^1 \times 2^1$ ) faktörlü tasarımda; a, b ve ab sembolleri ile şimdi n tekrarın bütün kombinasyonlarındaki toplamı gösterilmektedir. Şekil 2.10'da  $2^2$  faktörlü tasarım kombinasyonları görülmektedir [18].



Şekil 2.10.  $2^2$  Tasarım kombinasyonları [17]

Şimdi A'nın, B'nin düşük seviyesinde etkisi  $[a-(1)]/n$  ve A'nın, B'nin yüksek seviyesinde etkisi  $[ab-b]/n$ 'dir. Bu iki değerin ortalaması A'nın ana etkisine eşittir.

$$\begin{aligned} A &= \{[ab-b]+[a-(1)]\} / 2n \\ &= [ab+a-b-[1]] / 2n \end{aligned} \quad (2.1)$$

B'nin ortalama ana etkisi; B'nin, A'nın düşük seviyesi için  $[b-[1]]/n$  ve A'nın yüksek seviyesi için  $[ab-a]/n$  etkileri ile bulunur.

$$\begin{aligned} B &= \{[ab-a]-[b-(1)]\} / 2n \\ &= [ab+b-a-(1)] / 2n \end{aligned} \quad (2.2)$$

AB etkileşim etkisi; A'nın, B'nin yüksek seviyesinde ve A'nın, B'nin düşük seviyesinde ortalamaları farkı olarak tanımlanır.

$$\begin{aligned} AB &= \{[ab-b]-[a-(1)]\} / 2n \\ &= [ab+(1)-a-b] / 2n \end{aligned} \quad (2.3)$$

Alternatif olarak AB'yi; B'nin, A'nın yüksek düzeyi ve B'nin, A'nın düşük düzeyi arasındaki ortalamaları farkı olarak da tanımlayabiliriz [18].

#### **2.8.4. Deney tasarımının seramiklerde kullanılması**

Seramik üretim sürecinde son yıllarda bir çok istatistiksel teknik başarıyla uygulanmaktadır. Bu tekniklerin en iyilerinden biri de  $2^k$  faktörlü deney tasarımıdır. Zauberas'ın çalışmasında, porselen karo üretimi için presleme basıncının, maksimum pişme sıcaklığının ve fırın rejiminin; pişme küçülmesi, su emme, kırılma tokluğu ve deformasyona olan etkisi,  $2^3$  faktörlü deney tasarımı ile araştırılmıştır. Faktöriyel tasarıma dayalı bu çalışma; presleme basıncı, pişme rejimi ve maksimum pişme sıcaklığındaki değişmelere maruz kalan reçetelerin davranışlarını, minimum deneyle tespit etmek konusunda yeni bir bakış açısı sağlamıştır. Diğer bir deyişle pratik durumlarda, bilinen ve istenilen objektife ulaşmak için değiştirilecek en uygun faktör ve etkinin büyüklüğü belirlenmiştir [19].

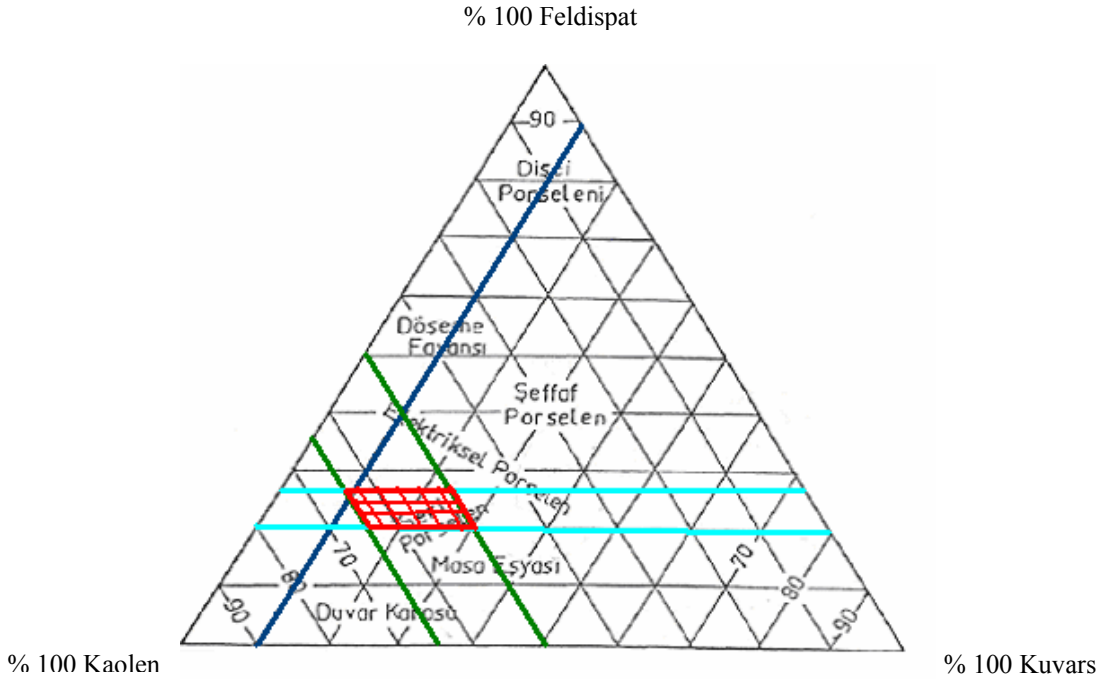
Seramik sektöründe kullanılan bir başka istatistiksel yaklaşım olan karışım deney tasarımı, en iyi hammadde bileşimini belirlemek için yapılmaktadır. Bu prosedür, kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Cam ve seramik alanlarında da gün geçtikçe kullanımı artmaktadır. Bütün durumlarda etkili ve güvenli sonuçlar elde edilmekte, malzeme ve insan kaynaklarında zaman kaybı azalmaktadır [20]. Ay ve çalışma grubu, pomzanın şeffaf kiremit sırtı bileşiminde kullanılmasıyla ilgili karışım deney tasarımı yapmışlardır. Çalışmalarında, pişmiş numunelerden parlaklık, kırmızılık, sertlik değerleri ölçülmüş, sonuçlar Minitab 13.0 paket programıyla analiz edilmiştir [21]. Correia ve arkadaşları ise, karışım deney tasarımıyla inceledikleri üçlü seramik bünyeler için pişme küçülmesi ve su emme için optimum değerleri belirlemiş, başka bir çalışmada da deneyde kullandıkları bünyelerin kuru mukavemetini modelleme için istatistiksel tekniklerin kullanımını araştırmışlardır [20,22].

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada yer alan denemelerde kullanılan hammaddeler, çamurların hazırlanması, sinterlenmesi ve ilgili tüm testlerin yapılması Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ve Tübitak Seramik Araştırma Merkezi tedarikinde ve laboratuvar şartlarında yapılmıştır.

#### 3.1. Deney Tasarımı

Seramik bünyelerde kaolen, kuvars ve feldispat ana girdilerdir. Bunların üçlü denge diyagramında (Şekil 3.1) farklı ürünleri oluşturdukları belirlenmiştir. Deneylerde bu diyagram üzerinde seçilen bölge içinde kalacak şekilde çalışılmıştır.



Şekil 3.1. Porselen çeşitlerinin üçgen diyagramda gösterimi [23]

Deneyde  $2^4 3^1$  genel faktörlü deney tasarımı yapılmış, 5 ana faktör etkisi ve bunların birbirleriyle olan etkileşimi incelenmiştir. Çizelge 3.1' de incelenen faktörler ve seviyeleri görülmektedir. Faktörlerden kaolen, kil, feldispat ve sıcaklık 2, ZnO ise 3 seviyelidir.

Çizelge 3.1. İncelenen faktörler ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler		
	I	II	III
Kaolen	45	55	-
Kil	5	10	-
Feldispat	20	26	-
ZnO	0	3	5
Fırın Sıcaklığı (°C)	1150	1200	-

Deneyde incelenen ana faktörler;

A: Kaolen

B: Kil

C: Feldispat

D: ZnO

E: Fırın Sıcaklığı şeklinde kodlanmıştır.

Etkileşim faktörleri ana faktörler kullanılarak ifade edilmiştir.

AB: Kaolen\*Kil

AC: Kaolen\*Feldispat

AD: Kaolen\*ZnO

AE: Kaolen\* Fırın Sıcaklığı

BC: Kil\* Feldispat

BD: Kil\* ZnO

BE: Kil\* Fırın Sıcaklığı

CD: Feldispat\* ZnO

CE: Feldispat\* Fırın Sıcaklığı

DE: ZnO\* Fırın Sıcaklığı

ABC: Kaolen\* Kil\* Feldispat

ABD: Kaolen\* Kil\* ZnO

ABE: Kaolen\* Kil\* Fırın Sıcaklığı

ACD: Kaolen\* Feldispat\* ZnO

ACE: Kaolen\* Feldispat\* Fırın Sıcaklığı

ADE: Kaolen\* ZnO\* Fırın Sıcaklığı  
BCD: Kil\* Feldispat\* ZnO  
BCE: Kil\* Feldispat\* Fırın Sıcaklığı  
BDE: Kil\*ZnO\* Fırın Sıcaklığı  
CDE: Feldispat\* ZnO\* Fırın Sıcaklığı  
ABCD: Kaolen\* Kil\* Feldispat\* ZnO  
ABCE: Kaolen\* Kil\* Feldispat\* Fırın Sıcaklığı  
ABDE: Kaolen\* Kil\* ZnO\* Fırın Sıcaklığı  
ACDE: Kaolen\* Feldispat\* ZnO\* Fırın Sıcaklığı  
BCDE: Kil\* Feldispat\* ZnO\* Fırın Sıcaklığı  
ABCDE: Kaolen\* Kil\* Feldispat\* ZnO\* Fırın Sıcaklığı

Çizelge 3.1'deki kaolen, kil, feldispat, ZnO seviyelerine göre reçete oranları, her reçete için kuvars miktarı 10 olacak şekilde belirlenmiştir. Belirlenen reçete oranları Çizelge 3.2' de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Reçete oranları

Kodlar	Kaolen	Kil	Feldispat	ZnO	Kuvars
1110	45	5	20	0	10
1113	45	5	20	3	10
1115	45	5	20	5	10
1120	45	5	26	0	10
1123	45	5	26	3	10
1125	45	5	26	5	10
1210	45	10	20	0	10
1213	45	10	20	3	10
1215	45	10	20	5	10
1220	45	10	26	0	10
1223	45	10	26	3	10
1225	45	10	26	5	10
2110	55	5	20	0	10
2113	55	5	20	3	10
2115	55	5	20	5	10
2120	55	5	26	0	10
2123	55	5	26	3	10
2125	55	5	26	5	10
2210	55	10	20	0	10
2213	55	10	20	3	10
2215	55	10	20	5	10
2220	55	10	26	0	10
2223	55	10	26	3	10
2225	55	10	26	5	10

### 3.2. Kullanılan Hammaddeler

Yapılan denemelerde kullanılan hammaddeler ve hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Kimyasal analizler hammaddenin temin edildiği firma tarafından yapılmıştır.

Çizelge 3.3. Denemelerde kullanılan hammaddeler ve kimyasal analizleri

Hammadde Adı	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	ZnO	KK
Alliören Kaoleni	71,5	16,06	0,3	0,82	0,40	0,42	0,30	0,49	-	9,22
Sındırgı Kaoleni	71,18	17,95	0,37	0,40	0,56	0,98	0,70	1,56	-	6,5
Ukrayna Kili	65,23	22,41	0,40	1,90	0,92	1,24	0,67	0,45	-	6,78
Na-Feldispat	70	18,30	9,77	0,25	0,05	0,05	0,4	0,1	-	0,4
K-Feldispat	69,2	17,40	2,69	9,34	0,16	-	0,5	-	-	0,5
Kuvars	99,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	99,5	0,5

KK: Kızdırma Kaybı

### 3.3. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde tartımlar Sartorius marka terazide, öğütme işlemleri 2 kg'lık Kale marka porselen değirmende, tane boyut ölçümleri Mastersizer 2000 G marka lazerli tane boyut cihazında, öğütülen çamur ve şekillendirilen numunelerin kurutma işlemleri Memmert marka etüvde, hammaddelerin ve kurutulan çamurların kırma işlemleri Ünal Mühendislik marka halkalı kırıcıda, nem ölçümleri Sartorius marka nemölçer cihazında, şekillendirme işlemi Gabrielli marka tek yönlü kuru preste, sinterleme Nabertherm fırında, mukavemet ölçümleri Gabrielli marka mukavemet cihazlarında, yoğunluklar Archimedes terazisinde, faz analizi Rigaku Rint 2200-H serisi x-ışınları difraktometresinde (XRD), mikroyapıların incelenmesi Zeiss marka taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yapılmıştır.

### 3.4. Numunelerin Hazırlanması

Oranları deney tasarımıyla belirlenen reçetelerin tartımları, toplam reçete ağırlığı 1000 gr üzerinden hesaplanarak yapılmıştır. Hammaddelerin öğütme işlemleri % 0,2 sodyum silikat ilave edilerek yaş öğütme ile 5 saat yapılmıştır. Hazırlanan ve öğütülen çamurlar etüvde kurutulup halkalı kırıcıda toz haline getirildikten sonra % 5,5-6,5 oranında nemlendirilmiştir. Nem homojenliği için 1 gece bekletilen granüller, tek yönlü kuru preste 274 kg/cm<sup>2</sup> basınçla 100 mm x 200 mm boyutunda şekillendirilmiştir. Şekillendirilen karolar 50 mm x 100 mm ebatlarında kesilmiş ve gece boyunca etüvde kurutulmuştur. Deney tasarımıyla belirlenen her bir sıcaklık seviyesi için 6 adet numune hazırlanmış; bu numunelerden 3 tanesi kuru mukavemet için, diğer 3 tanesi ise sinterleme için kullanılmıştır. Şekillendirilen ürünler fırında 5 °C/dk ile ısıtılarak 1150 ve 1200 °C’lerde, maksimum sıcaklıkta 1 saat tutularak pişirilmiştir.

### 3.5. Numulere Yapılan Testler

#### 3.5.1. Küçülme değerinin belirlenmesi

Hazırlanan 50 mm x 100 mm ebatlarındaki karoların ham, kuru ve pişmiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş ve herbir numunenin % kuru küçülmesi, % pişme küçülmesi ve % toplam küçülme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kuru küçülme} = \frac{(\text{yaş numune boyu} - \text{kuru numune boyu})}{\text{yaş numune boyu}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Pişme küçülmesi} = \frac{(\text{kuru numune boyu} - \text{pişmiş numune boyu})}{\text{kuru numune boyu}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Toplam küçülme} = \frac{(\text{yaş numune boyu} - \text{pişmiş numune boyu})}{\text{yaş numune boyu}} \times 100 \quad (3.3)$$

#### 3.5.2. Renk ölçümü

Pişirilen numunelerin kromatik koordinatları ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) Minolta CM-3600d renk ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

### 3.5.3. Su emme

Sinterlenen karolardan kesilen numunelere su emme testi TS EN 1217 deney metodu B'ye göre; numunelerin cam bir behere saf su koyularak 4 saat kaynatılması ve 1 gece bekletilmesiyle yapılmış ve Eşitlik 3.4 ile hesaplanmıştır [24].

$$\% \text{ Su emme} = [(W-D)/D] \times 100 \quad (3.4)$$

D: kuru ağırlık

W: su emdirilmiş ağırlık

### 3.5.4. Yoğunluk ve % görünür porozite ölçümü

Sinterlenen numunelerin Archimedes prensibine göre yığmsal ve görünen yoğunlukları ile % görünür poroziteleri hesaplanmıştır [7].

$$\text{Yığmsal yoğunluk } B = D/V \quad (3.5)$$

$$\text{Görünür yoğunluk } T = D/(D-S) \quad (3.6)$$

$$\% \text{ Görünür porozite } P = (W-D)/V \quad (3.7)$$

D: kuru ağırlık

W: su emdirilmiş ağırlık

S: su içindeki ağırlık

Numune hacmi  $V = W - S$

### 3.5.5. Mukavemet ölçümleri

Kurutulan numunelerin kuru mukavemeti ve sinterlenen numunelerin pişmiş mukavemeti üç noktalı eğme cihazlarında ölçülmüştür [7].

$$\sigma = (3 \times P \times L) / (2 \times b \times d^2) \quad \text{N/mm}^2 \quad (3.8)$$

P: kırılma mukavemeti (N)

L: destekler arası uzaklık (mm)

b: numunenin kırılan yüzeyinin eni (mm)

d: numunenin kırılan yüzeyindeki yükseklik (mm)

### 3.5.6. X ışınları difraktometresi ile karakterizasyon

Kristal fazlar x ışınlarını Bragg kanununa göre kırarlar. Bu kanuna göre d latis mesafesi için  $\theta$  kırınım açısı,  $\lambda$  x ışınlarının dalga boyu ve n'de bir sabittir [26].

$$n\lambda=2d \sin \theta \quad (3.9)$$

Sinterlenen karolardan seçilen numunelerden kesilen 1 cm<sup>2</sup> lik parçalar 2 $\theta$ , 20°'den 70°'ye tarama yapılarak (2°/dk) XRD cihazında incelenmiştir.

### 3.5.7. Mikroyapı analizi

Mikroyapısal analizler Zeiss marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Mikroyapı görüntülerini elde etmek için ikincil elektronlarla görüntüleme tekniği kullanılmıştır.

#### 4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

Deneyde  $2^4 3^1$  çok faktörlü deney tasarımı yapılmış, 5 ana faktör etkisi ve bunların birbirleriyle olan etkileşimi 3 tekrar yapılarak incelenmiştir. Çizelge 3.1’de incelenen faktörler ve seviyeleri görülmektedir. Faktöriyel deney tasarımıyla belirlenen esaslara göre (yapılış sırası ve tekrar sayıları kurallara bağlıdır) deneyler yapılmış ve elde edilen renk ölçümü, kuru ve pişmiş mukavemet değerleri, % küçülmeler, yoğunluk, % görünür porozite, % su emme sonuçları, Çizelge 4.1’de görülmektedir. Deneylerin analizi, bu veriler doğrultusunda Minitab 13.20 paket programıyla yapılmıştır.

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

$$H_a: \beta_1 \neq \beta_2 \neq \dots \neq \beta_k \quad (4.1)$$

1, 2, ... , k :Faktörlerin seviyeleri

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

Eşitlik 4.1’e göre L değeri için kaolen miktarındaki değişimi örnek olarak ifade edersek;

$$H_0: \beta_{(45)} = \beta_{(55)}$$

$$H_a: \beta_{(45)} \neq \beta_{(55)}$$

$\beta_{(45)}$ : Kaolen miktarı 45 olduğunda L değerleri ortalaması

$\beta_{(55)}$ : Kaolen miktarı 55 olduğunda L değerleri ortalaması

$H_0$  hipotezi, kaolen miktarı 45 olduğunda L değerleri ortalaması ile kaolen miktarı 55 olduğunda L değerleri ortalaması arasında bir fark olmadığını,  $H_a$  hipotezi ise bu ortalamalar arasındaki farkın anlamlı olduğunu ifade etmektedir.

Bu hipotezler, tüm ana faktörler ve etkileşimlerinin seviyeleri arasında fark olup olmadığı hipotezi üzerine kurulmuştur.

Anova Tablosu incelenen çıktı değerine göre anlamlı derecede etkin olan faktörleri içermektedir. Etkisi anlamsız olan ana faktörler ve etkileşim faktörleri

Anova Tablosu hata terimine eklenmiştir. Hipotezlerin anlamlılık testleri,  $\alpha=0,01$  anlam seviyesine göre yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Deney sonuçları

Sıra	Kodlar	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	$\sigma_{kuru}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{pişmiş}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	% Kuru Küçülme	% Pişme Küçülmesi	% Toplam Küçülme	Yığımsal Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Görünür Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	% Görünür Porozite	% Su Emme
1	1110	1150	77,97	2,04	5,44	25,83	436,56	0,0495	8,9383	8,9832	2,3006	2,4468	5,972	2,5958
2	1110	1200	78,5	0,74	5,75	25,43	507,82	0,0497	7,5584	7,6044	2,3034	2,3118	0,3637	0,1579
3	1113	1150	83,22	2,19	6,59	26,63	314	0,1481	8,0079	8,1441	2,2606	2,5189	10,254	4,536
4	1113	1200	81,49	0	4,66	23,7	503,29	0,1485	6,8914	7,0297	2,2848	2,2963	0,4993	0,2185
5	1115	1150	84,8	2,15	6,59	30,21	407,63	0,0492	7,4877	7,5332	2,2584	2,5099	10,0181	4,4359
6	1115	1200	83,79	0,01	3,86	22,34	482,47	0,1495	7,6846	7,8226	2,3394	2,3525	0,5559	0,2376
7	1120	1150	76,04	2,01	5,21	21,1	470,77	0,0495	9,2528	9,2977	2,3778	2,3975	0,8228	0,346
8	1120	1200	79,03	0,93	6,26	21,29	319,3	0,0496	4,2701	4,3176	2,0949	2,1132	0,8687	0,4147
9	1123	1150	81,35	2,05	6,21	28,66	331,9	0,0993	9,0909	9,1811	2,3431	2,4843	5,6859	2,4262
10	1123	1200	81,05	0,12	5,03	29,03	471,54	0,1478	5,8214	5,9606	2,2396	2,2452	0,2472	0,1104
11	1125	1150	82,49	1,68	6,01	19,48	401,18	0,1485	8,7258	8,8614	2,4025	2,5055	4,1144	1,7126
12	1125	1200	83,95	0,19	4,42	19,86	484,69	0,1486	7,4405	7,578	2,2455	2,2549	0,4172	0,1858
13	1210	1150	78,42	1,98	6,2	24,05	462,63	0,1486	8,5813	8,7172	2,3161	2,446	5,3109	2,293
14	1210	1200	78,75	0,75	6,23	21,4	394,04	0,0495	7,3304	7,3762	2,2711	2,2814	0,4494	0,1979
15	1213	1150	82,11	2,25	7	31,72	324,29	0,295	8,0868	8,3579	2,3181	2,4989	7,2329	3,1201
16	1213	1200	80,9	0,01	4,88	26,91	473,87	0,1986	6,8657	7,0566	2,2869	2,2959	0,3917	0,1713
17	1215	1150	84,88	2,07	7,34	22,75	349,12	0,1986	8,1095	8,292	2,2616	2,5606	11,6755	5,1625
18	1215	1200	82,88	-0,14	4,27	26,32	500,18	0,1969	8,3868	8,5672	2,3677	2,3846	0,7086	0,2993
19	1220	1150	76,13	1,9	5,8	26,51	504,73	0,0993	8,8469	8,9374	2,3815	2,4001	0,7748	0,3253
20	1220	1200	78,9	0,84	6,53	24,44	291,08	0,0989	5,198	5,2918	2,1531	2,169	0,7354	0,3415
21	1223	1150	80,28	1,95	6,5	24,8	340,38	0,0991	8,8746	8,9648	2,3808	2,4979	4,6873	1,9688
22	1223	1200	81,03	0,16	5,46	25,17	381,43	0,1486	4,5139	4,6557	2,1573	2,1695	0,5631	0,261
23	1225	1150	82,61	1,68	6,88	27,91	482,66	0,0494	9,4461	9,4908	2,315	2,5163	8,0008	3,4561
24	1225	1200	83,08	0	4,81	28,13	444,19	0,1487	5,859	5,999	2,2796	2,2863	0,2919	0,128
25	2110	1150	79,1	2,06	5,69	23,85	396,46	0,1478	8,4361	8,5714	2,2414	2,4434	8,2663	3,688

Çizelge 4.1. (Devam) Deney sonuçları

26	2110	1200	78,74	0,72	5,64	21,93	566,17	0,0498	8,8645	8,9099	2,3157	2,3266	0,4676	0,2019
27	2113	1150	84,31	2,32	6,31	24,69	333,49	0,099	7,334	7,1257	2,1487	2,54	15,4055	7,1696
28	2113	1200	81	0,05	4,28	28,45	479,93	0,099	8,6677	8,758	2,3356	2,3457	0,4304	0,1843
29	2115	1150	86,73	2,12	6,63	26,98	316,85	0,0989	6,284	6,3767	2,0801	2,5898	19,6825	9,4625
30	2115	1200	83,17	-0,13	3,7	23,48	426,29	0,0992	8,0893	8,1805	2,343	2,4001	2,381	1,0162
31	2120	1150	77,1	2,07	5,22	24,65	449,26	0,0496	9,0367	9,0819	2,3355	2,4382	4,2114	1,8032
32	2120	1200	78,5	0,85	5,62	22,02	513,35	0,0994	6,7131	6,8058	2,2212	2,2319	0,4803	0,2162
33	2123	1150	82,47	2,41	6,28	18,25	319,43	0,149	8,901	9,0367	2,2514	2,5191	10,6248	4,7192
34	2123	1200	80,83	0,16	4,6	25,29	507,57	0,0997	7,4813	7,5735	2,268	2,278	0,4354	0,192
35	2125	1150	84,3	2,12	6,69	29,74	355,43	0,1485	8,0813	8,2178	2,2457	2,5495	11,9156	5,3059
36	2125	1200	82,34	-0,02	4,07	30,97	440,47	0,0996	7,1251	7,2175	2,3608	2,3726	0,4961	0,2101
37	2210	1150	79,47	2	6,33	26,11	450,93	0,0495	8,6378	8,6828	2,2705	2,439	6,9112	3,044
38	2210	1200	79,01	0,64	5,99	29,05	696,04	0,0498	8,6198	8,6653	2,3321	2,3399	0,3325	0,1426
39	2213	1150	83,81	2,34	6,81	19,94	399,44	0,1476	7,8364	7,9724	2,1853	2,553	14,4027	6,5907
40	2213	1200	80,74	0,03	4,5	22,07	607,79	0,1487	8,1885	8,325	2,3412	2,3498	0,3652	0,156
41	2215	1150	86,09	2,03	6,85	26,52	343,5	0,0993	6,66	6,7527	2,1428	2,5913	17,309	8,0778
42	2215	1200	82,47	-0,06	4,37	31,72	489,08	0,1479	8,4938	8,6292	2,3643	2,4053	1,7073	0,7221
43	2220	1150	76,08	1,92	5,68	20,18	515,45	0,0496	8,7798	8,825	2,3611	2,4235	2,5751	1,0906
44	2220	1200	78,43	0,79	6,11	19,68	506,84	0,0496	5,9086	5,9553	2,2154	2,2277	0,5512	0,2488
45	2223	1150	81,3	2,33	6,7	29,52	413,58	0,0989	8,956	9,046	2,2818	2,5211	9,4953	4,1614
46	2223	1200	80,23	0,17	4,9	27,37	439,58	0,1489	5,169	5,3102	2,2212	2,2311	0,442	0,199
47	2225	1150	83,51	2,15	7,16	25,57	415,24	0,0989	7,8713	7,9624	2,2868	2,5359	9,8228	4,2954
48	2225	1200	81,69	0,03	4,71	28,51	526,09	0,1487	7,0968	7,2349	2,345	2,3526	0,3248	0,1385
49	1110	1150	79,53	2,16	5,61	24,72	333	0,0494	8,6011	8,6462	2,2852	2,4378	6,2579	2,7384
50	1110	1200	78,32	0,72	5,57	23,6	328,14	0,0498	7,3207	7,3668	2,286	2,2921	0,2636	0,1153

Çizelge 4.1. (Devam) Deney sonuçları

51	1113	1150	83,46	2,22	6,44	29,19	338,03	0,1485	8,1309	8,2673	2,2445	2,53	11,2855	5,028
52	1113	1200	81,39	0	4,52	30,36	478,21	0,1482	7,3231	7,4605	2,3276	2,3356	0,3399	0,146
53	1115	1150	85,48	2,29	6,73	29,15	375,99	0,0494	7,814	7,8596	2,2458	2,5318	11,2944	5,0291
54	1115	1200	83,82	0,01	3,62	25,11	538,35	0,0988	7,913	8,004	2,3521	2,3605	0,3555	0,1511
55	1120	1150	76,58	2,05	5,16	20,1	416,17	0,0494	8,7988	8,8439	2,3623	2,41	1,9822	0,8391
56	1120	1200	78,47	0,84	6,1	19,46	188,66	0,0497	3,0348	3,083	1,9867	2,04	2,6131	1,3153
57	1123	1150	81,25	2,07	6,29	29,1	345,78	0,0985	8,5306	8,6207	2,3598	2,4926	5,328	2,2579
58	1123	1200	81,12	0,23	5,14	22,88	406,3	0,0985	6,0621	6,1546	2,2355	2,2422	0,2998	0,1341
59	1125	1150	82,73	1,81	6,19	21,11	451,73	0,1488	9,2896	9,4246	2,402	2,5041	4,0798	1,6985
60	1125	1200	83,66	0,16	4,31	25,11	492,63	0,1486	7,4405	7,578	2,3133	2,3195	0,268	0,1159
61	1210	1150	79,62	2,14	6,34	23,62	367,19	0,1476	8,2798	8,4154	2,3095	2,4607	6,146	2,6612
62	1210	1200	78,46	0,71	6,13	20,78	303,86	0,099	6,888	6,9802	2,2478	2,2584	0,4671	0,2078
63	1213	1150	82,51	2,37	6,98	32,38	364,83	0,1493	8,5244	8,661	2,2975	2,5237	8,9636	3,9015
64	1213	1200	80,82	0,04	4,85	28,47	511,81	0,1475	6,7454	6,882	2,2893	2,3	0,4655	0,2034
65	1215	1150	85,44	2,1	7,4	20,78	351,49	0,2474	8,0853	8,3127	2,2288	2,5769	13,5084	6,0607
66	1215	1200	82,69	-0,16	4,1	25,99	506,44	0,1483	8,0198	8,1562	2,358	2,3706	0,5309	0,2251
67	1220	1150	78,16	1,97	5,46	26,82	497,7	0,0497	8,8922	8,9374	2,3588	2,4362	3,1776	1,3471
68	1220	1200	78,7	0,76	6,31	27,47	306,82	0,0987	4,2984	4,3929	2,1097	2,1299	0,9485	0,4496
69	1223	1150	80,57	2,1	6,63	29,42	401,99	0,0989	9,2079	9,2977	2,3653	2,5019	5,4598	2,3083
70	1223	1200	80,73	0,14	5,29	26,17	469,81	0,0991	5,6052	5,6987	2,2311	2,239	0,3531	0,1583
71	1225	1150	82,39	1,63	6,92	25,8	465,09	0,0986	8,8308	8,9207	2,3935	2,5069	4,5258	1,8909
72	1225	1200	82,96	0,01	4,8	27,12	424,92	0,149	7,2139	7,3522	2,288	2,2986	0,4615	0,2017
73	2110	1150	80,78	2,21	5,72	20,51	388,69	0,0991	8,4325	8,5233	2,2196	2,4549	9,5863	4,3189
74	2110	1200	78,99	0,7	5,84	25,3	644,59	0,0996	8,2711	8,3624	2,3025	2,3105	0,3489	0,1515
75	2113	1150	84,24	2,33	6,17	33,84	342,67	0,0988	7,4679	7,5592	2,1279	2,5656	17,0613	8,018

