

**PORSELEN KARO BÜNYELERİNDE
SİNERLEME HIZI-KOMPOZİSYON
İLİŞKİLERİ**

Müge TARHAN
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliğı Anabilim Dalı
Haziran-2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Müge Tarhan'nın "Porselen Karo Bünyelerinde Sinterleme Hızı-Kompozisyon İlişkileri" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 28.06.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilip kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye :	Prof. Dr. SAVAŞ KOPARAL	
Üye :	Doç. Dr. GÜRSOY ARSLAN	
Üye :	Doç. Dr. ENDER SUVACI	
Üye :	Doç. Dr. CENGİZ KAYA	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

PORSELEN KARO BÜNYELERİNDE SİNERLEME HIZI - KOMPOZİSYON İLİŞKİLERİ

Müge TARHAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA
2010, 230 sayfa

Bu tezde, porselen karoların sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi ve/veya pişirim sürelerinin azaltılması amacıyla porselen karo bünyelerinde kompozisyon - sinterleme davranışı ilişkileri araştırılmıştır. Ayrıca farklı tane boyut ve dağılımının sinterleme davranışı ve nihai ürün özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Çalışmalar endüstriyel koşullarda Toprak Seramik karo fabrikasında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, standart porselen karo bünyesinin camsı faz kompozisyonu referans alınmış ve yeni camsı faz kompozisyonları Seger formülü kullanılarak hazırlanmıştır. Camsı fazların ısı davranışları ısı mikroskobu ile incelenmiş ve düşük yumuşama sıcaklığına ve viskoziteye sahip olan camsı faz kompozisyonları belirlenmiştir. Buna göre camsı faz kompozisyonlarında azalan MgO/CaO oranı ile özellikle Na₂O/Li₂O oranı ve artan toplam alkali miktarı ile camsı fazların yumuşama sıcaklıkları ve viskozitelerinin belirgin şekilde düştüğü belirlenmiştir. Yeni porselen karo bünye reçeteleri bu camsı faz kompozisyonları üzerinden oluşturulmuştur. Sonuçlara göre, porselen karoların pişirim sıcaklıklarının 1185 °C ve pişirim sürelerinin 35 dakikaya kadar düşürülmesi mümkün olmuştur. Bünyelere yapılan az miktarda Li₂O ilavesi ve artan toplam alkali miktarı sinterlenme sırasında gelişen camsı fazın viskozitesini düşürerek bünyelerin sinterleme hızını artırmıştır. Özellikle yapılan Li₂O ilavesi camsı fazın viskozitesini belirgin şekilde düşürerek müllit kristaller miktarını artırmış ve kristallerin iğnesel şekilde oluşmasını sağlamıştır. Böylece porselen karo bünyelerinin teknik özellikleri artmış ve camsı fazın düşük viskozitesine rağmen bünyelerin deformasyonunda iyileşme sağlanmıştır. Bünye kompozisyonlarında CaO'ın varlığı bünyelerde küresel anortit kristallerinin gelişmesini sağlamıştır. Camsı faz yapısına giremeyen CaO, camsı fazın viskozitesi üzerinde etkili olamadığından azalan MgO/CaO oranı ile bünyelerin sinterlenmesi zorlaşmıştır. Ayrıca geliştirilen bünyelerin kalıntı kuvars miktarları standart bünyeninkine göre azaldığı için bünyelerin ısıl genleşme katsayısı değerleri düşmüştür. Son olarak geliştirilen reçeteler üzerinde yapılan öğütme çalışmaları, daha kısa öğütme sürelerinde, daha yüksek elek bakiyelerde çalışılarak bünyelerin sinterlenmesinin mümkün olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Porselen karo, sinterleme, kompozisyon

ABSTRACT

PhD Dissertation

THE RELATIONSHIP BETWEEN COMPOSITION-SINTERING BEHAVIOUR OF PORCELAIN STONEWARE TILE

Müge TARHAN

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

**Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA
2010, 230 pages**

In this thesis, the relationship between composition-sintering behaviour of porcelain stoneware tile formulations is investigated in order to lower sintering temperatures and/or firing cycles. Furthermore, different particle size and distribution of porcelain tile slurries and its effects on the sintering behaviour and the technological properties of the final product were investigated. Experimental trials were performed under industrial conditions in Toprak Seramik Tile Company. At first, glassy phase composition of a standard porcelain tile was taken as a reference and modifications of the glassy phase composition were made by using Seger formula. Hot stage microscopy was used to analyze thermal behaviour of the glassy phases, and according to the results glassy phase compositions which are formed extremely rapidly and have low viscosities developed. It was found that the softening points and viscosities decreased by increasing the amount of total alkali oxide and decreasing MgO/CaO and Na₂O/Li₂O ratio in glassy phase compositions. New porcelain stoneware body formulations were prepared based on these glassy phase compositions. According to results, it was observed that it was possible to lower maximum temperature of porcelain tiles down to 1185 °C and also shorten the firing cycle to 35 minutes. Addition of small amount of Li₂O and high total alkaline amount reduce the glassy phase viscosity during sintering and increase the sintering rate. Especially, addition of Li₂O increased the amount of elongated needle shape mullite crystals due to the reduced glassy phase viscosity. This phenomenon could have contributed to further increase technical characteristics of porcelain stoneware tiles and decrease the deformation. Moreover, CaO addition to body compositions favours the crystallization of anorthite. Therefore a considerable degradation of the sintering performances was seen by decreasing MgO/CaO ratio. Additionally, the achievement of a lower thermal expansion coefficient value in the experimental compositions in comparison to the reference composition suggests that the residual quartz content is lower in the experimental compositions. Finally, the investigated bodies had lead to produce in short grinding cycle as well as with high sieve residue.

Keywords: Porcelain tile, sintering, composition

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda hiçbir zaman desteğini ve emeğini esirgemeyen Prof. Dr. Ferhat KARA'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince endüstriyel danışmanlığımı yapan Toprak Seniteri ve Turizm İşletmeleri San. ve Tic. A. Ş. Eskişehir Karo Fabrikası Fabrika Müdürü Sayın Figen AYDINEĞRİ'ye, Onur Emre SAĞLAM'a ve Toprak Seniteri ve Turizm İşletmeleri San. ve Tic. A. Ş. Eskişehir Karo Fabrikası Yönetimi ve emeği geçen çalışanlara teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yönlendirilmesinde ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren tez izleme jürimdeki hocalarım Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN ve Prof. Dr. Savaş KOPARAL'a çok teşekkür ederim.

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Seramik Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan ve bu çalışmada emeği geçen büyüklerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yardımları ve dostluğu için Emel OYTAÇ, Pervin DAĞ, Aslı ÇAKIR'a teşekkür ederim.

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana her anlamda destek olan annem, babam ve ablama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bana her bakımdan yardımcı olan eşim Baran TARHAN'a sonsuz teşekkürler.

Müge TARHAN

Haziran-2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. PORSELEN KARO	3
2.1. Porselen Karo Hammaddeleri	3
2.1.1. Kıl ve kaolenler	4
2.1.2. Ergiticiler	5
2.1.3. Dolgu hammaddeleri.....	7
2.2. Porselen Karo Üretim Süreci	8
2.2.1. Teknik özellikler.....	8
2.2.2. Öğütme (Çamur hazırlama)	9
2.2.3. Püskürtmeli kurutma.....	14
2.2.4. Şekillendirme.....	16
2.2.5. Kurutma	17
2.2.6. Pişirme	17
2.2.7. Kalite ayırımı.....	20
2.2.8. Parlatma ve köşe düzeltme.....	20
2.3. Porselen Karo Bünyelerinin Sinterleme Mekanizması	21
2.3.1. Viskoz akış sinterlemesi (Vitrifikasyon)	21
2.3.1.1. Frenkel modeli	23
2.3.1.2. Mackenzie ve Shuttleworth (M-S) modeli	24
2.3.1.3. Scherer modeli	26
2.3.2. Kontrol parametreleri.....	26
2.3.2.1. Tane boyutunun etkisi	27

2.3.3. Porselen karo bünyelerinin sinterleme aşamaları ve gelişen kimyasal reaksiyonlar	29
2.3.3.1. Başlangıç evresi	31
2.3.3.2. Ara evre	33
2.3.3.3. Son evre	34
2.4. Porselen Karo Bünye Kompozisyonları	35
2.4.1. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı.....	36
2.4.2. Nefelin siyenitin ergitici ilave olarak kullanılması	40
2.4.3. Li_2O 'ın porselen karo bünyeleri üzerine etkileri	41
2.4.4. Toprak alkali oksitlerin (MgO , CaO) ergitici ilave olarak etkileri	43
2.4.5. Borik asit ilavesinin porselen karo bünyeleri üzerine etkileri.....	45
2.4.6. Frit ve cam ilavelerinin porselen karo bünyeleri üzerine etkileri...	47
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
3.1. Camsı Faz Kompozisyon Çalışmaları	49
3.1.1. Standart porselen karo bünye camsı faz kompozisyonunun belirlenmesi ve camsı faz Seger formülü hesaplamaları.....	49
3.1.2. Camsı faz kompozisyon geliştirme ve ergitme İşlemleri.....	51
3.1.3. Ergime davranışı analizi ve viskozite ölçümü.....	52
3.2. Bünye Reçete Geliştirme Çalışmaları	55
3.2.1. Kullanılan hammaddeler	55
3.2.2. Porselen karo bünyelerinin hazırlanması	55
3.2.3. Standart test ve karakterizasyon çalışmaları	56
3.2.3.1. Tane boyut ve dağılımının ölçümü	56
3.2.3.2. Litre ağırlığı ve elek bakiyesi tayini.....	57
3.2.3.3. Sinterleme davranışının belirlenmesi	57
3.2.3.4. Deformasyon davranışının belirlenmesi.....	59
3.2.3.5. Boyut değişiminin ölçülmesi	59
3.2.3.6. Su emme	60
3.2.3.7. Yoğunluk ve % görünür porozite ölçümü	60
3.2.3.8. Mukavemet ölçümleri.....	61

3.2.3.9. Doğrusal ısı genleşme katsayısı analizi.....	61
3.2.3.10. Renk ölçümü.....	62
3.2.3.11. Faz analizi.....	62
3.2.3.12. Mikroyapı analizi	62
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	64
4.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu.....	64
4.1.1. Kimyasal ve mineralojik içeriği, fiziksel özellikleri	64
4.1.2. Isıl davranışlarının ve tane boyut ve dağılımının incelenmesi.....	70
4.2. Camsı Faz Kompozisyon Tasarımı	77
4.2.1. Na ₂ O/K ₂ O oranı.....	77
4.2.2. MgO ilavesinin etkisi.....	84
4.2.3. MgO/CaO ve alkali/toprak alkali (R ₂ O/RO) oranı	91
4.2.4. Na ₂ O/Li ₂ O oranı	100
4.2.5. R ₂ O+RO / R ₂ O ₃ +RO ₂ oranının artırılması.....	109
4.2.6. Değerlendirme	115
4.3. Teknik Porselen Karo Bünye Reçete Çalışmaları.....	117
4.3.1. Laboratuvar denemeleri	117
4.3.1.1. Standart bünyenin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri	118
4.3.1.2. Na ₂ O/K ₂ O oranı üzerine geliştirilen reçetenin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri	120
4.3.1.3. MgO ilavesi ile geliştirilen reçetenin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri	124
4.3.1.4. MgO/CaO ve alkali/toprak alkali (R ₂ O/RO) oranı ile geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri	128
4.3.1.5. Na ₂ O/Li ₂ O oranı ile geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri	135

4.3.1.6. $R_2O+RO / R_2O_3+RO_2$ oranının artırılması ile geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri	144
4.3.2. İşletme denemeleri.....	146
4.3.2.1. Standart reçetenin incelenmesi	147
4.3.2.2. MgO/CaO ve alkali/toprak alkali (R_2O/RO) oranı üzerine geliştirilen reçetelerin incelenmesi.....	154
4.3.2.3. Li_2O ilavesi ile geliştirilen reçetenin incelenmesi.....	171
4.3.2.4. $R_2O+RO / R_2O_3+RO_2$ oranının artırılması ile geliştirilen reçetelerin incelenmesi.....	182
4.3.2.5. Değerlendirme ve tartışma.....	197
4.4. Tane Boyut ve Dağılımının Bünyelerin Sinterlenebilirliğine Etkisi.....	201
4.4.1. Mevcut öğütme süresi ile tane boyut ve dağılımının incelenmesi.....	201
4.4.2. Tane boyutu ve dağılımı çalışmaları.....	203
4.4.2.1. Teknik özellikler	206
4.4.2.2. Mikroyapı analizi	209
5. GENEL SONUÇLAR	216
6. ÖNERİLER.....	219
KAYNAKLAR.....	220

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	(a) Sürekli bilyeli değirmenin şematik gösterimi.....	10
2.1.	(b) Süreksiz bilyeli değirmenin şematik gösterimi.....	10
2.2.	Değirmen dönüş hızı ile öğütme verimliliği.....	12
2.3.	Öğütme zamanı ve alınan enerjinin öğütücü miktarına fonksiyonu.....	14
2.4.	Porselen karolar için fırınlama eğrisi.....	18
2.5.	Sinterlemenin ilk aşamalarında malzeme transferi için alternatif bölgeler.....	22
2.6.	Viskoz akışla gerçekleşen yoğunlaşma.....	22
2.7.	Sinterleme prosesinin son aşamalarına doğru kapalı (izole) porlar içeren kütle.....	25
2.8.	Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi.....	31
2.9.	$K_2O.Al_2O_3.SiO_2$ faz diyagramının silika-lösit-müllit bölgesi.....	38
2.10.	$Na_2O. Al_2O_3.SiO_2$ faz diyagramının silika-carnegieite-müllit bölgesi.....	38
2.11.	$SiO_2-Na-Feldispat-K-Feldispat$ sistemine ait denge diyagramı ...	39
3.1.	Laboratuar ortamında camı faz kompozisyonlarına uygulanan ergitme rejimi.....	52
3.2.	Isı mikroskobu ile belirlenen karakteristik noktalar.....	53
3.3.	Isı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camı faz viskozite değişimi.....	54
3.4.	Bünyenin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışı.....	58
3.5.	Bünyenin farklı tepe sıcaklıklarındaki sinterleme davranışı.....	59
4.1.	İstanbul kiline ait XRD paterni.....	65
4.2.	Ukrayna kiline ait XRD paterni.....	66
4.3.	Manyezite ait XRD paterni.....	66
4.4.	Afyon kiline ait XRD paterni.....	67
4.5.	Doren kaolenine ait XRD paterni.....	67
4.6.	Na – feldispata ait XRD paterni.....	68

4.7.	Pegmatite ait XRD paterni.....	68
4.8	Silis kumuna ait XRD paterni.....	69
4.9.	Kalsite ait XRD paterni.....	69
4.10.	Spodumene ait XRD paterni.....	70
4.11.	İstanbul kiline ait TG ve DTA analizi.....	72
4.12.	Ukrayna kiline ait TG ve DTA analizi.....	73
4.13.	Manyezite ait TG ve DTA analizi.....	73
4.14.	Afyon kiline ait TG ve DTA analizi.....	74
4.15.	Doren kaolenine ait TG ve DTA analizi.....	74
4.16.	Na –feldispata ait TG ve DTA analizi.....	75
4.17.	Pegmatite ait TG ve DTA analizi.....	75
4.18.	Silis kumuna ait TG ve DTA analizi.....	76
4.19.	Kalsite ait TG ve DTA analizi.....	76
4.20.	Spodumene ait TG ve DTA analizi.....	77
4.21.	Farklı Na ₂ O/K ₂ O oranı ile hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	78
4.22.	Farklı Na ₂ O/K ₂ O oranlarındaki camsı fazın yumuşama sıcaklıkları.....	79
4.23.	NK-1, NK-5, NK-7 kodlu bünyelerin camsı fazına ait dilatometre eğrileri.....	79
4.24.	SiO ₂ -Na-Feldispat-K-Feldispat sistemine ait denge diyagramı ...	80
4.25.	NK-1, NK-5, NK-7 camsı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.....	81
4.26.	(a) Sodyum silikat camının iki boyutlu gösterimi	82
4.26.	(b) Değişen Na ₂ O miktarına bağlı olarak Na ₂ O.SiO ₂ camının 1200°C'deki viskozitesi.....	82
4.27.	xNa ₂ O.(20-x)K ₂ O.80SiO ₂ camları için izokom sıcaklıkları.....	83
4.28.	MgO ilavesi ile hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	85
4.29.	Artan MgO oranlarında camsı fazın yumuşama sıcaklıkları.....	85

4.30.	M21, M24 ve M27 kodlu bünyelerin camsı fazına ait dilatometre eğrileri.....	86
4.31.	MgO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂ -SiO ₂ -Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂ sistemine ait faz diyagramı.....	87
4.32.	2MgO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂ -SiO ₂ -K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂ sistemine ait faz diyagramı.....	87
4.33.	M21, M24 ve M27 camsı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.....	88
4.34.	Alkali-toprak alkali-silikat camının iki boyutlu gösterimi.....	89
4.35.	Na ₂ O.3SiO ₂ camında Na ₂ O ile CaO, MgO veya Al ₂ O ₃ 'ün moleküler yer değiştirmesinin 1000°C viskozitesi üzerine etkisi...	89
4.36.	(a) İkili metal oksit-silika eriyiklerinde sıcaklığa bağlı viskozite değişimi.....	90
4.36.	(b) Silikat ve alümina silikat eriyiklerinde sıcaklığa bağlı viskozite değişimi.....	90
4.37.	R ₂ O/RO: 0,71/0,29 değerinde, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	92
4.38.	Farklı MgO/CaO oranlarındaki camsı fazın yumuşama sıcaklıkları.....	93
4.39.	C25ve C27 kodlu bünyelerin camsı fazına ait dilatometre eğrileri.	93
4.40.	C25 ve C27 camsı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.....	94
4.41.	A ₂ O2BO4SiO ₄ sisteminde kullanılan toprak alkali iyon (B ⁺²) ve alkali iyon (A ⁺) çaplarına göre değişen toprak alkali iyonların aktivasyon enerjileri.....	95
4.42.	R ₂ O/RO: 0,55/0,45 değerinde, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	97
4.43.	R ₂ O/RO: 0,45/0,55 değerinde, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	98

4.44.	R ₂ O/RO: 0,30/0,70 değerinde, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	98
4.45.	Farklı R ₂ O/RO oranlarında ve farklı MgO/CaO oranlarında geliştirilen camısı fazların yumuşama sıcaklıkları.....	99
4.46.	M273, M293 ve MS3 kodlu bünyelerin camısı fazına ait dilatometre eğrileri.....	100
4.47.	M273, M293 ve MS3 camısı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.....	100
4.48.	NK-5 kompozisyonu üzerinden farklı Na ₂ O/Li ₂ O oranlarında geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	102
4.49.	M24 kompozisyonu üzerinden farklı Na ₂ O/Li ₂ O oranlarında geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	102
4.50.	M293 kompozisyonu üzerinden farklı Na ₂ O/Li ₂ O oranlarından geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	103
4.51.	NK-5 kompozisyonu üzerinden farklı Na ₂ O/Li ₂ O oranları ile geliştirilen camısı fazların yumuşama sıcaklıkları.....	103
4.52.	M24 kompozisyonu üzerinden farklı Na ₂ O/Li ₂ O oranları ile geliştirilen camısı fazların yumuşama sıcaklıkları.....	104
4.53.	M293 kompozisyonu üzerinden farklı Na ₂ O/Li ₂ O oranları ile geliştirilen camısı fazların yumuşama sıcaklıkları.....	104
4.54.	NaAlSi ₃ O ₈ – LiAlSi ₂ O ₆ sistemine ait faz diyagramı.....	105
4.55.	NK-5, NK-5-12S ve NK-5-4S kodlu bünyelerin camısı fazına ait dilatometre eğrileri.....	106
4.56.	M24, M24-12S ve M24-4S kodlu bünyelerin camısı fazına ait dilatometre eğrileri.....	106
4.57.	M293, M293-12S ve M293-4S kodlu bünyelerin camısı fazına ait dilatometre eğrileri.....	107
4.58.	NK-5, NK-5-12S ve NK-5-4S camısı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.....	107