Çizelge 4.1. (Devam) Deney sonuçları

76	2113	1200	80,95	0,04	4,22	26,15	476,91	0,0989	8,8119	8,9021	2,3506	2,3641	0,5708	0,2428
77	2115	1150	86,39	2,12	6,52	24,54	319,3	0,099	6,0426	6,1356	2,1222	2,575	17,5852	8,2863
78	2115	1200	83,08	-0,06	3,78	24,33	439,73	0,1484	8,2219	8,3581	2,3507	2,4109	2,4972	1,0623
79	2120	1150	78,27	2,25	5,43	19,62	439,56	0,0496	9,0323	10,9077	2,3229	2,4427	4,9054	2,1118
80	2120	1200	78,76	0,84	5,72	17,62	344,89	0,0495	6,3366	6,383	2,1855	2,1966	0,5051	0,2311
81	2123	1150	82,23	2,45	6,33	22,17	393,08	0,1484	8,6181	8,7537	2,268	2,5082	9,5746	4,2216
82	2123	1200	80,68	0,21	4,66	23,42	464,65	0,1481	7,7151	7,8519	2,2831	2,2913	0,3607	0,158
83	2125	1150	84,15	2,07	6,62	22,81	406,43	0,0984	7,5862	7,6772	2,2807	2,5288	9,8124	4,3024
84	2125	1200	82,27	0,03	4,12	26,06	456,68	0,0996	7,1251	7,2175	2,3164	2,3279	0,4938	0,2132
85	2210	1150	80,48	2,19	6,38	30,99	373,14	0,0495	8,1724	8,2178	2,262	2,4488	7,6282	3,3723
86	2210	1200	79,11	0,69	6,18	27,88	508,54	0,0496	7,6847	7,7304	2,3045	2,3139	0,406	0,1762
87	2213	1150	83,81	2,42	6,86	21,09	415,06	0,1473	7,8171	7,9529	2,1833	2,555	14,5456	6,6622
88	2213	1200	80,66	0,02	4,49	19,45	575,25	0,1969	8,6292	8,8091	2,3469	2,3586	0,4962	0,2114
89	2215	1150	86,21	2,03	6,84	25,08	365,87	0,1976	6,6337	6,8181	2,1568	2,5886	16,6832	7,7353
90	2215	1200	82,65	-0,09	4,3	29,96	485,09	0,0988	8,3045	8,3951	2,3651	2,4081	1,7848	0,7547
91	2220	1150	77,61	2,1	5,92	22,99	320,44	0,0495	9,2079	9,2528	2,3432	2,4361	3,8145	1,6279
92	2220	1200	78,39	0,79	6,19	23,8	366,15	0,0495	6,3861	6,4329	2,222	2,2291	0,3161	0,1422
93	2223	1150	81,34	2,4	6,67	24,24	411,84	0,148	8,6956	8,8308	2,2979	2,5074	8,3546	3,6357
94	2223	1200	80,33	0,18	4,9	27,13	411,84	0,1487	5,4121	5,5528	2,225	2,2341	0,4102	0,1844
95	2225	1150	83,59	2,17	7,01	36,73	375,75	0,1493	8,3707	8,5075	2,2814	2,5422	10,2583	4,4964
96	2225	1200	81,54	0,04	4,6	32,52	544,52	0,0985	7,8402	7,931	2,359	2,3675	0,3587	0,1521
97	1110	1150	79,35	2,12	5,55	22,92	307,74	0,0496	8,8337	8,879	2,2898	2,4374	6,0534	2,6436
98	1110	1200	78,76	0,77	5,86	27,19	523,69	0,0498	7,6271	7,6731	2,2861	2,2979	0,5118	0,2239
99	1113	1150	82,93	2,11	6,42	26,85	369,86	0,0991	7,9861	8,0773	2,2737	2,5039	9,1958	4,0445
100	1113	1200	81,34	0,03	4,55	25,86	470,76	988	6,9698	7,0617	2,289	2,297	0,3491	0,1525

Çizelge 4.1. (Devam) Deney sonuçları

101	1115	1150	85,45	2,3	6,66	28,46	372,02	0,0993	7,8957	7,9901	2,2436	2,5333	11,4387	5,0984
102	1115	1200	83,85	0,01	3,73	23	495,62	0,0988	8,1108	8,2016	2,3576	2,3688	0,471	0,1998
103	1120	1150	76,74	2,04	5,26	23,03	319,75	0,0495	9,0188	9,0639	2,3573	2,421	2,63	1,1157
104	1120	1200	78,52	0,84	5,89	23,49	363,95	0,0496	4,6131	4,6604	2,1285	2,142	0,6268	0,2945
105	1123	1150	80,97	1,97	6,12	26,61	364,5	0,0986	9,1268	9,216	2,3615	2,4799	4,7739	2,0216
106	1123	1200	81,05	0,22	5,09	28,23	414,66	0,1476	6,5025	6,6404	2,2409	2,2513	0,4625	0,2064
107	1125	1150	82,92	1,82	6,24	22,26	448,73	0,1486	9,3254	9,1601	2,3925	2,4974	4,1989	1,755
108	1125	1200	83,82	0,15	4,3	23	423,39	0,1983	7,0541	7,2385	2,2834	2,292	0,3732	0,1634
109	1210	1150	80,8	2,15	5,76	22,66	297,62	0,0991	8,5813	8,672	2,2961	2,4398	5,8928	2,5664
110	1210	1200	78,77	0,79	6,1	23,9	494,5	0,0992	7,3945	7,4864	2,2852	2,2959	0,468	0,2048
111	1213	1150	82,59	2,28	7,01	27,56	381,47	0,1487	8,7848	8,9197	2,3278	2,5187	7,5793	3,256
112	1213	1200	80,83	0,08	4,96	30,16	492,84	0,1483	6,8812	7,0193	2,3038	2,31	0,2706	0,1175
113	1215	1150	85,01	2,07	7,44	20,67	371,28	0,147	8,0471	8,1823	2,2575	2,5591	11,7865	5,2211
114	1215	1200	82,82	-0,12	4,24	23,85	490,29	0,1995	7,7961	7,98	2,3538	2,3681	0,6048	0,257
115	1220	1150	76,83	1,9	5,74	27,02	323,8	0,0988	8,8482	8,9383	2,3669	2,416	2,0362	0,8603
116	1220	1200	78,66	0,81	6,4	26,97	403,34	0,0498	5,3313	5,3785	2,1759	2,1898	0,6353	0,292
117	1223	1150	80,11	1,89	6,43	27,54	388,25	0,0987	9,3518	9,4414	2,3846	2,5007	4,6418	1,9466
118	1223	1200	80,85	0,16	5,36	26,56	395,76	0,0494	5,8272	5,8736	2,1929	2,2069	0,6338	0,289
119	1225	1150	82,59	1,63	6,83	24	423,09	0,1981	9,1315	9,3115	2,3914	2,5106	4,7472	1,9851
120	1225	1200	82,85	-0,04	4,77	27,51	418,9	0,0988	7,2674	7,358	2,3045	2,3112	0,2896	0,1256
121	2110	1150	79,64	2,1	6,29	26,53	329,13	0,0494	8,457	8,5022	2,2224	2,4518	9,3576	4,2106
122	2110	1200	78,79	0,72	5,61	26,67	617,33	0,0496	8,4906	8,536	2,3146	2,324	0,404	0,1745
123	2113	1150	84,42	2,29	6,2	29,08	323,52	0,0987	7,6049	7,6961	2,1361	2,5482	16,1729	7,5713
124	2113	1200	81,04	0,1	4,28	30,95	614,76	0,0992	8,2423	8,3333	2,3477	2,3626	0,6997	0,2682
125	2115	1150	86,72	2,11	6,53	14,38	309,35	0,1484	6,3429	6,4819	2,101	2,5841	18,6964	8,8988

Çizelge 4.1. (Devam) Deney sonuçları

126	2115	1200	83,17	-0,11	3,63	27,78	435,91	0,0989	8,2178	8,3086	2,3422	2,387	1,8758	0,8009
127	2120	1150	78,11	2,2	5,36	16,89	362,28	0,0495	8,7624	8,8075	2,3235	2,4517	5,2273	2,2497
128	2120	1200	78,51	0,84	5,72	20,68	461,39	0,0495	7,1252	7,1711	2,2286	2,2364	0,3501	0,1571
129	2123	1150	81,7	2,32	6,24	26,76	325,45	0,1482	8,5661	8,6956	2,2783	2,5032	8,9836	3,9431
130	2123	1200	80,63	0,24	4,77	19,68	506,14	0,148	7,6087	7,7454	2,287	2,2941	0,306	0,1338
131	2125	1150	84,18	2,13	6,71	26,11	397,09	0,1977	7,9742	8,1562	2,2644	2,5363	10,7189	4,7336
132	2125	1200	82,67	0,01	4,04	27,31	397,51	0,1978	7,2844	7,4679	2,3118	2,3207	0,386	0,167
133	2210	1150	80,43	2,19	6,46	23,11	342,17	0,0496	8,2423	8,2878	2,2548	2,4409	7,6213	3,38
134	2210	1200	78,88	0,7	5,94	27,42	623,08	0,0495	8,3168	8,3622	2,3278	2,335	0,3096	0,133
135	2213	1150	83,53	2,33	6,86	24,95	385,18	0,1484	8,1764	8,3127	2,1834	2,5522	14,4503	6,6182
136	2213	1200	80,78	0,03	4,56	29,15	614,95	0,1492	8,5657	8,7021	2,3574	2,3675	0,4268	0,181
137	2215	1150	86,52	1,95	6,76	30,84	328,15	0,1974	6,9238	7,1046	2,1282	2,5922	17,8992	8,4105
138	2215	1200	82,57	-0,12	4,28	30,84	365,41	0,1977	8,9648	9,1448	2,3662	2,4282	2,5543	1,0795
139	2220	1150	77,73	2,07	5,96	25,14	331,05	0,0497	9,0909	9,136	2,3392	2,4457	4,3544	1,8615
140	2220	1200	78,24	0,82	6,24	22,19	436,495	0,0496	6,002	6,0486	2,2311	2,242	0,4857	0,2177
141	2223	1150	80,78	2,29	6,63	29,6	389,25	0,1478	8,7321	8,867	2,319	2,4939	7,0126	3,024
142	2223	1200	80,15	0,15	4,93	21,95	444,6	0,1476	5,9635	6,1024	2,2751	2,2836	0,3727	0,1638
143	2225	1150	83,58	2,1	6,84	29,88	435,11	0,1476	7,7378	7,874	2,3074	2,5248	8,6114	3,7321
144	2225	1200	81,92	0,08	4,72	25,75	502,09	0,1493	6,9258	7,0647	2,3091	2,3179	0,3793	0,1643

#### 4.1. Deney Reçetelerinin Tane Boyut Dağılımı

Reçetelerin oranlarına göre tane boyut dağılımı, Çizelge 4.2’de verilmektedir. Reçetelerin, ortalama tane boyutu ( $d_{50}$ ) incelendiğinde, değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Sinterlemeyi de en çok etkileyen faktörlerden biri de tane boyutu olduğuna göre, ortalama tane boyut değerlerinin yakın çıkması deney sonuçları değerlendirmek açısından çok önemlidir.

Çizelge 4.2. Reçete kodlarına göre tane boyut dağılımı

Reçete Kodları	Kümülatif Elek Altı ( $\mu\text{m}$ )		
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
1110	1,578	9,677	36,935
1113	1,595	8,643	32,506
1115	1,401	9,422	36,424
1120	1,628	10,097	37,563
1123	1,648	10,331	38,217
1125	1,465	9,893	36,924
1210	1,522	9,538	37,732
1213	1,562	9,468	36,677
1215	1,360	9,150	37,134
1220	1,612	9,767	36,706
1223	1,600	9,932	37,996
1225	1,446	9,490	36,637
2110	1,521	9,444	36,622
2113	1,557	9,497	36,356
2115	1,423	9,257	36,211
2120	1,564	9,632	35,473
2123	1,64	9,489	35,295
2125	1,462	9,956	37,856
2210	1,481	8,873	35,516
2213	1,549	8,839	34,812
2215	1,373	8,765	35,392
2220	1,489	9,224	36,014
2223	1,524	7,943	30,024
2225	1,433	9,103	35,544

$d_{10}$ : % 10 elek altı

$d_{50}$ : % 50 elek altı

$d_{90}$ : % 90 elek altı

#### 4.2. $L^*$ Değeri İçin Deney Sonuçları

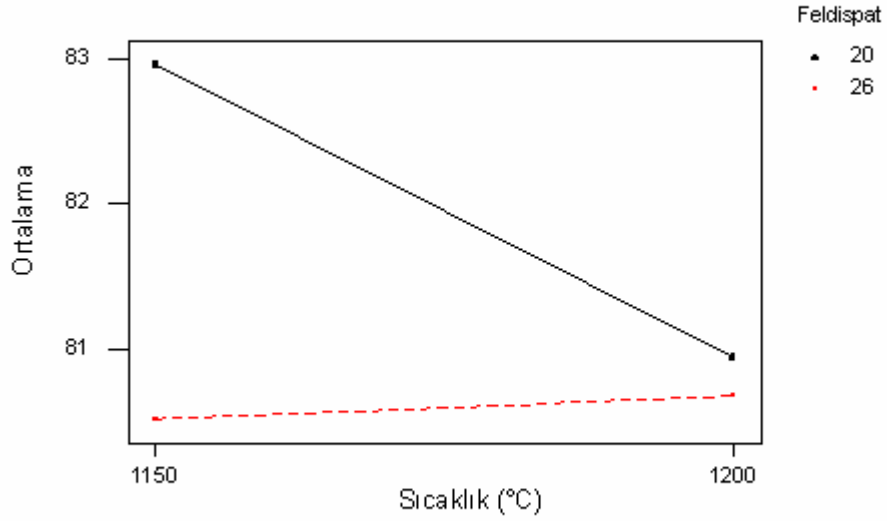
Çizelge 4.3’te  $L^*$  değeri için Anova Tablosu verilmektedir.  $L^*$  değeri için Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’den görüldüğü gibi feldispat\*sıcaklık ve kaolen\*sıcaklık faktörlerinin etkileşimleri etkindir. Feldispat 26 olduğunda  $L^*$  değerini, fırın sıcaklığının 1150 °C ya da 1200 °C olması fazla etkilememekle birlikte feldispat

20 olduğunda fırın sıcaklığının 1150 °C olması  $L^*$  değerinde anlamlı bir artışa yani porselenin anlamlı şekilde daha beyaz olmasına yol açmıştır. Bunun aksine feldispat 20 seviyesinde fırın sıcaklığı 1200 °C olduğunda,  $L^*$  değerinde azalış tespit edilmiştir (Şekil 4.1). Kaolen\*sıcaklık grafiğinde kaolen 45 olduğunda  $L^*$  değerine fırın sıcaklığının 1150 ya da 1200 °C olması fazla etkilememekle birlikte, kaolen 55 olduğunda fırın sıcaklığının 1150 °C olması  $L^*$  değerinde anlamlı bir artışa yani anlamlı bir şekilde daha beyaz olmasına yol açmıştır. Bunun aksine fırın sıcaklığı 1200 °C olduğunda  $L^*$  değerinde azalış tespit edilmiştir (Şekil 4.2). Porselenin daha beyaz olması istendiğine göre, 1150 °C fırın sıcaklığında feldispat 20 ve kaolen 55 kullanılmalıdır. Şekil 4.3'te ana etkiler bazında ZnO miktarı 0'dan 3'e ve 5'e arttığında  $L^*$  değeri artmakta yani daha beyaz olmaktadır. En önemli faktörün % 74,5 değeri ile ZnO miktarı olduğu tespit edilmektedir (Şekil 4.4). Porselenin daha beyaz olması için ZnO 5 seçilmelidir. İkinci en önemli ana faktör % 7,5 ile feldispat, üçüncü en önemli ana faktör ise % 3,5 ile sıcaklıktır. Kilin 5 olması, 10 olmasına göre  $L^*$  değerini daha beyaz yaptığı için kilin 5 değeri seçilmelidir.

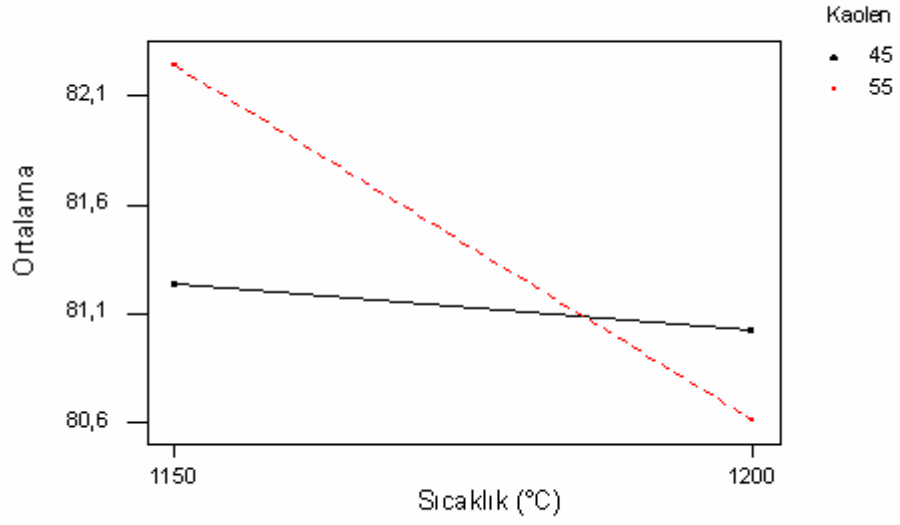
Porselen bünyelerde demir kirliliğinden dolayı griden kahverengiye doğru renklenme problemi gözlenmektedir. Bu problemin giderilmesi ve beyazlık değerinin ticari boyuta getirilmesi için kullanılabilir malzemelerden bir tanesi de ZnO'dur. ZnO içeren bünyelerde Zn-spinel ( $ZnAl_2O_4$ ) kristaller gelişmekte; bu da beyazlığın artmasını sağlamaktadır. Zn-spinel taneler, yapıda hem  $Fe^{+2}$ , hem de  $Fe^{+3}$  ile birleşebilir ve demir iyonlarını camsı fazın dışına alır. Demir safsızlığının Zn-spinel yapı oluşumuyla önlenmesi beyazlığın artmasına sebep olur [16,17].  $L^*$  değeri için yapılan deney analizi ile de bu durum doğrulanmıştır.

Çizelge 4.3. L\* değeri için Anova Tablosu

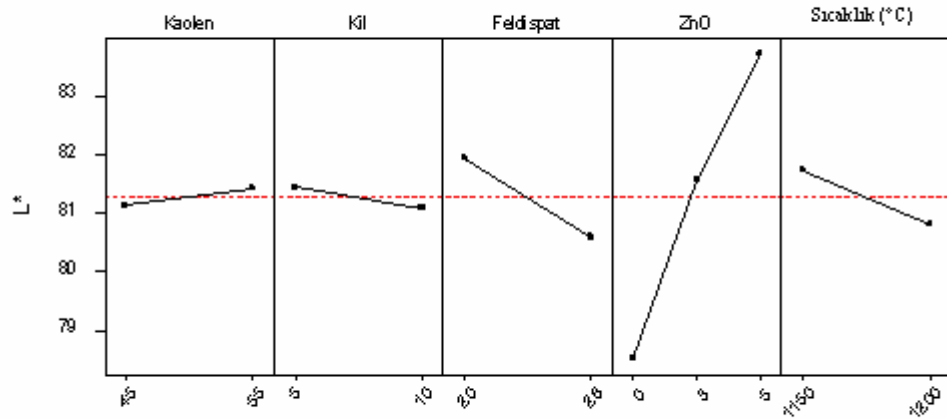
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	3,270	3,270	15,72	0,000
Kil	1	4,257	4,257	20,46	0,000
Feldispat	1	65,233	65,233	313,55	0,000
ZnO	2	654,233	327,117	1572,33	0,000
Sıcaklık	1	30,710	30,710	147,61	0,000
Kaolen* Sıcaklık	1	18,133	18,133	87,16	0,000
Feldispat* Sıcaklık	1	42,293	42,293	203,29	0,000
ZnO* Sıcaklık	2	27,187	13,593	65,34	0,000
Hata	133	27,670	0,208		
Toplam	143	872,987			



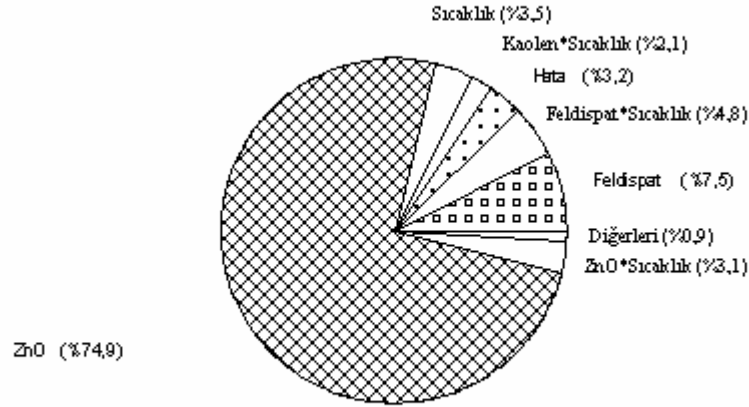
Şekil 4.1. L\* değeri için feldispat\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.2. L\* değeri için kaolen\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.3. L\* değeri için ana etkiler grafiği



Şekil 4.4. L\* değeri için pasta grafiği

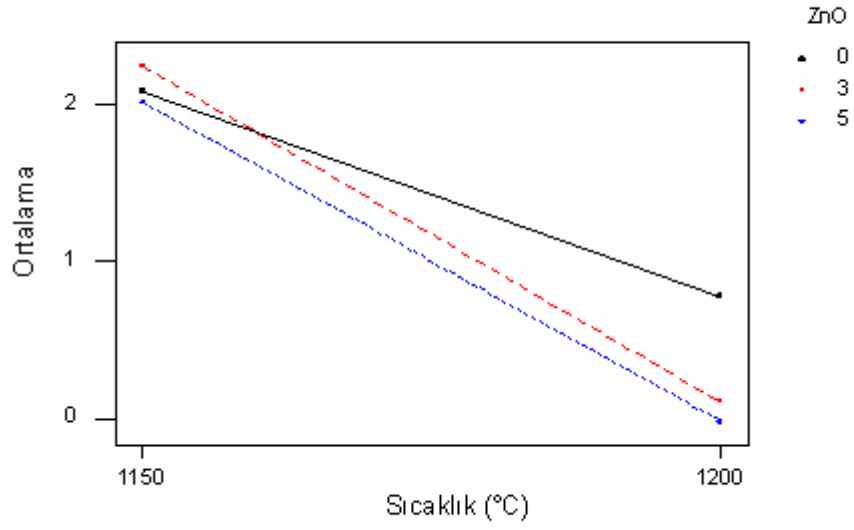
Hata: Kontrol edilemeyen faktörler ile etkisi anlamsız olan ana faktörler ve etkileşim faktörleri  
Diğerleri: Anova Tablosuna göre etkin olan ancak etkisi %1'in altında olan faktör ve etkileşimleri

### 4.3. a\* Değeri İçin Deney Sonuçları

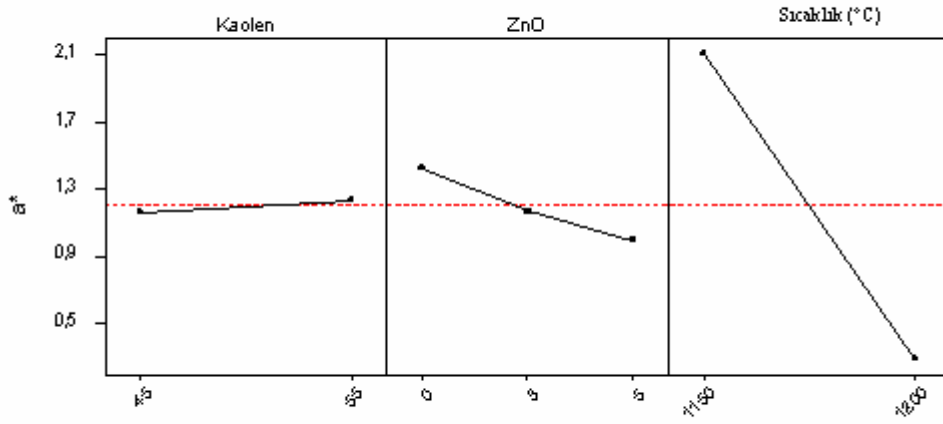
Çizelge 4.4'te a\* değeri için Anova Tablosu verilmektedir. a\* değeri için Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi ZnO\*sıcaklık etkileşimi etkindir. Sıcaklığın 1200 °C olması a\* değerinde anlamlı bir azalışa neden olmaktadır. Sıcaklık 1150 °C iken ZnO miktarı a\* değerini çok fazla etkilememekle birlikte sıcaklığın 1200 °C olması durumunda ZnO miktarının artmasına bağlı olarak a\* değerinde de azalış tespit edilmiştir. Porselende a\* değerinin düşük olması istendiğine göre, sıcaklık 1200 °C, ZnO'da 5 seviyesinde olmalıdır. Böylece porselende kırmızılık azalacaktır. Ana etkiler bazında en önemli değişken % 91,2 oranıyla sıcaklıktır (Şekil 4.6 ve 4.7). İkinci en önemli ana faktör % 3,4 ile ZnO'dur. Kaolenin ana etkisi Anova Tablosuna göre etkilidir, dolayısıyla düşük kırmızılık için kaolen 45 seviyesinde olmalıdır. Kil ve feldispatın a\* değeri üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.4. a\* değeri için Anova Tablosu

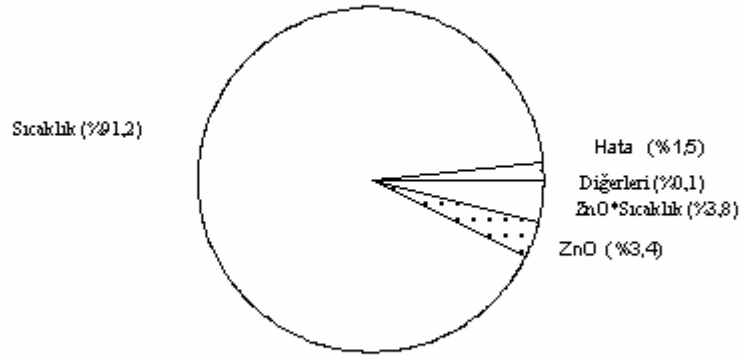
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	0,164	0,164	10,93	0,001
ZnO	2	4,393	2,196	146,47	0,000
Sıcaklık	1	119,137	119,137	7942,5	0,000
ZnO* Sıcaklık	2	4,899	2,45	163,33	0,000
Hata	137	2,017	0,014		
Toplam	143	130,611			



Şekil 4.5. a\* değeri için ZnO\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.6. a\* değeri için ana etkiler grafiği



Şekil 4.7. a\* değeri için pasta grafiği

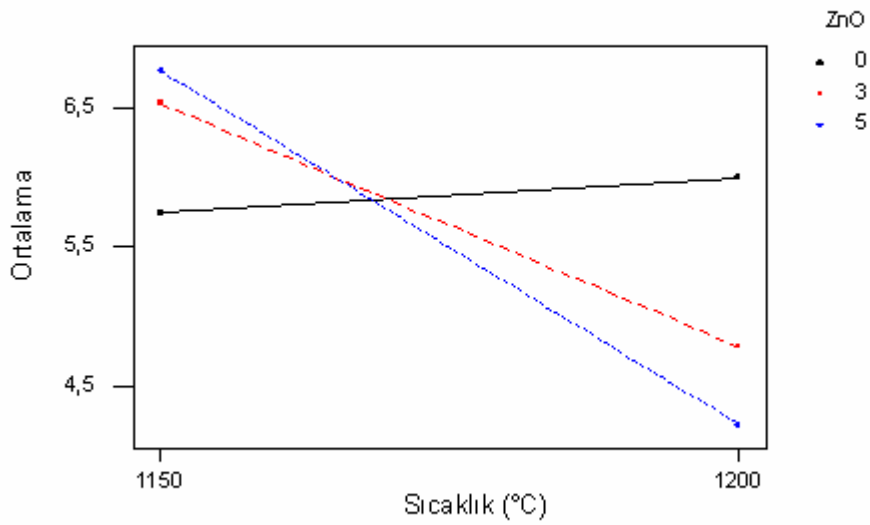
#### 4.4. b\* Değeri İçin Deney Sonuçları

Çizelge 4.5'te b\* değeri için Anova Tablosu verilmektedir. b\* değeri için Şekil 4.8'den de anlaşıldığı gibi ZnO\*sıcaklık etkileşimi etkindir. ZnO değeri 0

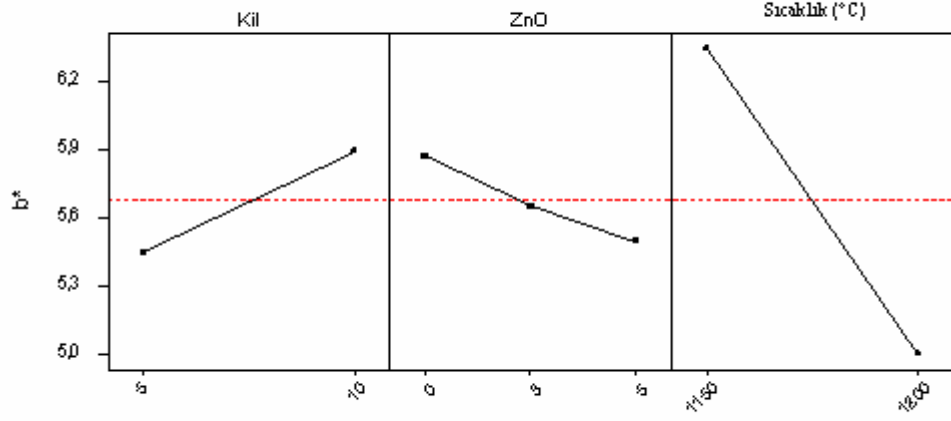
olduğunda fırın sıcaklığının 1150 °C ya da 1200 °C olması  $b^*$  değerini fazla etkilememekle birlikte, ZnO ilavesindeki artışa bağlı olarak 1200 °C'de  $b^*$  değerinde anlamlı bir azalışa yani anlamlı şekilde sarılığın düşmesine neden olmaktadır. Porselende  $b^*$  değerinin düşük olması istendiğine göre sıcaklık 1200 °C ve ZnO 5 seviyesinde olmalıdır. Ana etkilerden en önemli faktör % 48,5 ile fırın sıcaklığıdır (Şekil 4.9 ve 4.10). İkinci en önemli ana faktör % 5,4 ile kil, üçüncü en önemli ana faktör ise % 2,5 ile ZnO'dur. Kil miktarının artırılması  $b^*$  değerinde artışa yol açmaktadır, dolayısıyla düşük sarılık için kil miktarı 5 seviyesinde olmalıdır. Kaolen ve feldispatın  $b^*$  değeri üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.5.  $b^*$  değeri için Anova Tablosu

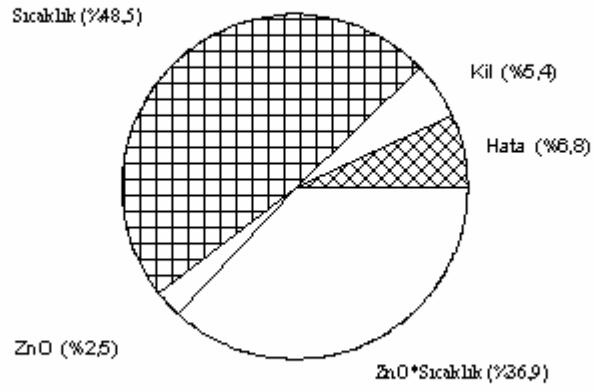
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kil	1	7,182	7,182	108,82	0,000
ZnO	2	3,386	1,693	25,65	0,000
Sıcaklık	1	64,91	64,91	983,48	0,000
ZnO* Sıcaklık	2	49,346	24,673	373,83	0,000
Hata	137	9,043	0,066		
Toplam	143	133,868			



Şekil 4.8.  $b^*$  değeri için ZnO\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.9.  $b^*$  değeri için ana etkiler grafiği



Şekil 4.10.  $b^*$  değeri için pasta grafiği

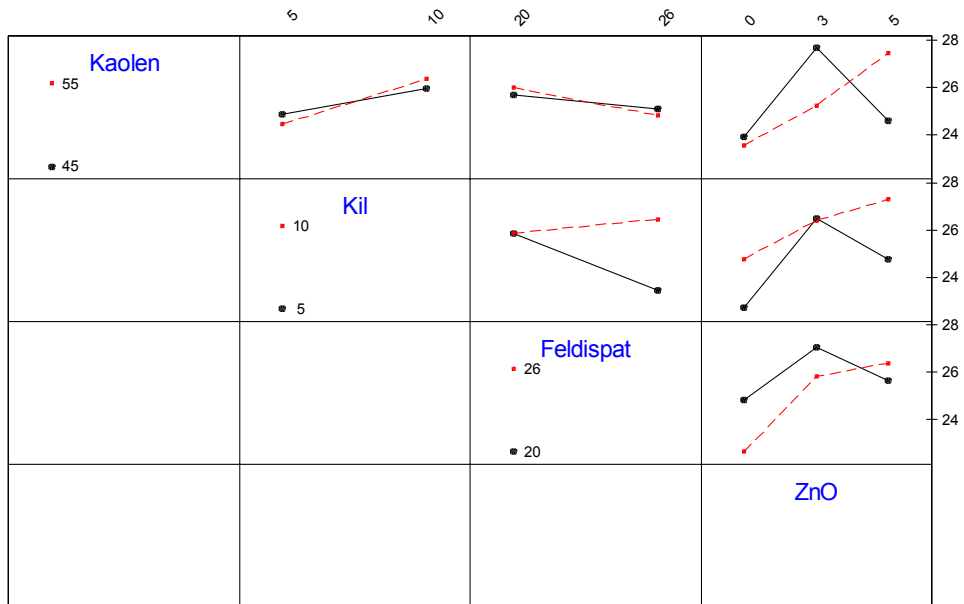
#### 4.5. Kuru Mukavemet İçin Deney Sonuçları

Kuru mukavemet için 5 faktör denenip fırın sıcaklığının etkisi olmadığı görüldüğü için 4 faktörlü fonksiyonel deney tasarımı uygulanmıştır. Çizelge 4.6'da kuru mukavemet için Anova Tablosu verilmektedir. Etkileşim faktörlerinden kaolen\*kil\*feldispat\*ZnO, kaolen\*ZnO ve kil\*feldispat etkindir. Şekil 4.11 incelendiğinde ZnO miktarının 3 olması durumunda kuru mukavemet değerinin diğer seviyelere göre en yüksek değeri aldığı görülmektedir. Şekil 4.13'de feldispat\*kil etkileşiminde feldispatın 20 olması halinde kil miktarının 5 ya da 10 olması kuru mukavemeti etkilememekle birlikte, feldispatın 26 olması durumunda kil miktarının 5 olması kuru mukavemette anlamlı bir azalmaya neden olurken kil miktarının 10 olması kuru mukavemeti artırmaktadır. Şekil 4.12'de, kaolen\*ZnO etkileşiminde kaolenin 55 olması durumunda ZnO miktarının 0'dan 3'e ve 5'e artması kuru mukavemette anlamlı bir artışa sebep olurken; kaolen miktarının 45 olması durumunda, 3 ZnO miktarı için diğer seviyelere göre en yüksek kuru mukavemet değerine erişilmektedir. Kuru mukavemet için en önemli ana faktör % 10,4 ile ZnO miktarıdır (Şekil 4.15). ZnO miktarı 0'dan 3'e değiştiğinde kuru mukavemet artmakta, 3'den 5'e artış olduğunda ise kuru mukavemette azalma söz konusu olmaktadır (Şekil 4.14). İkinci en önemli ana faktör % 4,1 ile kildir. Kil miktarının 5'den 10'a artması kuru mukavemeti de arttırmaktadır.

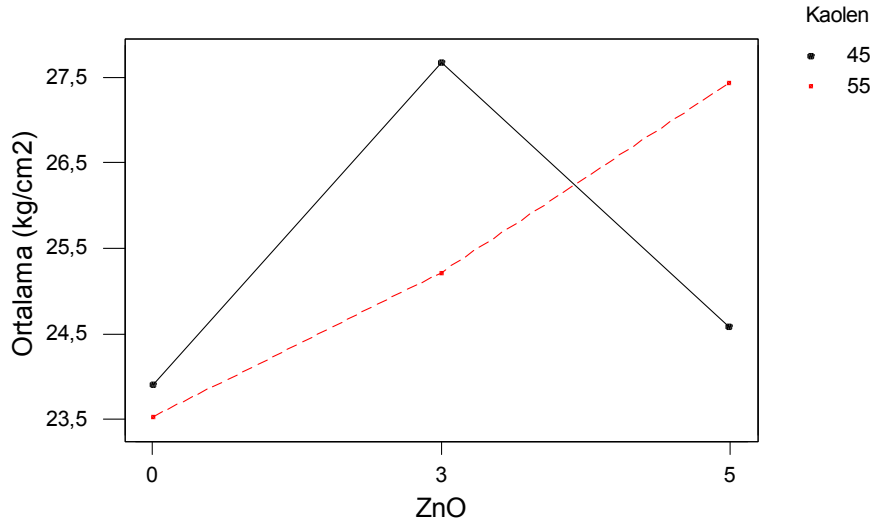
Deney numuneleri etüvde kurutulurken etüv kapasitesinin yeterli olmaması nedeniyle numuneler 6'şarlı gruplar halinde üst üste koyularak kurutma işlemi yapılmıştır. Bu durum, numunelerin eşit oranda kurumasını engellemiş olabilir. Kuru mukavemetteki hata miktarının fazla çıkmasının nedeni, bu konu ile ilgili ayrıca deney yapılmamış olmasına rağmen numunelerin eşit miktarda kuruyamamalarından ileri gelebileceği tahmin edilebilir.

Çizelge 4.6. Kuru mukavemet için Anova Tablosu

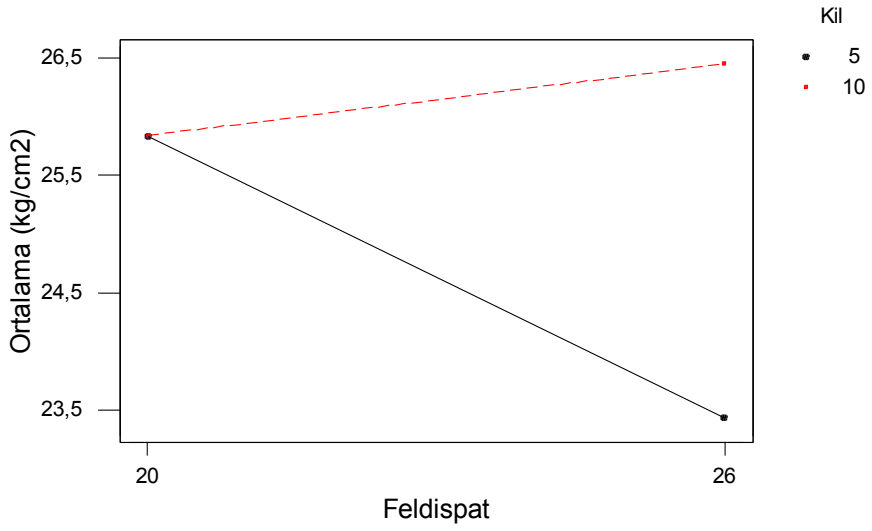
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	0	0,004	0	0,982
Kil	1	81,62	81,616	10,95	0,001
Feldispat	1	28,6	28,596	3,84	0,052
ZnO	2	204,95	102,474	13,75	0,000
Kaolen*Kil	1	6,44	6,439	0,86	0,355
Kaolen*Feldispat	1	3,19	3,195	0,43	0,514
Kaolen*ZnO	2	171,36	85,682	11,5	0,000
Kil*Feldispat	1	81,17	81,165	10,89	0,001
Kil*ZnO	2	48,03	24,016	3,22	0,043
Feldispat*ZnO	2	54,06	27,029	3,63	0,030
Kaolen*Kil*Feldispat	1	9,09	9,085	1,22	0,272
Kaolen*Kil*ZnO	2	37,82	18,912	2,54	0,083
Kaolen*Feldispat*ZnO	2	83,47	41,732	5,6	0,005
Kil*Feldispat*ZnO	2	1,33	0,666	0,09	0,915
Kaolen*Kil*Feldispat*ZnO	2	268,01	134,004	17,98	0,000
Hata	120	894,36	7,453		
Toplam	143	1973,49			



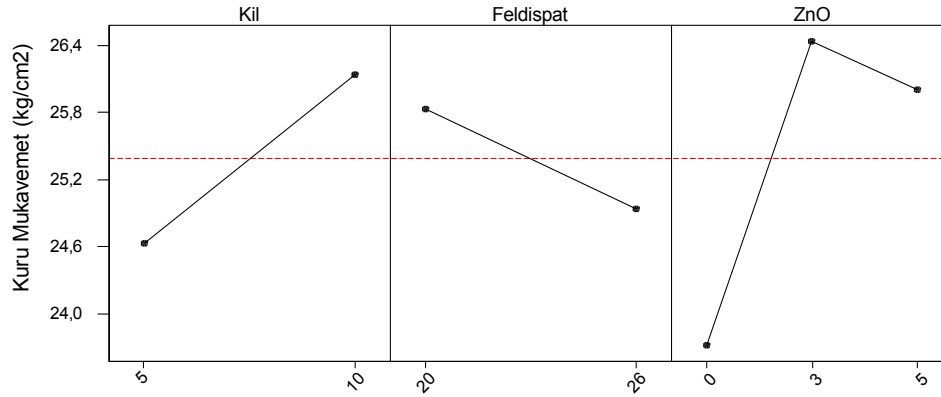
Şekil 4.11. Kuru mukavemet için kaolen\*kil\*feldispat\*ZnO etkileşim grafiği



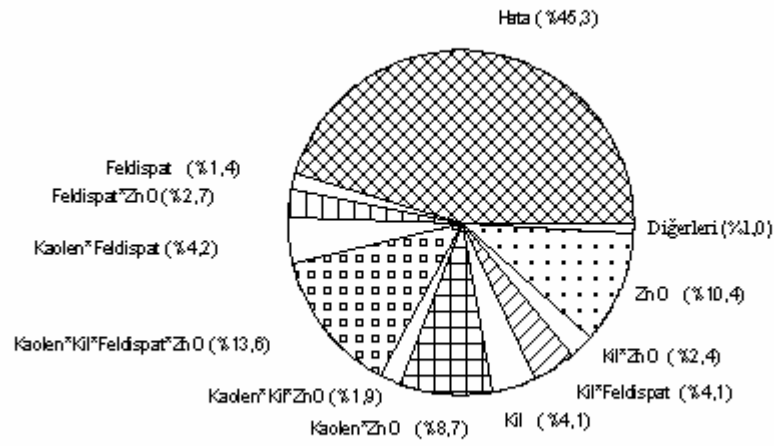
Şekil 4.12. Kuru mukavemet için kaolen\*ZnO etkileşim grafiği



Şekil 4.13. Kuru mukavemet için kil\*feldispat etkileşim grafiği



Şekil 4.14. Kuru mukavemet için ana etkiler grafiği



Şekil 4.15. Kuru mukavemet için pasta grafiği

#### 4.6. Pişmiş Mukavemet İçin Deney Sonuçları

Pişmiş mukavemet için Anova Tablosu Çizelge 4.7’de görülmektedir. Feldispat\*sıcaklık, kaolen\*sıcaklık ve kaolen\*ZnO etkileşim faktörleri etkin olduğu tespit edilmiştir. Feldispat\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.16) feldispat 26 olduğunda fırın sıcaklığının 1150 °C ya da 1200 °C olması pişmiş mukavemeti fazla etkilememekle birlikte, feldispat 20 olduğunda fırın sıcaklığının 1200 °C olması pişmiş mukavemette anlamlı bir artışa neden olmaktadır. Kaolen\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.17) fırın sıcaklığı 1150 °C olduğunda kaolen miktarının 45 ya da 55 olması pişmiş mukavemeti fazla etkilememekte, ancak fırın sıcaklığı 1200 °C olduğunda 55 kaolen miktarı için pişmiş mukavemet artışı kaolen miktarının 45 olması durumuna göre daha fazla olmaktadır. Kaolen\*ZnO etkileşimi incelenirse ZnO miktarı 0’dan 3’e ve 5’e değiştiğinde kaolen miktarı 55 olduğunda pişmiş mukavemette düşüş görülürken 45 kaolen miktarı için pişmiş mukavemetin arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.18). Pişmiş mukavemet ana etkiler bazında sıcaklığın 1150 °C’den 1200 °C’ye değişimiyle artmaktadır (Şekil 4.19). En önemli faktör % 25,6 ile fırın sıcaklığıdır (Şekil 4.20). İkinci en önemli ana faktör ise % 2,6 ile kaolendir. Kaolen miktarının artmasına bağlı olarak pişmiş mukavemette de artış tespit edilmiştir. ZnO, ana faktör olarak etkin olmamasına rağmen, kaolen ile etkileşiminin önemli olduğu görüldüğünden Anova Tablosunda bırakılmıştır.

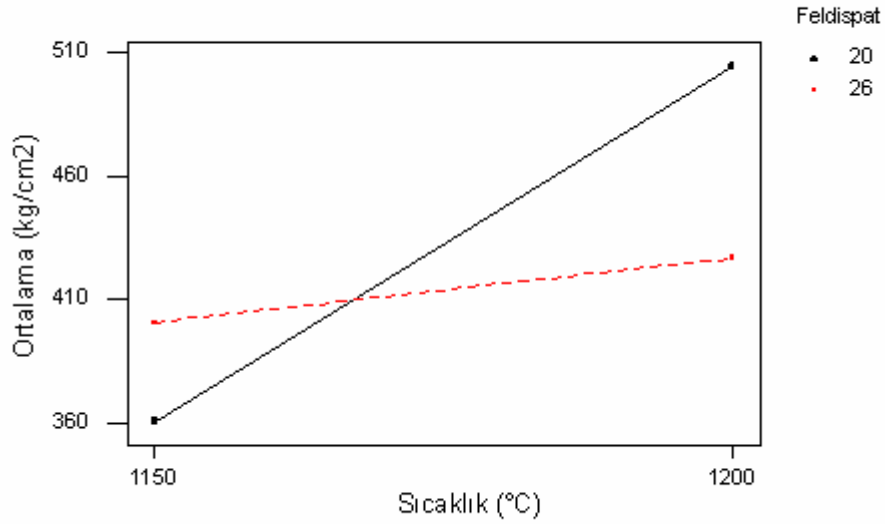
Pişmiş mukavemette Anova Tablosu ilk oluşturulduğunda hata % 26,1 idi. Etkin olmayan terimler, hata teriminde toplandığı zaman hatanın oranı % 46,2’ye çıkmıştır. Dolayısıyla etkin faktörler sayesinde pişmiş mukavemetteki değişimlerin % 53,8’i açıklanabilmektedir.

Şekillendirme işleminde, yoğunluk farklılıkları kalıp duvarı sürtünmesine bağlı oluşmakta ve merkezde düşük yoğunluk şeklinde gözlemlenmektedir. Bu durumda yüksek yaş yoğunluğa sahip bölgelerin yoğunluk sınırına ulaşması için daha az süre gerekirken, sonra da küçülmeleri durmaktadır [26]. Deneyde 200 mm × 100 mm boyutlarında presleme işlemi yapıldıktan sonra, şekillendirilen karolar 4’e bölünmüş ve ebatları 100 mm × 50 mm olmuştur. Pişme sonrası karoların kesik yüzeylerinde gerçekleşen çekme farklılıkları ve deformasyonların

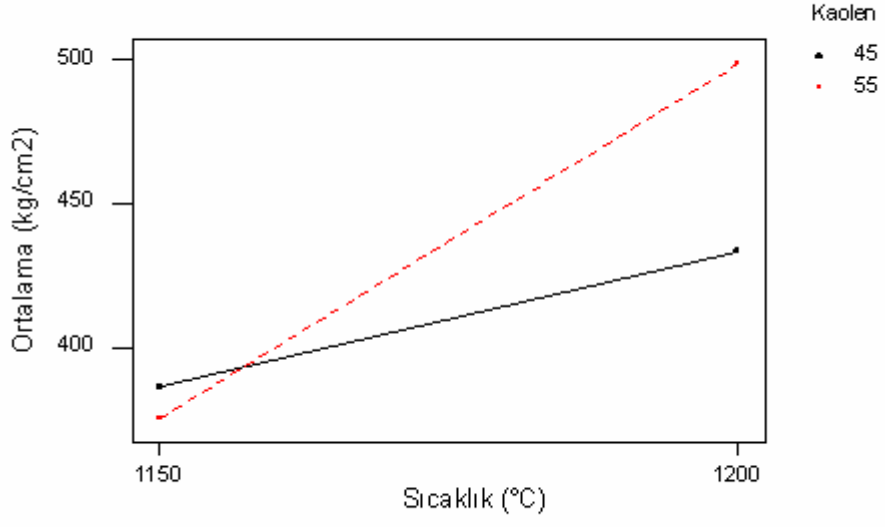
kaynağı şekillendirmede oluşan yoğunluk farkları olabilir. Şekillendirmeden kaynaklanan bu durum da Anova Tablosundaki hatanın önemli bir sebebi olarak açıklanabilir.

Çizelge 4.7. Pişmiş mukavemet için Anova Tablosu

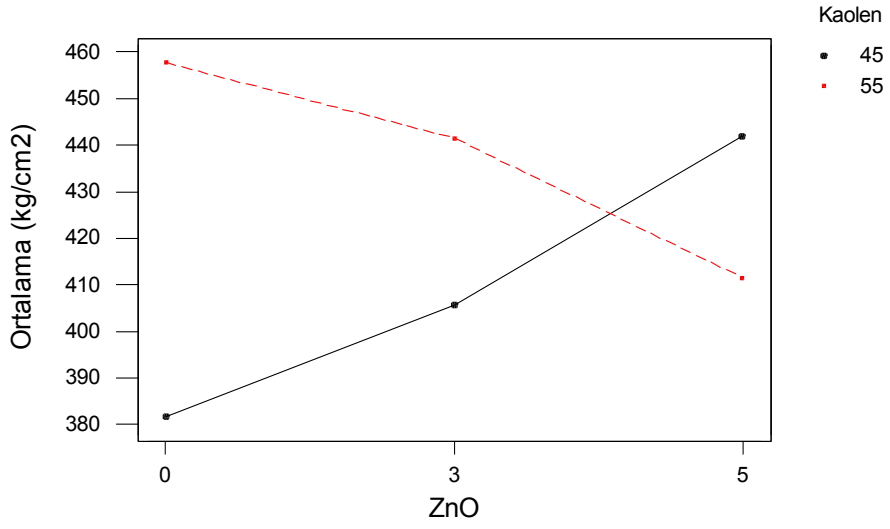
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	26564	26564	7,59	0,007
Feldispat	1	12554	12554	3,59	0,060
ZnO	2	1158	579	0,17	0,847
Sıcaklık	1	259564	259564	74,2	0,000
Kaolen*ZnO	2	68864	34432	9,84	0,000
Kaolen* Sıcaklık	1	51547	51547	14,74	0,000
Feldispat* Sıcaklık	1	124672	124672	35,64	0,000
Hata	133	468719	3498		
Toplam	143	1013643			



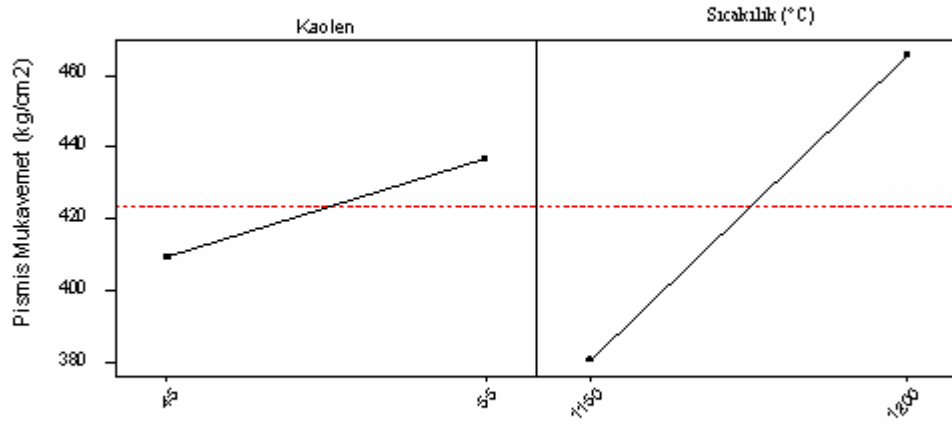
Şekil 4.16. Pişmiş mukavemet için feldispat\*sıcaklık etkileşim grafiği



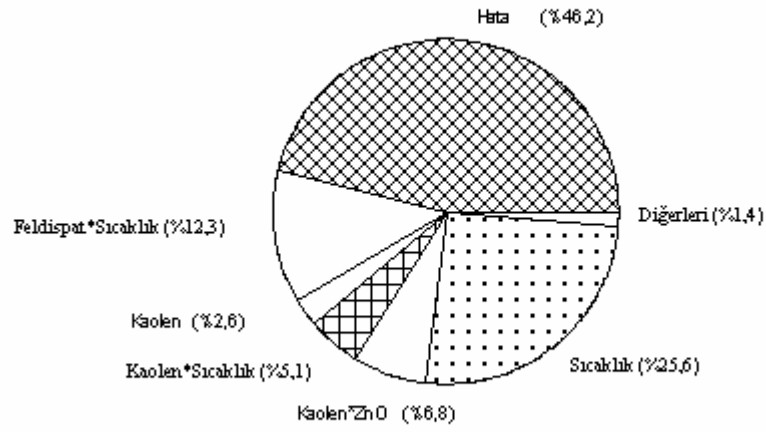
Şekil 4.17. Pişmiş mukavemet için kaolen\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.18. Pişmiş mukavemet için kaolen\*ZnO etkileşim grafiği



Şekil 4.19. Pişmiş mukavemet için ana etkiler grafiği



Şekil 4.20. Pişmiş mukavemet için pasta grafiği

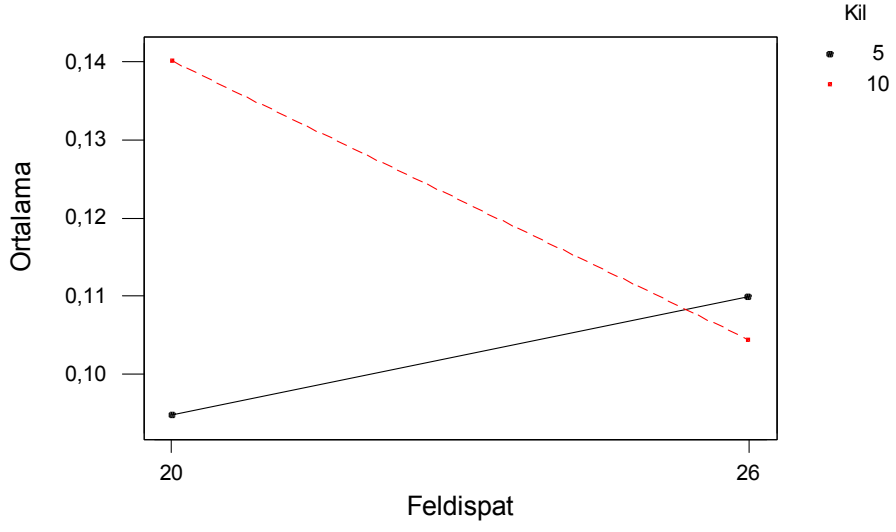
#### 4.7. % Kuru Küçülme İçin Deney Sonuçları

% Kuru küçülme için Anova Tablosu Çizelge 4.8’de görülmektedir. Kil\*feldispat etkileşim faktörü etkindir. Şekil 4.21’de feldispat miktarı 20’den 26’ya arttığında kil miktarı 10 olursa % kuru küçülme azalmakta, kil miktarı 5 olduğunda ise % kuru küçülme artmaktadır. Ana etkiler bazında en önemli faktör % 42,8 ile ZnO miktarıdır (Şekil 4.23). ZnO miktarının 0’dan 3’e ve 5’e değişmesi % kuru küçülmeyi de arttırmaktadır (Şekil 4.22). İkinci en önemli ana faktör ise % 3,9 ile kil miktarıdır. Kil miktarının 5’den 10’a artmasının % kuru küçülmede artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Kaolenin ve sıcaklığın % kuru küçülmeye etkisi bulunmamaktadır.