4.59.	M24, M24-12S ve M24-4S camısı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağılı olarak camısı faz viskozite değışimi.....	108
4.60.	M293, M293-12S ve M293-4S camısı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağılı olarak camısı faz viskozite değışimi.....	108
4.61.	M ₂ SiO ₃ eriyiklerinde metal katyonların ionization potansiyelinde göre değışen viskoz akış aktivsyon entalpileri.....	109
4.62.	M23 (a), M24 (b), M25(b) kompozisyonları üzerinden farklı toplam alkali miktarında geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	111
4.63.	M24, M23-T, M24-T ve M25-T kodlu bünyelerin camısı fazına ait dilatometre eğrileri.....	111
4.64.	M24, M23-T, M24-T ve M25-T camısı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağılı olarak camısı faz viskozite değışimi.....	112
4.65.	M273 (a) ve M293 (b) kompozisyonları üzerinden farklı toplam alkali miktarında geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	112
4.66.	M273-T ve M293-T kodlu bünyelerin camısı fazına ait dilatometre eğrileri.....	113
4.67.	M273, M273-T (a) ve M293, M293-T (b) camısı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağılı olarak camısı faz viskozite değışimi.....	113
4.68.	Alkali silikat camlarında yapılan alkali (mole/cc) ilavesine göre elde edilen viskozite değerleri.....	114
4.69.	Standart bünyenin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	118
4.70.	Standart bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.....	119
4.71.	Standart reçeteye ait XRD grafiği.....	120

4.72.	BNK-5 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	122
4.73.	BNK-5 bünyesinin farklı sıcaklıklardaki sinterleme davranışı, optimum pişme sıcaklığı ve bekleme süresi.....	122
4.74.	Optimum Na ₂ O/K ₂ O oranında geliştirilen bünyeye ve standart bünyeye ait XRD grafiği.....	124
4.75.	BM27 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	125
4.76.	BM27 bünyesinin farklı sıcaklıklardaki sinterleme davranışı, optimum pişme sıcaklığı ve bekleme süresi.....	126
4.77.	BM27 bünyesine ve standart bünyeye ait XRD grafiği.....	127
4.78.	BM273 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	129
4.79.	BM283 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	129
4.80.	BM293 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	130
4.81.	BM273 bünyesinin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.....	131
4.82.	BM283 bünyesinin farklı sıcaklıklardaki sinterleme davranışı, optimum pişme sıcaklığı ve bekleme süresi.....	131
4.83.	BM293 bünyesinin farklı sıcaklıklardaki sinterleme davranışı, optimum pişme sıcaklığı ve bekleme süresi.....	132
4.84.	BM273, BM283 ve BM293 bünyelerine ve standart bünyeye ait XRD paterni.....	133
4.85.	BM273-S2 (a) ve BM273-S3 (b) bünyelerinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	137
4.86.	BM283-S2 (a) ve BM283-S3 (b) bünyelerinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	138
4.87.	BM293-S2 (a) ve BM293-S3 (b) bünyelerinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	139

4.88.	BM273-S2 (a) ve BM273-S3 (b) bünyelerinin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.....	140
4.89.	BM283-S2 (a) ve BM283-S3 (b) bünyelerinin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.....	141
4.90.	BM293-S2 ve BM293-S3 bünyelerinin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.....	142
4.91.	Spodumen ilaveli bünyelere ve standart bünyeye ait XRD paterni.	144
4.92.	Standart bünyenin camısı fazına ait dilatometre eğrisi.....	148
4.93.	Standart bünyenin camısı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.....	149
4.94.	Standart bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.....	150
4.95.	Standart reçeteye ait XRD grafiği.....	150
4.96.	Standart bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü.....	151
4.97.	(a) Standart bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü.....	153
4.97.	(b) Standart bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsüne ait EDX analizi sonuçları.....	153
4.98.	Standart bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, A: albit fazına ait EDX analizi sonuçları ve reçetede kullanılan albitin XRF kimyasal analiziyle kıyaslanması.....	154
4.99.	BM293-1 kodlu bünyenin camısı fazına ait dilatometre eğrisi.....	158
4.100.	BM293-3 kodlu bünyenin camısı fazına ait dilatometre eğrisi.....	159
4.101.	BM283-3 kodlu bünyenin camısı fazına ait dilatometre eğrisi.....	159
4.102.	BM293-1 kodlu bünyenin camısı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.....	160
4.103.	BM293-3 kodlu bünyenin camısı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.....	160
4.104.	BM283-3 kodlu bünyenin camısı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.....	161
4.105.	Standart bünye ile BM293-1 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.....	162

4.106.	Standart bünye ile BM293-3 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.....	163
4.107.	Standart bünye ile BM283-3 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.....	163
4.108.	BM293-1, BM293-3, BM283-3 ve standart bünyelere ait XRD paterni.....	165
4.109.	BM293-1 kodlu bünyeden alınmış SEM görüntüsü, C: camısı faz kompozisyonuna ait EDX analizi sonuçları.....	167
4.110.	BM293-3 kodlu bünyeden alınmış SEM görüntüsü, C: camısı faz kompozisyonuna ait EDX analizi sonuçları.....	168
4.111.	BM283-3 kodlu bünyeden alınmış SEM görüntüsü, camısı faz kompozisyonuna ait EDX analizi sonuçları.....	169
4.112.	BM293-1 kodlu bünyeden alınmış SEM görüntüsü, An: Anortit kristal faz bölgesine ait EDX analizi sonuçları.....	170
4.113.	BM283-S3 kodlu bünyeye ait dilatometre eğrisi.....	174
4.114.	BM283-3 kodlu bünyeye ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.....	174
4.115.	Standart bünye ile BM283-S3 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.....	176
4.116.	BM283-S3 bünyesine ve standart bünyeye ait XRD paterni.....	177
4.117.	BM283-S3 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü.....	177
4.118.	BM283-S3 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü ve anortit kristal fazına ait EDX analizi sonuçları.....	179
4.119.	(a) BM283-S3 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, M: müllit kristal fazına ait EDX analizi sonuçları.....	181
4.119.	(b) BM283-S3 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, C: camısı faz kompozisyonuna ait EDX analizi sonuçları.....	181
4.120.	D-5 kodlu bünyenin camısı fazına ait dilatometre eğrisi.....	185
4.121.	D-7 kodlu bünyenin camısı fazına ait dilatometre eğrisi.....	185
4.122.	D-5 kodlu bünyenin camısı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.....	186

4.123.	D-7 kodlu bünyenin camsı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.....	186
4.124.	D-5 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.....	188
4.125.	D-7 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.....	188
4.126.	D-5, D-7 bünyelerine ve standart bünyeye ait XRD paterni.....	189
4.127.	D-5 kodlu reçetenin farklı pişirim sıcaklıklarındaki XRD paterni..	190
4.128.	D-5 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü.....	191
4.129.	(a) D-5 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, çubuksu kristal faza ait EDX analizi sonuçları.....	192
4.129.	(b) D-5 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, An: anortit kristal fazına ait EDX analizi sonuçları.....	192
4.130.	(a) D-7 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, çubuksu kristal faza ait EDX analizi sonuçları.....	193
4.130.	(b) D-7 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, An: anortit kristal fazına ait EDX analizi sonuçları.....	193
4.131.	(a) D-5 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, camsı faz kompozisyonuna ait EDX analizi sonuçları.....	195
4.131.	(b) D-5 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, M: müllit kristal fazına ait EDX analizi sonuçları.....	195
4.132.	(a) D-7 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, M: müllit kristal fazına ait EDX analizi sonuçları.....	196
4.132.	(b) D-7 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, camsı faz kompozisyonuna ait EDX analizi sonuçları.....	196
4.133.	Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait deformasyon eğrileri.....	198
4.134.	Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait dilatometre eğrileri.....	200
4.135.	Deneme çamuru ve işletme çamurunun tane boyut dağılımı grafiği.....	202

4.136.	Deneme çamurunun 4, 4.5 ve 5 saatlik öğütme süreleri için tane boyut dağılımı grafiği.....	204
4.137.	Deneme çamurunun 5.5, 6, 6.5 ve 7 saatlik öğütme süreleri için tane boyut dağılımı grafiği.....	204
4.138.	Farklı öğütme sürelerinde hazırlanan BM283-3 bünyesine ait tane boyut dağılım grafikleri.....	205
4.139.	Farklı öğütme sürelerinde hazırlanan D-5 bünyesine ait tane boyut dağılım grafikleri.....	206
4.140.	4 saat öğütme süresi ile hazırlanan D-5 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.....	210
4.141.	6 saat öğütme süresi ile hazırlanan D-5 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.....	210
4.142.	7 saat öğütme süresi ile hazırlanan D-5 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.....	211
4.143.	4 saat öğütme süresi ile hazırlanan BM283-3 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.....	211
4.144.	6 saat öğütme süresi ile hazırlanan BM283-3 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.....	212
4.145.	7 saat öğütme süresi ile hazırlanan BM283-3 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.....	212
4.146.	4 saat öğütme sonucunda oluşturulan standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait dilatometre eğrileri.....	215
4.147.	4 saat öğütme sonucunda oluşturulan standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait dilatometre eğrileri.....	215

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Porselen karo teknik özellikleri.....	9
3.1.	Camsı faz kompozisyonlarının Seger oksit yüzdeleri ve aralıkları	50
3.2.	Sinterlenmiş porselen karo bünyelerinin parlatılmasında kullanılan program.....	62
4.1.	Çalışmalarda kullanılan porselen karo hammaddelerinin % ağırlıkça kimyasal analizleri.....	64
4.2.	Çalışmalarda kullanılan hammaddelerin fiziksel özellikleri.....	65
4.3.	Hammaddelerin ısı analiz sonuçları.....	71
4.4.	Çalışmalarda kullanılan hammaddeler için tane irilik değerleri...	72
4.5.	Farklı Na_2O / K_2O oranı ile hazırlanan reçetelere ait Seger formülasyonları.....	78
4.6.	MgO ilavesi ile hazırlanan reçetelere ait seger formülasyonları...	84
4.7.	Farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait seger formülasyonları.....	91
4.8.	Farklı $\text{R}_2\text{O}/\text{RO}$ oranlarında, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait seger formülasyonları.....	96
4.9.	Farklı Na_2O / Li_2O oranı ile hazırlanan reçetelere ait seger formülasyonları.....	101
4.10.	Farklı toplam alkali miktarında hazırlanan reçetelere ait seger formülasyonları.....	110
4.11.	Standart reçetenin Seger değer ve oranları.....	118
4.12.	Standart bünyenin fiziksel ve optik özellikleri.....	120
4.13.	Standart reçete ve optimum $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranında geliştirilen reçetenin Seger değer ve oranları.....	121
4.14.	Optimum $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranında geliştirilen bünyenin fiziksel ve optik özellikleri.....	123
4.15.	Standart reçete ve geliştirilen BM27 kodlu reçetenin Seger değer ve oranları.....	124
4.16.	MgO ilavesiyle geliştirilen bünyenin fiziksel ve optik özellikleri	127

4.17.	Standart reçete ve sabit belirli MgO/CaO oranında farklı alkali/toprak alkali oranlarında geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları.....	128
4.18.	Optimum MgO/CaO oranında geliştirilen bünyelerin fiziksel ve optik değerleri.....	133
4.19.	Standart reçete ile farklı MgO/CaO oranlarının farklı alkali/toprak alkali oranlarında geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları.....	134
4.20.	Farklı MgO/CaO oranlarında geliştirilen bünyelerin reçetelerin fiziksel ve optik değerleri.....	135
4.21.	Standart reçete ve farklı alkali/toprak alkali oranlarında, % 2 ve % 3 Spodumen ilavesi ile geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları.....	136
4.22.	Farklı alkali/toprak alkali oranlarında, % 2 ve % 3 Spodumen ilavesi ile geliştirilen bünyelerin fiziksel ve optik değerleri.....	143
4.23.	Standart reçete ve farklı toplam alkali miktarlarında geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları.....	145
4.24.	Farklı toplam alkali miktarlarında geliştirilen bünyelerin fiziksel ve optik değerleri.....	146
4.25.	İşletme fırınında pişirilen standart bünyenin fiziksel ve optik değerleri.....	147
4.26.	Standart bünyenin camsı fazının özellikleri.....	148
4.27.	Standart bünyenin sinterleme davranışı.....	148
4.28.	M293-1, M293-3 ve standart bünyenin Seger değer ve oranları...	155
4.29.	Standart bünye ile BM293-1, BM293-3 ve BM283-3 kodlu bünyelerin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri.....	156
4.30.	Standart bünye ile BM293-1, BM293-3 ve BM283-3 kodlu bünyelerin camsı fazlarının özellikleri.....	157
4.31.	Standart bünye ile BM293-1, BM293-3 ve BM283-3 kodlu bünyelerin ısı özellikleri.....	161

4.32.	Standart bünyenin ve BM283-S3 kodlu bünyenin Seger değeri ve oranları.....	171
4.33.	Standart bünye ile BM283-S3 kodlu bünyenin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri.....	172
4.34.	Standart bünyenin ve BM283-S3 kodlu bünyenin camsı fazlarının özellikleri.....	173
4.35.	Standart bünyenin ve BM283-S3 kodlu bünyenin ısı özellikleri..	175
4.36.	Standart bünye ile D-5 ve D-7 kodlu bünyelerin Seger değeri ve oranları.....	182
4.37.	Standart bünye ile D-5 ve D-7 kodlu bünyelerin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri.....	183
4.38.	Standart bünye ile D-5, D-7 kodlu bünyelerin camsı fazlarının özellikleri.....	184
4.39.	Standart bünye ile D-5, D-7 kodlu bünyelerin ısı özellikleri.....	187
4.40.	Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait ısı genleşme katsayısı değerleri.....	200
4.41.	Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerinin sahip oldukları faz miktarları.....	200
4.42.	Deneme çamuru ve işletme çamurunun tane boyut ve elek bakiye değerleri.....	202
4.43.	Öğütme süresine bağlı olarak çamurun tane boyut ve elek bakiye değerleri.....	204
4.44.	Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 kodlu bünyelerin Seger oranları.....	205
4.45.	Öğütme süresine bağlı olarak BM283-3 bünye çamurunun tane boyut ve elek bakiye değerleri.....	206
4.46.	Öğütme süresine bağlı olarak D-5 bünye çamurunun tane boyut ve elek bakiye değerleri.....	206
4.47.	Standart bünye ile BM283-3 reçetesinden farklı öğütme sürelerinde hazırlanan bünyelerin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri.....	207

4.48.	Standart bünye ile D-5 reçetesinden farklı öğütme sürelerinde hazırlanan bünyelerin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri.....	207
4.49.	Farklı öğütme sürelerinde standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait ısı genleşme katsayısı değerleri.....	214

1.GİRİŞ ve AMAÇ

Ülkemiz seramik kaplama malzemeleri sektörü 1,5 milyar dolarlık ticaret hacmi ve %40'ın üzerinde ihracat oranı ile ülkemize istihdam ve döviz girdisi sağlayan, ülke ekonomisinde etkin ve önemli yeri olan sektörlerimizden biridir (Anonim 2008, Giacomini 2008).

Ülkemiz seramik kaplama malzemeleri üretimi ve ihracatı bakımından başta Avrupa olmak üzere dünya genelinde önemli bir konuma sahiptir. Türkiye'de seramik karo üretiminde yapılan yatırımlar 1990'larda ivme kazanarak, yeni tesislerin kurulması; kurulu tesislerin ilave kapasite yatırımlarıyla birlikte Türkiye'yi uluslararası değerlendirmede önde gelen seramik üretici ülkelerden biri konumuna getirmiştir. Dünya seramik kaplama malzemeleri üretiminin %96'sı 30 ülke tarafından yapılmaktadır. Seramik kaplama malzemeleri üretiminde Türkiye; Çin, Brezilya, İspanya, İtalya ve Hindistan'ın ardından en büyük altıncı ülke konumuna ulaşmıştır. Türkiye, seramik karoda dünya tüketiminin %3,2'sini, Avrupa tüketiminin ise %11'ini karşılamaktadır. Yurtiçinde ise seramik kaplama malzemeleri talebi %97 oranında yerli üreticiler tarafından temin edilmektedir (Anonim 2008, Giacomini 2008).

Seramik kaplama malzemeleri üretiminde kullanılan hammadde, yardımcı madde ve diğer işletme malzemelerinin dış girdi oranı çok düşük seviyededir. Sektörün 400 milyon dolar düzeyindeki ihracatı için yapılan ithalat sadece 40 milyon dolar civarındadır. Dolayısıyla sektör ihracatının yarattığı katma değer 360 milyon dolar seviyesindedir. Bu bakımdan değerlendirildiğinde seramik sanayi, yarattığı "Katma Değer" ile Türkiye'de stratejik bir önem taşımaktadır (Anonim 2008).

Seramik kaplama malzemeleri temel olarak, duvar karo, yer karo ve porselen karo olarak ayrılmaktadır. Son yıllarda dünyadaki seramik karo üretimindeki gelişmeye de bağlı olarak; porselen karoların sahip oldukları mükemmel teknik özellikleriyle birlikte estetik görünümünde yapılan geliştirmeler, porselen seramik karo talebinin dünyada ve Türkiye'de giderek artmasına neden olarak seramik karo sektöründe porselen karo bünyelerine son on yıl içinde göze çarpan bir rol kazandırmıştır (Savorani ve Biffi 2002).

Türk seramik kaplama malzemeleri sektörünün uluslararası ölçekte belli bir rekabet gücüne ulaşabilmesi için, yeni teknolojilere yatırım yapılarak, dünya standartlarını yakalayan kaliteli ve özgün ürünlerin enerji maliyetlerini düşürücü tedbirlerin alınması ile düşük maliyetle üretilmeleri gerekmektedir. Bu düşünceden hareketle porselen karo gibi pişirim sıcaklıkları yüksek, uzun pişirim süreleri ve daha ince öğütölmüş hammadde gereksinimi olan ürünlerin pişme sıcaklıklarının ve/veya sürelerinin düşürölmesinin ve daha iri tane boyutunda hammaddelerin kullanılabilirliğı seramik sektörü için enerji maliyetleri ve verimlilik açısından stratejik bir önemi olacağı açıktır.

Bu çalışmada, porselen karo bünyelerinin sinterleme davranış ve mekanizmaları kompozisyona ve tane boyutuna bağılı olarak incelenerek bu doğrultuda yeni porselen karo reçetelerinin geliştirilmesiyle, porselen karo bünyelerinin sinterleme hızlarının arttırılması ve/veya sinterleme sıcaklıklarının düşürölmesi ve buna paralel olarak öğütme maliyetlerinin azaltılması amaçlanmıştır.

2. PORSELEN KARO

Seramik kaplama malzemeleri temel olarak duvar karosu, yer karosu ve porselen karo olmak üzere üç ürün sınıfına ayrılmaktadır. Duvar karoları, 1120-1150 °C sıcaklık aralığında pişirilen, yüksek porozite ve % 10-20 arasında su emme değerine sahip seramik karolardır. Yer karoları, 1180-1190 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda 30-45 dakikada pişirilmektedir. Yer karolarının su emme değeri % 3'ün altındadır. Düşük su emme ve yüksek mukavemet değerleri ile üstün estetik özellikleri porselen karoları diğer kaplama malzemelerinden ayırmaktadır. Porselen karolar % 0,5'in altında su emmeye sahip, sırlı veya sırsız olarak yüzey dekorlaması sağlanarak üretilebildiği gibi beyaz veya başlangıç kompozisyonlarına renk pigmentleri ilavesi ile renkli olarak da üretilebilen seramik karolar olarak tanımlanabilir. Düşük su emme ve yüksek vitrifiye yapısı nedeni ile porselen karolar yer karosuna kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda (1200-1220°C) ve daha uzun sürelerde (50-60 dakika) üretilmektedir. Porselen karolar mükemmel mekanik, kimyasal ve donatı dayanım özellikleri olan düşük poroziteli kaplama malzemeleridir. Porselen bünyelerin teknik özellikleriyle birlikte estetik görünümünde yapılan geliştirmeler, seramik karo sektöründe porselen karo bünyelerine göze çarpan bir rol kazandırmıştır (Biffi 1999, Sanchez ve ark. 2001).

Diğer kaplama malzemelerinden farklı olarak porselen karo yüzeylerinin parlatılması sonucunda yüksek kalitede parlak yüzeyler elde edilir. Bunun dışında porselen karo bünyelerinde çeşitli renk pigment ilaveleri bünnyeye karıştırılarak renklendirme elde edilmektedir ve bu bünyelerin üzerinde herhangi bir kaplayıcı tabaka bulunmamaktadır. Bu uygulama ile genellikle porselen karolara doğal taş görünümü kazandırılır. Ayrıca renklendirilmiş granüllerle üretilen karolarda, estetik açıdan mermer benzeri etki yaratmak ve damarlı etkiyi güçlendirmek için parlatma işlemi uygulanır (Anonim 2002a, Biffi 1999).

2.1. Porselen Karo Hammaddeleri

Porselen karo bünye kompozisyonları için kullanılan hammaddeler farklı mineral gruplarına ayrılabilirler, her birinin kendi spesifik fonksiyonu vardır. Kullanılan seramik hammaddeler; özlü hammaddeler (kil ve kaolen grubu) ve

özsüz hammaddeler (kuvars ve feldspat grubu) olmak üzere iki grup altında toplanır. Porselen karo bünyeleri temel olarak %30-40 kil karışımı, %40-50 alkali feldispatlar ve %10-15 oranında kuvarstan oluşmaktadır. Kantitatif bünye bileşen oranları killerin mineralojik yapısına ve tane boyut dağılımına ve son olarak da ergitici minerallerle reaktivitesine bağlıdır (Biffi 1999).