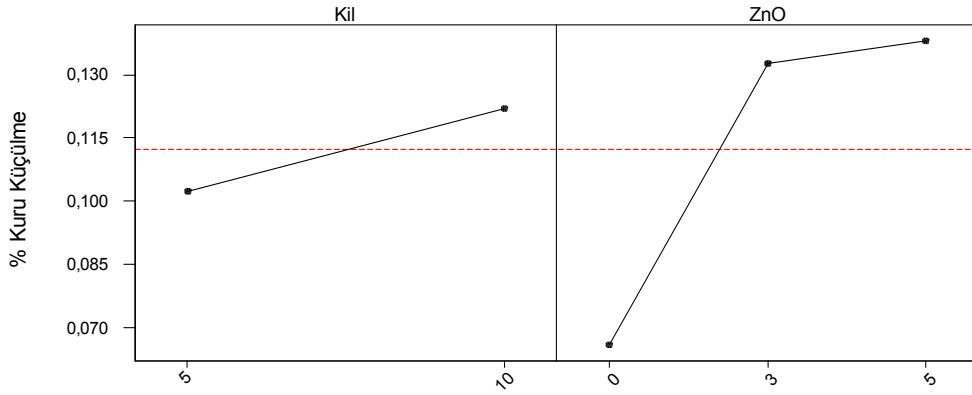
% Kuru küçülmeler mekanik kumpasla ölçülmüşlerdir ve kullanılan kumpas binde bir hassasiyete sahiptir. Boyut ölçümlerinde onbindebir hassasiyette kumpas kullanılması gerekirdi. Ancak elimizde bulunmadığı için binde bir hassasiyette ölçülmüştür. Ölçüm sisteminden kaynaklanan hatadan dolayı % kuru küçülmedeki hata bu kadar yüksek çıkmış olabilir.

Çizelge 4.8. % Kuru küçülme için Anova Tablosu

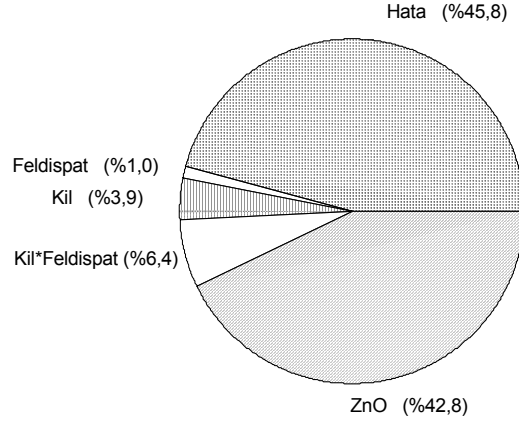
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kil	1	0,014179	0,014179	11,79	0,001
Feldispat	1	0,003779	0,003779	3,14	0,080
ZnO	2	0,154993	0,077497	64,42	0,000
Kil*feldispat	1	0,023117	0,023117	19,22	0,000
Hata	138	0,165966	0,001203		
Toplam	143	0,362034			



Şekil 4.21. % Kuru küçülme için kil\*feldispat etkileşim grafiği



Şekil 4.22. % Kuru küçülme için ana etkiler grafiği



Şekil 4.23. % Kuru küçülme için pasta grafiği

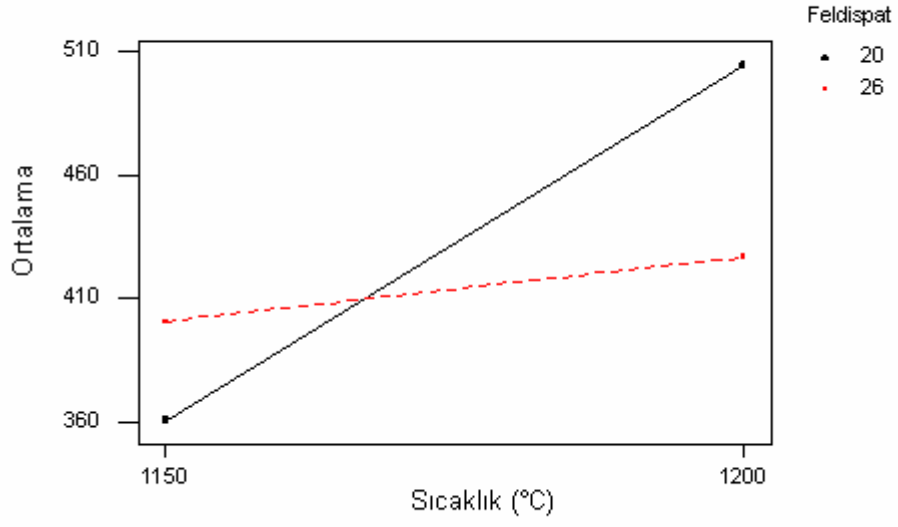
#### 4.8. % Pişme Küçülmesi İçin Deney Sonuçları

% Pişme küçülmesi için Anova Tablosu Çizelge 4.9’da verilmektedir. Feldispat\*sıcaklık, kaolen\*sıcaklık, ZnO\*sıcaklık, kaolen\*ZnO ve ZnO\*feldispat etkileşim faktörleri etkindir. Feldispat\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.24) feldispat miktarı 20 olduğunda % pişme küçülmesini fırın sıcaklığının 1150 °C ya da 1200 °C olması fazla etkilememekle birlikte feldispat miktarı 26 olduğunda fırın sıcaklığının 1150 °C olması % pişme küçülmesinde anlamlı bir artışa neden olmaktadır. Bunun aksine sıcaklık 1200 °C olduğunda % pişme küçülmesinde azalış tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça % pişme küçülmesinin de artması beklenir. Sıcaklığın artmasıyla % pişme küçülmesinde düşüş olması, bünyede oluşan kapalı porlardaki gazların genleşmesi ile açıklanabilir. Kaolen\*sıcaklık etkileşimi incelendiğinde (Şekil 4.25) kaolen miktarı 55 olduğunda sıcaklıkla birlikte % pişme küçülmesinin fazla etkilenmediği görülmektedir. Kaolen miktarı 45 olursa fırın sıcaklığının 1150 °C olması % pişme küçülmesinde anlamlı bir artışa neden olmaktadır. 1200 °C’de ise % pişme küçülmesinde azalış

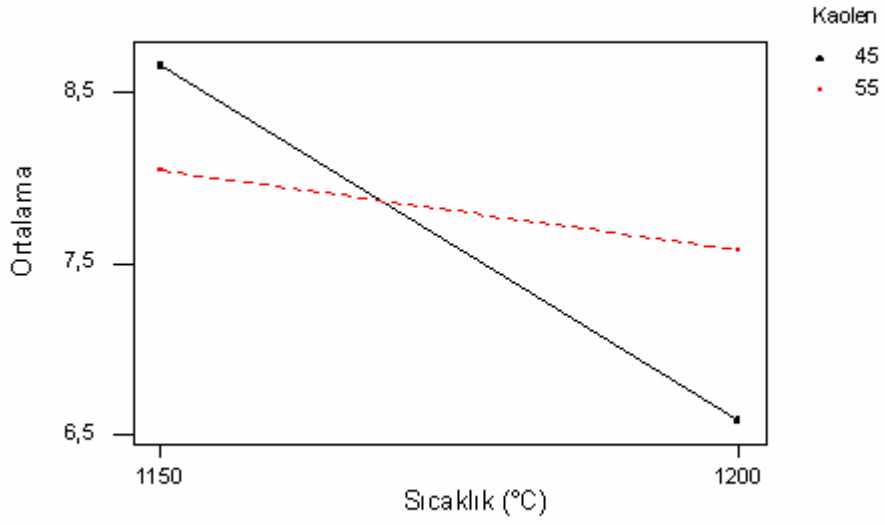
sözkonusudur. ZnO\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.26) ZnO miktarı 5 olduğunda sıcaklığın 1150 °C ya da 1200 °C olması % pişme küçülmesini fazla etkilememekle birlikte ZnO miktarı 0 veya 3 olduğunda sıcaklığın 1150 °C olması % pişme küçülmesinde anlamlı bir artışa neden olmaktadır. Bunun aksine sıcaklık 1200 °C olursa % pişme küçülmesinde azalış görülmektedir. Kaolen\*ZnO etkileşiminde (Şekil 4.27) kaolen miktarı 45 olduğunda ZnO miktarındaki artışa bağlı olarak % pişme küçülmesinde anlamlı bir artış olmakta, bunun aksine kaolen miktarı 55 olduğunda ise artan ZnO miktarıyla % pişme küçülmesinde azalma tespit edilmiştir. Feldispat\*ZnO etkileşiminde de (Şekil 4.28) feldispat miktarı 20 olduğunda artan ZnO miktarıyla % pişme küçülmesi azalmakta, feldispat miktarı 26 olduğunda ise artan ZnO miktarı ile % pişme küçülmesinde anlamlı bir artış görülmektedir. Ana etkiler bazında sıcaklık % 27 ile en önemli faktördür (Şekil 4.29 ve 4.30). Fırın sıcaklığı 1150 °C'den 1200 °C'ye değiştiğinde % pişme küçülmesi azalmaktadır. Feldispat % 2,6 ile % pişme küçülmesini etkileyen ikinci en önemli ana faktördür. Feldispat miktarının artmasıyla % pişme küçülmesi azalmaktadır. Kaolenin etkisi % 1'den küçüktür. Kil miktarının 5 ya da 10 olmasının % pişme küçülmesine etkisi bulunmamaktadır. ZnO, ana faktör olarak etkin olmamasına rağmen, kaolen, feldispat ve sıcaklık ile etkileşiminin önemli olduğu görüldüğünden Anova Tablosunda bırakılmıştır.

Çizelge 4.9. % Pişme küçülmesi için Anova Tablosu

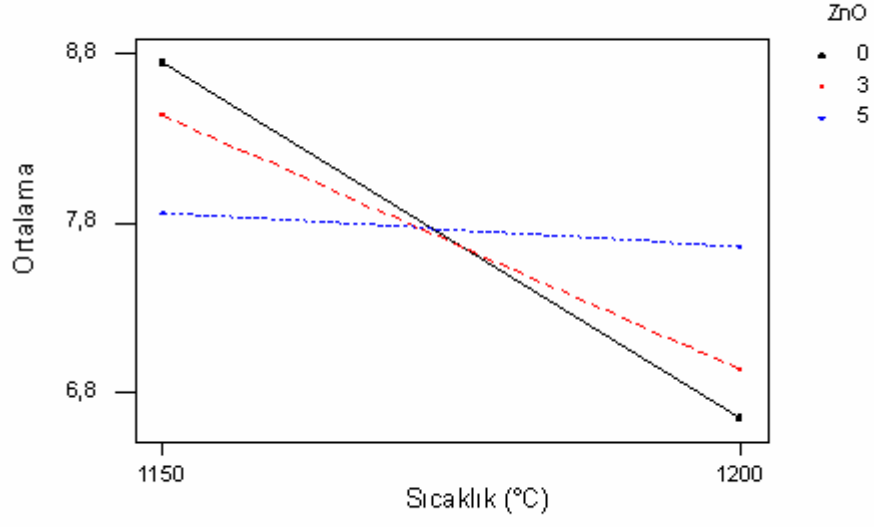
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	1,35	1,35	7,03	0,009
Feldispat	1	5,628	5,628	29,31	0,000
ZnO	2	0,169	0,084	0,44	0,646
Sıcaklık	1	57,436	57,436	399,15	0,000
Kaolen*ZnO	2	9,388	4,694	24,45	0,000
Kaolen* Sıcaklık	1	23,093	23,093	120,28	0,000
Feldispat*ZnO	2	7,809	3,904	20,33	0,000
Feldispat* Sıcaklık	1	60,181	60,181	313,44	0,000
ZnO* Sıcaklık	2	22,42	11,21	58,39	0,000
Hata	129	25,011	0,192		
Toplam	143	212,484			



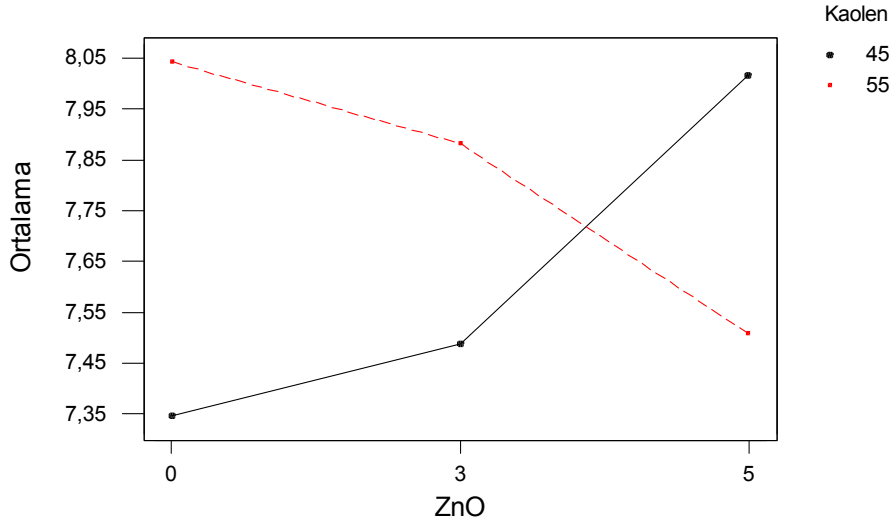
Şekil 4.24. % Pişme küçülmesi için feldispat\*sıcaklık etkileşim grafiği



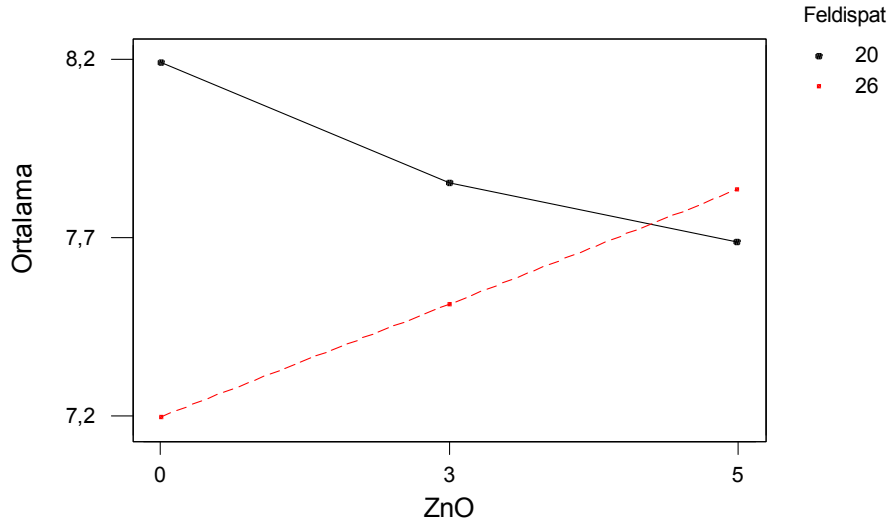
Şekil 4.25. % Pişme küçülmesi için kaolen\*sıcaklık etkileşim grafiği



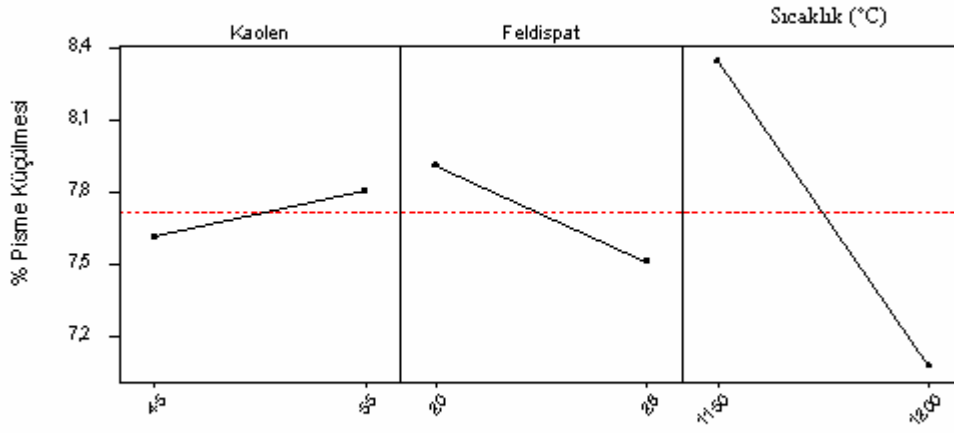
Şekil 4.26. % Pişme küçülmesi için ZnO\*sıcaklık etkileşim grafiği



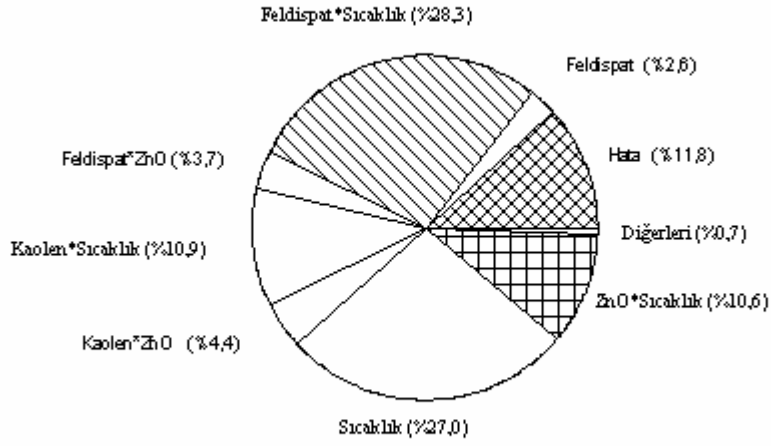
Şekil 4.27. % Pişme küçülmesi için kaolen\*ZnO etkileşim grafiği



Şekil 4.28. % Pişme küçülmesi için feldispat\*ZnO etkileşim grafiği



Şekil 4.29. % Pişme küçülmesi için ana etkiler grafiği



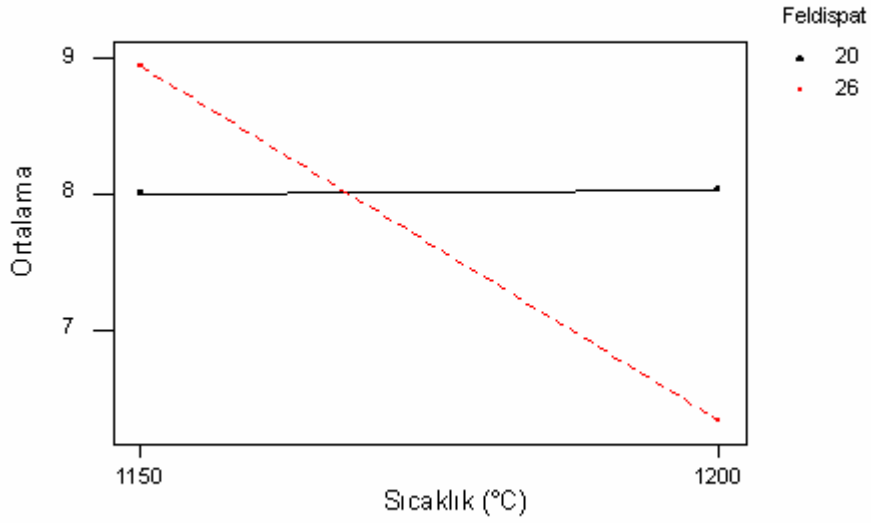
Şekil 4.30. % Pişme küçülmesi için pasta grafiği

#### 4.9. % Toplam Küçülme İçin Deney Sonuçları

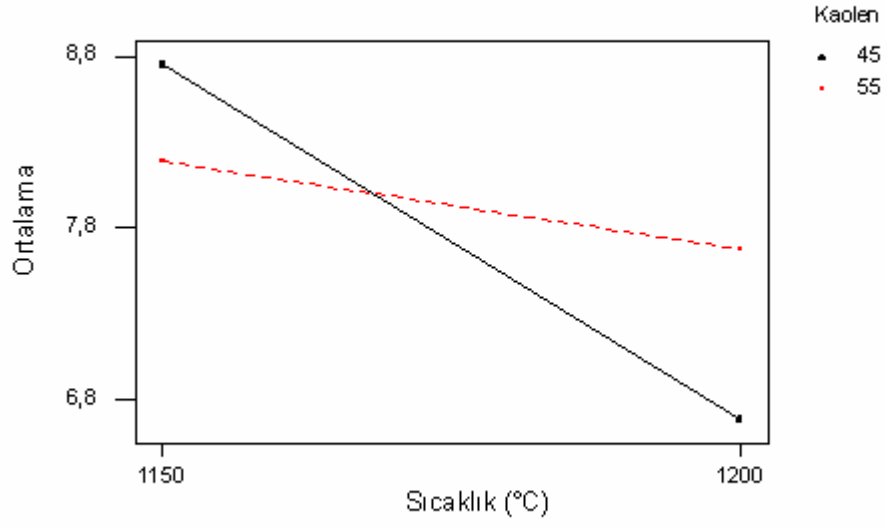
% Toplam küçülme için Anova Tablosu Çizelge 4.10'da görülmektedir. Feldispat\*sıcaklık, kaolen\*sıcaklık, ZnO\*sıcaklık, kaolen\*ZnO ve ZnO\*feldispat etkileşim faktörleri etkindir. Ana etkiler bazında sıcaklık % 26,8 ile en önemli faktördür (Şekil 4.36 ve 4.37). Feldispat % 2,4 ile % toplam küçülme etkileyen ikinci en önemli ana faktördür. Kaolenin etkisi % 1'den küçüktür; ZnO'nun ana etkisi bulunmamaktadır ancak kaolen, feldispat ve sıcaklık ile etkileşiminin önemli olduğu görüldüğünden Anova Tablosunda bırakılmıştır. Kil miktarının 5 ya da 10 olmasının % pişme küçülmesine etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Tüm faktörlerin etkileri % pişme küçülmesi ile aynıdır.

Çizelge 4.10. % Toplam küçülme için Anova Tablosu

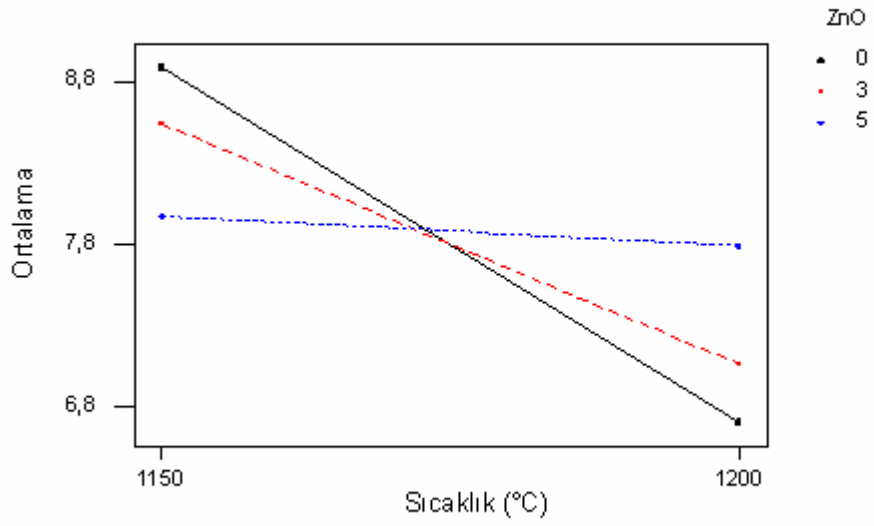
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	1,653	1,653	7,33	0,008
Feldispat	1	5,176	5,176	23	0,000
ZnO	2	0,236	0,118	0,52	0,595
Sıcaklık	1	58,919	58,919	261,86	0,000
Kaolen*ZnO	2	9,993	4,996	22,2	0,000
Kaolen* Sıcaklık	1	21,505	21,505	95,58	0,000
Feldispat*ZnO	2	6,748	3,374	15	0,000
Feldispat* Sıcaklık	1	61,916	61,916	275,18	0,000
ZnO* Sıcaklık	2	24,466	12,233	54,37	0,000
Hata	129	29,303	0,225		
Toplam	143	219,915			



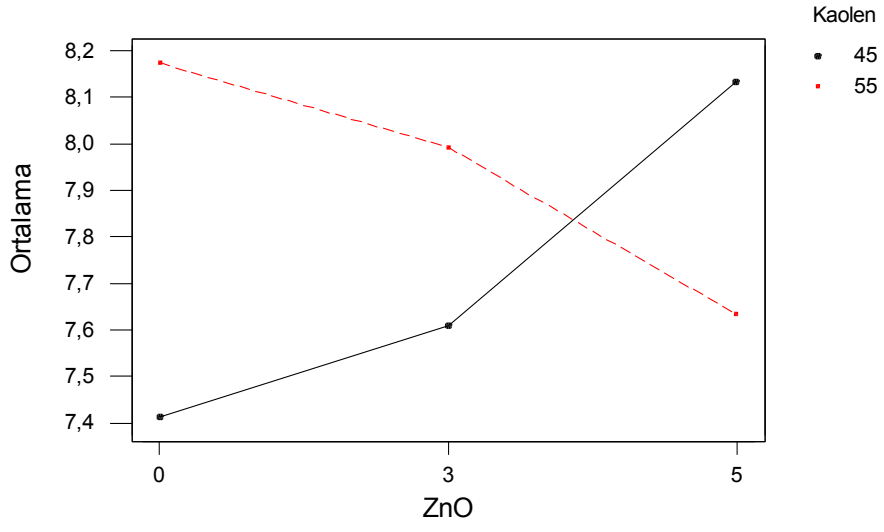
Şekil 4.31. % Toplam küçülme için feldispat\*sıcaklık etkileşim grafiği



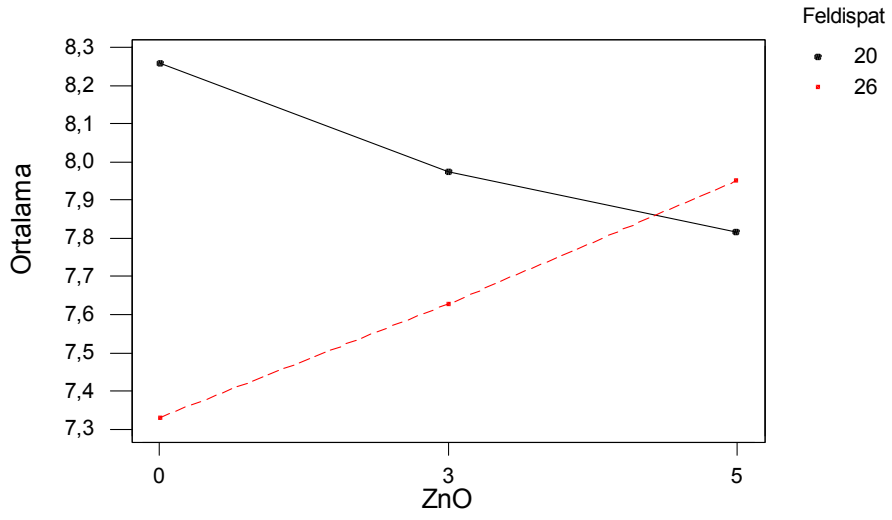
Şekil 4.32. % Toplam küçülme için kaolen\*sıcaklık etkileşim grafiği



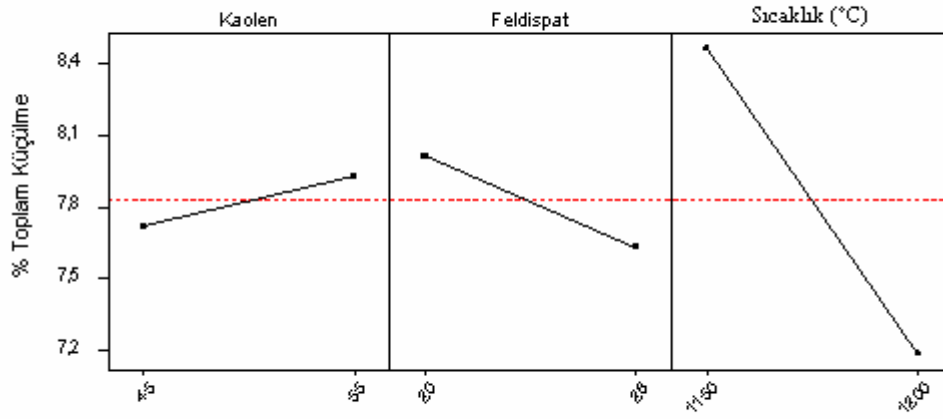
Şekil 4.33. % Toplam küçülme için ZnO\*sıcaklık etkileşim grafiği



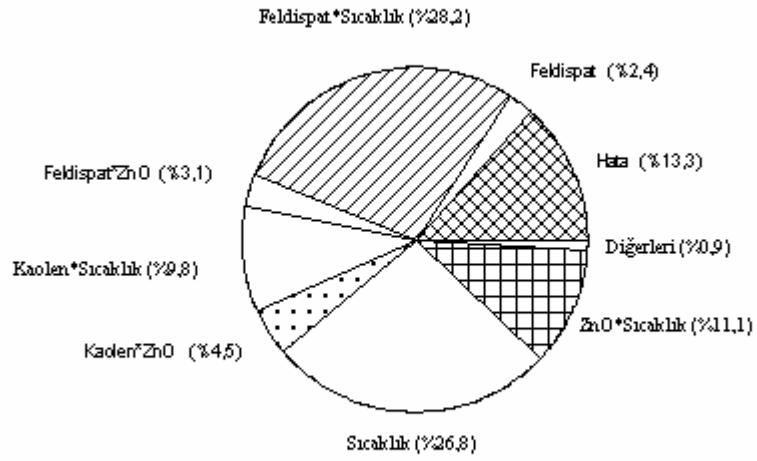
Şekil 4.34. % Toplam küçülme için kaolen\*ZnO etkileşim grafiği