Porselen karo bünyelerinin kimyasal kompozisyonları, ergiticilerin tipine (sodyum veya potasyum) ve oranına bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Sinterlemeye yardımcı olarak dolomit, talk veya vollastonit gibi toprak alkali bileşenleri veya cam-seramik fritleri (CaO-ZrO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemleri) kullanılır (Zanelli ve ark. 2004). Renk pigment ilaveleri ile renklendirilerek üretilen porselen karolarda renk etkilerini iyi ayarlayabilmek veya kullanılan boya maliyetlerini düşürmek için beyaz pişen bünyeler istendiğinden hammadde saflığı büyük önem taşımaktadır (Biffi 1999). Kullanılan hammaddeler, renklendirici pigment ilavesinin bünye üzerindeki etkisi bünyenin beyazlığına bağlı olduğu için minimum miktarda Fe_2O_3 ve TiO_2 içermelidir. Küçük oranlarda kullanılan diğer hammaddeler, prosesi iyileştirmek ve ürün özelliklerini geliştirmek için ana hammaddelerle birlikte kullanılırlar (Sanchez ve ark. 2001).

Porselen karo bünyeleri renk olarak temelde standart ve süperbeyaz olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Standart beyazlıkta olanların L değerleri 70-80 arasında değişirken süperbeyaz olanları L değerleri 80-90 arasında değişmektedir. Kaliteli killeriyle birlikte ilave hammaddeler beyazlık elde etmede kullanılmaktadır. Süperbeyaz porselen karo bünyelerinde zirkon, alümina gibi kırınım indisi yüksek olan ilavelerle beyazlık artmaktadır (Biffi 1999).

2.1.1. Kil ve kaolenler

Killer, üretim aşamalarında bünyeye plastiklik kazandırmak, yaş ve kuru mukavemet sağlamak amacıyla kullanılırlar ve içerdikleri safsızlıklara göre pişmiş ürünün rengini verirler. (Villegas-Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998). Kaolen de bir kil mineralidir. Plastik killeriyle kaolenler arasındaki mineralojik ve kimyasal farklılık oldukça azdır. Kaolenler birincil oluşurlar, yapılarındaki yabancı maddeler az olduğundan doğal görünüşleri gibi pişme

renkleri de beyazdır. Kaolen kristalleri kil kristallerinden büyüktür. Bu nedenle killer daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri daha fazladır. Kaolenlerin kristal büyüklüğü ve saflığı ise ateşe dayanım kabiliyetini arttırır. Bu nedenle killer daha çabuk sinterleşir. Kaolenler ise ateşe dayanıklıdır ve pişme küçülmeleri daha azdır (Worrall 1982, Vari 2000).

Killerin tabakalı silikat yapıları onları diğer genel seramik tozlarından ayırmaktadır. Killerin tabakalı morfolojisi, killerin benzer partikül boyutundaki diğer tozlarla karşılaştırıldığında daha yüksek spesifik yüzey alanlarına sahip olmalarının nedenidir. Yüksek spesifik yüzey alanı ve tabakalı yapısı, kil-su sistemlerinin plastikliğini sağlar. Killerin plastikliği kili işlenebilir bir çamur haline getirebilmek için verilmesi gereken su miktarı ile belirlenir. Killer kendi sahip oldukları suyu kaybettikçe sertleşir ve mukavemetlerinin yanı sıra kırılgenlikleri da artar (Worrall 1982, Vari 2000).

Kilin plastik ve kolloidal özellik kazanması, bünye için;

- Yaş bünyeye mukavemet sağlamak
- Şekil vermede kolaylık sağlamak
- Verilen şeklin korunmasını sağlamak
- Özellikle de sırlama esnasında bünyeye su tutma özellikleri kazandırır.

Killer tabiatı beyaz, gri, kırmızı, kahverengi ve siyahımsı renklerde olabilirler. Doğal haldeki renk pek önemli değildir. Kahverengi ve siyah renkli bir kil piştikten sonra beyaz olabilir, çünkü koyu renkler, içindeki kömür ve organik maddelerden ileri gelebilir. Pişme rengi beyaz olan kil oldukça nadirdir. Killer pişirildiğinde genellikle kırmızı, kırmızımsı-kahverengi, sarımsı-kahverengi veya gri renk alır. Killerde pişme sırasında renk veren içerdikleri yabancı maddelerdir. Bu yabancı maddelerin başında demir bileşikler gelmektedir. Pişme rengini etkileyen en önemli faktörlerden biri de mamulün pişirilme sıcaklığıdır (Worrall 1982, Vari 2000).

2.1.2. Ergiticiler

Seramik üretim sektöründe feldispatlar killerden sonra kullanılan en önemli hammaddedir. Ergitici olarak kullanılan feldispatlar düşük sıcaklıklarda reaksiyon oluşturarak sinterleme sıcaklıklarını düşürürler. Feldispatlar farklı

seramik bünyelerinde değişik oranlarda kullanılır. Kullanılan feldispatın türü ve miktarı, pişme sırasında seramik bünyenin sinterlenme derecesini kontrol eder. Seramik reçetesinde ergiticiler, bünye pişirildiğinde sıvı faz oluşumunu sağlayarak, sıcaklığın düşürülmesi amacı ile kullanılır. Böylece kil, feldispat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldispat yumuşar ve camsı bir faz haline geçer. Kil ve kuvarsa katı halde ıslatır ve gözenekler arasında dağıldıkça, yüzey gerilimi ile taneleri birbirine çekerek bünyenin sinterlenmesini gerçekleştirir. Ergitici özelliğe etki eden faktörler arasında bünye bileşimi, silika içeriği, toplam alkali içeriği, Na_2O , K_2O , Li_2O gibi alkali oksitlerin oranları yer almaktadır (Villegas-Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998, Vari 2000, Zanelli ve ark. 2004).

Kullanılan en genel feldispatlar sodyum feldispat (Na-feldispat - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) ve potasyum feldspattır (K-feldispat - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). K-feldispat nadiren saftır, genel olarak albit ve anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) içerir. Albit seramik bünyelerinde ergitici bileşen olarak kullanılırken, anortit yüksek ergime sıcaklığından dolayı kullanılmaz. K-feldispatın ergiticiliği Na-feldispata göre daha düşüktür, ancak seramik bünyelerin vitrifikasyon aralığını genişlettiği için tercih edilmektedir (Villegas-Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998, Sacmi 2002).

Bünyelerin sinterlenmesi sırasında ergiticilerin silika ile oluşturduğu ötektik ya da peritektik sıcaklık feldispatın tipine bağlıdır. K-feldispat için peritektik eriyik 990°C 'de oluşurken, Na-feldispat için ötektik 1050°C 'de oluşur. K-feldispat sistemlerinde düşük sıcaklıkta eriyik oluşumu seramik bünyelerin pişirim sıcaklığını düşürmek için avantajlı gözükmesine rağmen eriyiğin daha yüksek viskozitede oluşu nedeniyle K-feldispat bünyelerin sinterlenmesini zorlaştırırken, sinterlenme aralığını genişletir. (Villegas-Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998).

Pegmatitler, potasyum feldispatın hakim mineral olarak bulunduğu ve ayrıca başka ekonomik mineraller de içerebilen kuvars-feldspat karışımıdır. Magmatik bir kayaç olan pegmatitler genellikle granit – granodiyorit bileşimli kayaçlarla ilişkili olarak bulunur. Pegmatitler, genellikle uçucu maddeler ile zenginleşmiş artık magmadan, magmatik etkinliğin son döneminde katılmış

olarak ayrılmışlar ve yüksek basınçlı ortamda geniş bir sıcaklık aralığında (400 - 700 °C) oluşmuşlardır. Pegmatitin kalitesi içerisindeki feldispat miktarı ile ölçülür. Feldispat oranı arttıkça pegmatitin seramik için elverişliliği artar. Genel de bu oran % 30 ile % 50 arasında değişmektedir (Correia ve ark. 2004, Dana ve ark. 2004).

Nefelin syenit bir mineral değil, magmatik bir kayadır. Silis açısından fakir bir kristalin kayaç olup albit ve mikrolin türü feldispat ile nefelinden oluşur. Nefelin syenit ayrıca yüksek oranda alkali ve alümina içerir. Serbest silis içermemesi, yüksek alkali ve alümina içeriği ile yüksek ergime gücü ve dar ergime aralığı seramik endüstrisi ile uyum gösteren bir karakteristiğe sahiptir. Bu hammaddenin kimyasal bileşimi $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ 'dır (Töre 1999).

2.1.3. Dolgu hammaddeleri

Seramik bünyelerde plastik ve ergitici özelliği olan hammaddelerin yanı sıra plastik olmayan ve bünyeyi sıcaklıkta ayakta tutacak dolgu maddesine gereksinim vardır. Bu iskelet görevini bünyede kuvars üstlenir. Kuvars bünyeye gerçek bir bileşen olarak ya da kil ve feldispattan gelen bir bileşen olarak katılan dolgu maddesidir. Bünyenin en kaba partikül boyutlu kısmını oluşturur. Geniş tane boyutu kurutma sırasında çatlaklara karşı direnç sağlar ve pişirme sırasında iskelet ağı oluşturarak piroplastik deformasyonu engeller ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Plastikliği düzenlemeye yardımcı olur. Bünyenin kuru çekmelerini azaltarak ısı genleşmesini kontrol eder. Eriyiğin yüksek sıcaklıklarda viskozitesini kontrol eder (Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998, Sacmi 2002).

SiO_2 'nin oda sıcaklığındaki değişmez formu β kuvarstır. β kuvarsın 573 °C'ye kadar ısıtılması ile bu sıcaklıkta α -kuvars oluşur. Bu reaksiyon geri dönüşümlü olup, bu sırada kuvars hacimce büyüme gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile α -kuvars bu kez 870 °C'de α -tridimite ve 1470 °C'de α -kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi 1713 °C'de erime ile son bulur (Kingery ve ark. 1976).

Bünyenin oluşumunda kuvarsın tane boyutu çok önemlidir. Pişirim sırasında kuvarsın bir kısmı gelişen camsı faz içerisinde çözünürken, bir kısım

kuvars çözünmeden kalır. Pişirim sürecinin soğutma aşamasında $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümünün sonucu meydana gelen çatlakların nedeni kalıntı kuvarstır. Kuvars dönüşümüne doğru olan soğutmanın devamında kuvars partikül hacmi % 1,6 azalır. Bu da kuvars taneleri ve camsı matris çevresinde, kuvars tanelerinin etrafında çevresel çatlakların oluşmasına neden olacak yeterli gerilmeleri yaratabilir. Çatlak şiddeti kuvars partikül boyutu ve soğutma hızı ile belirlenir.

2.2. Porselen Karo Üretim Süreci

Seramik karo endüstrisinde, porselen karolar, çok küçük pazar payı ve sınırlı uygulama aralıklarından artan seviyede talep ve artan kullanım alanlarına doğru hızlı şekilde kaymaya başlamışlardır. Geçmişte bu ürün teknik karakteristikleri nedeniyle tercih edilirken, estetik potansiyeli daha karmaşık pazar bölümlerinde başarısını sağlamaktadır ve artan bir pazar payına sahiptir (Anonim 2000).

Porselen karolar yeni değildir. Kökenleri eski üretim teknolojilerine dayanmaktadır. Gelişimi; yüksek basınçlı şekillendirme, yeni gelişen dekorlama teknikleri ve tabi ki hızlı pişirim gibi modern teknolojilere uygun yeni kimyasal-mineralojik kompozisyonların girişi ile bağlantılıdır (Anonim 2000).

2.2.1. Teknik özellikler

Porselen karoların kimyasallara karşı dayanım, düşük su emme, yüksek mekanik mukavemet, yüzey sertliği ve dona dayanım gibi yüksek teknik özelliklerinin olması gerekir (Anonim 2002a).

ISO 13006 standartlarına göre porselen karoların % 0,5'in altında olan su emme değerleri bu ürünleri Grup BIa sınıfına sokmaktadır. Gerçekten endüstriyel anlamada üretilen karolar bu standardın çok daha altında, genellikle % 0,1'den küçük su emme değerlerine sahiptir.

Porselen karo teknik özellikleri TS EN ISO 10545 standartlarına göre Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Porselen karo teknik özellikleri

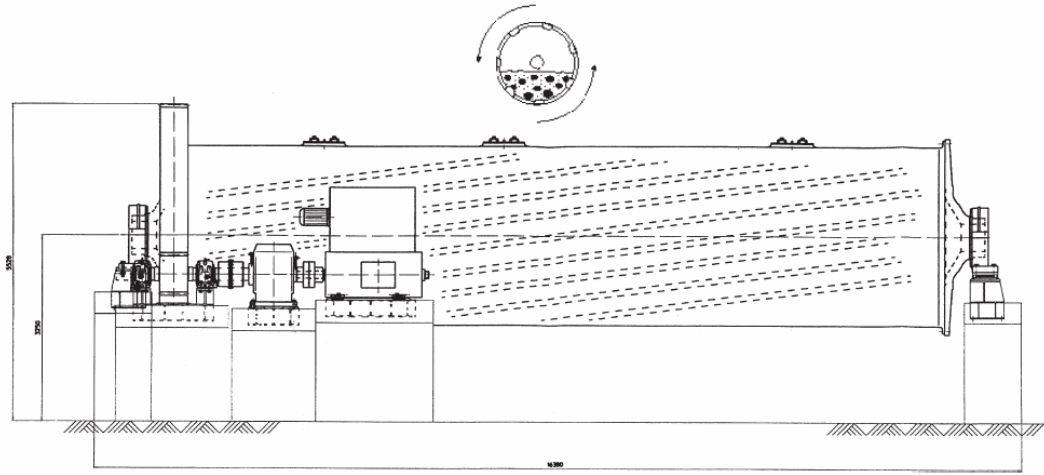
TEKNİK ÖZELLİKLER	STANDART	STANDART DEĞERLER	İŞLETME DEĞERLERİ
Kalınlık	TS EN ISO 10545-2	$\pm \% 5$	$\pm \% 3$
Gönyeden Sapma	TS EN ISO 10545-2	$\pm \% 0,5$	$\pm \% 0,4$
Kenar Düzgünlüğü	TS EN ISO 10545-2	$\pm \% 0,5$	$\pm \% 0,4$
Yüzey Düzgünlüğü	TS EN ISO 10545-2	$\pm \% 0,5$	$\pm \% 0,4$
Su Emme	TS EN ISO 10545-3	$\leq \% 0,5$	$\leq \% 0,08$
Eğilme Dayanımı	TS EN ISO 10545-4	$\geq 27 \text{ N/mm}^2$	$\geq 45 \text{ N/mm}^2$
Isıl Şok Direnci	TS EN ISO 10545-9	İstenir	Dayanıklıdır
Derin Aşınma	TS EN ISO 10545-6	$\leq 205 \text{ mm}^3$	$\leq 147 \text{ mm}^3$
Dona Dayanım	TS EN ISO 10545-12	İstenir	Dayanıklıdır
Yüzey Sertliği (Mohs)	TS EN ISO 101	≥ 6	≥ 6
Isıl Genleşme Katsayısı	TS EN ISO 10545-8	$\leq 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\leq 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Lekelenmeye Dayanıklılık	TS EN ISO 10545-14	Leke tutmamalı	Leke tutmamalı

2.2.2. Öğütme (Çamur hazırlama)

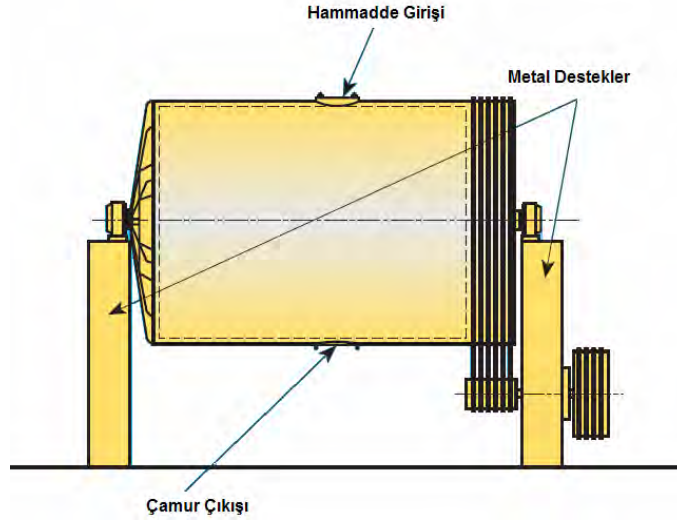
Hammaddelerin tane boyutunu azaltmak için yapılan işleme öğütme denir. İstenilen tane boyutu ve tane boyut dağılımını elde etmek için; yüzey alanı arttırılarak yüksek homojenlik ve bunun sonucunda pişme sırasında daha hızlı reaksiyon için öğütme işlemi gerçekleştirilir.

Hammaddenin içinde bulunan kirliliklerden kurtulmak için bant üzerinde magnetikler mevcuttur. Buradan hammaddeler gerekli tane boyutuna getirilmek için değirmende uygun elektrolit ve bağlayıcılar kullanılarak öğütülür.

Öğütme prosesi tipine göre sürekli ve süreksiz olmak üzere ikiye ayrılır. Süreksiz öğütmede, hammaddelerin harmanlanması bireysel tartım üniteleri kullanılarak yapılır. Sürekli öğütmede genellikle bilgisayar kontrollü devamlı tartım sistemleri kullanılır. Harmanlanan karışım yükleme öncesi bir siloda depolanır, hammaddeler ve deflokülant sulu süspansiyonda karıştıktan sonra buradan devamlı olarak değirmene beslenir (Anonim 2002a, Anonim 2002b).



(a)



(b)

Şekil 2.1. a-Sürekli bilyeli değirmenin şematik gösterimi (Anonim 2002a)

b-Süreksiz bilyeli değirmenin şematik gösterimi

Bilyalı değirmenler öğütücü ortam ve kendi ekseni etrafında yatay olarak dönen silindirik değirmenlerdir. Silindirin iç kısmı bir veya iki ayırıcı plaka ile ayrılmış, iki veya üç öğütme bölgesine ayrılmıştır. Modern sürekli değirmenlerde ayırıcı plakalar yoktur fakat malzeme akışı spiraller sayesinde kontrol edilir. Değirmene beslenen hammaddeler, öğütücü ortam ve değirmenin duvarları arasında hareket eder ve daha küçük partiküllere ayrılır. Değirmenin içi kısmı maksimum öğütme verimliliğini elde etmek için özel şekillendirilmiş aşınmaya dayanıklı kauçuk ile kaplanmıştır. Öğütme bilyaları olarak flint taşı veya

alubitden yapılmış bilyalar kullanılmaktadır (Biffi 1999, Anonim 2002a, Anonim 2002b).

Bazı bünyeler yüksek konsantrasyonlu pigment içeren süspansiyonların hazırlanan çamurla karıştırılması sonucu renklendirilebilir. Renklendirme işlemi fabrikanın kurulu sistemine bağlı olarak püskürtmeli kurutucuya çamur beslenmeden önce veya ayrı tanklarda yapılır (Anonim 2002a).

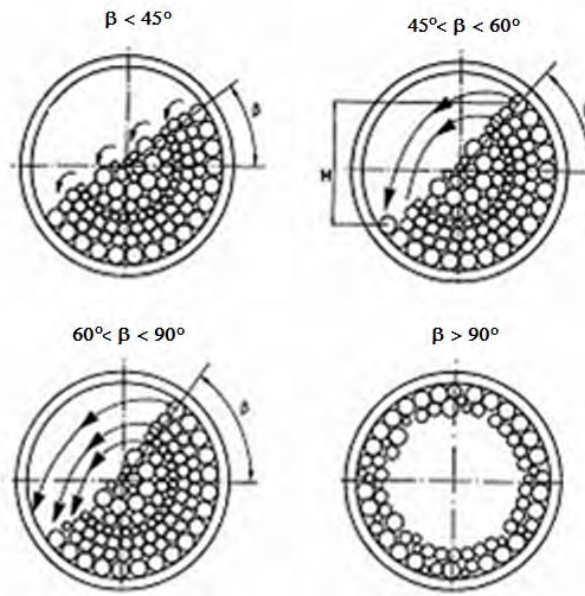
Değirmen çıkışında çamur geniş meshli elekten elenir, daha sonra daha ince elek serisi ile malzeme daha verimli sınıflandırılır. Öğütme işlemi tamamlanan çamur daha sonra püskürtmeli kurutucuya pompalanacağı için stok havuzlarına alınır ve burada içerideki karıştırıcılar yardımıyla sürekli karıştırılarak çökmesi engellenir. Bu aşamada kontrol edilen en önemli parametreler, tane boyut ve dağılımı, elek bakiyesi, litre ağırlığı ve akma zamanıdır. Pişirim esnasında vitrifikasyona yardımcı olması için öğütülmüş çamurun bakiyesi 230 mesh'lik(63 mikron) elekte %0.5-1 aralığında (ortalama tane çapları 10-15 mikron) olmalıdır. Bu incelik seramik kütlede özgül yüzey alanının ve dolayısıyla sinterleme reaktivitesinin artmasına yardımcı olur (Reed 1995, Biffi 1999, Anonim 2002b).

Öğütme işleminin çamur reolojisine, üretim davranışına, bünyenin sinterleme davranışına ve mikroyapı gelişimine önemli bir etkisi vardır. Bu nedenle üretim sürecinin en önemli aşamalarından birisidir. Öğütme prosesinin etkinliği ve verimliliğini etkileyen parametreler;

- Öğütülecek malzemenin boyutu, yüzey alanı ve sertliği
- Öğütülecek malzemenin nem içeriği, aglomerasyon ve floklasyon eğilimi
- Öğütücü malzeme boyutu, şekli, sertliği ve yoğunluğu
- Değirmenin şekli, boyutu ve iç yapısı,
- Değirmenin doluluk oranı ve dönme hızı ve
- Çamurun viskozitesidir.

Değirmen hızının optimum değeri değirmenin içindeki öğütücü ortamın (bilyeler) yatayla yaptığı açıdır. Şekil 2.2' de değirmenin dönme hızının değişimi ile değirmen içindeki bilyelerin davranışları incelenmiştir. Bu açının yaklaşık olarak 45 ile 60° arasında olması uygun değerdir. Bu açıda bilyeler birbirlerinin üstünden kayarak, dönerek ve aşağı doğru maksimum enerji ile düşerek verimli

bir öğütme gerçekleştirilir. Bu aralıkta değirmen astarının ve öğütücü medyanın aşınması minimumdur. Bu açının 45^0 az olması halinde öğütme verimi düşer ve öğütücü bilyelerin ve iç kaplamanın aşınması artar. Bilyeler birbiri üzerinden aşağı doğru akma eğilimindedir ve uygulanan kuvvet sadece bir bilyenin ağırlığı ile sınırlıdır. Açının 60^0 ile 90^0 arasında olması durumunda öğütücü medya dönüş hızıyla birlikte değirmenin üst tarafına doğru çıkarak aşağı tarafa doğru düşer. Bu durumda da değirmen astarının aşınması çok fazladır ve verim çok düşüktür. Eğer bu açı 90^0 den fazla ise değirmen santrifüj etkisi gösterir ve öğütücü medya değirmen çeperlerine yapışarak hareket eder. Sonuç olarak değirmen hızını öğütücü medyum ile yataydaki düzlem arasındaki derece 45^0 ile 60^0 arasında olması verimlilik için en uygun aralıktır (Vari 2000, Anonim 2002b).



Şekil 2.2. Değirmen dönüş hızı ile öğütme verimliliği

Değirmen içindeki bilyeler hem değirmenin dönme yönünde hem de kendi çevrelerinde dönme hareketi gerçekleştirirler. Öğütücü bilyelerin tam küre şeklinde olmaması öğütme işlemini süreksiz ve homojen olmayan bir duruma getirir. Öğütmenin verimliliğine öğütücü ortamın yoğunluğu ve boyutu da atki etmektedir. Öğütücü ortam literatürde genellikle yoğunluklarına göre sınıflandırılırlar (Vari 2000, Anonim 2002b);

- Düşük yoğunlukta öğütücü ortam : 2,4 – 2,7 g/cm³ arasındadır. (Silika (filint) veya standart porselen)
- Orta yoğunlukta öğütücü ortam : 2,7 – 3,0 g/cm³ arasındadır. (steatit ya da yüksek alüminalı porselen)
- Yüksek yoğunlukta öğütücü ortam : 3,4 – 3,6 g/cm³ arasındadır. (sinterlenmiş alümina)

Yüksek yoğunluğa sahip öğütücü ortam düşük yoğunluğa sahip öğütücü ortamdan daha etkin öğütme sağlamaktadır. Öğütücü ortamda artan bilye boyutu etkide bulunan çarpışma kuvvetini artırırken öğütücü ortam ile öğütülen malzeme arasındaki çarpma sayısını düşürür (Vari 2000, Anonim 2002b, Hogg ve Cho 2000, Nassetti ve Hessling 2003). Değirmenlerin içinde ortalama olarak; %45–50 küçük boyutlu bilyeler (4–6 cm), %25–30 orta boyutlu bilyeler (2–4 cm) ve %25–30 büyük boyutlu bilyeler (6–8 cm) bulunmaktadır. Pratikte gün boyu aşınan bilyelerin boyutları küçüldüğü için her gün değirmenlere belirli bir miktar en büyük boyutta bilyeler değirmene eklenir. Böylece ortalama bilye boyutu sabit tutulur (Anonim 2002b).

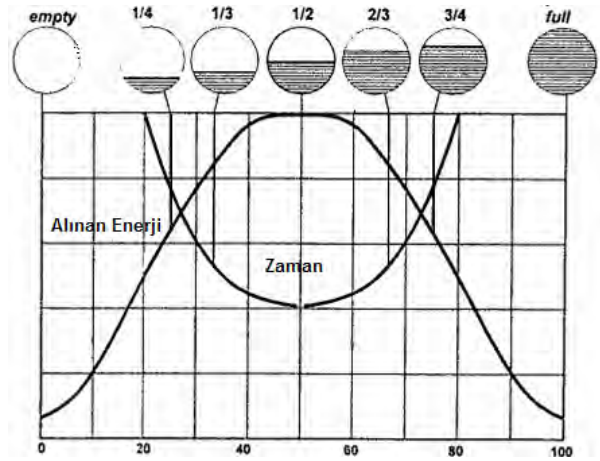
Değirmene yüklenen öğütücü miktarı öğütme süresini doğrudan etkilemektedir. Öğütme süresi ile doluluk oranı arasındaki ilişki Şekil 2.3'te verilmiştir. Değirmenin boş olduğu durumda herhangi bir öğütme işlemi gerçekleşmemektedir. Öğütücü ortam miktarı arttırılmaya başlandığında; değirmenin yarısı dolana kadar öğütme süresi azalır ve değirmen doluluk oranı %50 olduğunda bu süre minimum olur. Bu dolum miktarı arttıkça süre de uzamaya başlar. Uygulamada yaklaşık olarak değirmen hacminin %50 – 55' inin öğütücü bilyelerle doldurulması uygundur. Hammaddeler, su, elektrolit ilavelerinden sonra yaklaşık %25 boşluk bırakılarak öğütme işlemi gerçekleştirilir. Gerçek bilye hacmi %50 dolu olarak kabul edilen bir değirmende gerçek bilye hacmi %30 civarındadır ve %20 civarında da bilyeler arası boşluk vardır. Dolum bu ayrımı göz önüne alınarak yapılmalıdır (Vari 2000, Anonim 2002b).

Yoğunluk ve su içeriği üretim sürecinde; değirmen verimliliğini, viskoziteyi, tane boyut dağılımını ve pükürtmeli kurutucu enerji tüketimini doğrudan etkilemektedir. Su içeriği; değirmenlerde katı miktarı yaklaşık %60 – 65

arasında değişir. Viskozite akmaya karşı direnç olarak tanımlanabilir (Denklem 2.1). Temel olarak viskozitenin düşük olması; çamurun çökmesine, fazla su miktarına, çok ince spray kurutucu tanelerine neden olurken, viskozitenin yüksek olması; daha uzun öğütme süresine, değirmen boşaltmada zorluklara, elemelerde problemlere ve püskürtmeli kurutucu sonrası oldukça büyük ve kaba granüllerin oluşumuna sebep olmaktadır.

$$F/S = \eta (V_{\text{maksimum}} - V_{\text{min}} / X) \quad (2.1)$$

F	: Sıvıya uygulana kuvvet (N)
S	: Uygulanan yüzey alanı (m ²)
$V_{\text{maksimum}} - V_{\text{min}}$	: Hızdaki değişim (m/s)
X	: Sıvının inceliği
η	: Viskozite (Ns/m ²)



Şekil 2.3. Öğütme zamanı ve alınan enerjinin öğütücü miktarna fonksiyonu

2.2.3. Püskürtmeli kurutma

Bütün kontrollerden geçen çamur kurutulup granül haline getirilmek üzere püskürtmeli kurutuculara pompalar yardımıyla gönderilir. Uygun viskozite ve % 60 – 70 katı içeriği ile çamur havuzlarındaki pompalar ile püskürtmeli kurutucuya beslenir. Püskürtmeli kurutma çamur içerisindeki tüm suyu %4-7 nem kalacak şekilde buharlaştırır. Şekillendirme esnasında maksimum kompaktlığı sağlamak için iyi bir sıkıştırma yapmak gereklidir. Bu sebeple pres basıncının,

reçetede ki kil oranının ve granül nem oranının fonksiyonu çok önemlidir. Çamur, silindirin merkezine yerleştirilmiş çemberin üzerinde bulunan farklı boyutlu nozullar yardımıyla kurutucunun altından yukarıya doğru püskürtülür. Bu nozullar yüksek basınçlı (25-30 bar) pompalar ile beslenirler. Aynı zamanda, sıcak hava silindirin tepesinden aşağıya doğru akar ve teğet olarak yayılır. Sıcak hava ve atomize çamur zerreciklerinin karşılaşması ısı değişimi ile sonuçlanır. Çevresel standartlara uymayı garanti altına almak için, buhar ile bacadan uçabilecek ince tozları ayırmak ve toplamak için püskürtmeli kurutucu kuru veya yağ filtrelerle desteklenmiş olabilir. Uygun yerlerde, püskürtmeli kurutucu, kojenerasyon sistemleri ile çalıştırılabilir ve böylece çalışma maliyetlerini azaltabilir (Reed 1995, Biffi 1999, Anonim 2002b).

Püskürtmeli kurutucu, yarı-bitmiş çamuru kontrollü tane boyut dağılımı ve neme sahip granüller haline getirir, bunlar konveyör bantlarla silolarına taşınır. Bu proseste granüllerin tane boyut dağılımı ve rutubeti sürekli kontrol edilmelidir. Püskürtmeli kurutucularda üretilen granüller yoğun ve küresel şekillidir. Granül büyüklüğü çamurdaki katı konsantrasyonunun azalması ile artarken sıcaklığın artması ile azalır. Püskürtmeli kurutuculara beslenen çamurun katı yüzdesinin fazla olması beklenir. Bunun teknik sebeplerinin yanında enerji verimini ve kurutma verimini artırmak gibi sebepleri de vardır. Ayrıca çamurun hava kabarcıkları içermemesi gerekir. Bunun sebebi hava kabarcıklarının hem çamurun hem de granüllerin yoğunluğunu düşürmesidir. (Reed 1995, Anonim 2002b).

Kurutucu sıcaklığı; kurutucunun tasarımı, ürünün oluşma zamanı ve ürünün ısı sınırlarıyla ilgilidir. Hızlı kurutma damlacık içerisindeki sıvıyı hızlı buharlaştırır bu da buhar kabarcıklarının oluşmasına ve aglomerelerin büyümesine yol açar (Reed 1995).

Granül dağılımlarının optimum düzeyde elde edilmesi ve bu dağılımların pres silolarına kadar korunmaları üretim sürecinin önemli aşamalarındandır. Özellikle küçük taneler stok silolarında beklerken ve şekillendirme aşamasında, düzensiz dağılım gösterirler. Bu düzensiz granüller, karo yüzeyinde farklı bölgelerde yoğunlaşarak homojen renkli görünümü bozarlar ve renk tonu oluşmasına sebep olurlar. Bu problemi ortadan kaldırmak için granül elek dağılımı 150 altı maksimum %5 olmalıdır (Anonim 2002b).

Granüllerin akış özellikleri pres kalıplarına doluş özelliklerini dolayısıyla da karonun kalitesini doğrudan etkilemektedir. Granül akışkanlığını etkileyen faktörler; tane boyut dağılımı, özgül ağırlıkları, şekilleri, aglomerasyon ve paketlenme dereceleri olarak sıralanabilir. Püskürtmeli kurutucudan çıkan granüllerin tane boyutları genellikle 100 – 600 mikron arasındadır. Bu aralıkta en çok 250 – 300 mikron boyutunda taneler vardır. Granüllerin homojenliği ve akış kabiliyetlerinin iyi olması için özellikle mümkün olduğunca küresel şekilli olması istenir (Anonim 2002b).

2.2.4. Şekillendirme

Hidrolik preslerle kuru presleme en yaygın karo şekillendirme metodudur. Şekillendirme kalıp içinde granüllerin mekanik olarak sıkıştırılması ile meydana gelir ve düzgün geometrilik seramik üretmek için en verimli şekillendirme metodlarından biridir (Anonim 2002a)

Preslemenin amacı pişirim esnasında ortaya çıkabilecek “siyah leke” veya gaz çıkışı problemleri ile uyumlu mümkün olan en yüksek yaş karo yoğunluğunu elde etmektir. Uygulanan presleme basıncı, burada karo yüzeyine gelen spesifik basınç değeri olarak bahsedilir ve genellikle 350 – 450 kg/cm²’dir. Basınç uygulanmasındaki net değer tanınabilmesi için karo kalınlığı önemle dikkate alınmalıdır. Çünkü pişirme sürecindeki preslenmiş karoda organik materyallerin yanması ve dönüşümüne izin verilebilmeli ve gaz çıkışı homojen olarak sağlanmalıdır. Standart şekillendirme basınçları preslenmiş karo yoğunluğu olarak 1.95-2.00 g/cm³ değerlerini verir. Artan karo boyutlarında kütleli yoğunluk değişimlerini telafi etmek için daha yüksek presleme basınçları (600 kg/cm²’ye kadar) gereklidir (Reed 1995, Biffi 1999, Anonim 2002a, Anonim 2002b).

Tozların iyi paketlenmesi ve sıkılaşması, pişmiş üründe küçülmeyi sınırlandıran ve poroziteyi düşüren yüksek yoğunluklu karo yapısını elde etmemizi sağlar. Diğer önemli faktör pres kalıp boşluğuna yüklenen tozların homojenliğidir. Pres kalıplarında optimum dolumu sağlayabilmek için sürgü ızgara yerleştirilmektedir. Bu cihazlar üreticiye kalıp boşluğunu doldurma değişimlerini sınırlandırmayı, yüzey hatalarını (gölgeli çizgiler, renk tonları

farklılıkları, vs.) azaltmayı ve boyutsal değişimleri sınırlandırmayı sağlamaktadır. Son yıllarda geometrik hatalar izostatik kalıpların devreye girmesi ile önemli şekilde azaltılmıştır (Anonim2002a, Anonim 2002b).

2.2.5. Kurutma

Şekillendirmeden sonra karo bünyesi nem içeriğini (0,2 – 0,5 %) düşürmek için kurutulur. Genelde seramik endüstrisinde kullanılan kurutucularda ısı transferi sıcak gazlardan karo yüzeyine konveksiyonla ya da bu gazlardan ve kurutucu duvarlarından karo yüzeyine radyasyon ile iletilir (Anonim 2002b).

Kurutma sıcaklığı 110 – 120°C arasındadır. Kurutma sonrası rutubet max- %0,5 civarında tutulabilmelidir. Porselen karo üretimlerinde genellikle elek ya da roto baskı teknikleri ile dekorlama yapılmaktadır. Sırlama hatlarında karoların taşınması veya aplikasyonu sırasında çatlak ve kırılmaların oluşmaması için yaklaşık 25-30 kg/cm²'lik kuru mukavemet değerine ihtiyaç duyulur(Biffi 1999, Anonim2002a, Anonim 2002b).

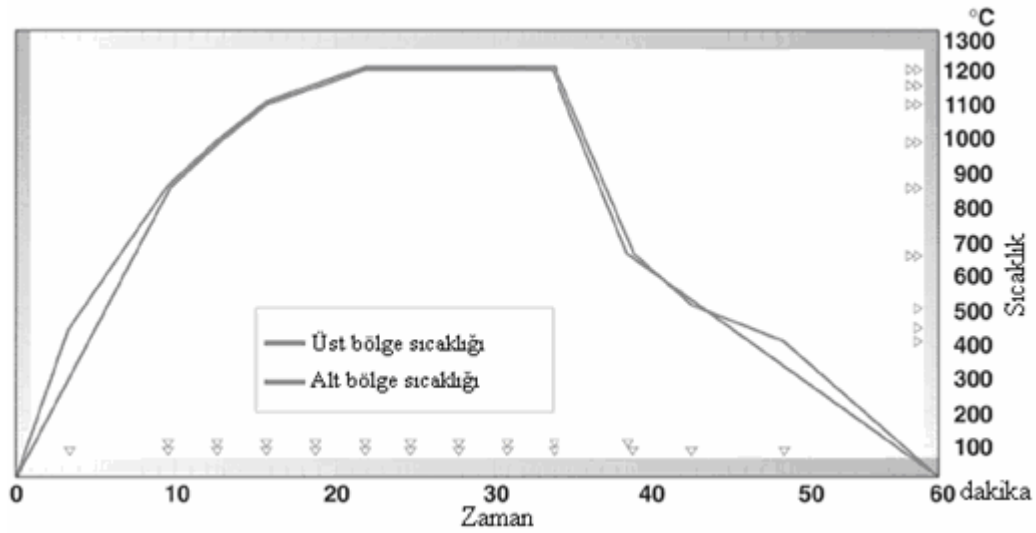
Kurutucular dikey veya yatay olabilir: teknolojik açıdan bunların her ikisi de aynıdır. Dikey kurutucularda kurutma döngüsü 45-60 dakika arasında değişir, karo boyutuna ve kalınlığına bağlıdır. Yatay kurutucularda döngü karo boyutlarına bağlı olarak 15-30 dakika aralığına düşer(Anonim 2002a).

2.2.6. Pişirme

Pişirim, porselen karo bünyelerinin vitrifikasyonunu ve boyutsal kararlılığı sağlamak için yapılır. En önemli faktörler, bünye bileşenlerinin reaktivitesi, çamurun öğütme derecesi, şekillendirme basıncı, pişirim sıcaklığı ve süresidir. (Reed 1995, Biffi 1999, Anonim 2002a).

Porselen karo bünyelerinde optimum sinterleme, kil bileşenlerinin reaktivitesine, feldspatlardan gelişen camsı faz kompozisyonuna ve giderek artan camsı faz miktarı ile viskozitesine bağlıdır. Kil kafesinin, camsı akış ile başlayan ve yoğun yapı oluşana kadar devam eden, karmaşık bozunma reaksiyonu pişirim sırasında temin edilen ısı enerjisi ile kontrol edilir. Çamurun öğütülmesi ve preslenmiş karo yoğunluğu gibi diğer faktörler reaksiyonun kinetiğini etkiler. Pişirim eğrisi karo geometrisini etkilemeden reaksiyonların gerçekleşeceği enerji

miktarını sağlamak için tasarlanır. Porselen karo için kullanılan pişirim döngüleri en küçük ve ince karolar (örneğin 20x20 cm, 7 mm kalınlığında) için 45 dakika ile en büyük ve kalın olanlar için (örneğin 60x60 cm, 12 mm kalınlığında) 90 dakika aralığındadır. Maksimum fırınlama sıcaklığı 1200 ile 1240°C arasındadır. Kesin sıcaklık değeri bünye kompozisyonuna, çamur öğütme derecesine, preslenmiş bünyenin yoğunluğuna, vb. bağlıdır. Son zamanlarda geliştirilen rulolu fırınlar – özellikle yüksek sıcaklıklar için dizayn edilenler- sofistike mikro işlemcili kontrol sistemlerini içerirler. Bunlar üreticilere pişirim şartlarının daha iyi kontrolünü sağlar ve sıcaklıkları çok dar toleranslar arasında tutar. Yüksek teknolojik otomasyonlu sistemler kullanıcıya gerçek zamanlı üretim bilgisi, fırınlama şartları ve çalışma parametreleri bilgilerini sağlar (Biffi 1999, Anonim2002a, Anonim 2002b).



Şekil 2.4. Porselen karolar için fırınlama eğrisi (Anonim 2002a)

Günümüz teknolojisinde porselen karo bünyeler hızlı pişirim fırınlarında pişirilir. Hızlı pişirim fırınları altı bölge altında incelenebilir (Anonim 2002b)

Fırın ön bölgesi:

Fırının giriş bölümünde, kurutma prosesinden arta kalan, sırlama sırasında kazanılan veya uygun olmayan depolama ile absorblanan suyun giderilmesi sağlanır. Fırın içinde karo, bünyesindeki fiziksel suyu atar ve fazla olması halinde karonun patlamasına yol açar. Fırının bu bölgesinde bu bölgeye ait

ısıtma aparatları yoktur. Bu bölgedeki sıcaklık, ön ısıtma rulolarının alt ve üstünde bulunan kanallar vasıtasıyla fırının ateş bölgesinden emilen sıcak hava ile elde edilmektedir (Anonim 2002b).