Şekil 4.35. % Toplam küçülme için feldispat\*ZnO etkileşim grafiği



Şekil 4.36. % Toplam küçülme için ana etkiler grafiği



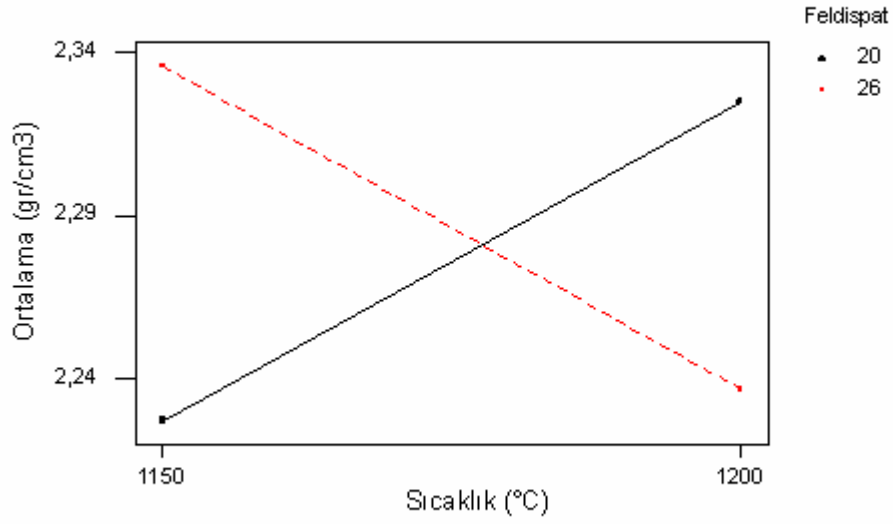
Şekil 4.37. % Toplam küçülme için pasta grafiği

#### 4.10. Yığmsal Yoğunluk İçin Deney Sonuçları

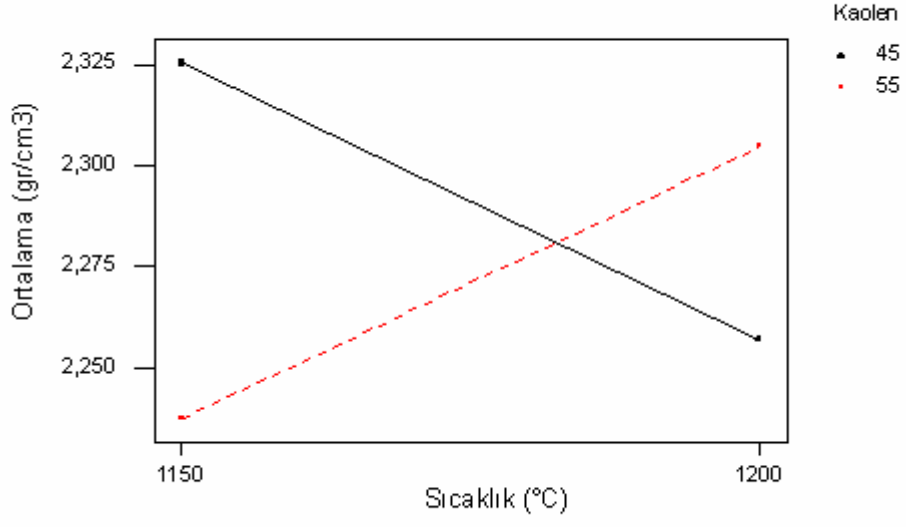
Yığmsal yoğunluk için Anova Tablosu Çizelge 4.11’de verilmektedir. Feldispat\*sıcaklık, kaolen\*sıcaklık, ZnO\*sıcaklık ve ZnO\*feldispat etkileşim faktörleri etkindir. Feldispat\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.38) feldispat 20 olursa fırın sıcaklığının 1150 °C’den 1200 °C’ye değişmesi yığmsal yoğunlukta anlamlı bir artışa sebep olmaktadır. Feldispat miktarının 26 olması durumunda ise sıcaklık artışı ile birlikte yığmsal yoğunlukta azalış tespit edilmiştir. Bünyedeki kapalı gözeneklerin büyümesi yığmsal yoğunlukta düşüşün sebebi olabilir. Kaolen\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.39) kaolen 45 olursa fırın sıcaklığının 1150 °C’den 1200 °C’ye çıkarılması yığmsal yoğunlukta azalışa sebep olurken kaolenin 55 olması yığmsal yoğunlukta anlamlı bir artışa neden olmaktadır. ZnO\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.40) ZnO miktarı 3 olduğunda sıcaklığın 1150 °C ya da 1200 °C olması yığmsal yoğunluğu fazla etkilememektedir. 0 ZnO miktarında sıcaklığın artışıyla yığmsal yoğunlukta azalış söz konusuysen, 5 ZnO miktarı için sıcaklığın 1150 °C’den 1200 °C’ye değişmesi yığmsal yoğunlukta anlamlı bir artışa sebep olmaktadır. Feldispat\*ZnO etkileşiminde (Şekil 4.41) ZnO miktarının 0’dan 3’e ve 5’e artırılması feldispat miktarı 20 olduğunda fazla bir değişime yol açmazken, feldispat miktarı 26 olursa ZnO miktarının artışıyla yığmsal yoğunlukta da anlamlı bir artmaya neden olmaktadır. Ana faktörlerin etkisi çok düşük olmakla birlikte ZnO ve kaolen en önemli ana faktörlerdir (Şekil 4.42). Ana faktörlerin etkisi de % 1,7 şeklindedir (Şekil 4.43). Kaolen miktarının 45’ten 55’e artmasıyla yığmsal yoğunlukta azalma gözlenirken, ZnO miktarının 0’dan 3’e ve 5’e artmasıyla yığmsal yoğunlukta artma söz konusudur. Kil miktarının yığmsal yoğunluk üzerinde etkisi bulunmamaktadır.

Çizelge 4.11. Yığmsal yoğunluk için Anova Tablosu

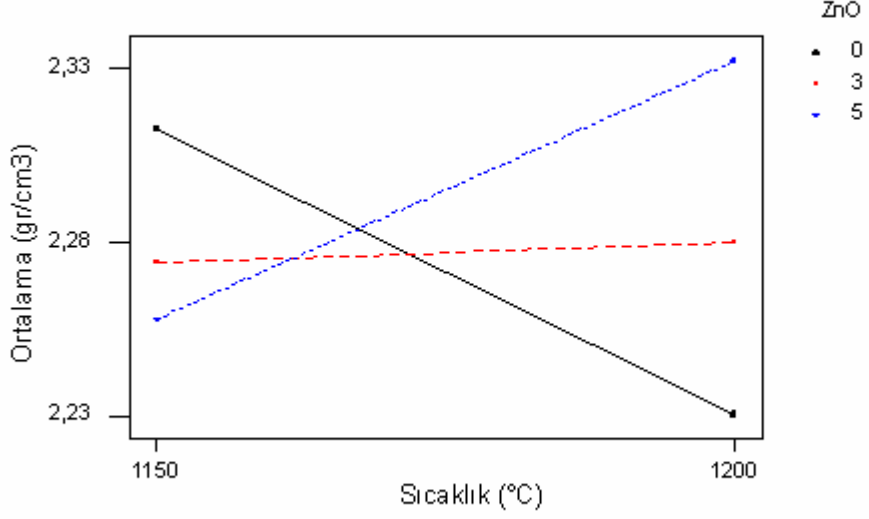
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	0,014274	0,014274	16,02	0,000
Feldispat	1	0,003712	0,003712	4,17	0,039
ZnO	2	0,014778	0,007389	8,29	0,000
Sıcaklık	1	0,000013	0,000013	0,01	0,902
Kaolen* Sıcaklık	1	0,165412	0,165412	185,65	0,000
Feldispat*ZnO	2	0,035902	0,017951	20,15	0,000
Feldispat* Sıcaklık	1	0,347618	0,347618	390,14	0,000
ZnO* Sıcaklık	2	0,147611	0,073806	82,84	0,000
Hata	131	0,117562	0,000891		
Toplam	143	0,846882			



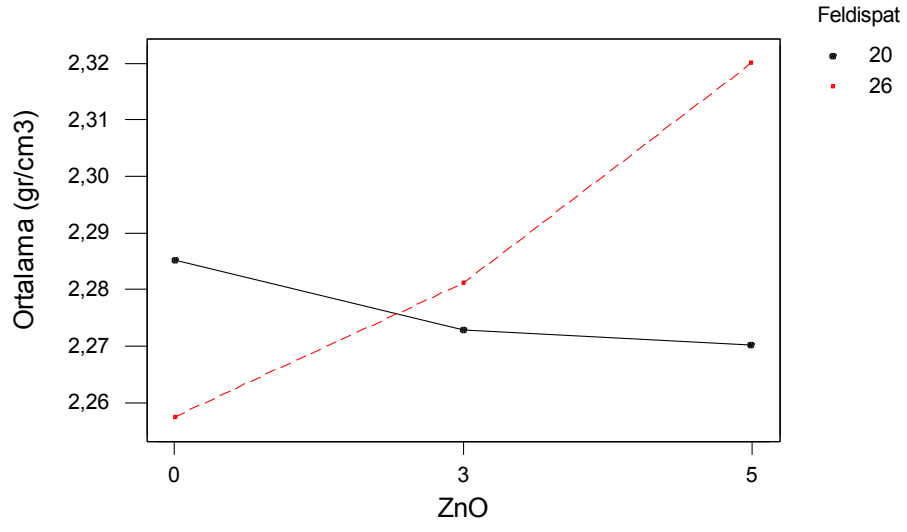
Şekil 4.38. Yığmsal yoğunluk için feldispat\*sıcaklık etkileşim grafiği



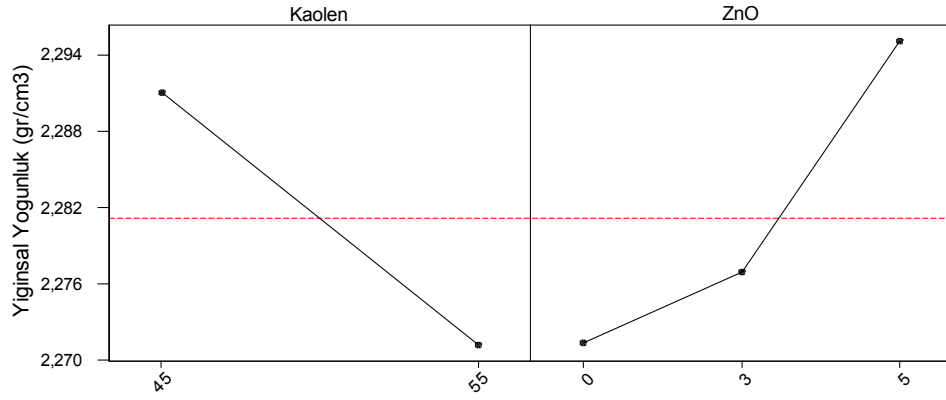
Şekil 4.39. Yığınsal yoğunluk için kaolen\*sıcaklık etkileşim grafiği



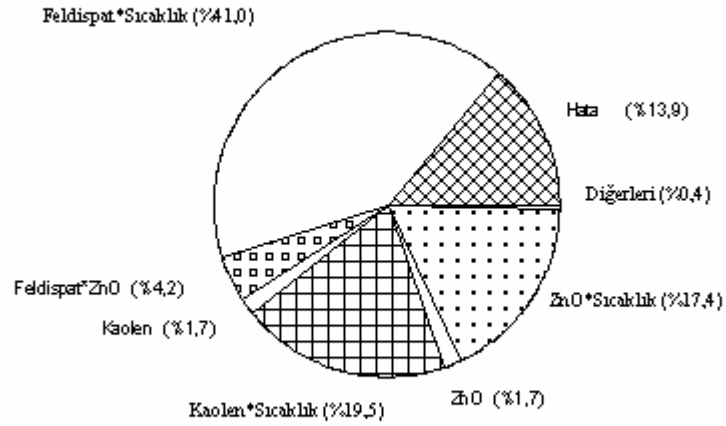
Şekil 4.40. Yığınsal yoğunluk için ZnO\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.41. Yığınsal yoğunluk için feldispat\*ZnO etkileşim grafiği



Şekil 4.42. Yığınsal yoğunluk için ana etkiler grafiği



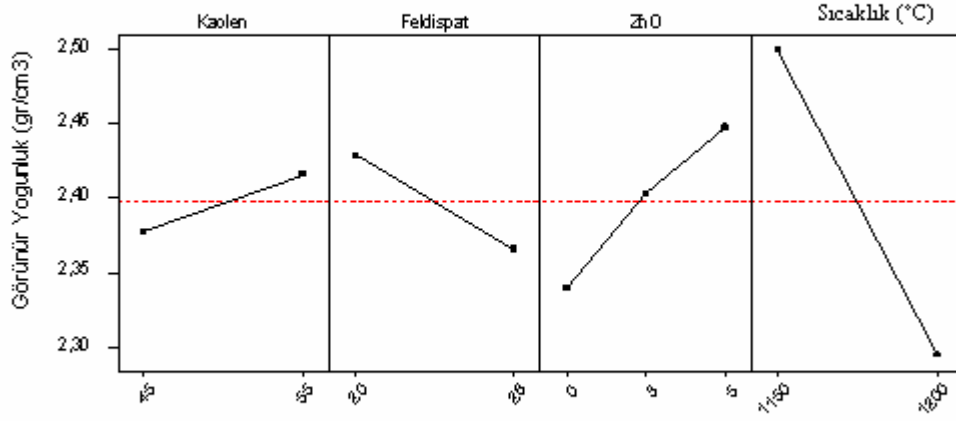
Şekil 4.43. Yığınsal yoğunluk için pasta grafiği

#### 4.11. Görünür Yoğunluk İçin Deney Sonuçları

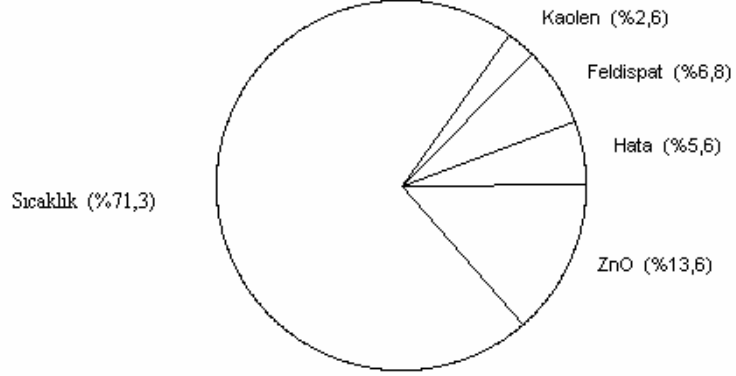
Görünür yoğunluk için Anova Tablosu Çizelge 4.12’de verilmektedir. Görünür yoğunluk üzerinde etkileşim faktörlerinin etkisi bulunmamaktadır. Ana etkiler bazında görünür yoğunluğu en çok etkileyen faktör fırın sıcaklığıdır (Şekil 4.44). Şekil 4.45’ten görüldüğü gibi % 71,3 oranında bir etkiye sahip olan sıcaklığın 1150 °C’den 1200 °C’ye değişmesi görünür yoğunlukta azalmaya neden olmaktadır. İkinci en önemli faktör % 13,6 ile ZnO, üçüncü en önemli faktör ise % 6,8 ile feldispattır. Kaolen ise görünür yoğunluğu % 2,6 oranında etkilemektedir. ZnO ve kaolen miktarlarının arttırılmasıyla görünür yoğunlukta artış görülürken, feldispat miktarındaki artış görünür yoğunlukta düşüğe sebep olmaktadır. Kil miktarının ise görünür yoğunluk üzerinde etkisi bulunmamaktadır.

Çizelge 4.12. Görünür yoğunluk için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	0,0546	0,0546	63,49	0,000
Feldispat	1	0,14316	0,14316	166,47	0,000
ZnO	2	0,28636	0,14318	166,49	0,000
Sıcaklık	1	1,49744	1,49744	1741,2	0,000
Hata	137	0,11809	0,00086		
Toplam	143	2,09965			



Şekil 4.44. Görünür yoğunluk için ana etkiler grafiği



Şekil 4.45. Görünür yoğunluk için pasta grafiği

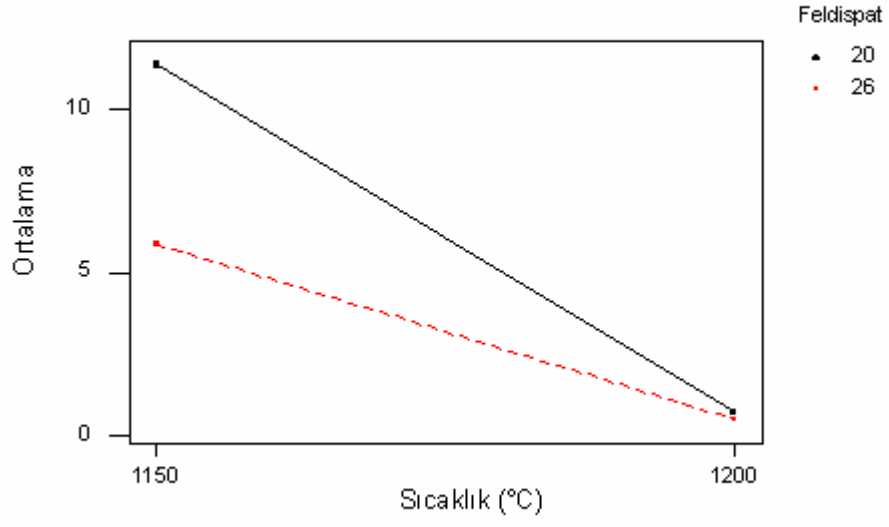
#### 4.12. % Görünür porozite İçin Deney Sonuçları

% Görünür porozite için Anova Tablosu Çizelge 4.13'te verilmektedir. % Görünür porozite üzerinde feldispat\*sıcaklık, kaolen\*sıcaklık ve ZnO\*sıcaklık etkileşim faktörleri etkindir. Feldispat\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.46) sıcaklık 1200 °C olursa feldispat miktarının 20 ya da 26 olması % görünür poroziteyi fazla etkilememekle birlikte fırın sıcaklığı 1150 °C olursa 20 feldispat olduğunda % görünür porozitedeki artış, 26 feldispat miktarındakinden daha fazladır. 1150 °C'de feldispat miktarının fazla olması, daha fazla camsı faz oluşumuna neden olabilir. Camsı fazın artması % görünür porozitenin azalmasının sebebi olabilir. Kaolen\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.47) 1200 °C sıcaklık için kaolen miktarının 45 ya da 55 olması % görünür poroziteyi pek etkilememektedir. Fırın sıcaklığı 1150 °C olursa kaolen miktarındaki artışla % görünür porozitede artmaktadır. ZnO\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.48) 1200 °C'de ZnO miktarının 0'dan 3'e ve 5'e değişmesi % görünür poroziteyi fazla etkilemezken 1150 °C sıcaklık için artan ZnO miktarıyla % görünür porozite de artış tespit edilmiştir. Ana etkiler bazında sıcaklık % 59,8 ile en önemli faktördür (Şekil 4.49 ve 4.50). Fırın sıcaklığının 1150 °C'den 1200 °C'ye değişmesi ile % görünür porozite

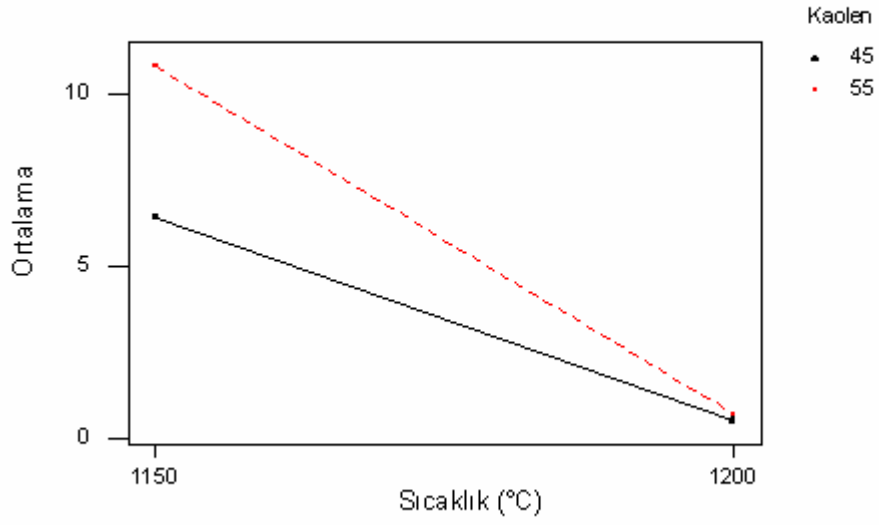
azalmaktadır. Feldispat miktarı % 7,6 ile ikinci en önemli ana faktördür. Feldispat miktarının % görünür porozite üzerine etkisi sıcaklığın etkisi gibidir. Feldispat miktarının 20'den 26'ya artışı ile % görünür porozite azalmaktadır. Üçüncü en önemli ana faktör % 6,7 ile ZnO miktarıdır. Kaolenin % görünür porozite üzerinde etkisi ise % 4,9'dur. ZnO ve kaolen miktarlarının arttırılması, sıcaklık ve feldispatın aksine % görünür porozitede artışa neden olmaktadır. Kil miktarının % görünür porozite üzerine etkisi yoktur.

Çizelge 4.13. % Görünür porozite için Anova Tablosu

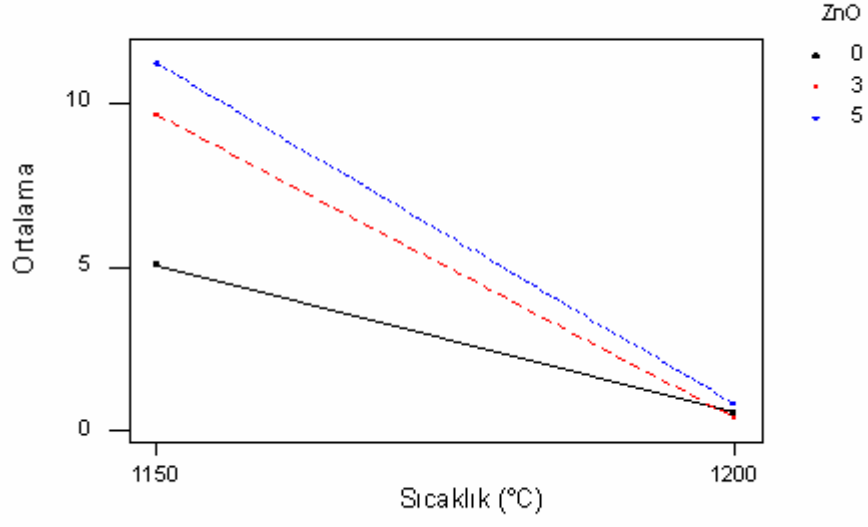
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	187,6	187,6	146,56	0,000
Feldispat	1	291,19	291,19	227,49	0,000
ZnO	2	257,35	128,67	100,52	0,000
Sıcaklık	1	2307,23	2307,23	1802,5	0,000
Kaolen* Sıcaklık	1	159,7	159,7	124,77	0,000
Feldispat* Sıcaklık	1	249,66	249,66	195,05	0,000
ZnO* Sıcaklık	2	230,78	115,39	90,15	0,000
Hata	133	172,08	1,28		
Toplam	143	3855,59			



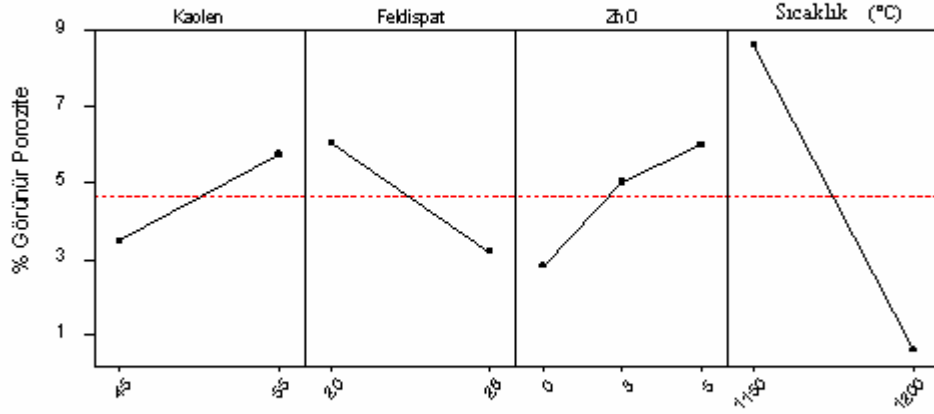
Şekil 4.46. % Görünür porozite için feldispat\*sıcaklık etkileşim grafiği



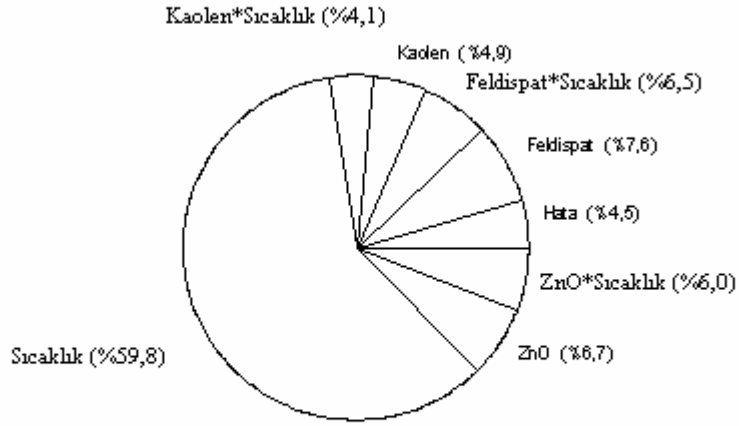
Şekil 4.47. % Görünür porozite için kaolen\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.48. % Görünür porozite için ZnO\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.49. % Görünür porozite için ana etkiler grafiği



Şekil 4.50. % Görünür porozite için pasta grafiği

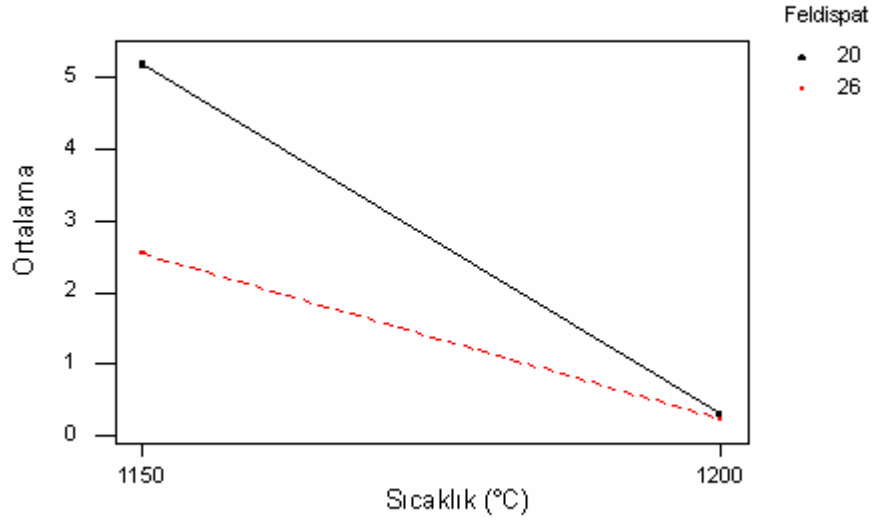
#### 4.13. % Su Emme İçin Deney Sonuçları

% Su emme için Anova Tablosu Çizelge 4.14'te verilmektedir. Feldispat\*sıcaklık, kaolen\*sıcaklık ve ZnO\*sıcaklık etkileşim faktörleri etkindir. Feldispat\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.51) sıcaklık 1200 °C olursa feldispat miktarının 20 ya da 26 olması % su emmeyi fazla etkilememekle birlikte fırın sıcaklığı 1150 °C olursa 20 feldispat olduğunda % su emmedeki artış, 26 feldispat miktarındakinden daha fazladır. 1150 °C'de feldispat miktarının fazla olması, daha fazla camsı faz oluşumuna neden olabilir. Camsı fazın artması % su emmenin azalmasının sebebi olabilir. Kaolen\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.52) 1200 °C sıcaklık için kaolen miktarının 45 ya da 55 olması % su emmeyi pek etkilememektedir. Fırın sıcaklığı 1150 °C olursa kaolen miktarındaki artışla % su emme de artmaktadır. ZnO\*sıcaklık etkileşiminde (Şekil 4.53) 1200 °C'de ZnO miktarının 0'dan 3'e ve 5'e değişmesi % su emmeyi fazla etkilemezken 1150 °C sıcaklık için artan ZnO miktarıyla % su emmede de artış tespit edilmiştir. Ana etkiler bazında sıcaklık % 56,7 ile en önemli faktördür (Şekil 4.54 ve 4.55). Fırın sıcaklığının 1150 °C'den 1200 °C'ye değişmesi ile % su emme azalmaktadır.