Bu bölgede fırın sıcaklıkları 200-500 °C aralığında değişir. Fakat hızlı pişirim döngüsünden ve buharlaşmanın endotermal doğasından dolayı malzemenin kendi sıcaklığı ancak 50-200 °C' dir (Anonim 2002b).

Ön ısıtma bölgesi:

Bu bölgede, sır veya bünyenin şişme, kaynama ve krater oluşumu veya renk değişimi oluşumunun engellenmesi için zorunlu olan gazın bünyeden atılması gerçekleşir (Anonim 2002b).

Ön ısıtma bölgesindeki sıcaklık aralığı bünyenin daha da önemlisi sırın tipine bağlı olarak değişmektedir. Kavramsal olarak, ön ısıtma sırın ergimeye başladığı, karonun yüzey porozitesinin düşmeye başladığı ve bundan dolayı gaz geçirgenliğinin birden düştüğü yerde son bulur. Sıcaklık aralıkları 500-700 °C aralığında olabilmekte, sırın kalitesi iyileştikçe 500-1000 °C sıcaklık aralığına ulaşabilmektedir. 350 °C' den sonra organikler, 750 °C' den sonra ise karbon yanmaya başlar ve gaz çıkışı olur. Bu gaz çıkışının sinterleşme gerçekleşmeden önce tamamlanmalıdır (Anonim 2002b).

Ön ısıtma bölgesi 573 °C de gerçekleşen α -kuvarsın β -kuvarsı olan hassas hal değişimini de içerir. Bu reaksiyon hacim değişimine sebep olduğu gibi tersinir bir reaksiyondur ve soğutma bölgesinde yeniden ortaya çıkar (Anonim 2002b).

Ateş bölgesi:

Fırın içindeki max sıcaklığa ulaşılan ve pişmenin gerçekleştiği bu bölümde bünye sinterlenir. Ateş bölgesinde hemen hemen karonun son boyutu elde edilir ve sır vitrifikasyonu tamamlanır. Pişme sonrası karoda % 6,5–7,5 küçülme meydana gelir (Anonim 2002b).

Hızlı soğutma bölgesi:

Bu bölge maksimum pişirim sıcaklığından yaklaşık 600 °C'ye kadar olan sıcaklık aralığını içerir. Bu süreç karonun olabildiğince hızlı soğutulmasına göre dizayn edilir, fakat kuvarsın hal dönüşümünün gerçekleştiği sıcaklığa kadar devam eder. Bu bölgede sıcaklığın hızlı düşüşü ve hem bünyede hem de sırın katı

hale geçişi gerçekleştiğinden şüphesiz ki tüm pişirim sürecindeki en kritik bölgelerden biridir (Anonim 2002b).

Yavaş soğutma bölgesi:

Kuvarsın oldukça hassas olan hal dönüşüm reaksiyonu bu bölgede gerçekleşir. 573 °C’ de tersinir reaksiyonun gerçekleşmesinden dolayı sermaik bünyede ani bir düşüş meydana gelir. Bu nedenle soğutma yavaş ve kendiliğinden gerçekleşmelidir. Hacim değışimi meydana geldiğinden reaksiyon için yeterince zaman verilmediğinde soğutma çatlağı meydana gelecektir (Anonim 2002b).

Fırının bu bölgesindeki sıcaklık 600-450 °C aralığında, karo bünyesinin gerçek sıcaklığıysa yaklaşık 700-500 °C aralığındadır (Anonim 2002b).

Son soğutma:

Bu bölgede karo kritik olan kuvars dönüşüm noktasından geçmiştir. Böylece son soğutma ürünün mümkün olduğunca düşük son sıcaklığa soğutulmasına göre tasarlanır. Herhangi bir reaksiyon gerekleşmediğı için daha düşük sıcaklıklarda karoların üzerine doğrudan soğuk hava üflenerek fırın çıkışı karo sıcaklığının 70–80 °C civarında olması sağlanır (Anonim 2002b).

2.2.7. Kalite ayırım

Kalite ayırım, karoların pazarın kalite ihtiyaçların göre seçilmesi ve alt gruplara ayrılmasıdır. Bitmiş ürünün karakteristiklerine etki etmese de, üretim prosesinde önemli bir rol oynar. Karonun kalite ayırımı şirket imajını belirlemede önemli bir araçtır. Bu nedenle kalite ayırım kriterleri büyük dikkat içerisinde belirlenmelidir (Anonim 2002a).

2.2.8. Parlatma ve köşe düzeltme

Parlatma işlemi karo yüzeyinden 0,8-1 mm kalınlığında bir tabakanın SiC esaslı aşındırıcılar ve su yardımıyla alınması ve yüzeyin parlak hale getirilmesidir. Oldukça sert porselen karo yüzeylerinin parlatılması sonucunda yüksek kalitede ayna benzeri yüzeyler elde edilir (Anonim 2002a, Anonim 2002b).

Parlatma aşamasının bölümleri:

- *Yüzey düzleme*: Elmas içerikli cihazlar kullanılır, bu operasyonun amacı karonun düzgünlüğündeki ve kalınlığındaki ufak farklılıkları elimine etmektir.

- *Yüzey aşındırma*: İri silisyum karbür bazlı aşındırıcılar kullanılır. Yüzey düzlemeye benzer olarak, bu operasyon karoyu mümkün olarak düz hale getirir ve herhangi çizik veya yüzey kusurlarını elimine etmektir.

- *Parlatma*: Bu tamamlamanın ilk aşamasıdır ve giderek azalan irilikte aşındırıcılar kullanılarak yüzey pürüzlülüğünün giderek azaltmayı içerir.

- *Tamamlama*: İnce ve çok ince aşındırıcılarla işlenerek yüzey ayna benzeri son halini alır.

Parlatmanın düzgün yapılabilmesi için karonun deformasyonsuz olması gereklidir. Aksi takdirde belli bir karo ebatına ayarlanmış makine daha kalın bir karo geldiğinde fazla basınçtan dolayı karoyu kırar. Karonun kendi içindeki deformasyon yüzünden ise karonun bazı yerlerine temas edip bazı yerlere edemez, bu yüzden ürünün her yerinde aynı parlatma olamaz. Kullanılan suyun temizliği de önem taşır. Parlatmada kullanılan su arıtmadan geldiği için içinde kirlilikler olabilmektedir ve bu küçük taneler elmas ile karonun arasına girdiğinde basınç etkisiyle karoyu çizer ve pürüzsüz bir yüzey elde etmek güçleşir (Anonim 2002a, Anonim 2002b).

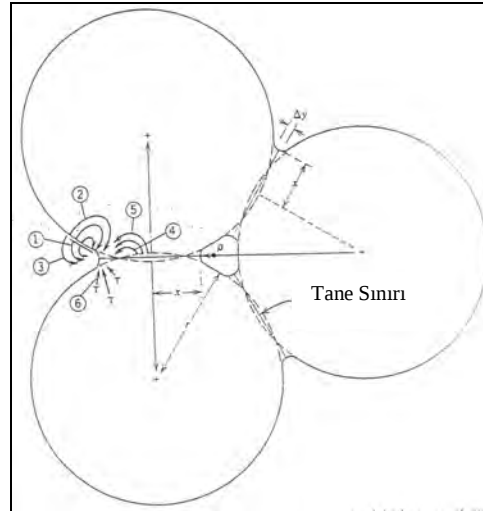
2.3. Porselen Karo Bünyelerinin Sinterleme Mekanizması

2.3.1. Viskoz akış sinterlemesi (Vitrifikasyon)

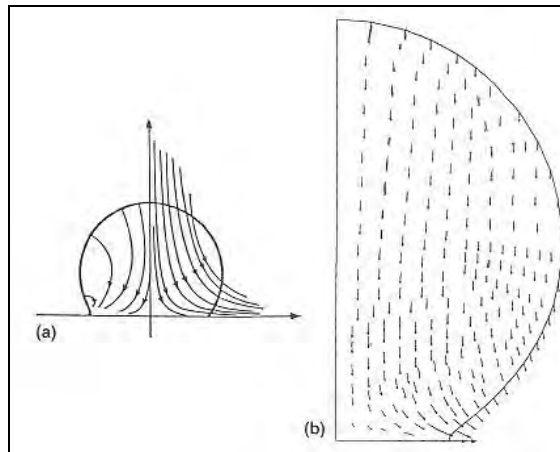
Viskoz sinterlemede malzeme taşınımı viskoz akış ile gerçekleşir. Katı hal sinterlemesi ile sinterlenen çok kristalli malzemelerde malzeme taşınımı kimyasal potansiyelin yüksek olduğu tane sınırlarından kimyasal potansiyelin düşük olduğu porlara doğru gerçekleşerek boyun oluşumunu sağlar. Şeki 2.5' de malzeme taşınımının sağlayan altı farklı difüzyon mekanizması görülmektedir (Rahaman 2003).

Amorf malzemelerde ise tane sınırları yoktur. Boyun oluşumu ve yoğunlaşma partiküllerin deformasyonu ile birlikte oluşan viskoz akışla sağlanır. Malzeme taşınımının ne yönde ve ne şekilde olduğu tam olarak tanımlanmış

değildir. Malzeme taşınımının gerçekleştiği belirli bir yol yoktur. Viskoz akışta taşınım mesafesinin mümkün olan en kısa mesafe olduğu kabul edilir. Şekil 2.6’ da viskoz akış sinterlemesi için muhtemel iki malzeme taşınımı görülmektedir (Rahaman 2003).



Şekil 2.5. Sinterlemenin ilk aşamalarında malzeme transferi için alternatif bölgeler (Kingery ve ark. 1976).



Şekil 2.6. Viskoz akışla gerçekleşen yoğunlaşma (Rahaman 2003).

Viskoz akış sinterlemesinde malzeme taşınımı için geliştirilen eşitlikler enerji denkliği üzerine oturtulmuştur. Viskoz akışla meydana gelen enerji kaybı, yüzey alanındaki azalmayla kazanılan enerji miktarına eşittir. Enerji denkliği

üzerine geliştirilen bu modeller genellikle amorf malzemelerin sinterleme kinetiklerinin açıklanmasında kullanılmaktadır (German 1996, Rahaman 2003).

2.3.1.1. Frenkel modeli

Sinterleme kinetiklerinin hesaplanmasında çeşitli modeller geliştirilmiştir. Viskoz akışta malzeme taşınımının sistemdeki enerji dengesi tarafından kontrol edildiği Frenkel tarafından ortaya konulmuştur. Frenkel viskoz akışla birlikte sistemde bir enerji kaybının söz konusu olduğunu ve sinterlenme hızının viskoz akıştaki enerji kaybı hızının yüzey alanındaki azalmadan kaynaklanan enerji değişim hızına eşitlemek suretiyle bulunabileceğini belirtmiştir (German 1996, Rahaman 2003).

Frenkel'in viskoz akış modeli sinterlemenin ilk kademelerindeki küresel, tek dağılımlı partikülleri tanımlar ve merkezleri birbirine yakın olan iki eşit partikülün çekme hızının hesaplanmasını sağlar. Frenkel modeli lineer çekmenin ilk %10'luk kısmında geçerlidir (Kim ve So 2000).

Frenkel'in küresel iki tane modelinde taneler arasında oluşan boyun çapı arttıkça taneler birbirine yaklaşır. Tane merkezleri arası mesafedeki değişimin toz paketindeki çekmeye eşit olduğu kabul edilir (Scherer 1987). İlk anda temas halinde olan iki partikül (Şekil 2.5) ele alınırsa, ρ ile ifade edilen ($\rho = x^2/4r$) eğriliğin küçük negatif yarıçapında partiküllerin yüzeyleriyle karşılaştırıldığında bir negatif basınç bulunmaktadır. Bu farklılık malzemenin por bölgesine viskoz akışına sebep olur. İlk boyun oluşum hızı Denklem (2.2)'de verilmiştir (Kingery ve ark. 1976).

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.2)$$

Temas yarıçapındaki artış $t^{1/2}$ ile orantılıdır; partiküller arasındaki alandaki artış direkt olarak zamanla orantılıdır. Bu prosesin hızını belirleyen çok önemli faktörler; yüzey gerilimi, viskozite ve partikül boyutudur. Meydana gelen küçülme partikül merkezlerinin birbirlerine yaklaşmasıyla belirlenir ve Denklem (2.3)'teki gibi ifade edilir (Kingery ve ark. 1976, Kim ve So 2000).

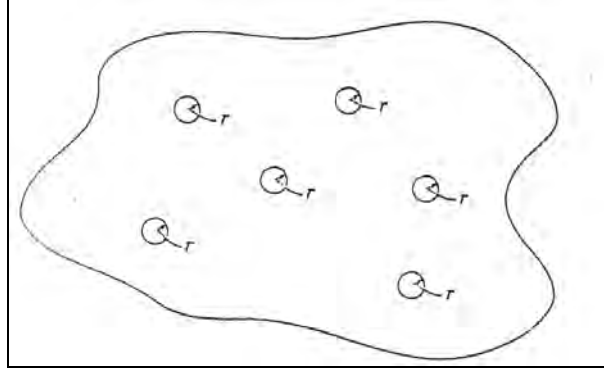
$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = \frac{9}{4} \frac{t}{r} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikten görüldüğü gibi küçülmenin ilk hızı yüzey gerilimiyle doğru, viskoziteyle ve partikül boyutuyla ters orantılıdır. Uzun süreler sonrasında oluşan durum, Şekil 2.7' de gösterildiği gibi bünye içerisinde meydana gelmiş küçük porlar şeklinde tanımlanabilir. Her bir porun iç kısmında bir negatif basınç mevcuttur; bu basınç $2\gamma/r$ ye eşittir. Toz kütlelerinin dışında, kütleyi sağlamlaştırmak için bir pozitif basınç bulunmaktadır; bu pozitif basıncın değeri de $2\gamma/r$ ye eşittir (Kingery ve ark. 1976).

2.3.1.2. Mackenzie ve Shuttleworth (M-S) modeli

Mackenzie ve Shuttleworth, bir viskoz bünyedeki eşit boyutlu izole porların varlığından kaynaklanan küçülmenin hızı için bir bağıntı geliştirmişlerdir. M-S modelinde, Frenkel metodu kullanılarak sinterleme sırasındaki çekme hızı küresel hücreler kullanılarak açıklanmıştır. Bu hücreler küresel porlar içeren bünyenin yoğunlaşmasını temsil etmektedir ve hücre boyutu sinterlenmiş bünyedeki por hacmi eşit olacak şekilde merkezi boşluklar seçilmek suretiyle belirlenmiştir. Sinterlenme sırasındaki hücrelerde meydana gelen çekmeler yüzey alanındaki değişim ve viskoz akış sırasındaki enerji kaybı dikkate alınarak hesaplanabilir (Scherer 1987).

Yüzey geriliminin etkisi tüm porların içerisinde oluşan $-2\gamma/r$ değerinde bir basınca eşittir ya da sıkıştırılamayan bir malzeme için toz kütlelerine uygulanan $+2\gamma/r$ büyüklüğünde bir hidrostatik basınç uygulanmasına eşittir (Kingery ve ark. 1976).



Şekil 2.7. Sinterleme prosesinin son aşamalarına doğru kapalı (izole) porlar içeren kütle (Kingery ve ark. 1976).

Gerçek problem, poroz malzemenin özelliklerini yoğun malzemenin viskozite ve porozitesinden belirlemektir. Kullanılan yaklaşımın metodu Denklem (2.4)'te verilmiştir.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{2}{3} \left(\frac{4}{3} \right)^{1/3} \rho^{1/3} - (1 - \rho)^{2/3} \rho^{1/3} \quad (2.4)$$

Burada “ ρ ” göreceli yoğunluktur; yığın yoğunluğun gerçek yoğunluğa oranıdır ya da ulaşılan gerçek yoğunluğun fraksiyonudur. “ n ” gerçek malzemenin birim hacmi başına por sayısıdır. Por sayısı por boyutuna ve göreceli yoğunluğa bağlıdır ve Denklem (2.5) ve Denklem (2.6)'da verilmiştir (Kingery ve ark. 1976).

$$\frac{4}{3} r^3 = \frac{\text{Por hacmi}}{\text{Katı hacmi}} = \frac{1 - \rho}{\rho} \quad (2.5)$$

$$\rho^{1/3} = \left(\frac{1 - \rho}{\rho} \right)^{1/3} \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r} \quad (2.6)$$

Denklem (2.6) Denklem (2.4) ile kombine edilirse Denklem (2.7)'yi verir.

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{3}{2r_0} (1 - \phi) \quad (2.7)$$

Burada r_0 partiküllerin ilk yarıçapıdır. Tam yoğunlaşma için Denklem (2.8) verilmiştir.

$$t_{sn} \sim \frac{1,5r_0}{\dots} \quad (2.8)$$

2.3.1.3. Scherer modeli

Tam yoğunluğa ulaşınca kadar sinterleme mekanizmasını tanımlayan tek bir model yoktur. Scherer'in silindirik modeli 0,94'e kadar açıklayabilmektedir. Scherer modeli, Frenkel ve M-S modelleri arasındaki boşluğu dolduran bir modeldir. Frenkel iki kürenin sinterlenmesini yüzey alanındaki azalmaya bağlı olan enerji boşalmasını, viskoz akışa bağlı olan enerji dağılımına eşitleyerek analiz etmiştir. Bu enerji dengesi M-S ve Scherer tarafından da kullanılmıştır. M-S modelinde varsayılan geometri küreseldir. Scherer'deki ise silindirlerin kübik olarak düzenlenmesine dayanmaktadır. M-S modeli özellikle sinterlemenin son evresine uygundur. Scherer modeli de özellikle jellerde bulunan yüksek gözenekli morfolojiler için uygundur (Jagota ve Dawson 1990, Kim ve So 2000).

2.3.2. Kontrol parametreleri

Viskoz akışla sinterlemede yoğunlaşma hızı sıvı fazın yüzey gerilimi, viskozitesi ve por çapı (r) ile kontrol edilmektedir. Sabit tane boyutunda, por çapının (r) partikül çapı (a) ile orantılı olduğu düşünülürse yoğunlaşma hızı

$$\sim \dots / \dots \quad (2.9)$$

yüzey gerilimi ve viskozite parametreleri ile kontrol edilmektedir (Denkme 2.9). Silikat sistemlerin pek çoğunda camsı fazın yüzey gerilimi kompozisyonla çok fazla bir değişiklik göstermez. Belirli sıcaklık aralığında yüzey gerilimindeki

değişim oldukça küçüktür. Bu nedenle yüzey gerilimi bileşimlerin tasarımında ya da prosesin kontrolünde herhangi bir zorluk oluşturmamaktadır. Tane boyutunun yoğunlaşma hızı üzerinde çok büyük bir etkisi vardır ve yoğunlaşma işleminin kontrolü için iyi bir şekilde kontrol edilmelidir. Yoğunlaşma hızı tane boyutu ile ters orantılıdır. 10 ' dan 1 ' a kadar olan tane boyutu değişiminde sinterlemenin hızı 10 kat artar. Ancak yine de yoğunlaşma hızı için en önemli değişken viskozitedir (Kingery ve ark. 1976 Rahaman 2003).

Camın sıcaklığa bağlı olan viskozitesi *Vogel-Fulcher-Tammann* eşitliği ile açıklanmıştır (Denklem 2.10).

$$\approx \exp(C/T-T_o) \quad (2.10)$$

Viskozite sıcaklığa bağlıdır. Bunun dışında viskozite kompozisyonla da değişir. Bu nedenle yoğunlaşma hızı kompozisyonun değiştirilmesi, sıcaklığın artırılması ile viskozitenin düşürülmesi yoluyla arttırılabilir (Rahman 2003). Kontrol açısından önemli olan parametre viskozite ve viskozitenin sıcaklıkla olan hızlı değişmesidir. Tipik bir soda-kireç-silika camı için 100°C' lik bir sıcaklık aralığında viskozite 1000 kat değişir; yoğunlaşma hızı da aynı sıcaklık aralığında eşit miktarda değişir. Bu sıcaklığın çok iyi bir şekilde kontrol edilmesi gerektiği anlamına gelir. Oluşan sıvı faz miktarı, yer çekimi kuvveti etkisi altında bünyenin deformasyonuna neden olacak şekilde aniden gelişen büyük miktardaki sıvı faz oluşumunu engellemek için kontrol altında tutulmalıdır. Bu nedenle kompozisyonlar ötektik noktalardan uzaklaşarak seçilmelidir (Kingery ve ark. 1976, Rahaman 2003).

2.3.2.1. Tane boyutunun etkisi

Sinterleme, yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında partikülleri bir arada tutan bağlanmadır. Mikroyapısal seviyede, bu bağlanma partikülerin birbirlerine temas ettikleri noktalarda partikülleri bağlayan boyunların gelişmesiyle oluşur (German).

Partiküllerin bir arada sinterlenmesi, sinterlenmemiş tozun yüksek yüzey enerjisini azaltmaya yönelik olan atomsal hareketlenmenin sonucudur. Birim

hacimdeki yüzey enerji partikül boyutuyla ters orantılıdır. Bu nedenle küçük olan partiküller daha fazla enerjiye sahiptir ve büyük partiküllere göre daha hızlı sinterlenmektedir (German).

Kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları ve çalışılan tane boyut dağılımı da geleneksel olarak bünyenin şekillendirilmesini ve sinterlenmesini kontrol eden parametre olarak kullanılmaktadır. Partikül boyut dağılımını kontrol ederek hem şekillendirme prosesini hem de pişirme davranışlarını etkilemek, son ürünün kalitesindeki varyasyonları azaltmak için önemlidir. Partikül boyut dağılımındaki değişimler, paketlemeyi, poroziteyi, por-boyut dağılımını, yüzey alanını, homojeniteyi ve aglomerasyonu etkiler. Çalışılan tane boyutunun azaltılması ile farklı mineral türleri arasındaki temasın artırılması istenilen reaksiyonların olma olasılığını arttırdığından sinterleme hızını artırır ve pişmiş ürünün homojenliği için gereklidir. Porselen karo ürünlerinin pişme sıcaklıklarının düşürülmesi alternatif ergitici kullanılması ve alkali oranının değiştirilmesinin yanı sıra plastik olmayan hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi temeline de dayanmaktadır (Villegas-Palacio ve Dinger 1996).

Bünye özellikleri ve bünyeyi oluşturan bileşenlerin tane boyut dağılımları kabul edilebilir yoğunlaşma ve piroplastik deformasyon derecesini yakalamada çok fazla etkide bulunur. Viskozite ile birlikte tane boyutunun göreceli büyüklükleri önemlidir; yoğunlaşma için gerekli süre boyunca yer çekimi kuvvetinin etkisiyle belirgin bir deformasyonun meydana gelmemesi için viskozite çok düşük olmamalıdır. Bu durum tane boyutunun bulunması gereken aralığı belirler. Bu sebepten dolayıdır ki tane boyut dağılımının kontrolü şekillendirme özelliklerini ve istenilen pişirme davranışını sağlamak amacıyla yapılır. Tane boyutu öyle bir aralıkta olmalıdır ki yüzey geriliminden kaynaklanan stresler yer çekiminden kaynaklanan streslerden yeterli derecede büyük olmalıdır. Fazla deformasyon olmadan malzemeyi yoğunlaştırmanın en iyi yolu, çok ince taneli malzemeler kullanmak ve bu malzemeleri homojen bir şekilde dağıtmaktır. Bu gereklilik silikat sistemlerinde yeterli miktarda talk ve killer kullanıldığında başarılı bir pişirimin gerçekleşmesinin sebebini açıklamaktadır. Bu malzemeler doğal olarak ince tanelidirler ve vitrifikasyon prosesi için yeterli olan itici gücü sağlarlar(Kingery ve ark. 1976, Villegas-Palacio ve Dinger 1996).

2.3.3. Porselen karo bünyelerinin sinterleme aşamaları ve gelişen kimyasal reaksiyonlar

Vitrifikasyon, önemli miktardaki sıvı fazın viskoz akışla taneler arasındaki porları doldurması ile yoğunlaşmanın sağlandığı sıvı faz sinterlemesi olarak tanımlanmaktadır. Vitrifikasyon için itici güç arayüz enerjisindeki azalmadır. Vitrifikasyon silikat sistemler olarak bilinen geleneksel killi seramikler için en genel sinterleme modelidir. Sinterleme prosesi sıvı faz oluşumu, çözüme ve kristallenme gibi fiziksel ve kimyasal değişimlerin yanı sıra çekme ve deformasyon gibi şekil değişikliklerini de içerir. Pişirim sıcaklığında silikat camı yapı oluşur ve kapiler kuvvetlerin etkisi altında viskoz akışla porları doldurarak yoğunlaşmayı sağlar. Aynı zamanda yapıda bağlayıcılık etkisi yaparak yerçekimi kuvvetine karşı bünyedeki deformasyonu engeller (Kingery ve ark. 1976, Rahaman 2003).

İstenilen özellikleri verecek bir pişirim işlemi için sıvı fazın miktarı ve viskozitesi yoğunlaşmanın gerçekleştiği sürenin doğru ayarlanması açısından önem taşımaktadır; yoğunlaşma süresi ürünün yerçekimi etkisiyle çökme veya eğilmesine fırsat vermeyecek şekilde ayarlanmalıdır. Bu iki prosesin yani küçülme ve deformasyonun birbirlerine göre göreceli ve mutlak hızları iyi bir pişirim işlemi için uygun olan sıcaklık ve kompozisyonları önemli ölçüde etkiler (Kingery ve ark. 1976).

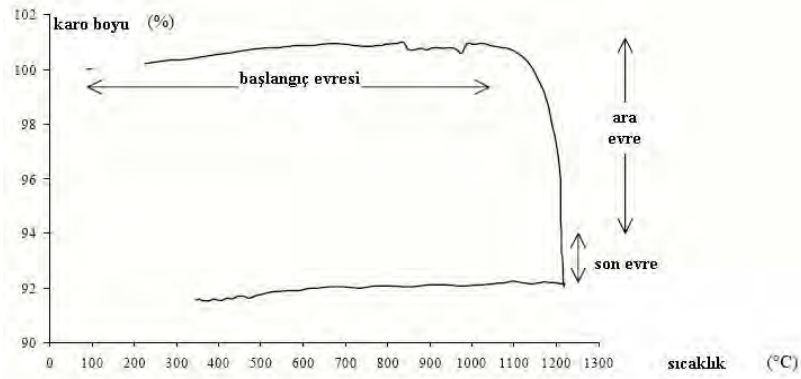
Porselen karo bünyeleri diğer seramik kaplama malzemelerine göre düşük su emme ve yüksek vitrifiye yapısı nedeniyle hızlı tek pişirimle 1200-1220°C gibi yüksek sıcaklıklarda ve 60 dakikadan daha kısa sürelerde, 5-10 dakikalık bekleme zamanlarıyla üretilmektedir. Porselen karo üretiminde, pişirim sırasında kinetik olarak gelişen pek çok reaksiyon termodinamik olarak kısa endüstriyel pişirim zamanlarından dolayı dengeye ulaşamaz. Termodinamik denge ve belirtilen faz ve reaksiyonlar için hesaplanan reaksiyon sıcaklıkları düşünüldüğünde, hızlı pişirim döngüleri oluşan fazların çoğu durumda yarı kararlı halde olmalarına neden olmaktadır. Bu nedenle hızlı pişirim prosesinden dolayı porselen karo bünyeleri dengede olmayan malzemeler olarak da tanımlanmaktadır (Cultrone ve ark. 2001, Zanelli ve ark. 2004, Martín-Márquez ve ark. 2007,).

Porselen karo üretiminin hızlı pişirim gerektirmesi ve hızlı pişirim süreci

sonunda ortaya çıkan değişiklikler bileşenlerin düşük reaktivite göstermelerine neden olur. Hızlı pişirim sürecinde en etkili olgu camı faz kaynağı olan feldispatın ergime davranışıdır. Feldispatın ergimesi ve kil ve kuvarsla reaksiyona girmesiyle oluşan camı fazın viskozitesi sinterleme hızını kontrol eder. Viskozite camı faz kompozisyonuna ve sıcaklığa bağılıdır (Zanelli ve ark. 2004).

Yapıda pişme homojenliğinin sağlanması için difüzyon mesafesi minimize edilmelidir. Farklı minerolojik bileşenler arasındaki etkileşim sayısını arttırmak, istenilen tepkimenin oluşmasına yardım edecektir. Ortalama tane boyutunun ve dağılımının öneminden başka pişme sırasında oluşan kristal fazların büyüklüğü, şekli, kompozisyonu da başlangıç malzemelerinin karışımı tarafından kontrol edilmektedir (Kara ve ark. 2006). Pişmiş bünyelerin yoğun mikroyapısı, az miktarda por ve amorf camı faz içinde gömülmüş küçük, birbirine bağlanmış müllit kristallerinden oluşmaktadır. Bünyenin sahip olduğu aşınma direncini ve sertliğini sağlayan sahip olduğu mikroyapıdır. Bünye kompozisyonu, çalışılan tane boyut dağılımı, sinterleme sıcaklığı ve süresi gibi sinterleme değişkenlerinin uygun şekilde ayarlanması ile istenilen mikroyapının elde edilir (Manfredini ve ark. 1995).

Porselen karolar için temel gereksinim düşük değerdeki su emme değeridir ($< 0.5\%$). Endüstriyel sinterleme prosesinde porselen karo bünyelerinde kalan kapalı porozite (genellikle $2-8\%$ aralığında) bünyelerden tamamen uzaklaştırılmaz. Bünyede kalan kapalı porozite, $<10\ \mu\text{m}$ den küçük küresel, gazla dolu olan düzensiz şekilli ve küçük porların birleşmesiyle oluşan $50\ \mu\text{m}$ ye kadar olan kaba porlardan oluşmaktadır. Bu da porselen bünyelerin daha fazla geliştirilmesini sınırlayan ana nedendir (Zanelli ve ark. 2004).



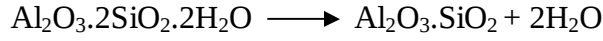
Şekil 2.8. Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi

Porselen karo bünyelerinde, yoğunlaşma partiküllerin yeniden düzenlenmesi ve viskoz akışla, gerçekleşir. Lineer çekme yaklaşık olarak % 8 civarındadır. Yaş bünyedeki geniş tane boyut ve por oranından dolayı pek çok sinterleme mekanizması (ergime, porların birleşmesi ve kabalaşma) aynı anda aktif haldedir. Bu da porselen karo bünyesi için yapılmak istenen etkili mikroyapı dizaynını zorlaştırır. Yoğunlaşma, belirli sıcaklıkta eriyiğin viskozitesine bağlı olarak ve sıvı faz içinde katıların çözünürlüğüyle hız kontrollü olarak görülür. Bununla birlikte, son evrede, kabalaşma ve kapalı porları dolduran gazların çözünürlüğü mikroyapıyı etkileyen en önemli olgu haline gelir. Şekil 2.8.' de gösterildiği gibi, porselen karo bünyelerinin pişirme davranışı üç ana aşamayla karakterize edilmektedir (Zanelli ve ark. 2004).

2.3.3.1. Başlangıç evresi

Başlangıç evresi, küçük boyut değişimleri meydana gelir. Genellikle 1050-1100 °C' ye kadar devam eder. Bu aşamada sinterleme mekanizması, spesifik yüzey alanındaki değişmeye karşılık lineer çekmenin karşılaştırılmasıyla değerlendirilir. Spesifik yüzeydeki kuvvetli azalma, en düşük sıcaklık ve en kısa zamanda yok denilebilecek kadar az olan genişlemeyle elde edilir. Spesifik yüzey alanındaki azalma %93 e kadar sürekli olarak devam ederken, lineer çekme daima %1 in altındadır. Bu durumda, 1000 °C' nin altındaki sıcaklıkta sinterleme için baskın mekanizma yüzey difüzyonudur. (Zanelli ve ark. 2004).

900-1000 °C' ye kadarki ana dönüşüm, killerin kristal suyunu kaybetmesi ve bunun sonucunda amorf fazın ve birincil müllitin oluşumudur. Kaolinitin kristal yapısı hidroksil gruplarını içerir ve bu grupların kristal suyunu kaybetmesi ile yaklaşık 550 °C' de metakaolin oluşur. Prosesin kimyasal denklemi aşağıdaki gibidir :



Suyun giderilme kinetiği suyun giderilme hızının kaolinin yüzey alanıyla doğru orantılı olduğunu verir. Bu endotermik bir prosestir. Kaolinitteki oktahedral olarak düzenlenmiş alüminyumun metakaolinde tetrahedral olarak düzenlenmiş alüminaya yeniden düzenlenmesiyle elde edilir. 573°C - kuvars dönüşümü gerçekleşir. Metakaolin spinel tipteki yapıya ve amorf silikaya 950-1000 °C' ler arasında dönüşür (Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998, Swapan ve Kausik 2003). Bu faz bazı araştırmacılara göre amorf silika ile birlikte $-\text{Al}_2\text{O}_3$ fazı, bazılarına göre ise daha fazla Si içeren ve bileşimi müllite yakın tek bir fazdır (Mcconville ve Lee 2005).

Metakaolinin bozunması süresince amorf silika serbest kalır. Bu serbest silika yüksek oranda reaktiftir ve ötektik eriyik oluşumuna yardımcı olur. Bu sıcaklıkta K-feldispatın silika ile peritektik eriyiği oluşmaya başlar. Ötektik ve peritektik sıcaklık feldispatın tipine bağlıdır. K-feldispat için peritektik eriyik 990 °C' de oluşurken Na-feldispat için 1050 °C' de oluşur (Kingery ve ark. 1976, Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998). Aslında büyük miktardaki sıvı faz metakaolinit ve feldispat-kuvars ötektiği ile oluşur. 900 °C' de zamanın ilerlemesi ile faz kompozisyonunun stabilizasyonu sağlanır. 1000 °C' de sıvı fazda belirgin bir artış meydana gelerek müllit oluşumu görülür (Zanelli ve ark. 2004).

Seramik bünyelerde birincil ve ikincil olmak üzere iki tip müllit gelişir. Spinel fazı kararlı olmadığından iyonlar ona doğru hareket eder ve (925-1075 °C arasında) çok kısa bir süre ortamda bulunur. 1075 °C' de müllite dönüşür. Müllitin oluşumuna kimyasal homojenlik önemli derecede etki etmektedir. Atomik seviyede müllitin oluşumu 980 °C de başlar. Fakat nanometre seviyesindeki homojenlik müllit oluşumunu 1300 °C' lere kadar geciktirebilir. Öncelikle birincil müllit kristalleri iyi kristallenmiş kaolinden müllit çekirdeklerinin birikmesiyle

oluşur. 1200 °C’ de eriyik silika çözünmesinin sonlanmasıyla doymuş hale gelir. Müllitin bir kısmı çözünebilir; ancak kuvarsın çözünmesi silika miktarını ve camın viskozitesini artırır. 1200 °C’ nin üzerinde ikincil müllit kristalleri kalan düzensiz kaolinitten oluşarak eriyik içinde çözünüp tekrar prizmatik kristaller olarak büyür. Ancak porselen karo bünyelerinde daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmadığından ikincil müllit kristalleri pek gözlenmez (Reed 1995, Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998, Kara ve ark. 2006).

Seramik bünyelerin mukavemeti artan müllit içeriği ile artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda iğnesel müllit taneleri büyüdüğü için az sayıda geniş müllit iğnelerinin oluşumuna neden olur. Büyük iğnesel taneler küçük olanlar kadar etkili şekilde birbirlerine bağlanamazlar ve bu da mukavemetin azalmasına neden olur. Bu nedenle pişirme sıcaklığı ve uygun boyuttaki iğnesel müllit tanelerinin doğru miktarda elde edilmesi istenilen mukavemet için çok önemlidir. İkincil müllit taneleri çubuksu yapılarından dolayı birincil müllitlere göre mukavemeti daha çok artırır (Carty ve Senapati 1998).

2.3.3.2. Ara evre

Ara evre, maksimum yoğunlaşmanın elde edildiği sıcaklık aralığında gerçekleşir. Maksimum yoğunluktaki faz kompozisyonu farklı sinterleme sıcaklıkları için çok fazla değişmez. Sadece çok yüksek ısı seviyelerde müllit ve camsı faz miktarlarında küçük değişimlerle kuvarsın çözünürlüğünde artış gözlenir (Zanelli ve ark. 2004).

Viskoz fazın kimyasındaki ana değişiklik, Na/K oranında değişme olmadan kademeli olarak silikada meydana gelen artıştır. Sıvı fazın özellikleri incelendiğinde sodyumlu ve potasyumlu bünyeler arasında viskozite farklılığının olduğu saptanmıştır. Sodyum formülasyonları, potasyum bünyelerine göre daha dar bir kompozisyon aralığı gösterir. Bu nedenle potasyum ve sodyum sıvı fazlarının viskozitesi arasındaki fark beklenildiği gibi potasyumca zengin eriyiğin daha viskoz olması yönündedir. Viskozite sıcaklıkla beraber düzenli bir şekilde düşer. Bu etki potasyumca zengin fazlarda daha geniş kimyasal kompozisyona sahip olmalarından dolayı daha fazla göze çarpmaktadır (Zanelli ve ark. 2003, Zanelli ve ark. 2004).

Yoğunlaşma hızı, viskoz akışın açık porları doldurmasıyla 1200 °C' ye kadar düzenli bir şekilde artar, fakat çekme maksimum değerine 1150 °C' ye yakın bir sıcaklıkta ulaşır ve daha yüksek sıcaklıklarda çok fazla değişim göstermez. Bu davranış faz dönüşümlerinin sonucu olarak meydana gelen hacim değişiklikleriyle ilgilidir. Özellikle kuvarsla feldispatın ötekiğindeki ergime sıvı fazın düşük yoğunluğundan dolayı hacimde % 10' luk bir artışa neden olur (Zanelli ve ark. 2004).

Sıvı fazın daha düşük viskozite değerleri daha fazla çekme değerlerine neden olur. Viskoz akışla meydana gelen yoğunlaşma hızı süreç sırasında sıvı fazın miktarından çok viskoziteye bağlıdır. Yoğunlaşma hızının kontrolü sıvı faz içinde katının çözünürlüğüyle sağlanır. En göze çarpan sıcaklığa bağlı olarak viskozitenin rolüdür (Zanelli ve ark. 2004).

2.3.3.3. Son evre

Kapalı porlar oluştuktan sonra sinterlemenin son evresi başlamaktadır. Sinterlemenin son evresi 1175 °C' nin üzerinde porların yapıdan uzaklaştırıldığı evredir; burada camsı faz içerisinde ince taneli müllit ve kalın taneli kuvars bulunmaktadır. Bu evrede faz kompozisyonları bir dengeye ulaşır ve sadece müllitin çözünme/çökelme dönüşümleri ve sıvı faz içinde kuvarsın bir miktar çözünümü gerçekleşir (Reed 1995, Zanelli ve ark. 2004).

1200 °C' de eriyik silika çözünmesinin sonlanmasıyla camsı faz doymuş hale gelir. Müllitin bir kısmı çözünebilir; ancak kuvarsın çözünmesi silika miktarını ve camın viskozitesini artırır. Silika yerine alümina gelmesi müllit oluşumunu yavaşlatır; ancak yüksek sıcaklıklarda müllit çözünme hızını düşürür. Büyük tane boyutlu kuvars yapıda kalmış olabilir. Tüm bu reaksiyonlar kimyasal difüzyon ve viskoz akış tarafından kontrol edildiklerinden, oluşturulan mikroyapı ısıtma hızı programına ve maksimum sıcaklığa dayanmaktadır. (Reed 1995).

Porselen karo bünyelerinin mikroyapısını etkileyen en önemli olgu kapalı porlar içindeki gazların çözünürlüğü ve porların kabalaşmasıdır. Por kabalaşması hızı sodyumca zengin bünyelerde viskozitenin düşüklüğünden dolayı daha fazladır. Bu nedenle de sıvı fazdaki Na/K oranına önemli derecede bağlıdır. Mikroyapıda viskozitenin çok düşük olmasından doğan kabalaşma karoda

deformasyona neden olacaktır. Bu nedenlerle, son aşamada kalan artık porozite miktarı, kabalaşma hızındaki artışa karşı olan yoğunlaşma hızının düşmesi olmak üzere birbirine zıt olarak etki eden iki mekanizmaya bağlıdır (Zanelli ve ark. 2004).

Bünyenin soğumaya başlaması ile cam fazdaki pyroplastik deformasyon ve yapıdaki gevşeme cam dönüşüm sıcaklığına ulaşılan kadar artık streslerin gerilimini engeller. Bünyenin, cam dönüşüm sıcaklığının altına soğutulmasıyla camsı yapıyla kristalin fazlar (müllit- kuvars- bazen alümina) arasındaki ısıl genişleme uyumsuzluğundan dolayı stresler gelişebilir. Kuvars dönüşümüne doğru olan soğutmanın devamında kuvars partikül hacminin % 2 azalmasıyla sonuçlanır. Buda kuvars taneleri ve cam matrisin çatlamasına neden olacak yeterli gerilmeleri yaratabilir. Çatlak şiddeti kuvars partikül boyutu ve soğutma hızı ile belirlenir (Carty ve Senapati 1998).