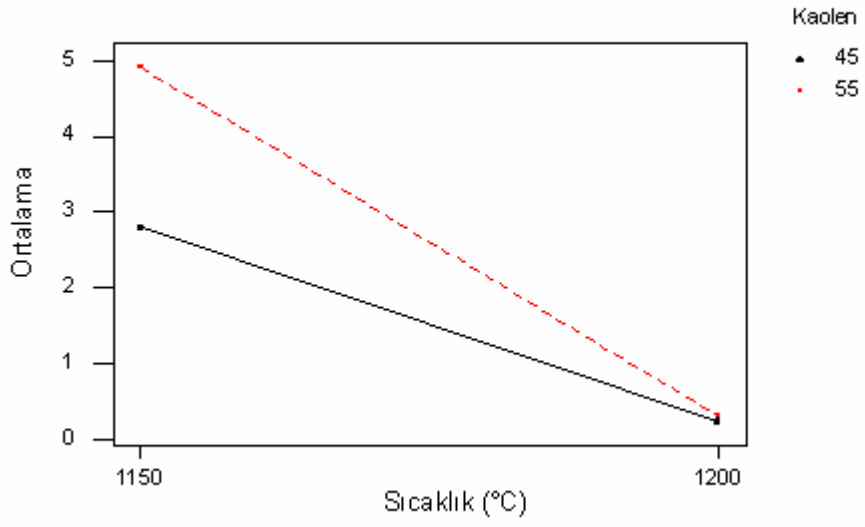
Feldispat miktarı % 8,0 ile ikinci en önemli ana faktördür. Feldispat miktarının % su emme üzerine etkisi sıcaklığın etkisi gibidir. Feldispat miktarının 20'den 26'ya artışı ile % su emme azalmaktadır. Üçüncü en önemli ana faktör % 6,6 ile ZnO miktarıdır. Kaolenin % su emme üzerinde etkisi ise % 5,2'dir. ZnO ve kaolen miktarlarının artırılması, sıcaklık ve feldispatın aksine % su emmede artışa neden olmaktadır. Kil miktarının 5'ten 10'a değişmesinin % su emme üzerinde bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Tüm faktörlerin etkileri, % görünür porozite ile aynıdır.

Çizelge 4.14. % Su emme için Anova Tablosu

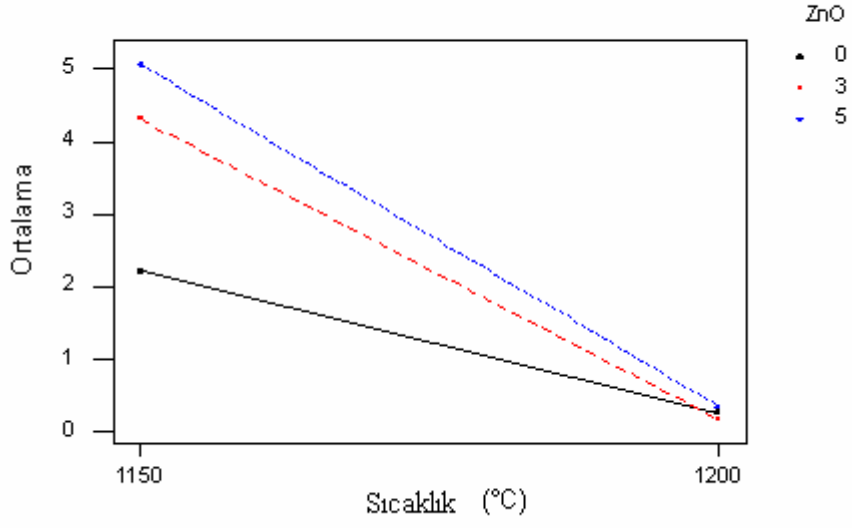
Faktörler	DF	Seq SS	MS	F <sub>0</sub>	P
Kaolen	1	42,741	42,741	130,31	0,000
Feldispat	1	65,34	65,34	199,21	0,000
ZnO	2	54,085	27,043	82,45	0,000
Sıcaklık	1	461,754	461,754	1407,8	0,000
Kaolen*Sıcaklık	1	37,928	37,928	115,63	0,000
Feldispat*Sıcaklık	1	58,346	58,346	177,88	0,000
ZnO*Sıcaklık	2	50,169	25,084	76,48	0,000
Hata	133	43,897	0,328		
Toplam	143	814,26			



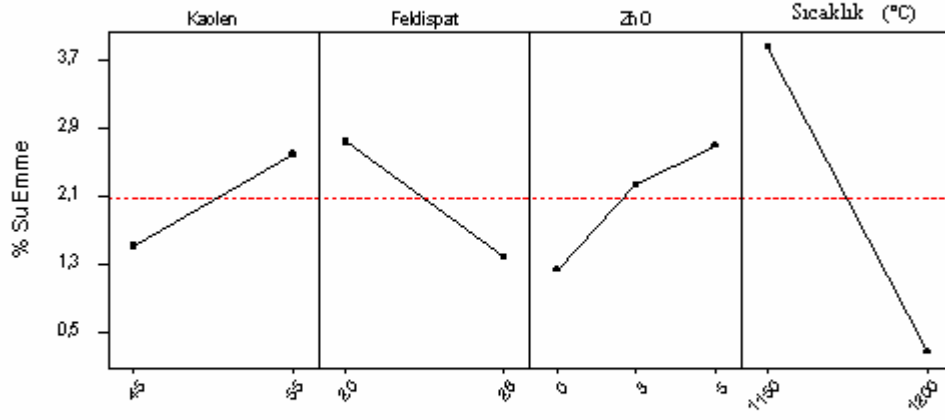
Şekil 4.51. % Su emme için feldispat\*sıcaklık etkileşim grafiği



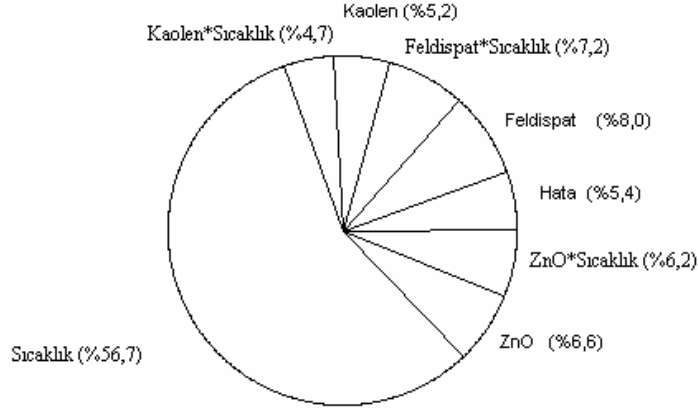
Şekil 4.52. % Su emme için kaolen\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.53. % Su emme için ZnO\*sıcaklık etkileşim grafiği



Şekil 4.54. % Su emme için ana etkiler grafiği



Şekil 4.55. % Su emme için pasta grafiği

#### 4.14. Örneklerin Karakterizasyonu

Deney tasarımı ile elde edilen veriler analiz edildikten sonra XRD ve taramalı elektron mikroskobu ile hangi numunelerin inceleneceğine karar vermek için elde edilen tüm deney sonuçlarının ortalamaları Çizelge 4.15'te gösterilmiştir.

Deney tasarımı ile pişme mukavemeti için elde edilen sonuçlara göre mukavemetin yüksek olması için ana faktörler bazında sıcaklık 1200 °C ve kaolen miktarı 55 seçilmelidir. Etkileşim faktörleri incelendiğinde ise pişme mukavemetini en yüksek değerde elde edebilmek için feldispat 20 ve ZnO 0 olarak seçilmelidir. Kil miktarının ise pişme mukavemeti üzerinde etkisi tespit edilmemiştir. Bu sonuçlara göre 2110 ve 2210 kodlu numuneler en yüksek mukavemet sahiptirler.

Çizelge 4.15'e göre de en yüksek ortalama pişme mukavemetleri 2110 kodlu 1200 °C'de sinterlenen numune ile 2210 kodlu 1200 °C'de sinterlenen numunede elde edilmiştir. 2110 kodlu numunede elde edilen ortalama mukavemet 622,36 kg/cm<sup>2</sup> iken 2210 kodlu numune için elde edilen ortalama mukavemet ise 622,22 kg/cm<sup>2</sup>'dir. 221X kodlu numunelerin 211X kodlu numunelere göre tüm sıcaklık ve ZnO miktarlarında ortalama yığımsal yoğunlukları daha yüksek ve %

su emme deęerleri daha dūşüktür. Bu nedenle karakterizasyonlar 221X kodlu numuneler için yapılmıřtır.

şekil 4.56'da da bütün reçetelerin sıcaklık ve ZnO miktarı ile renk değişimleri görölmektedir. Bütün reçeteler için bütün sıcaklıklarda ZnO miktarı arttıka beyazlık değerleri de artmaktadır.

Çizelge 4.15. a) 111X numunelerinin ortalama değerleri

Kod	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	$\sigma_{kuru}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{pişmiş}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	%Kuru Küçülme	%Pişme Küçülmesi	%Toplam Küçülme	Yığınsal Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Görünen Katı Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	%Görünen Porozite	%Su Emme
1110	1150	79,01	2,1067	5,5333	24,4900	359,1	0,0495	8,7910	8,8361	2,2919	2,4407	6,0944	2,6593
1113	1150	83,2033	2,1733	6,4833	27,5567	340,63	0,1319	8,0416	8,1629	2,2596	2,5176	10,2451	4,5362
1115	1150	85,2433	2,2467	6,66	29,2733	385,2133	0,0660	7,7335	7,7943	2,2493	2,525	10,9171	4,8545
1110	1200	78,5267	0,7433	5,7267	25,4066	453,2167	0,0498	7,5021	7,5481	2,2919	2,3006	0,3797	0,1657
1113	1200	81,4067	0,01	4,5767	26,64	484,0867	0,1318	7,0614	7,1840	2,3005	2,3096	0,3961	0,1723
1115	1200	83,82	0,01	3,7367	27,175	505,48	0,1157	7,9028	8,0094	2,3497	2,3606	0,4608	0,1962

Çizelge 4.15. b) 112X numunelerinin ortalama değerleri

Kod	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	$\sigma_{kuru}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{pişmiş}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	%Kuru Küçülme	%Pişme Küçülmesi	%Toplam Küçülme	Yığınsal Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Görünen Katı Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	%Görünen Porozite	%Su Emme
1120	1150	76,4533	2,0333	5,21	21,4100	402,23	0,0495	9,0235	9,0685	2,3658	2,4095	1,8116	0,7669
1123	1150	81,19	2,03	6,2067	28,1233	347,3933	0,0988	8,9161	9,0059	2,3548	2,4856	5,2626	2,2352
1125	1150	82,7133	1,77	6,1467	20,95	433,88	0,1486	9,1136	9,2487	2,399	2,5023	4,1310	1,722
1120	1200	78,6733	0,87	6,083	24,4133	290,6367	0,0496	3,9727	4,0203	2,07	2,0984	1,3695	0,6748
1123	1200	81,0733	0,19	5,0867	27,0767	430,8333	0,1313	6,1287	6,2519	2,2387	2,2462	0,3365	0,1503
1125	1200	83,81	0,1667	4,3433	22,6567	466,9033	0,1652	7,0493	7,2029	2,2807	2,2888	0,3528	0,155

Çizelge 4.15. c) 121X numunelerinin ortalama değerleri

Kod	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	$\sigma_{kuru}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{pişmiş}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	% Kuru Küçülme	% Pişme Küçülmesi	% Toplam Küçülme	Yığınsal Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Görünen Katı Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	%Görünen Porozite	%Su Emme
1210	1150	79,6133	2,090	6,1	23,4433	375,8133	0,1318	8,4808	8,6015	2,3072	2,4488	5,7832	2,5069
1213	1150	82,4033	2,3	6,9967	30,5533	356,8633	0,1977	8,4653	8,6462	2,3145	2,5138	7,9253	3,4259
1215	1150	85,11	2,05	7,3933	21,4	357,2967	0,1977	8,0806	8,2623	2,2596	2,5599	11,731	5,1918
1210	1200	78,66	0,75	6,153	22,0266	397,4667	0,0826	7,2043	7,2809	2,268	2,2786	0,4615	0,2035
1213	1200	80,85	0,0433	4,8967	28,5133	492,84	0,1648	6,8308	6,9860	2,2933	2,302	0,3759	0,1641
1215	1200	82,7967	-0,14	4,2033	25,3867	498,97	0,1816	8,0676	8,2345	2,3598	2,3744	0,6148	0,2605

Çizelge 4.15. d) 122X numunelerinin ortalama değerleri

Kod	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	$\sigma_{kuru}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{pişmiş}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	%Kuru Küçülme	%Pişme Küçülmesi	%Toplam Küçülme	Yığınsal Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Görünen Katı Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	%Görünen Porozite	%Su Emme
1220	1150	77,04	1,9233	5,6666	26,7833	442,0767	0,0826	8,8624	8,9377	2,3691	2,4174	1,9962	0,8442
1223	1150	80,32	1,98	6,52	27,2533	376,8733	0,0989	9,1448	9,2346	2,3769	2,5002	4,9296	2,0746
1225	1150	82,53	2,1167	6,8767	27,91	459,9467	0,1154	9,1361	9,241	2,3925	2,5088	4,6365	1,938
1220	1200	78,753	0,803	6,413	26,2933	347,21	0,0825	4,9426	5,0211	2,1462	2,1623	0,7730	0,361
1223	1200	80,87	0,1533	5,37	25,9667	415,6667	0,0990	5,3154	5,4093	2,1938	2,2051	0,5167	0,2361
1225	1200	82,9633	-0,01	4,7933	27,5867	429,3367	0,1322	6,7798	6,9031	2,2907	2,2987	0,3477	0,1518

Çizelge 4.15. e) 211X numunelerinin ortalama değerleri

Kod	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	$\sigma_{kuru}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{pişmiş}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	%Kuru Küçülme	%Pişme Küçülmesi	%Toplam Küçülme	Yığınsal Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Görünen Katı Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	%Görünen Porozite	%Su Emme
2110	1150	79,84	2,1233	5,9	23,6300	371,4267	0,0988	8,4419	8,5323	2,2278	2,45	9,0701	4,0725
2113	1150	84,3233	2,5133	6,2267	29,2033	333,2267	0,0988	7,4689	7,5603	2,1376	2,5513	16,2133	7,5863
2115	1150	86,6133	2,0033	6,56	25,76	315,16667	0,1154	6,2232	6,3314	2,1011	2,583	18,6547	8,8825
2110	1200	78,84	0,7133	5,696	24,6333	609,3633	0,0663	8,5421	8,6028	2,3109	2,3204	0,4068	0,1760
2113	1200	80,9967	0,0633	4,26	28,5167	523,8666	0,0990	8,5740	8,6645	2,3446	2,3575	0,5436	0,2318
2115	1200	83,14	-0,1	3,7033	25,1967	433,9767	0,1155	8,1763	8,2824	2,3453	2,3993	2,2513	0,9598

Çizelge 4.15. f) 212X numunelerinin ortalama değerleri

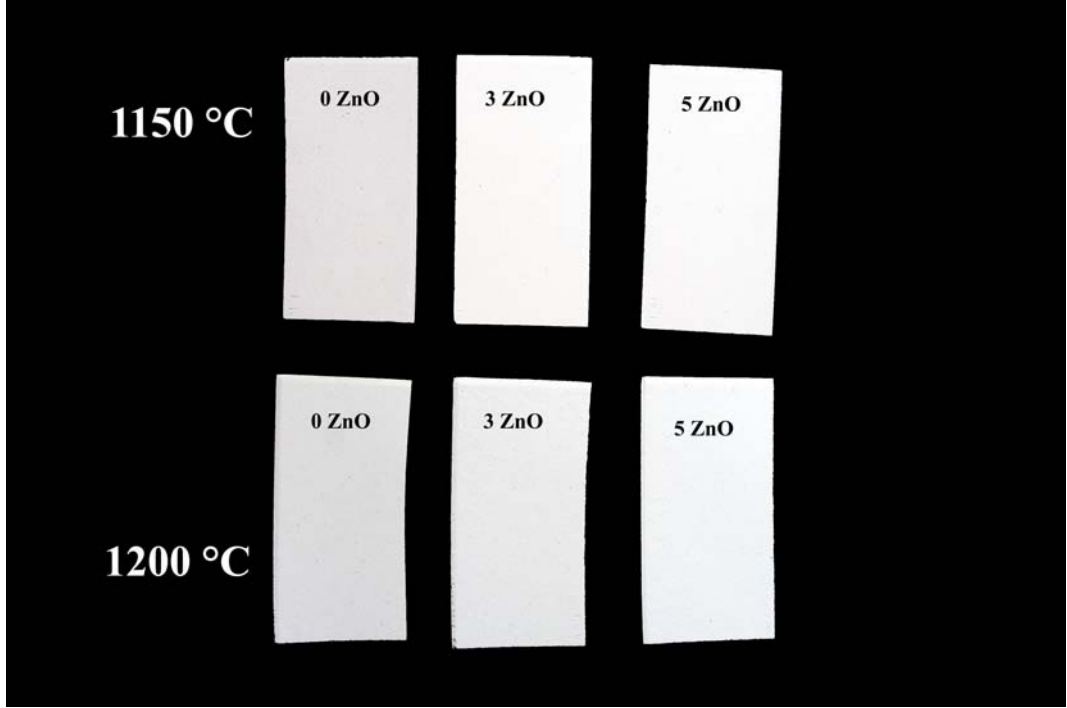
Kod	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	$\sigma_{kuru}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{pişmiş}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	%Kuru Küçülme	%Pişme Küçülmesi	%Toplam Küçülme	Yığınsal Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Görünen Katı Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	%Görünen Porozite	%Su Emme
2120	1150	77,8267	2,173	5,3367	20,3533	417,0333	0,0496	8,9438	8,9889	2,3273	2,4442	4,7814	2,0549
2123	1150	82,1333	2,3933	6,2833	22,3933	345,9867	0,1485	8,6951	8,8287	2,2659	2,5102	9,7277	4,2946
2125	1150	84,21	2,1067	6,6733	27,925	386,3167	0,1482	7,8806	8,0171	2,2636	2,5382	10,8156	4,7806
2120	1200	76,59	0,8433	5,686	20,1066	439,8767	0,0661	6,7250	6,8066	2,2118	2,2216	0,4452	0,2015
2123	1200	80,7133	0,2033	4,6767	22,7967	492,7867	0,1319	7,6017	7,7236	2,2794	2,2878	0,3674	0,1613
2125	1200	82,4267	0,0067	4,0767	28,1133	448,575	0,1650	7,3787	7,5315	2,3297	2,3404	0,4586	0,1968

Çizelge 4.15. g) 221X numunelerinin ortalama değerleri

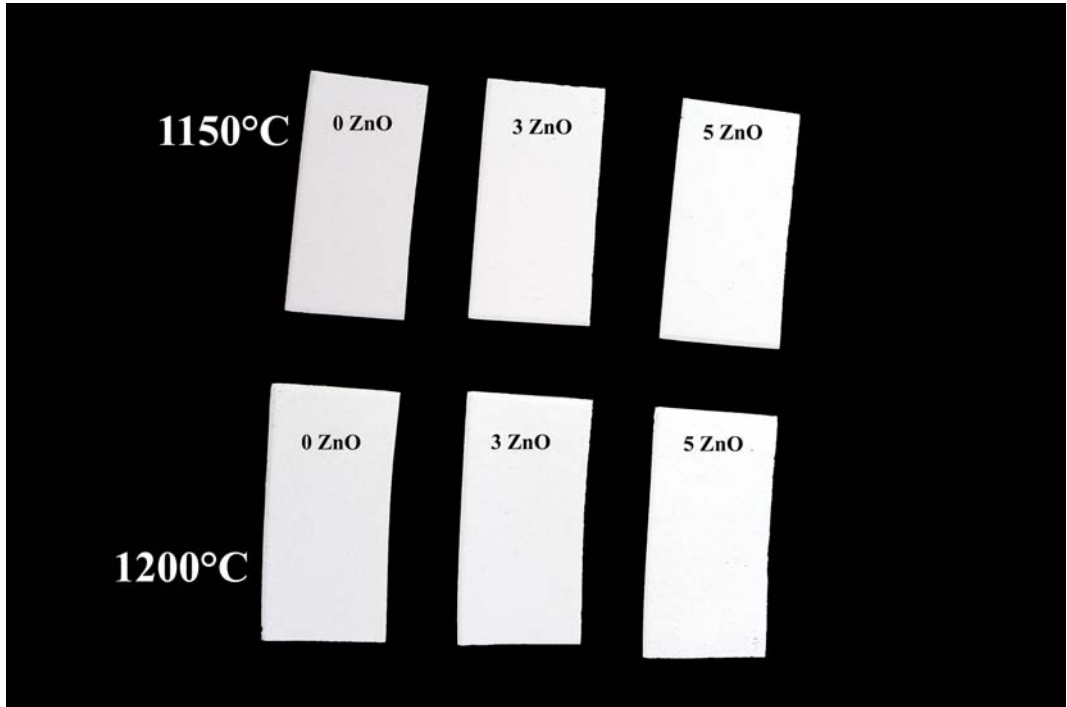
Kod	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	$\sigma_{kuru}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{pişmiş}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	%Kuru Küçülme	%Pişme Küçülmesi	%Toplam Küçülme	Yığınsal Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Görünen Katı Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	%Görünen Porozite	%Su Emme
2210	1150	77,8267	2,173	5,3367	26,7366	388,7467	0,0495	8,3508	8,3658	2,2624	2,4429	7,3869	3,2654
2213	1150	83,6833	2,3633	6,8433	21,9933	399,8933	0,1478	7,9433	8,0793	2,184	2,5534	14,4662	6,6237
2215	1150	86,2733	2,0033	6,8167	30,84	345,84	0,1648	6,7392	6,8928	2,1426	2,5907	17,297	8,0745
2210	1200	79	0,6767	6,0367	28,1166	609,22	0,0496	8,2071	8,2526	2,3215	2,3296	0,3494	0,1506
2213	1200	80,7267	0,0267	4,5167	23,5567	596,9433	0,1649	8,4611	8,6121	2,3485	2,3586	0,4294	0,1828
2215	1200	82,5633	-0,09	4,3167	30,84	487,085	0,1481	8,5877	8,723	2,3652	2,4139	2,0155	0,8521

Çizelge 4.15. h) 222X numunelerinin ortalama değerleri

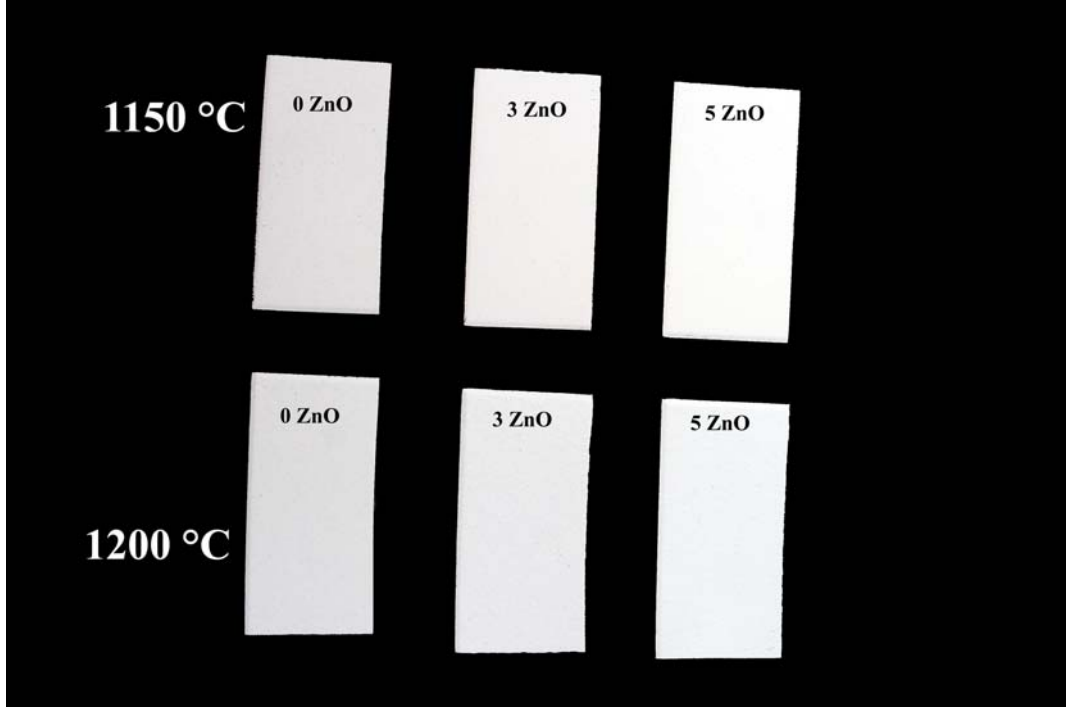
Kod	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	$\sigma_{kuru}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{pişmiş}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	%Kuru Küçülme	%Pişme Küçülmesi	%Toplam Küçülme	Yığınsal Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Görünen Katı Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	%Görünen Porozite	%Su Emme
2220	1150	77,14	2,03	5,8533	22,7700	388,98	0,0496	9,0262	9,0713	2,3478	2,4351	3,5813	1,5267
2223	1150	81,14	2,34	6,6667	27,7867	396,8933	0,1316	8,7946	8,9146	2,2996	2,5075	8,2875	3,607
2225	1150	83,56	2,14	7,0033	30,7267	408,6333	0,1319	7,9933	8,1146	2,2919	2,5343	9,5642	4,1746
2220	1200	78,353	0,8	6,18	22,0433	436,495	0,0496	6,0989	6,1455	2,2228	2,2329	0,451	0,2029
2223	1200	80,2367	0,1667	4,91	25,4833	432,0067	0,1484	5,5149	5,6551	2,2404	2,2496	0,4083	0,1824
2225	1200	81,7167	0,05	4,6767	28,9267	524,233	0,1322	7,2876	7,4102	2,3377	2,346	0,3513	0,1516



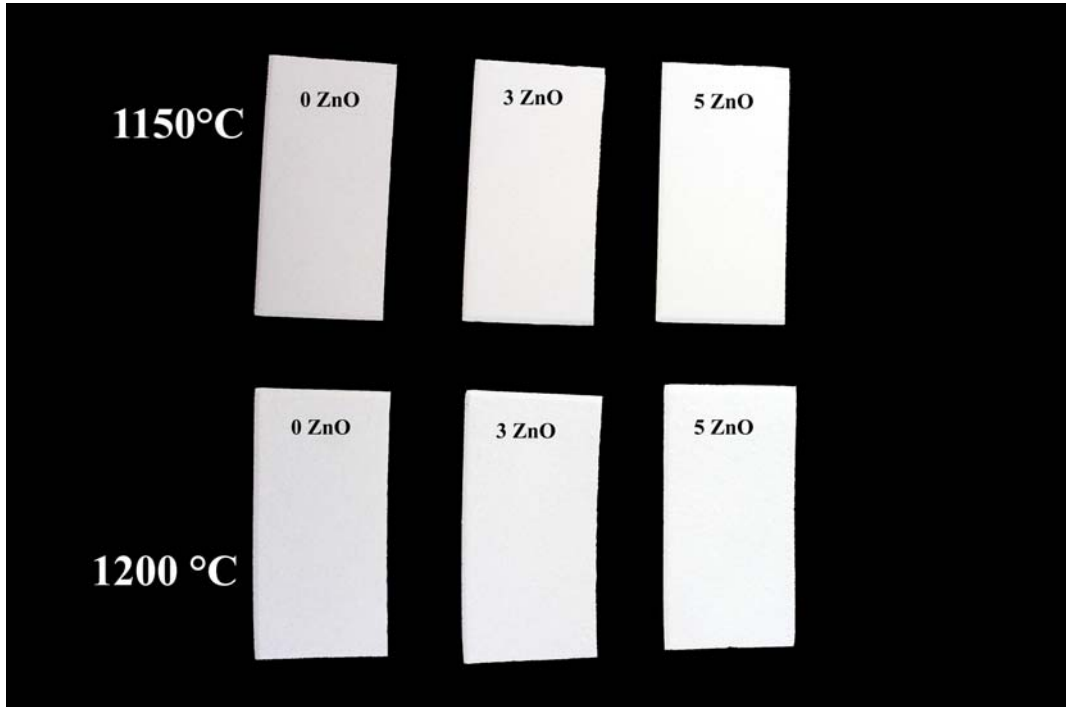
4.56. a) 111X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri



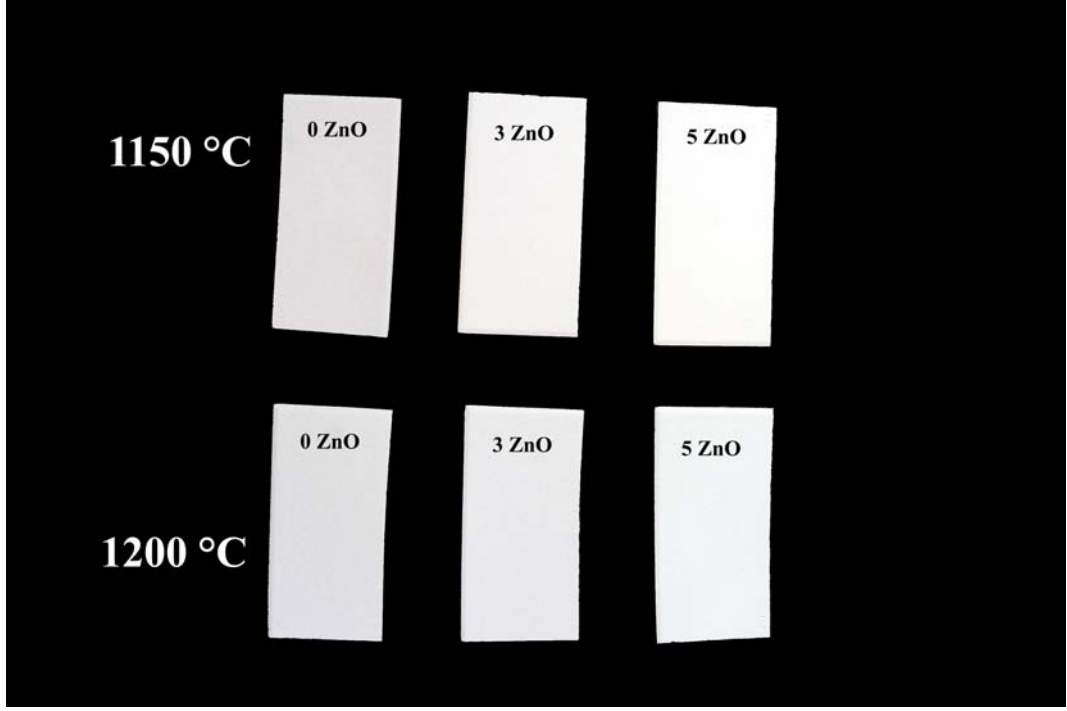
4.56. b) 112X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri



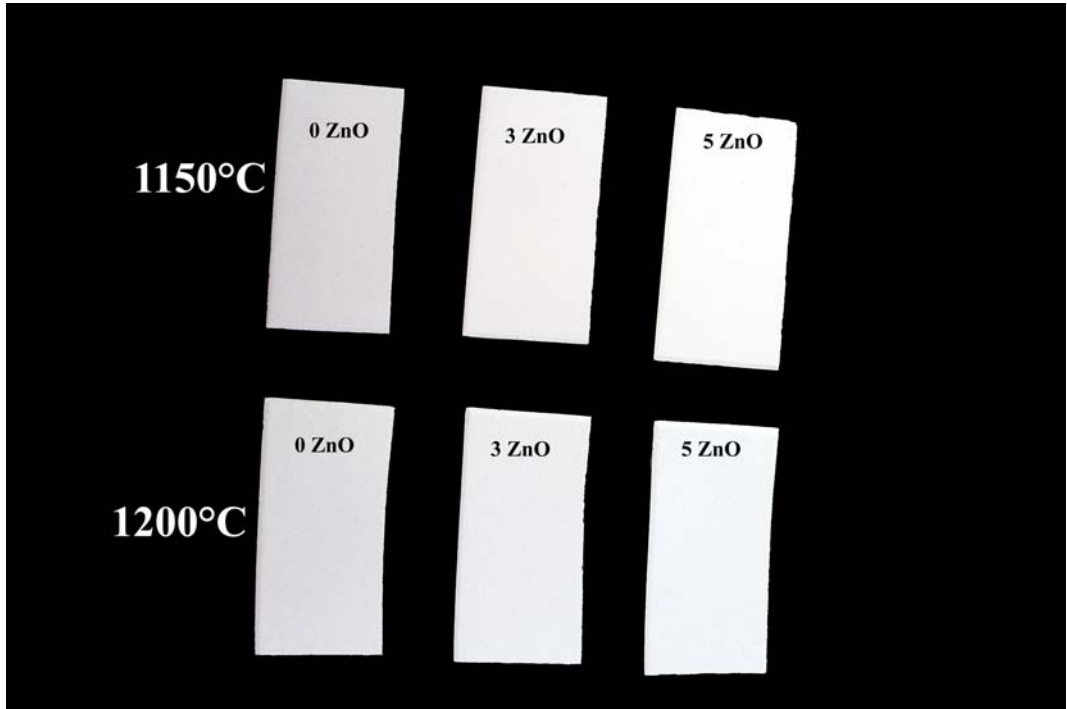
4.56. c) 121X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri



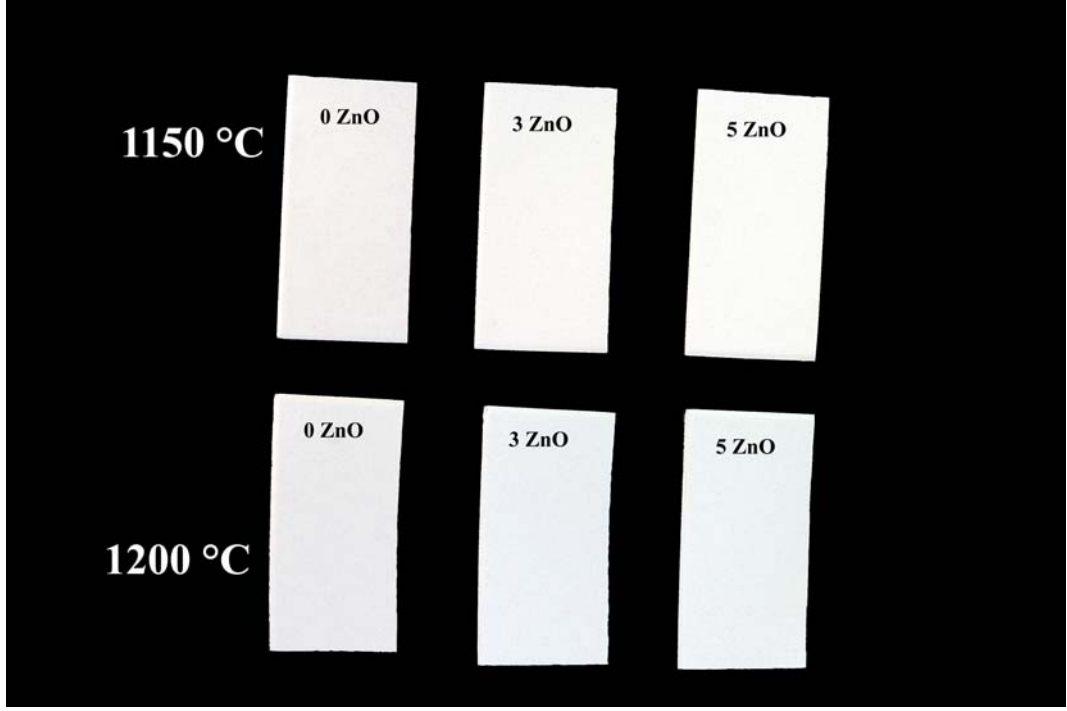
4.56. d) 122X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri



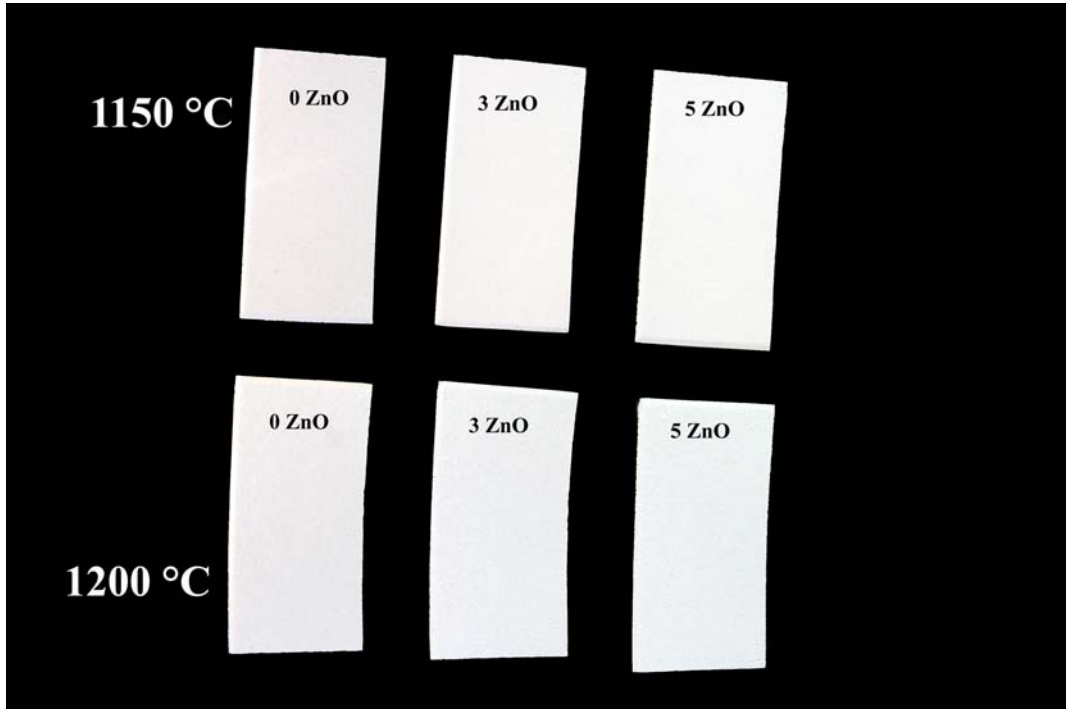
4.56. e) 211X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri



4.56. f) 212X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri



4.56. g) 221X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri



4.56. h) 222X numunelerine ait pişmiş örneklerin renkleri

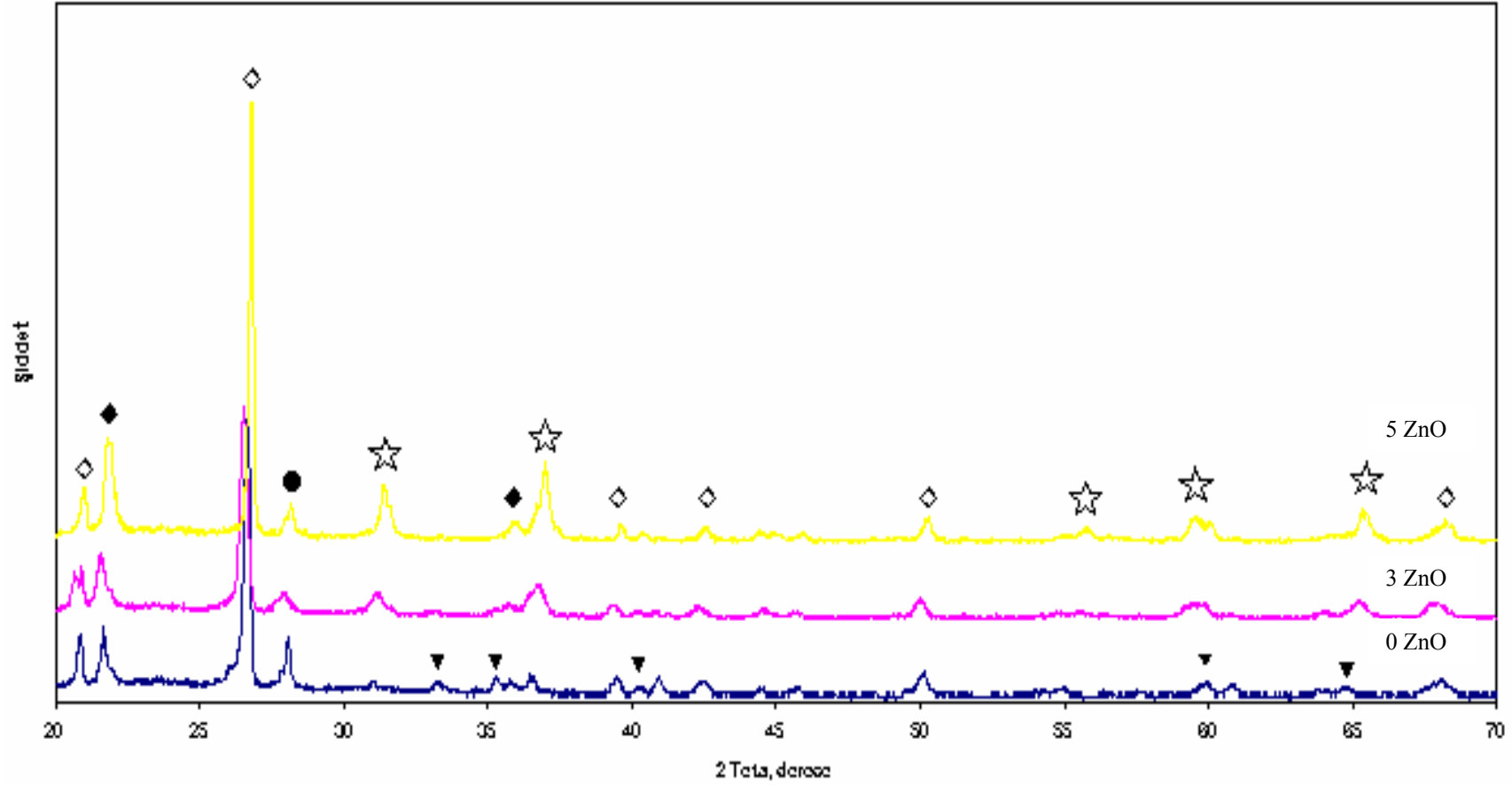
#### 4.14.1. XRD analizleri

221X kodlu numuneler için XRD grafikleri Şekil 4.57'de görülmektedir. Şekil 4.57. a'da 1150 °C için ZnO eklendiğinde, gahnit kristallerinin oluştuğu ve ZnO miktarının artmasıyla gahnit ve kristobalit piklerinin şiddetinin arttığı görülmektedir. Ayrıca müllit piklerinin, ZnO ilavesiyle şiddeti azalmaktadır. Bu durumda müllitin oluşma sıcaklığı, 1300 °C'lere ötelenmiş olabilir veya çözülmüş alüminanın büyük bir kısmı, çinko oksit ile gahnit oluşumunda reaksiyona girmiş olabilir. Aynı durum, 1200 °C'de sinterlenen örnekler için de görülmektedir (Şekil 4.57. b). Bu örneklerde camsı faz miktarında artmıştır.

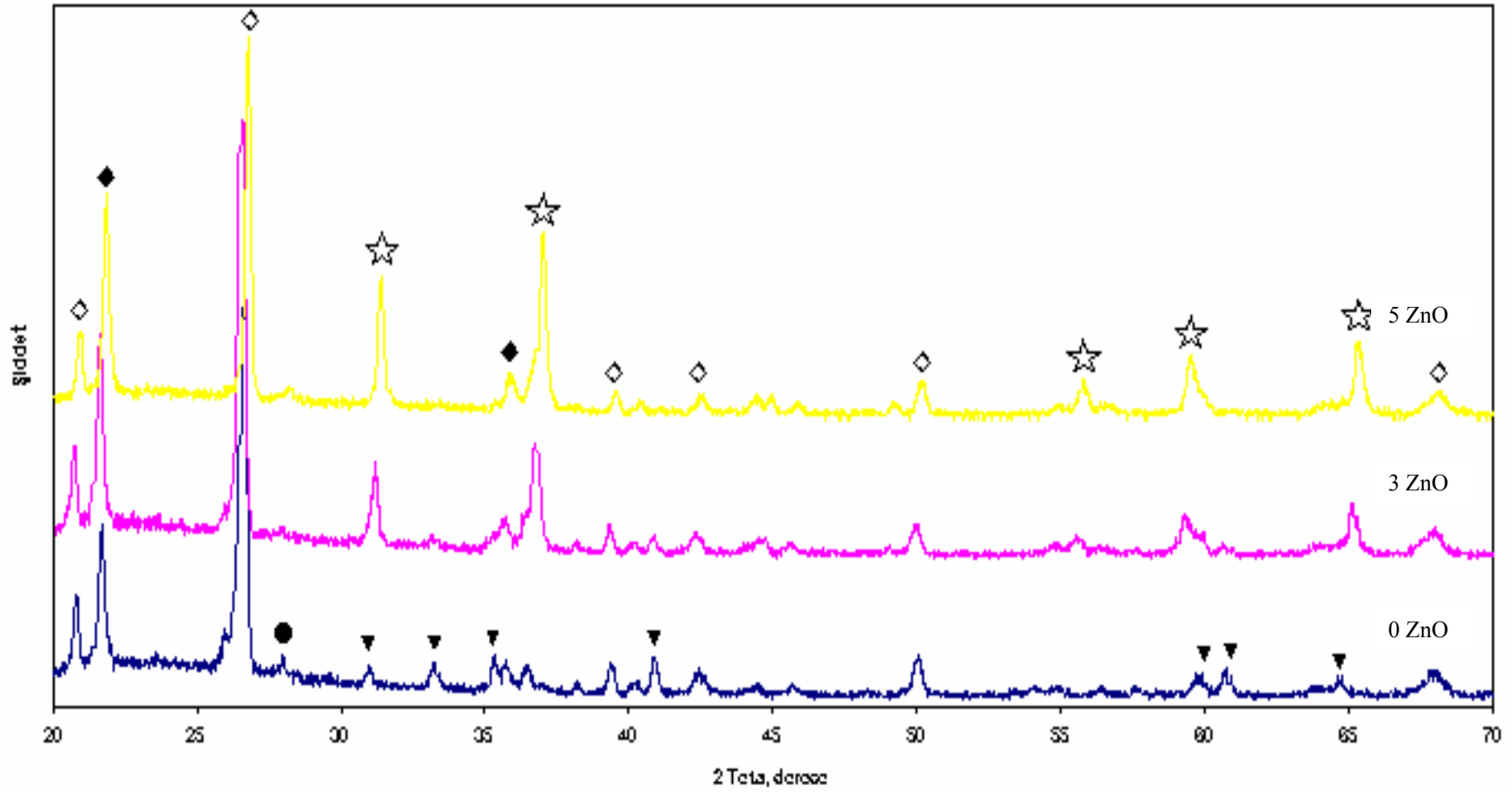
Şekil 4.57. c'de 1150 °C'de albit piki gözlenirken sıcaklığın arttırılmasıyla 1200 °C'de bu pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca kristobalit pikinin şiddeti de artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Kuvars pikinin şiddetinin azalması ise çözünererek camsı fazda yer alan kuvars miktarının arttığını göstermektedir.

Şekil 4.57. d ve Şekil 4.57. e'de sıcaklık arttıkça oluşan gahnit pikinin şiddeti de artmaktadır. Şekil 4.57. e'de artan sıcaklıkla kuvars pikinin şiddeti azalmakta, camsı faz miktarında artış olmaktadır. Camsı faz miktarında artma olduğunda mukavemette düşüş olması beklenmektedir. Ancak, deney sonuçlarında 1200 °C'de daha yüksek pişme mukavemeti elde edilmiştir.

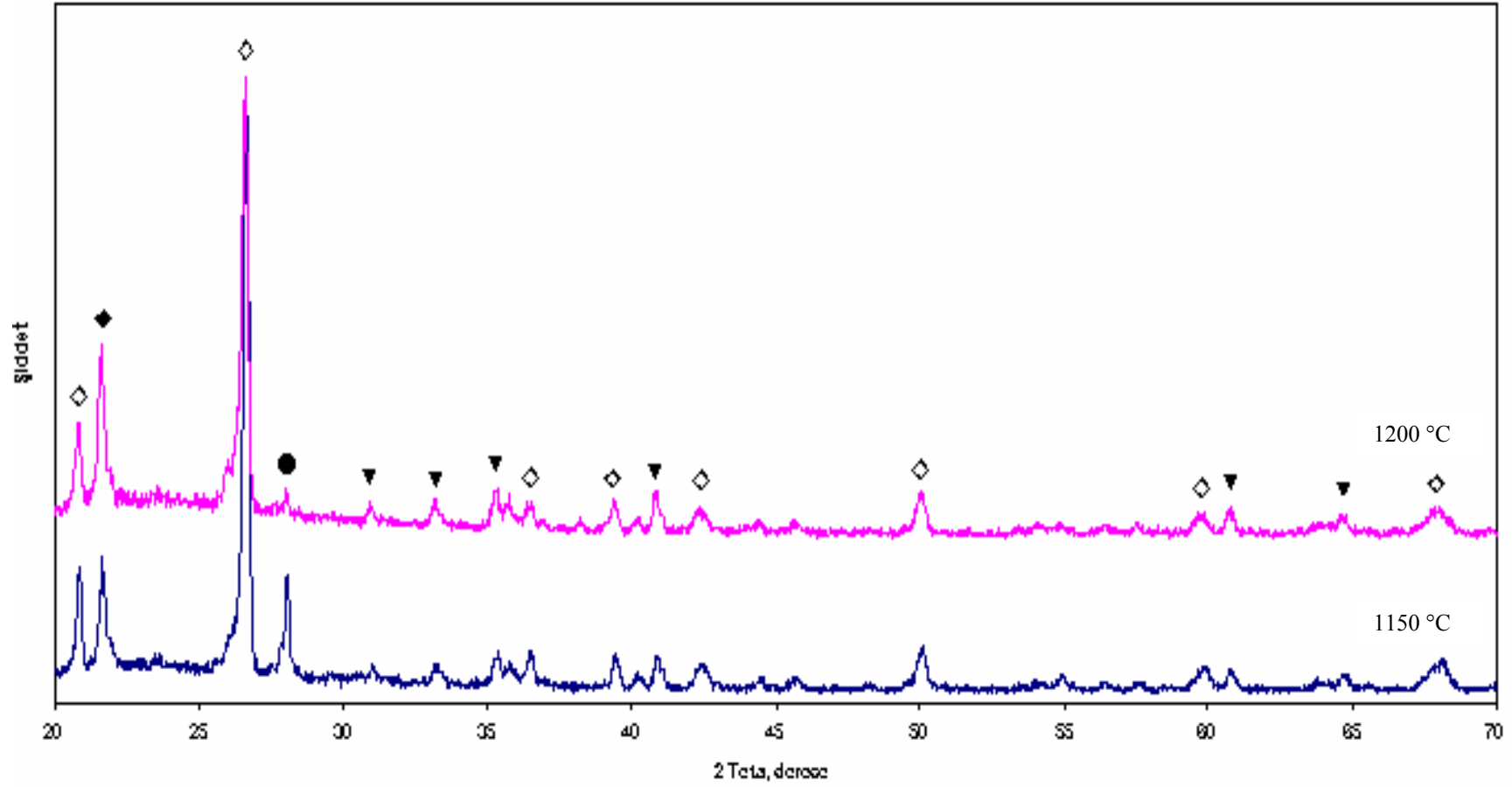
Başlangıçta yapıda gahnit bulunmadığına göre, oluşan gahnit, ZnO'nun Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşmuştur.



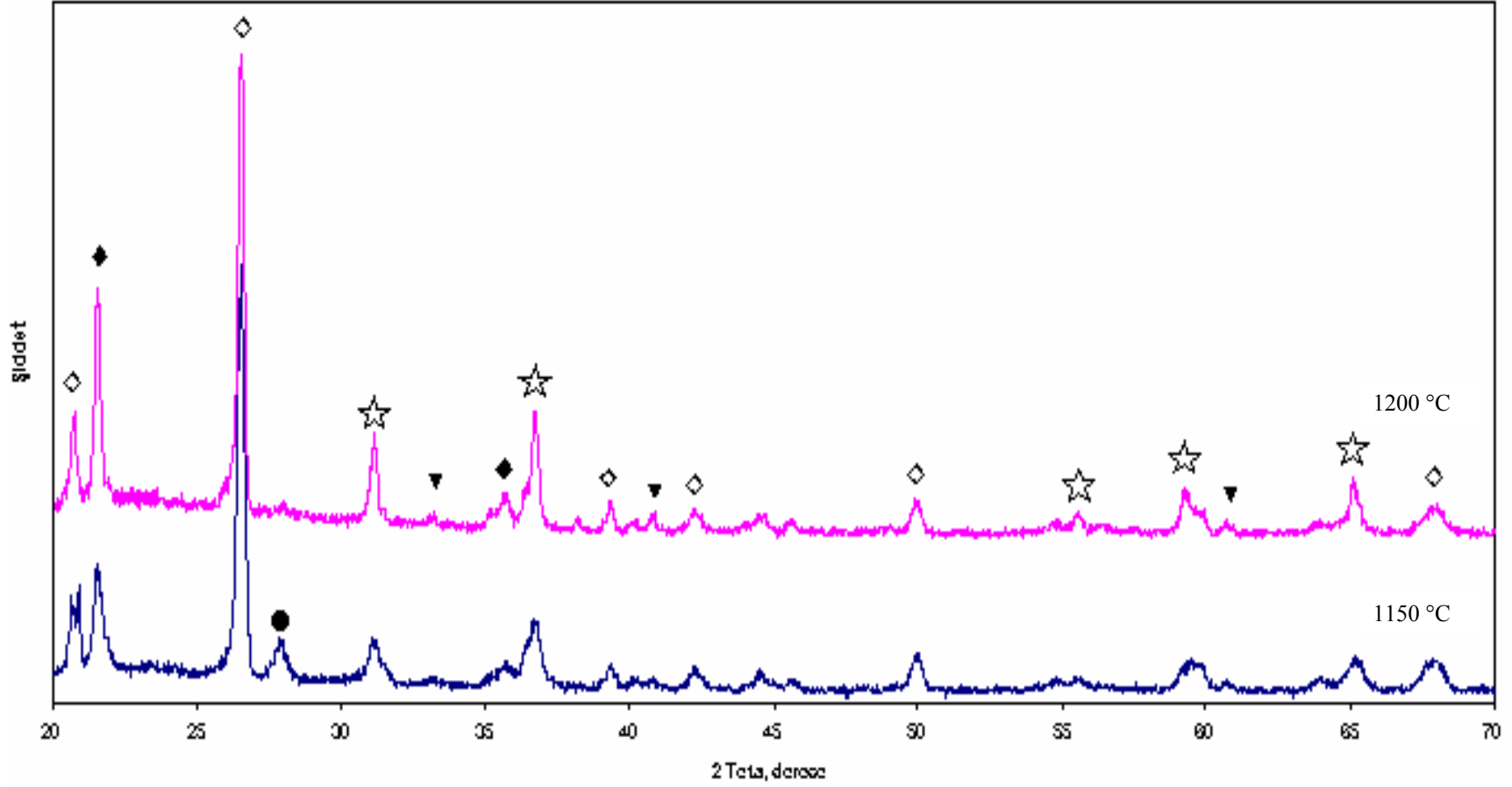
Şekil 4.57. a) 1150 °C’de sinterlenen 221X numunelerinin XRD analizleri (☆ :Gahnit, ◇ :Kuvars, ◆ :Kristobalit, ▼ :Müllit, ● :Albit)



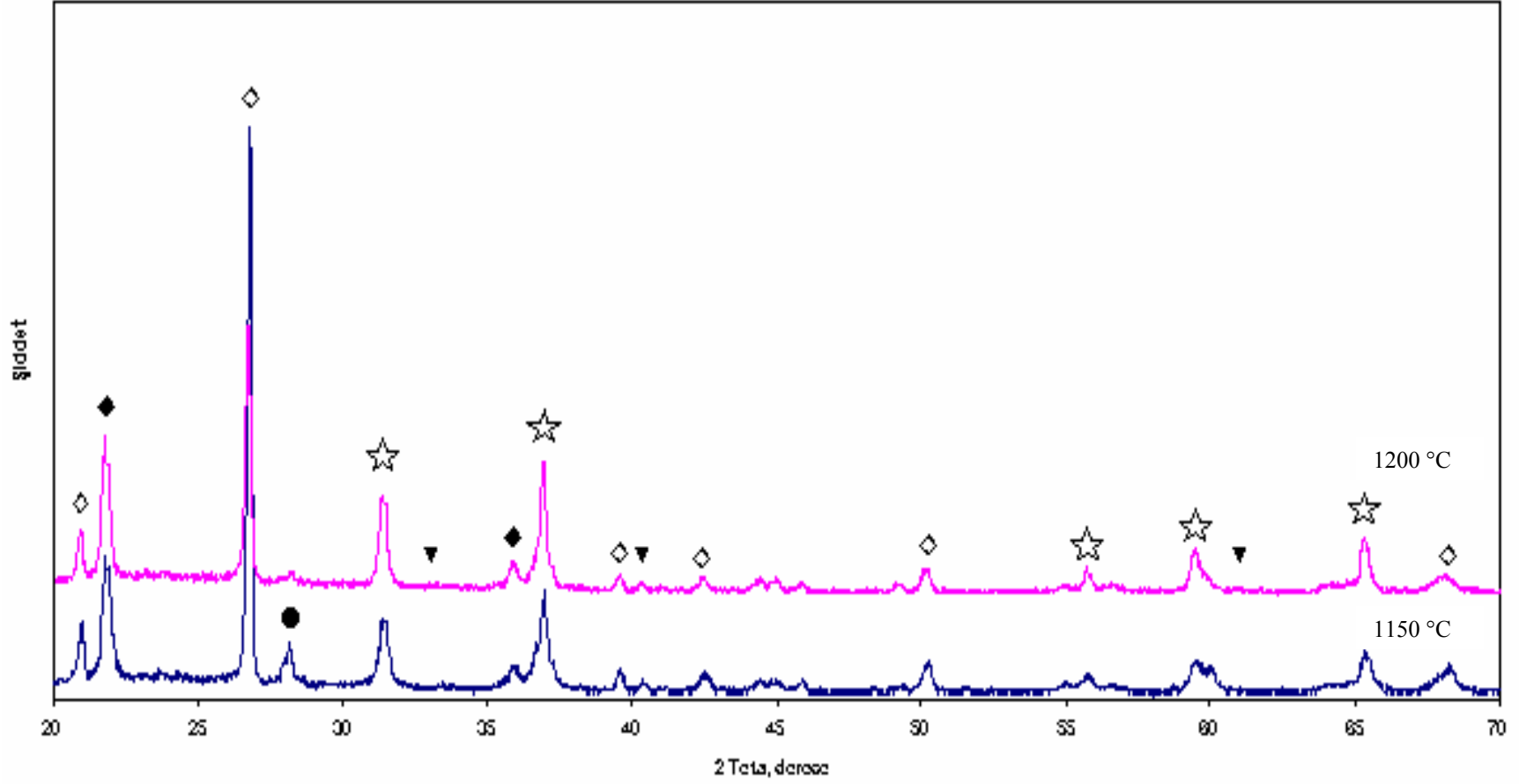
Şekil 4.57. b) 1200 °C’de sinterlenen 221X numunelerinin XRD analizleri ( ☆ :Gahnit, ◇ :Kuvars, ◆ :Kristobalit, ▼ :Müllit, ● :Albit)