2.4. Porselen Karo Bünye Kompozisyonları

İstenilen mekanik özellikte ve düşük maliyette beyaz pişen porselen karo bünyelerinin üretiminde her bir hammaddenin oluşturduğu fazları ve nihai ürünün mikroyapısını nasıl ve ne şekilde etkilediğini bilmek önemlidir (Becker ve ark. 2000). Ürün performansı, yalnızca nispeten düşük sıcaklıklarda hızlı pişirim periyodunda porozite miktarını azaltacak şekilde bir camsı matris sağlayacak kompozisyon düzenlemesi yapılarak kazanılabilir (Sanchez 2002). Porselen karo bünyeleri ürün gerekliliklerinin bir fonksiyonu olan başlangıç kompozisyonunun dizaynı için pek çok olasılık sunmaktadır. En erişilebilir ve ekonomik kombinasyonlardan biri $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ üçlü sistemine bağlı olan kompozisyonlardır. M_2O ergitici alkali oksit olarak sodyum ve potasyum feldispattan sağlanabilir. Presle şekillendirmede düşük demir oksitli kaolinitik killer ve kaolenler koloidal partikül yapılarından dolayı büyük boyutlu partiküllerle bağlanma etkileriyle paketlenmeye yardımcı olurlar. Düşük ergime sıcaklıklarını sağlayan ötektik kompozisyonların oluşturulması toprak alkali oksitlerin (CaO ve MgO gibi) kullanılmasıyla sağlanır (Becker ve ark. 1999, Sanchez 2002).

Genellikle üç eksenli porselen bünyelerde camsı faz kompozisyonu, ergitici-alümina- silika ($[R_2O+RO]-Al_2O_3-SiO_2$) sisteminde cam oluşumuna dayanır. Çoğu geleneksel porselen karo kompozisyonlarında cam oluşum sınırı müllit faz bölgesinde yer alır, bu nedenle alüminanın fazlası camsı yapıdan müllit olarak kristallenir. Cam oluşum sınırı kristobalit faz bölgesiyle kesişirse kristobalit oluşacağı görülecektir. Pişirim sırasında oluşan camın miktarı ergitici (R_2O+RO) miktarlarıyla ve ısıtma işlemi sırasında bekletme zamanıyla belirlenir ve kararlı hal koşullarına ulaşıldığında kararlı hale gelir. Ergitici seviyesi camsı faz içerisinde alümina çözünürlüğünü de kesin olarak belirler ve geleneksel porselen kompozisyonlarına uygun pişirim sıcaklıkları aralığında $Al_2O_3:(R_2O+RO)$ oranı $1,19\pm0,1$ olarak belirlenmiştir. Alümina bu çözünürlüğü aştığında camdan ikincil müllit olarak kristallenme gerçekleşir. Camsı faz içerisindeki silika seviyesi yalnızca sıcaklıkla belirlenir ve artan sıcaklıkla birlikte artar. Kuvarsın çözünümü partikül boyutundan bağımsızdır, yüksek sıcaklıkta kararlı hale ulaşması için sisteme yeterli bekletme zamanı tanınır (Rambaldi ve ark. 2007, Carbajal ve ark. 2007).

Geleneksel seramik kompozisyonlarındaki camsı faz kompozisyonlarını karşılaştırmak için UMF(unity-molecular formula) ve Seger formül yaklaşımları kullanılır. UMF yaklaşımında cam bileşenlerinin konsantrasyonları R_2O , RO , R_2O_3 , RO_2 , standartları kullanılarak sunulur. R_2O : Na_2O , K_2O , Li_2O ve RO : MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , PbO bileşenleri ergiticileri temsil eder. R_2O_3 ağ yapıyı modifiye edici Al_2O_3 ' i, RO_2 cam yapıcı SiO_2 'i temsil eder. TiO_2 ve Fe_2O_3 geleneksel seramik bünyelerde düşük konsantrasyonlarından dolayı yok sayılır. UMF yaklaşımını kullanmak için tüm harman bileşenleri molar olarak çevrilir, ergiticiler (R_2O ve RO) toplanır ve harman ergitici molarlarına dönüştürülür. Bu nedenle Al_2O_3 ve SiO_2 seviyeleri ergiticiye olan mol oranına göre gösterilir (Rambaldi ve ark. 2007).

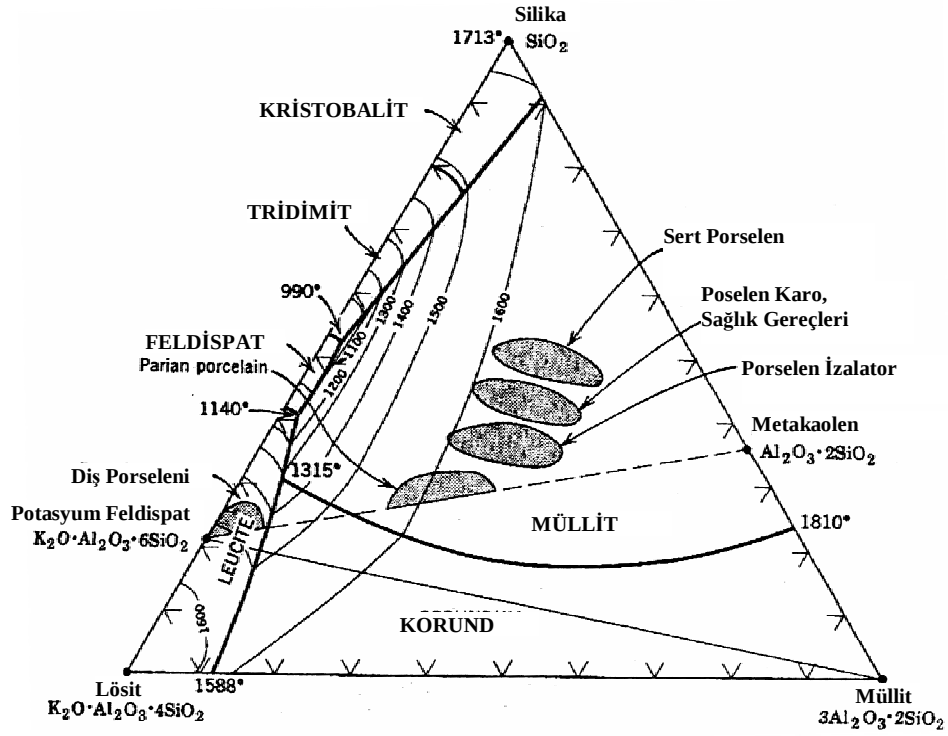
2.4.1. Na_2O/K_2O oranı

Kuvars-feldspat-müllit üçlü faz diyagramına dayalı olarak geliştirilen porselen karo bünyelerinde ergitici olarak sodyum-potasyum feldspat karışımının kullanılmasıyla olgunlaşma sıcaklığında azalma sağlanmaktadır. Bu etki camlarda

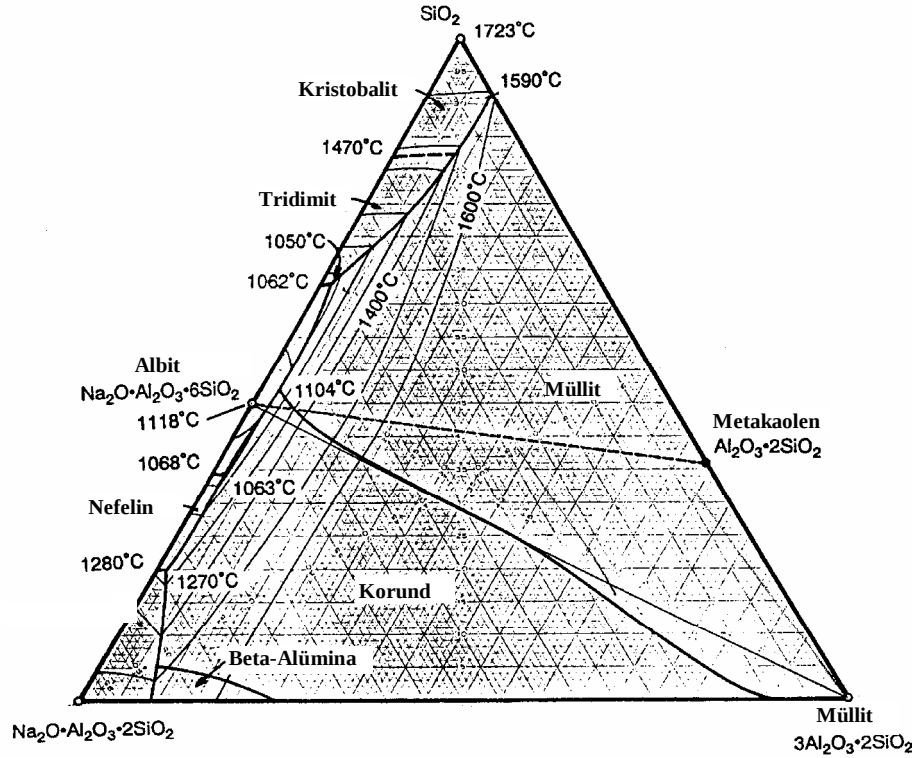
karışık alkali etkisiyle aynıdır. Alkali oranının ergime davranışına etkisinin anlaşılması ile piropplastik deformasyon, ısıtma süresindeki reaksiyonlar, mukavemet ve hızlı pişirim karakteristikleri anlaşılabilir (Vari 2000).

Maksimum yoğunlaşma sıcaklığı her kompozisyon için, içerdiği felsipat oranına ve yapısına göre farklılık göstermektedir. İlk eriyiğin oluşum sıcaklığı ve oluşan camsı fazı viskozitesi feldispatın çeşidine dolayısı ile alkali oranına bağlıdır. Ayrıca ergitici tipinin müllitin oluşumu ve kuvarsın çözünmesi üzerine etkisi büyüktür (Becker ve ark. 1999, Sanchez 2001).

Potasyum feldispat tek başına oldukça refrakter bir malzemedir. Ancak silikayla uygun miktarlarda kullanımı önem taşır (Viola ve Kovic 1994). Şekil 2.9' da görüldüğü gibi potasyum feldspat lösit faz bölgesinde yer aldığından anormal olarak ergir. Sodyum feldispat ise normal bir ergime davranışı gösterir. Potasyum feldispat ve sodyum feldispatın oluşturdıkları ötektik ve peritektik sıcaklıklar Şekil 2.9 ve Şekil 2.10' da verilmiştir. Potasyum feldispat 990°C de periektik oluştururken, sodyum feldispat için ötektik sıcaklık 1050°C dir (Becker ve ark. 1999). K-feldispat sistemlerindeki düşük sıcaklıkta eriyik oluşumu seramik bünyelerin pişirim sıcaklığını düşürmek için avantajlıdır. Potasyumla silikanın istenilen sıcaklıkta reaksiyonu başlatmama riski ile karşılaşılması durumunda göreceli olarak küçük miktarlarda sodyum feldispat ilave edilmelidir (Viola ve Kovic 1994).

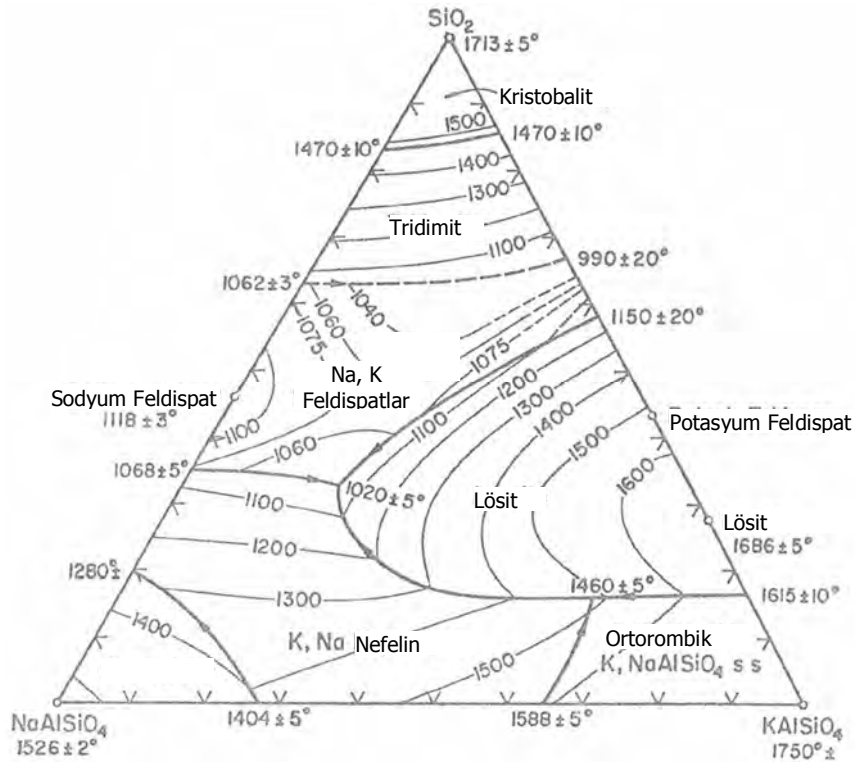


Şekil 2.9. $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ faz diyagramının silika-lössit-müllit bölgesi (Becker ve ark. 1999)



Şekil 2.10. $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ faz diyagramının silika-carnegieite-müllit bölgesi (Viola ve Kovic 1994).

Kuvarsın eriyik içindeki çözünme hızı ve müllitin oluşumu eriyiğin viskozitesine bağlıdır. Potasyum feldispat kullanımıyla oluşan camı fazın viskozitesi sodyum feldispatı göre daha fazladır. Yüksek viskozite kuvarsın çözünme prosesini etkilediğinden potasyum feldispatın ergitici olarak kullanıldığı durumda çözünen kuvars miktarı daha az olacaktır. Müllit oluşumu da yapıda kalan artık kuvars miktarı ile doğru orantılı olduğundan yüksek miktarda potasyum içeren kompozisyonlarda müllit miktarı daha fazla olacaktır. Sodyum camı fazının sağladığı düşük viskozite, potasyumlu kompozisyonun daha yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile dengelenebilir. Şekil 2.11' de verilen faz diyagramında da görüldüğü gibi Na/K oranının uygun şekilde ayarlanması Na_2O - SiO_2 ötektik sıcaklığı düşürülürken ile istenmeyen deformasyon oluşum riski de azaltılır (Viola ve Kovic 1994, Becker ve ark. 2000, Sanchez ve ark. 2001, Scharrer ve Geol 1950).



Şekil 2.11. SiO_2 -Na-Feldispat-K-Feldispat sistemine ait denge diyagramı (Scharrer ve Geol 1950).

K-feldispat daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaya rağmen “Swapan ve Kausik (2003)” yaptıkları çalışmada Na-feldispat içeren kompozisyonlarda daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek yoğunluklara ulaşılmıştır. Bunun temel nedeni oluşan ergimiş camsı faz viskozitesinin K-feldispat içeren kompozisyonlarda Na-feldispat içeren kompozisyonlara göre daha yüksek olmasıdır. Porselen karo bünyelerinin sinterlenmesinde en etkin parametre camsı faz miktarından çok camsı fazı viskozitesidir. Ürünün sinterlenme sırasındaki deformasyonunun azaltılması açısından K-feldispat avantajlı görünürken sinterlenme kinetiğinin arttırılması bakımından Na-feldispat daha avantajlıdır.

2.4.2. Nefelin siyenitin ergitici ilave olarak kullanılması

Feldispatlar porselen karo üretiminde yüksek alkali içeriklerinden dolayı ergitici olarak kullanılmaktadır. Nefelin siyenitin de pişme sıcaklığını düşürmesi ve camsı faz içerisindeki alkali seviyesini artırması nedeniyle porselen karo bünyelerinde kullanılabilirliği araştırılmaktadır. Nefelin siyenitin porselen karo üretiminde feldspata karşı sahip olduğu üstünlük, nefelin siyenitin pişme sıcaklığını düşürerek enerji tasarrufunu sağlamasıdır (Esposito ve ark. 2005)

Feldispatlarla karşılaştırıldığında alkali oksit oranının oldukça yüksek olması, feldispatlarda K_2O+Na_2O oranı %9-12 arasında iken bu oran nefelin siyenitte %14 den fazladır, ve ergime sıcaklığının daha düşük olması nefelin siyenitin getirdiği avantajlardır (Esposito ve ark. 2005). Alkalilerin fazla olması durumunda sıvı faz oluşumu artmakta ve sıvı faz içerisinde uçucu karaktere sahip maddeler daha kolay uzaklaşabilmektedir. Aynı zamanda, camsı faz içerisinde çözünebilen maddeler ve sıvı faz ile sinterleme daha kolay olmaktadır. Bu nedenle alkali içeriği yüksek olan nefelin siyenitte küçülme miktarı yüksektir. Bu durumda oluşan camsı fazın viskozite davranışı uçucu maddelerin uzaklaşmasında ve yoğunlaşma üzerinde etkindir. Ancak nefelin siyenitin yüksek toplu küçülme göstermesi kullanım açısından bir dezavantajdır (Ceylan ve ark 2005, Salem ve ark. 2008).

Ayrıca feldispat yerine nefelin siyenit ilavesiyle bünyenin daha iyi sinterlenmesi sağlanacak, böylece açık porozite oranı düşerek, bünyenin su emme

değerleri düşecektir. Bunun yanında sıvı faz sayesinde yoğunlaşmanın daha fazla olmasından dolayı nefelin siyenit bünyenin pişme mukavemetini de arttıracaktır (Ceylan ve ark. 2005, Esposito ve ark. 2005, Salem ve ark. 2008).

“Esposito ve ark. (2005)” yapmış oldukları çalışmada nefelin siyenitin kullanıldığı örneklerde maksimum yoğunlaşma değerlerine daha kısa bekleme zamanlarında ulaşıldığı bundan dolayı nefelin siyenitin bünyenin sinterlenmesini geliştirdiği belirlenmiştir. Nefelin siyenit ilaveli örneklerde standart kompozisyona göre daha kısa bekleme zamanlarında daha fazla çekme gözlenmiştir. Yüksek miktarda nefelin siyenit kullanımı dar aralıklı boyutsal kararlılığa neden olur. Sıvı fazın düşük viskozitesi nefelin siyenitin artmasıyla azalır ve daha fazla çekmeye neden olurken daha büyük boyuttaki por miktarının artmasına da sebep olur. Yapılan çalışmada bünyede bulunan fazlar incelendiğinde, nefelin siyenit daha fazla vitrifikasyon sağlamıştır. Artan nefelin siyenit oranıyla birlikte camsı fazın da arttığı belirlenmiştir. Buna göre de diğer kuvars ve müllit kristal fazları alkalice aşırı doymuş camsı matris içinde kararsızdırlar ve kolayca çözünürler.

2.4.3. Li_2O 'in porselen karo bünyeleri üzerine etkileri

Lityum, termal kararlılığı, yüksek akışkanlık kapasitesi ve viskoziteyi geliştirme özelliklerinden dolayı seramik bünyelerde kullanılabilirliği araştırılan seçeneklerden biri olmuştur. Lityumun seramik malzemelerin üretiminde temel kullanım amacı ergiticilik kapasitesinden kaynaklanmaktadır. Lityum en küçük katı element olduğu için ergitici elverişliliği en etkindir ve enerji gereksinimini azaltma fırsatını yaratır (Merivale 2003).

Bir lityum kaynağı olarak kullanılan spodumen – feldispat karışımlarının lityum miktarına bağlı olarak sadece feldispatlara göre ergime sıcaklıkları daha düşüktür. Spodumenin %2 gibi oldukça az miktarları ergiticiliği sağlar. Lityum ergitici olarak camsı faz içinde tamamen çözünür ve pişirim sıcaklığı ve zamanını düşürdüğü gibi genleşmeyi de azaltır (Merivale 2003, Gines 2004, Tucci ve ark. 2007).

Lityumun düşük ilaveleri diğer ergiticilerle kombinasyonlu olarak seramik bünyelerde düşük sıcaklıklarda camsı faz oluşumunu destekler.

Bünyedeki daha fazla spodumen ilavesi, soda ile ötektik oluşturduğu için daha düşük vitrifikasyon sıcaklığı demektir. Lityum camı faz için hızlandırıcı etki yaratarak su emme miktarını düşürür. Spodumenin bünyenin porozitesi üzerine etkisi, miktarına ve kullanılan diğer ergiticilere bağlı olarak poroziteyi düşürücü ya da artırıcı olabilir. Nefelinli siyenit ve spodumen yoğunluğu artırarak poroziteyi düşürür. Feldispat ve spodumen ise yoğunluğu düşürürken poroziteyi artırır (Merivale 2003 Tucci ve ark. 2007).

“Tucci ve ark. (2007)” nın yaptıkları çalışmada spodumenin bir kısım ergitici bileşenle yer değiştirmesi standart kompozisyonla karşılaştırıldığında her sıcaklıkta daha fazla yoğunlaşma sağlamıştır. Spodumenin varlığında oluşan sıvı fazın düşük viskozitesi, lityumun diğer alkali iyonlara göre daha küçük olan iyon boyutuyla da açıklanmaktadır. Daha düşük viskoziteye sahip sıvı faz, partiküller boyunca olan boşlukları daha kolay doldurur ve porların daha küçük boyutta olmasını sağlar. Çünkü pişirim sırasında oluşan gazlar yığından daha kolay bir şekilde uzaklaşabilecektir. Ayrıca oluşan sıvı fazın düşük viskozitede olması iğnesel şekilli kristallenen ikincil müllit kristallerinin daha büyük aspect oranında olmalarını sağlayacaktır.