Şekil 4.57. c) 1150 °C ve 1200 °C’de sinterlenen 2210 numunelerinin XRD analizleri (  $\diamond$  :Kuvars,  $\blacklozenge$  :Kristobalit,  $\blacktriangledown$  :Müllit,  $\bullet$  :Albit)



Şekil 4.57. d) 1150 °C ve 1200 °C’de sinterlenen 2213 numunelerinin XRD analizleri ( ☆ :Gahnit, ◇ :Kuvars, ◆ :Kristobalit, ▼ :Müllit, ● :Albit)



Şekil 4.57. e) 1150 °C ve 1200 °C’de sinterlenen 2215 numunelerinin XRD analizleri ( ☆ :Gahnit, ◇ :Kuvars, ◆ :Kristobalit, ▼ :Müllit, ● :Albit)

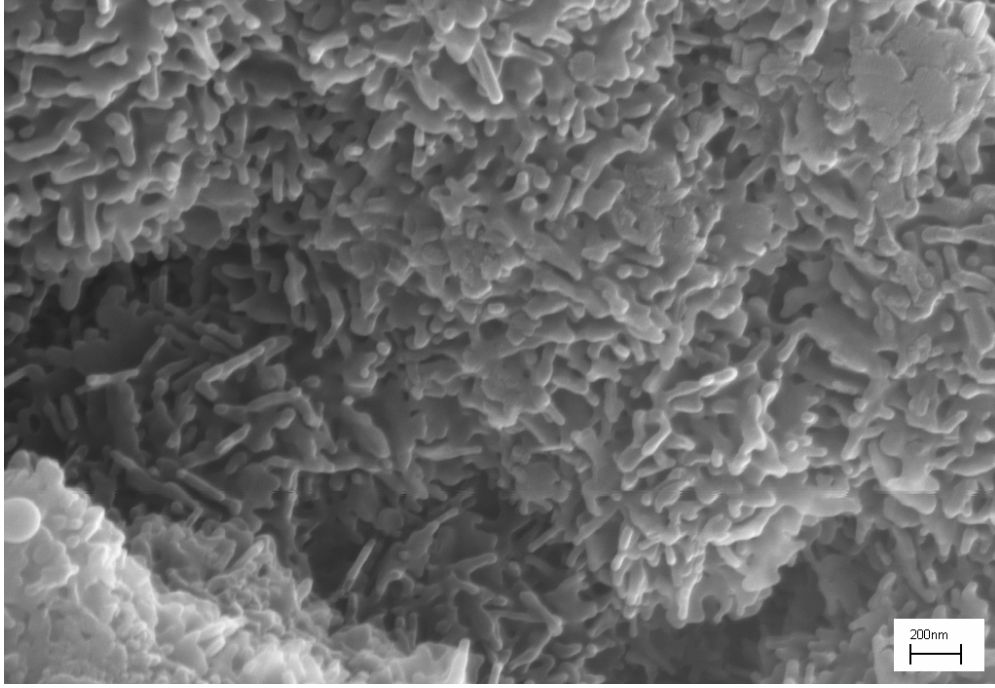
#### 4.14.2. Mikroyapı analiz sonuçları

SEM görüntüleri numunelerin genel mikroyapıları ve tane şekilleri hakkında bilgi vermektedir. Şekil 4.58’de müllit taneleri açıkça görülmektedir. Normalde iğnemsî ince müllit taneleri birbirlerine kilitlenerek yapının mukavemetini arttırmaları. Yüksek sıcaklıklarda müllit iğneleri kalınlaşırlar ve az sayıda kalın iğnemsî taneler oluştururlar. Bunlar birbirlerine çok iyi kilitlenemedikleri için mukavemet düşüşüne neden olurlar [1]. Öyleyse istenilen mukavemete ulaşabilmek için uygun boyutta ve sayıda müllit oluşturmak ve pişme sıcaklığını ayarlamak gerekir. Dahası sahip oldukları morfoloji dolayısıyla ve daha küçük iğne çaplarıyla ikincil müllitler birincil müllitlere göre mukavemeti daha çok arttırmaları.

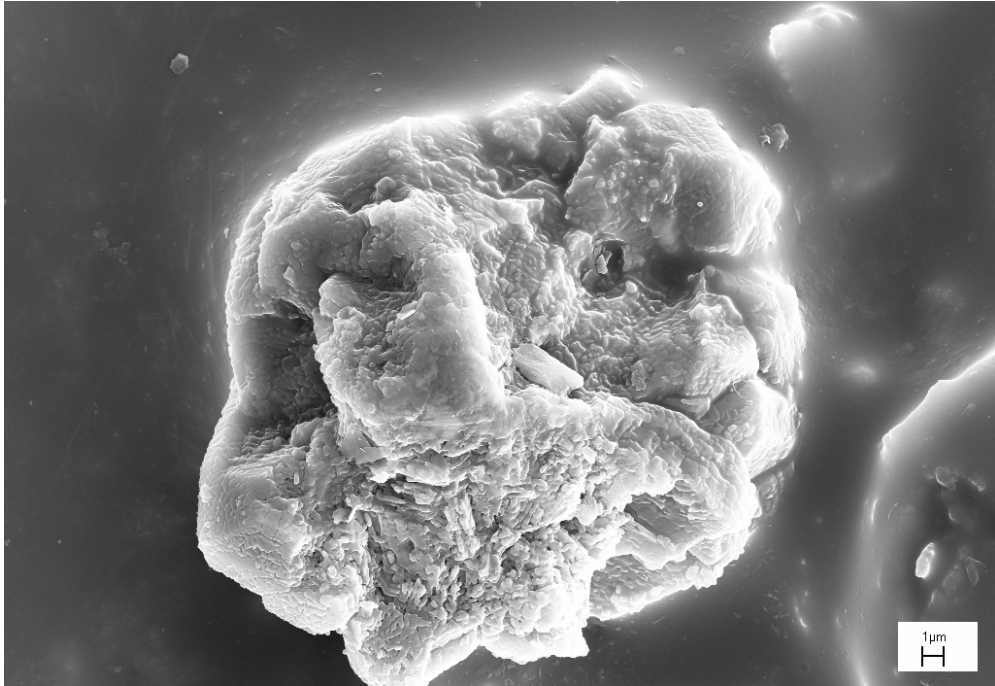
Lee ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ZnO miktarının artmasıyla mukavemetin arttığını belirtmekteydiler [12]. Ancak yapılan çalışmada bu durum tam olarak desteklenememiştir. Kaolen miktarı 45 olduğunda ZnO miktarındaki artışla pişme mukavemeti artmaktadır. Kaolen miktarı 55 olan reçetelerde ise, ZnO miktarındaki artışla mukavemet düşüşleri tespit edilmiştir.

2210 bileşimine sahip numunelerin 1150 ve 1200 °C’de sinterlenmesi sonucunda farklı mikroyapılar elde edilmiştir. Şekil 4.58’de 1150 °C sıcaklıkta sinterlenen numundeki uzun şekilli müllit taneleri gözlenmektedir. Şekil 4.59’da 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen numunedeki alümina tanesi görülmektedir. Bu durum Şekil 4.60’da görülen EDX analizi ile desteklenmektedir. Şekil 4.61’de alümina tanesi üzerindeki müllit kristalleri görülmektedir.

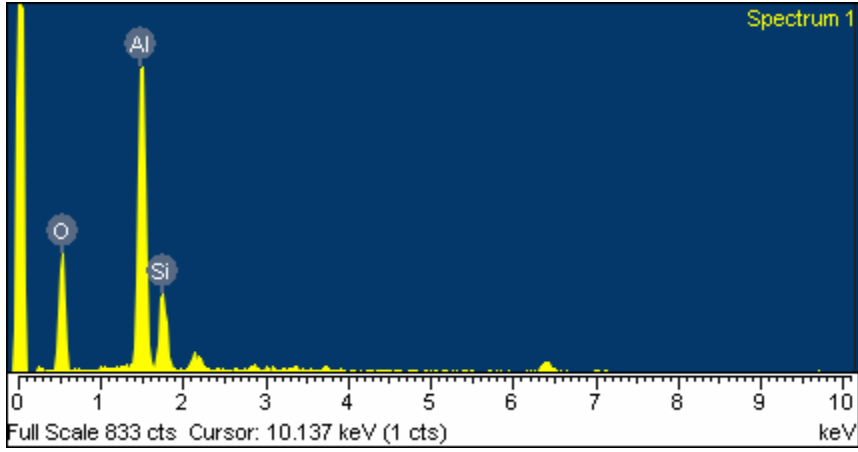
Şekil 4.62’te 1200 °C’ de sinterlenen 2213 numunesinde taneler üzerinde oluşmuş yeni kristaller görülmektedir. Şekil 4.63’te ise 1200 °C’ de sinterlenen 2215 numunesinde XRD sonuçlarıyla örtüşen şekilde yeni oluşan kristallerin artmış olduğu gözlenmektedir. 1200 °C’ de sinterlenen 2215 numunesinden alınan EDX spektrumu (Şekil 4.64) ile bu kristallerin gahnit kristalleri olduğu kanıtlanmaktadır.



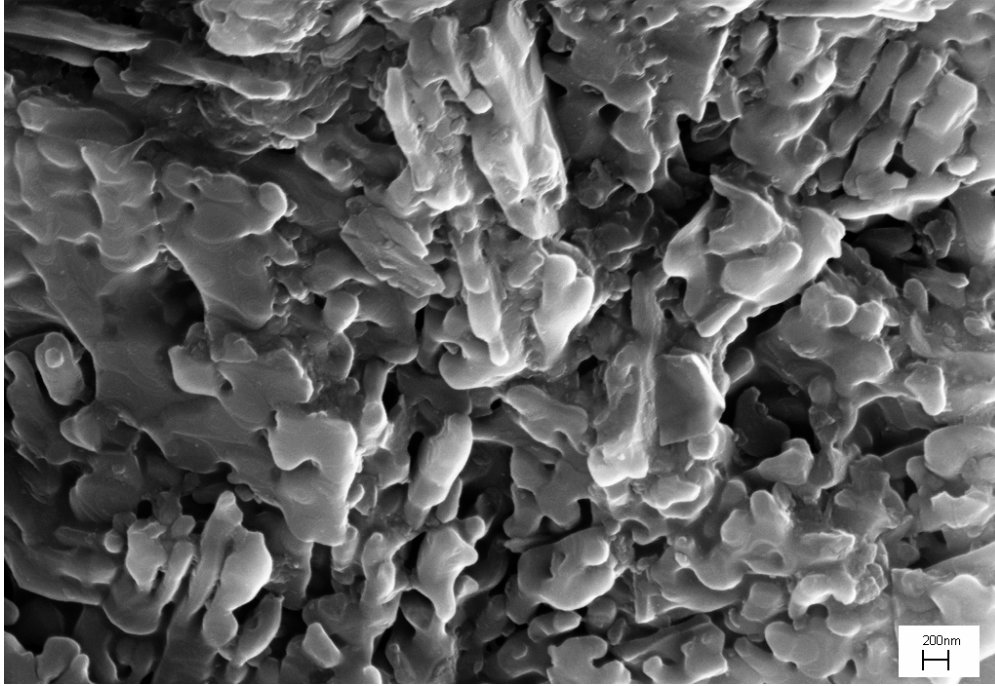
Şekil 4.58. 1150 °C' de sinterlenen 2210 numunesinden alınan SEM görüntüsü (x 30000 büyütme)



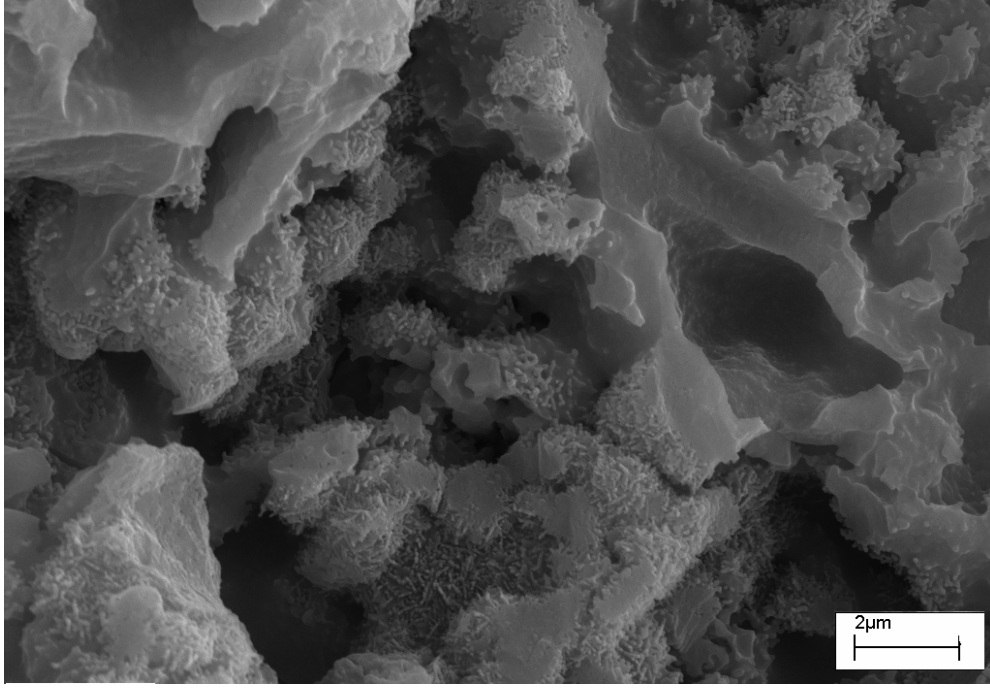
Şekil 4.59. 1200 °C' de sinterlenen 2210 numunesinden alınan SEM görüntüsü (x 2500 büyütme)



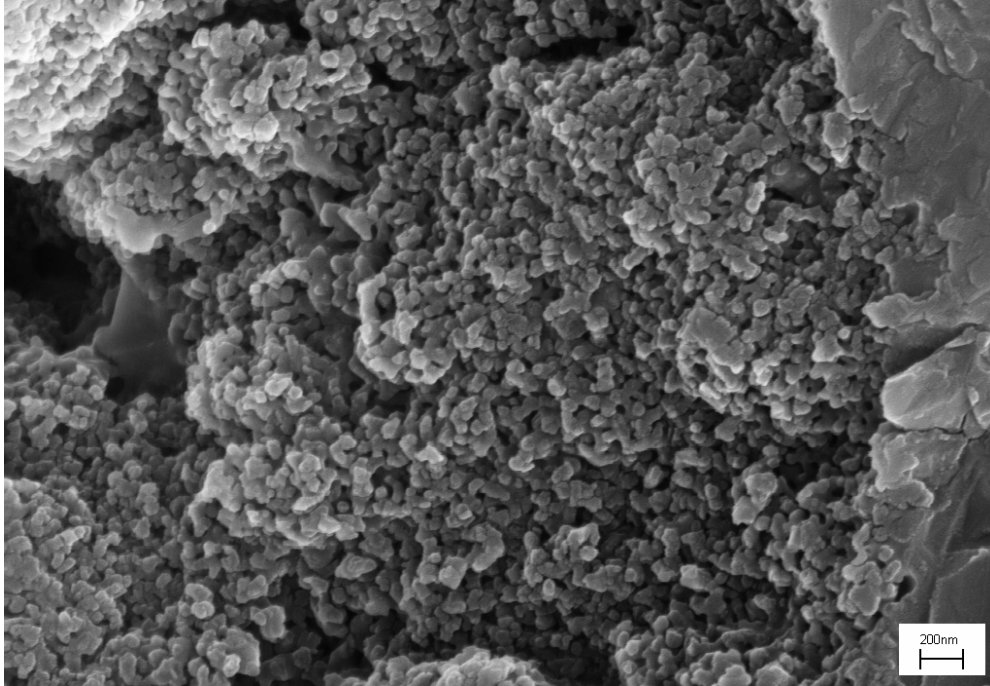
Şekil 4.60. 1200 °C’ de sinterlenen 2210 numunesinden alınan EDX spektrumu



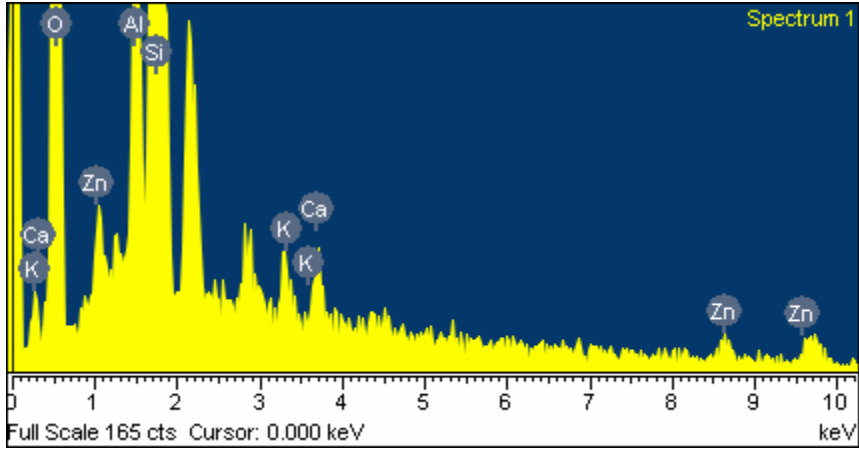
Şekil 4.61. 1200 °C’ de sinterlenen 2210 numunesinden alınan SEM görüntüsü (x 15000 büyütme)



Şekil 4.62. 1200 °C’de sinterlenen 2213 numunesinden alınan SEM görüntüsü (x 20000 büyütme)



Şekil 4.63. 1200 °C’de sinterlenen 2215 numunesinden alınan SEM görüntüsü (x 25000 büyütme)



Şekil 4.64. 1200 °C’ de sinterlenen 2215 numunesinden alınan EDX spektrumu

## 5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, faktöriyel deney tasarımıyla ZnO'nun porselen özelliklerine etkisi incelenmiştir. Deneyde  $2^4 3^1$  genel faktörlü deney tasarımı yapılmış, 5 ana faktör etkisi ve bunların birbirleriyle olan etkileşimi incelenmiştir. Hipotezlerin anlamlılık testleri  $\alpha=0,01$  anlam seviyesine göre yapılmıştır. Sonuçlar Minitab 13.20 paket programıyla analiz edilmiştir.

Deney tasarımı, faktörlerin ana etkilerini ve birbirleriyle oluşturdukları etkileşim etkilerini analiz etmeyi sağlamıştır. Faktör sınırları çerçevesinde deneyi değerlendirmeye imkan vermiştir.

Beyazlık için, en etkin faktörün % 74,9 ile ZnO olduğu tespit edilmiştir. Feldispatın etkisi % 7,5, sıcaklığın ise % 3,5'tur. En yüksek beyazlık değerini elde etmek için sıcaklığın 1150 °C, feldispat miktarının 20, kaolen miktarının 55, kil miktarının 5, ZnO miktarının da 5 olması gerekmektedir. Deneyler sonunda ortalama beyazlık değeri en fazla olan numune de, deney tasarımı sonuçlarını destekleyen 2115 kodlu ve 1200 °C'de sinterlenen numunedir.

Tüm reçeteleri kendi içerisinde değerlendirdiğimizde aynı sıcaklık değerinde ZnO miktarı arttıkça beyazlık (L) artmaktadır (Şekil 4.56 ve Çizelge 4.14). Porselen bünyelerde demir kirliliğinden dolayı renklenme problemi görülebilir. Bu problemin giderilmesi ve beyazlık derecesinin artması için kullanılacak malzemelerden birisi de ZnO'dur. ZnO'nun bünyeye ilavesiyle  $Fe^{+3}$  iyonları ve  $Fe^{+2}$  iyonları Zn-spinel fazı içine taşınır. Zn-spinel kristaller gelişir ve bu da beyazlığın artmasını sağlamaktadır.

Kuru mukavemet üzerinde en etkin faktörün % 10,4 ile ZnO olduğu bulunmuştur. Kilin etkisi ise % 4,1'dir.

Pişme mukavemeti üzerinde sıcaklık % 25,6 ile en etkin faktördür. Sıcaklık artışına bağlı olarak yoğunlaşma artmakta ve bunun sonucu olarak da pişme mukavemetinde de artış gözlenmektedir.

% Pişme küçülmesine üzerinde faktörlerin etkileri sıcaklık ve feldispat en etkin faktörlerdir. Sıcaklık, % 27 ve feldispat % 2,6 oranlarında % pişme küçülmesini etkilemektedirler. Sıcaklık ve feldispat miktarları düşük seviyelerinden yüksek seviyelerine değiştiğinde % pişme küçülmesi azalmaktadır.

Normal şartlar altında artan sıcaklık ve feldispat miktarlarıyla daha iyi sinterleme sonucunda % pişme küçülmesinin artması beklenir. Deneyle sonucunda gerçekleşen durum, yapıdaki kapalı porlardaki gazların şişmesi, daha fazla camı faz oluşması ile açıklanabilir.

Yığınsal yoğunluk üzerinde faktörlerin ana etkileri çok düşük olmakla birlikte kaolen ve ZnO'nun ana etkiler bazında en etkin faktörler olduğu tespit edilmiştir. ZnO miktarının artması yığınsal yoğunlukta artışa neden olurken, kaolen miktarının artması yığınsal yoğunlukta düşüşün sebebini oluşturmaktadır.

Görünür yoğunluğu etkileyen en önemli faktör % 71,3 ile sıcaklıktır. ZnO'nun görünür yoğunluğa etkisi % 13,6, feldispatın % 6,8 ve kaolenin de % 2,6'dır. Kaolen ve ZnO miktarlarının düşük seviyelerinden yüksek seviyelerine arttırılması görünür yoğunlukta artışa sebep olurken, feldispat ve sıcaklık miktarlarının düşük seviyelerinden yüksek seviyelerine arttırılması görünür yoğunlukta düşüşün nedenidir.

% Görünür porozite ve % su emme için en etkin faktörler sıcaklık, feldispat, ZnO ve kaolendir. Kaolen ve ZnO miktarlarının arttırılması % görünür porozite ve % su emmeyi arttırırken, feldispat miktarının ve sıcaklığın arttırılması % görünür porozite ve % su emmede düşüşe neden olmaktadır. 1200 °C'de sinterlenen numunelerin büyük çoğunluğu TS EN 1217 standartnda istenen % 0,5'ten küçük su emme değerini sağlamaktadır.

Kil miktarının değişmesi; pişme mukavemeti, % pişme küçülmesi, yığınsal yoğunluk, görünür yoğunluk, % görünür porozite ve % su emmeyi etkilememektedir.

Ana etkiler bazında feldispat miktarının a\* ve b\* değerleri üzerinde, kaolen miktarının da b\* değeri ve % kuru küçülme üzerinde etkisi bulunmamaktadır.

XRD grafiklerinde ZnO miktarı arttıkça oluşan gahnit ve kristobalit piklerinin şiddetlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Başlangıçta yapıda gahnit bulunmadığına göre, oluşan gahnit, ZnO'nun Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşmuştur.

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ikincil elektron görüntüsüdür. Numunelerin genel mikroyapıları ve tane şekilleri hakkında bilgi vermiştir.

Reçetelerin sinterleme davranışları hakkında daha detaylı bilgi sahibi olabilmek için dilatometre ve termal analizlerin yapılması faydalı olabilir.

Sonuç olarak faktöriyel deney tasarımı ile faktörlerin ve etkileşimlerinin, özellikler üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde analiz edilmiş ve yapılan karakterizasyonlarla da analiz sonuçları desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] CARTY, W.M., ve SENEPATI, U., *Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior*, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 3-20 (1998).
- [2] RADO, P., *An Introduction to the Technology of Pottery*, Pergamon Press, Oxford, 177-193 (1988).
- [3] RADO, P., *Production features of domestic China: hard porcelain-vitreous China-bone China*, Interceram, **3**, 400-405 (1980).
- [4] BOZKURT, R., *Endüstriyel Hammaddeler*, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 57 (1989).
- [5] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. ve UHLMANN, D.R., *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Singapore, 299 (1976).
- [6] DANA, K., DAS, S. ve DAS, S.K., *Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system*, Journal of the European Ceramic Society, **24**, 91-95 (2004).
- [7] RICHERSON, D.W., *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker, New York, 22, 127, 181 (1992).
- [8] LEE, W.E. ve IQBAL, Y., *Influence of mixing on mullite formation in porcelain*, Journal of the European Ceramic Society, **21**, 2583-86 (2001).
- [9] ECE, O.I. ve NAGAKAWA, Z., *Bending strength of porcelains*, Ceramics International, **28**, 131-140 (2002).
- [10] ÇOKAY, K., *Sofra ve Süs Porselenlerindeki Gelişmeler*, 2000' li Yıllara Doğru Geleneksel Seramikler Teknolojisindeki Gelişmeler ve Gelecekte Beklentiler Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 26-40 (1995).
- [11] ARCASOY, A., *Seramik Teknolojisi*, Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları, İstanbul, 130-139 (1995).
- [12] LEE, S-M., KIM, S.-K, YOO, J.M. ve KIM, H.-T., *Crystallization behaviour and mechanical properties of zinc oxide added porcelain bodies*, Journal of the European Ceramic Society, **25**, 1829-39 (2005).

- [13] KARASU, B., ÇAKI, M. ve YEŞİLBAŞ, Y.G., *The effect of albite wastes on glaze properties and microstructure of soft porcelain zinc crystal glazes*, Journal of the European Ceramic Society, **21**, 1131-38 (2001).
- [14] KARASU, B., *Çeşitli renklendirici oksitlerin yumuşak porselen çinko kristal sırlarında makroyapı harmonisi*, Seramik Sanat, Bilim ve Teknoloji, **6**, 33-35 (2001).
- [15] KIM, S.-K, LEE, S.-M., CHOI, E.S. ve KIM, H.-T., *Effect of zinc oxide addition on crystallization behavior and mechanical properties of a porcelain body*, Ceramic Engineering and Science Proceeding (Ed: CARTY, W.M.), The American Ceramic Society, **25**, 3-14 (2004).
- [16] ÇAPOĞLU, A., *Influence of ZnO addition on the elimination of discoloration in reformulated bone China*, Euro Ceramics 8 (Ed: MANDAL H. ve ÖVEÇOĞLU, L.), Trans Tech Publications, İstanbul, 1633-36 (2003).
- [17] ÇAPOĞLU, A., *Elimination of discoloration in reformulated bone China*, Journal of the European Ceramic Society, **25**, 3157-64 (2005).
- [18] MONTGOMERY, D.C., *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York, 1-19 (2001).
- [19] ZAUBERAS, R.T. ve BOSCHI, A.O., *2<sup>k</sup> Factorial design applied to porcelain stoneware tile processing*, General Conference Papers Posters Panels Debate, Qualicer, Spain, **3**, 217-20 (2004).
- [20] CORREIA, S.L., HOTZA, D. ve SEGADAES, A.M., *Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water absorption of ceramic bodies using experiments design*, Ceramics International, **30**, 917-22 (2004).
- [21] POYRAZ, H.B., ERGİNEL, N. ve AY, N., *The use of pumice in transparent roof tile glaze composition*, Journal of the European Ceramic Society, **26**, 741-46 (2005).
- [22] CORREIA, S.L., CURTO, K.A.S., HOTZA, D. ve SEGADAES, *Using statistical techniques to model the flexural strength of dried triaxial ceramic bodies*, Journal of the European Ceramic Society, **24**, 2813-18 (2004).

- [23] SINGER, F. ve SINGER, S.S., *Industrial Ceramics*, Chapman and Hall, London, 223, 399 (1963).
- [24] Türk Standardı TS EN 1217, *Gıdalarla temas eden malzemeler ve eşyalar -seramik eşyaların su absorpsiyonu için deney metotları*, (2001).
- [25] REED, J.S., *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, New York, 82-83 (1995).
- [26] COBLE, R.L., *Sintering crystalline solids, II. experimental test of diffusion models in powder compacts*, Journal of Applied Physics, **32**, 793-99 (1961).