Porselen karo bünyelerinde spodumenin varlığı mekanik karakteristikler açısından incelendiğinde, düşük viskozitedeki sıvı faz oluşumu ürünlerin sinterlenme performansını geliştirerek, poroziteyi düşürür ve kristalizasyonun daha uzun iğnemesi müllit kristalleri şeklinde gerçekleşmesini sağlayacaktır. Bu da bünyelerin mekanik karakteristiklerini daha da geliştirecektir (Tucci ve ark. 2007).

“Tucci ve ark. (2007)” tarafından yapılan çalışmada spodumenin varlığında daha düşük viskozitede camı fazın gelişimi küçülmede azalmaya da neden olmuştur. Bu olgu spodumenin 1000°C de gerçekleşen geri dönüşümsüz -

faz dönüşümüyle açıklanmaktadır. Bu durumda hacimde belirgin bir artış meydana gelirken, fazındaki spodumenin 3,2g/cm³ olan yoğunluğu spodumen olarak 2,4g/cm³'e düşmektedir. Sonuç olarak küçülmedeki azalma pişmiş ürünün boyutsal kararlılığı için özellikle endüstriyel üretimdeki büyük boyutlu parçalar için tercih edilir.

Porselen bünyelerde müllit oluşumuyla ilgili geniş çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bir çalışmaya göre ikincil müllit kristallerinin killerin kalan feldispatla

olan reaksiyonlarıyla oluştuğu belirlenmiştir. Mllitler kalan kil yüzeyinden daha az viskoz feldispat kalıntıları içine doğru büyümeye başlar. Matrisin viskozitesi düştükçe ikincil müllit boyutları da artış gösterir. Bu da yapılan bu çalışma sonuçlarını doğrulamaktadır. Spodumenin varlığında düşük viskoziteli eriyiğin gelişimi daha uzun müllit kristallerinin gelişimini desteklemiştir (Iqbal ve Lee 1999, Iqbal ve ark. 2000, Lu ve ark. 2004, Tucci ve ark. 2007).

2.4.4. Toprak alkali oksitlerin (MgO, CaO) ergitici ilave olarak etkileri

Sinterlemeyi hızlandırıcı olarak kullanılan magnezyum silikatların porselen karo bünyelerin teknolojik davranışlarına olan etkisi zerine “Dondi ve ark. (2002)” tarafından yapılan çalışmada magnezyumca zengin olan bünyelerin daha reaktif olduğu, magnezyumun sinterlemeyi hızlandırarak olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü ve porozite miktarını azaltırken bünyenin pişme aralığını daralttığı belirlenmiştir. Yapılan alışma, sıvı fazın kimyasal kompozisyonu nedeni ile kapalı porozitenin 1140-1160°C sıcaklık aralığında azaltılamadığını göstermiştir. Tersine 1160-1180°C sıcaklık aralığında porozite miktarında bir azalma gözlenmiştir. Bununla beraber magnezyum bakımından zengin bünyeler porozite miktarındaki azalmaya rağmen mekanik performansın bir miktar kötüleşmesine neden olmuştur. Bu nedenle bünyelerin mukavemetinde sadece porozitenin değil faz miktarlarının, por boyutu ve artık streslerin de önemli rol oynadığı belirlenmiştir.

“Mukhopadhyay ve ark. (2003)” illitik kil kompozisyonu içeren bünyelere yapılan talk ilavesinin ısı, mekanik zelikler ve mikroyapı üzerine olan etkilerini incelemiştir. Talk $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilen magnezyum silikattır. Yapılan uygun ilaveyle oluşturulan talk/feldispat kompozisyonunun vitrifikasyon sıcaklığını düşürdüğü gözlenmiştir. Talk ilavesiyle bünyede yer alan MgO in, daha düşük viskozitede daha fazla sıvı oluşumunu sağladığı, olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü ancak bünyenin pişme aralığını daralttığı belirlenmiştir. Yapılan %3 lk talk ilavesinin bünyede artık kuvars miktarını azaltarak ısı genleşme yüzdesini düşürdüğü, daha fazla yapılan ilavelerde ise yapıdaki porların dolayısı ile de camsı fazın genleşmesine neden olduğu belirlenmiştir.

Mg^{+2} ve/veya Ca^{+2} iyonlarının bünye formulasyonuna beraber ilavesinin maksimum sinterleme sıcaklığı, süresi ve pişme küçülmesi gibi teknik parametreleri üzerine olan etkileri incelenen çalışmada, kalsit ve kaolen kullanımı ile yüksek beyazlık değerlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Ancak kalsit ve kaolen kullanımı sonucunda pişme sıcaklıklarının önemli oranda yükselmesi nedeni ile sinterlemeyi kolaylaştıran manyezit ilavesi ile sinterleme sıcaklıklarının düşürülebildiği gözlenmiştir. CaO kaynağı olarak ilave edilen kalsit pişme küçülmesini düşürürken su emmede artışa neden olmuştur ve vitrifikasyon düzeyinin düştüğü belirlenmiştir. Kalsit ile birlikte MgO kaynağı olarak kompozisyona ilave edilen Eskişehir kili yüksek reaktiviteye sahip olmasından dolayı vitrifikasyon karakteristiklerini geliştirmiştir. Uygun oranlarda manyezit/kalsit kullanımı ile pişme sıcaklıklarının 20-30°C düşürülebildiği görülmüştür. Kalsit, manyezit kullanımı ile pişme sıcaklıkları ekonomik olarak kabul edilebilir seviyede olan zirkonsuz, yüksek beyazlıkta bünye geliştirilmiştir (Çiğdemir 2005).

Yapılan başka bir çalışmada, karbonatça zengin kompozisyonların bünye ve faz gelişim özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmaya göre, yapısal ve minerolojik olarak en büyük değişiklikler karbonat içeren örnekler 800°C nin üzerinde pişirildiğinde gözlemlenmiştir. Genelde ergime, yapıda karbonatlar bulunduğu düşük sıcaklıklarda (~800°C) başlar. Karbonatlardan gelen Ca ve Mg ergitici bileşen olarak davranır, fakat bazı durumlarda 1000°C nin üzerindeki sıcaklıklarda vitrifikasyon dercesini sınırlar. Gerçekten karbonatların yapıda olmadığı durumda yüksek sıcaklıklarda vitrifikasyon daha fazladır. Bu karbonatsız örneklerin matrisindeki filosilikatlarla açıklanabilir. Karbonatsız kilce zengin malzemeler filosilikatların bozunumunu 700-900°C arasında gerçekleştirir, bunu 1000°C üzerinde gerçekleşen vitrifikasyon izler. Yüksek sıcaklık Ca (veya Mg) silikatların oluşumunda etkili olmayarak kristal suyun giderilmesi ve önemli miktarda H₂O'un uzaklaştırılması ile yüksek sıcaklıklarda fazla ergimeye yardımcı olurlar. Diğer taraftan örneklerdeki yüksek SiO₂ eriyiğın silikaca yüksek olma olasılığını artırır. Karbonatça zengin malzemeler filosilikatların bozunumu üzerinde olan faz dönüşümü, yeni Ca (veya Mg) silikat ve alümina silikatların oluşumunu içerir. Karbonatlı örneklerde, karbonat ve silikatlar arasındaki

reaksiyon Ca-silikat oluşumunun 800°C de başladığını göstermektedir. Bu durumda vitrifikasyon daha düşük sıcaklıklarda başlar ancak yüksek sıcaklıklarda sınırlıdır (Cultrone 2001).

Geleneksel porselen bünyesine alternatif olarak mikroyapıda anortit kristallerinin oluşturulmasıyla, yüksek kristal/camsı faz oranına ve daha iyi özelliklere sahip kompozisyon geliştirme amaçlı yapılan çalışmada vitrifikasyon sıcaklığı görünür porozitenin yaklaşık olarak sıfıra ulaştığı sıcaklık 1200°C olarak belirlenmiş bu sıcaklıktan sonra ise yoğunlaşmada düşüş gözlenmiş ve bu por hacmindeki genleşme ile açıklanmıştır. Geleneksel porselen bünyeleri ~65 camsı faz (~35 kristal faz) içerirken, çalışılan alternatif bünyelerde ~28 camsı faz (~72 kristal, anortit-korund-kristobalit, faz) içermektedir. Elde edilen yoğunluk ve porozite miktarları hemen hemen geleneksel bünye ile aynı olduğu halde elde edilen daha yüksek mukavemet değerleri kristal/camsı faz oranının yüksek olmasından ya da daha küçük porozite boyutlarıyla (5-25 m) açıklanmıştır. Anortit fazlı porselen bünyenin sahip olduğu ısı genleşme katsayısı geleneksel ürünlerin sahip olduğu değerden çok daha küçük elde edilmiştir. Bu da malzemenin ısı şoka karşı dirençli olacağını göstermektedir. Örnekler için renk değerleri kontrol edildiğinde L= ~80 değerinin elde edilmesi önemlidir (Capoglu ve Taskiran 2004, Taskiran ve ark. 2005).

2.4.5. Borik asit ilavesinin porselen karo bünyeleri üzerine etkileri

Borik asit cam kompozisyonlarında akışkanlaştırıcı ve ağ yapıcı olarak rol oynar. Özellikle, alkali oranının diğer özelliklere etkisi nedeniyle düşük olduğu durumlarda, borik asit ergime sıcaklığının düşürülmesini sağlar. Borik asitin, seramik sektöründe yaygın olarak seramik kaplama malzemelerinde kullanımı da söz konusudur. Borik asit seramik karo bünye kompozisyonlarında alternatif bir akışkanlaştırıcı ve güçlü bir inorganik bağlayıcı olarak rol oynar. Bünyelerde az miktarda borik asit kullanımı pişme esnasında düşük vizkoziteye sahip camsı faz miktarını önemli ölçüde etkiler. Preslenmiş ham karo mukavemetini yaklaşık % 40 oranında artırır. Pişme süresini % 10-20 oranında düşürerek ve fırına giren ürün miktarını artırarak üretim verimliliğinin artmasını sağlar. Kuru mekanik mukavemetin (%30-80) artmasını sağlayarak, ham karo

kalınlığını düşürür. Borik asitin güçlü bir akışkanlaştırıcı olması nedeniyle kompozisyonda feldispat miktarı %20 oranında azaltılabilir. Pişme sıcaklıklarının uygun oranlarda kullanımlarında, yaklaşık %25 düşmesine neden olur ve dolayısıyla enerjiden tasarruf sağlar (Mostafa ve ark. 2002, Anonim 2006).

Porselen karo üretiminde yine aynı amaçlarla, borik asitin alternatif akışkanlaştırıcı olarak bünye kompozisyonlarında kullanımı ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. “Moreno ve ark. (2000)” yaptıkları çalışmada kullanılan farklı bor bileşiklerinin, çamurun reolojik özellikleri, elde edilen granüllerin preslenme davranışları ve sinterleme gibi proses kademelerini ve nihai ürünün mikroyapısını ne şekilde etkilediği incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kompozisyonlarda az miktarda B_2O_3 kullanımı vitrifikasyon hızını artırarak, bünyenin pişme sıcaklığını ve o sıcaklıkta bekleme süresini azaltır. Düşük miktarlarda kullanımı, elde edilen tozların presleme davranışını etkilemediği gibi pişme sonrası boyutsal farklılıklara neden olmaz. Bununla birlikte, borik asitin çamur reolojisini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Yapılan çalışmada, hydroboracite ve borax kullanıldığında çamurun normal vizkozite değerlerinde olması için gerekli deflokulant miktarı artmaktadır. % 0,9 oranında borik asit (%0,5 B_2O_3) kullanımının ise çamur reolojisini çok fazla etkilemediği görülmüştür. Borik asit kullanılan bünyelerde çamurun akış özelliklerini iyileştirmek ve normal değerlerde tutmak amacıyla, kullanılması gereken uygun deflokulant miktarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılması gereklidir.

Yapılan diğer bir çalışmada ise inorganik borik asit bileşenleri içeren porselen karo bünyelerinde pişme sonrası kapalı porozite miktarında önemli ölçüde artış görüldüğü tespit edilmiştir. İnorganik borik asit bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda buhar basınçlarının yüksek olmasından dolayı sinterleme esnasında gazların dışarı atılmasını zorlaştırdığı ve kabarcıklenme eğilimini artırdığı görülmüştür. Porselen bünyelerde %1 üzerinde borik asit kullanımının kapalı porozite miktarında artışa neden olmasından dolayı bu miktarın üzerinde kullanılması porselen karo fiziksel özelliklerini kötü yönde etkileyecektir. Bu nedenle, yapılan ilavelerin sistematik olarak yapılması ve etkilerinin bilimsel

verilerle ve teknolojik ölçümlerle desteklenmesi gerekmektedir (Sabrina ve Albers 2002).

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü ile TÜBİTAK SAM tarafından yürütülen "Porselen Karo Bünyelerine Borik Asit Etkileri" konulu proje sonuçlarına göre, porselen bünyelerde uygun oranlarda borik asit kullanımının sıvı fazın viskozitesini düşürdüğü ve daha düşük sıcaklıklarda daha hızlı sinterleme sağladığı görülmüştür. Borik asidin güçlü bir akışkanlaştırıcı olması nedeniyle kompozisyonda kullanılan feldispat miktarının, azaltılabildiği ve böylece yerine daha ucuz ve işlevsel kullanılmasının olanaklı olduğu belirlenmiştir. Borik asitin inorganik bağlayıcı özelliğinden dolayı kuru mukavemet artışı sağladığı görülmüştür. Bu artış, düşük kuru mukavemetlerden dolayı üretim kayıplarını azaltacağı gibi, karoların daha ince basılmasına ve hammaddeden de tasarrufa yol açacaktır (Anonim 2005).

2.4.6. Frit ve cam ilavelerinin porselen karo bünyeleri üzerine etkileri

Porselen karo üretim hızlarını artırmak ve sinterleme sıcaklığını düşürmek amacıyla porselen karo bünyelerinde frit ve cam gibi kolay ergime sağlayan ilaveler denenmiştir. Frit ve cam erken ergime yaparak sistemde daha düşük sıcaklıklarda sıvı fazın oluşumuna yol açmakta ve sinterleme sıcaklığı ve zamanını düşürmektedir.

Dondi ve ark. bu amaç doğrultusunda sodyum feldspat yerine soda-kireç camının kullanılabilirliğini araştırmış ve bünyelerin sinterlenmesinde hızlandırıcı etki yarattığı belirlenmiştir. Ancak sinterleme sırasında deformasyon ve bünye içinde kabarcıklanma problemlerinin kolay ortaya çıkmasının yanında, pişme küçülmelerinin de standartlardan farklı, çoğu zaman yüksek olduğu belirlenmiştir (Matteucci ve ark. 2002).

A. Moreno ve ark. düşük yüzdelerde fritle çalışılarak porselen karo bünye kompozisyonunun eriyebilirliğini araştırmıştır. Frit kullanımının bünyelerin ergimesini kolaylaştırdığı, bünyede oluşan kristal fazları değiştirmeden, kuvars ve müllit miktarını azaltarak, albit içeriğini arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca frit kullanımıyla birlikte nihai üründeki sıvı faz miktarı artmış ve kompozisyonu değişmiştir. Ancak bünyeye yapılan frit ilavesiyle geniş boyutlarda izole olmuş

porlara sahip mikroyapı elde edilmiş, yine sinterleme sırasında deformasyon ve bünye içinde kabarcıklaşma problemlerinin kolay ortaya çıkmasının yanında, pişme küçülmelerinin de standartlardan farklı, çoğu zaman yüksek olduğu belirlenmiştir (Moreno ve ark. 2000).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Porselen karo bünyelerinin sinterleme hızını arttırma ve/veya sinterleme sıcaklığını düşürmekteki en önemli faktör daha düşük sıcaklıklarda camı faz oluşumunu sağlayan kompozisyonların geliştirilmesi ve oluşan camı fazın viskozitesini düşürmektir. Bu nedenle deneysel çalışmalarda öncelikle porselen karo bünyelerinde oluşan camı faz kompozisyonları üzerine çalışılmış, daha düşük sıcaklıklarda camı fazın oluşmasını sağlayan ve aynı zamanda camı fazın viskozitesini düşüren kompozisyonlar belirlenmiştir. Belirlenen camı faz kompozisyonlarında oksitlerin Seger değer ve oranlarından yola çıkılarak porselen karo reçeteleri geliştirilmiştir. Tüm camı faz ve bünye kompozisyonları Seger hesaplamaları ile oksitlerin mol değerleri üzerinden geliştirilmiştir.

3.1. Camı Faz Kompozisyon Çalışmaları

3.1.1. Standart porselen karo bünye camı faz kompozisyonunun belirlenmesi ve camı faz Seger formülü hesaplamaları

Sinterlenme sırasında oluşan camı fazın kompozisyonu ve faz miktarları, literatür araştırmaları doğrultunda bazı kabullerin yapılması yoluyla belirlenmiştir. Buna göre;

- Ürünün su emmesinin %0,01 den küçük olduğu
- Tüm alkalilerin camı faz içinde çözündüğü
- Müllit oluşum indeksinin 0.5 olduğu
- Sinterleme sonrası bünyede kalan serbest kuvarsın %25 olduğu

kabulleri yapılmıştır.

Seramik bünyelerde gelişen faz miktarları kantitatif faz analizi ile belirlenmektedir. “Dondi ve ark. (1999)” kantitatif olarak yapılan faz analiziyle belirlenen müllit miktarı (M_{den}) ve bünyelerde gelişebilecek potansiyel müllit miktarını (M_{pot}) kullanarak müllit oluşum indeksini (MFI) türetmişlerdir (Denklem 3.1). Deneysel olarak belirlenen müllit miktarının oluşabilecek potansiyel müllit miktarına oranı müllit oluşum indeksini verir. Potansiyel müllit miktarı kompozisyondaki tüm alüminanın müllit fazına dönüştüğü kabul edilerek

hesaplanır. Yapılan çalışmada porselen karo bünyeleri için müllit oluşum indeksinin ortalama 0,5 olduğu belirlenmiştir (Dondi ve ark. 1999). Böylece porselen karo bünye kompozisyonundaki alümina miktarının bilinmesi halinde müllit oluşum indeksi kullanılarak bünyede gelişen müllit miktarı yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir.

$$MOI = M_{den}/M_{pot} = 0.718 M_{den}/Al_2O_3 \quad (3.1)$$

Hammaddelerin kimyasal analizleri kullanılarak, standart reçetede yer alan hammaddelerin oranlarına göre bünyenin kimyasal analizi hesaplanmıştır. % 25 serbest kuvars ve 0,5 müllit oluşum indeksine göre hesaplanan müllit fazına karşılık gelen alümina ve silisyum oksit miktarları hesaplanan kimyasal analizde yer alan Al_2O_3 ve SiO_2 değerlerinden çıkarılarak camsı fazın kimyasal analizi elde edilmiştir. Hesaplamalar Microsoft Office Excel programında hazırlanan Seger programı yardımıyla yapılmıştır. Elde edilen camsı faz kompozisyonları için oksit yüzde aralıkları ve seger değerleri Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Camsı faz kompozisyonlarının Seger oksit yüzdeleri ve aralıkları

Oksit	(%)	Seger Aralığı
Na_2O	7-9	0,60-0,80
K_2O	2-4	0,05-0,20
CaO	<1	<0,10
MgO	<1	<0,10
Al_2O_3	15-18	0,65-0,85
Fe_2O_3	<2	<0,05
SiO_2	65-68	5,5-6,5
TiO_2	<1	<0,05

Camsı faz kompozisyon geliştirme çalışmalarında bu yöntemin kullanılmasının nedeni, özellikle ergitici oksitler ile ilgili yapılan değişikliklerde, birbirinin yerine kullanılacak oksitlerin atom sayılarının birebir değiştirilmek

istenmesidir. Reçete hesaplamalarında hammadde oranlarında % ağırlık cinsinden değişiklik yapıldığı zaman atomlar birebir yer değişmemektedir. Ancak Seger formulasyonları kullanılarak reçete hesaplamaları yapıldığında oksitler mol bazında ve dolayısıyla atom bazında birebir değiştirilebilmektedir.

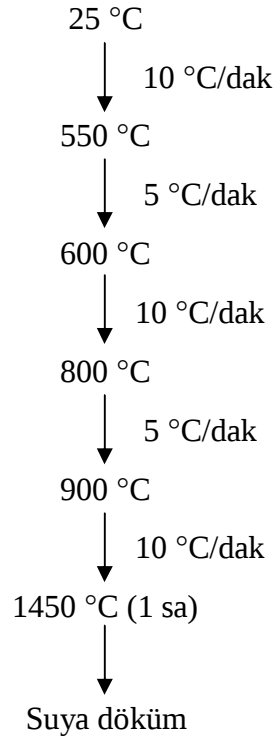
3.1.2. Camsı faz kompozisyon geliştirme ve ergitme işlemleri

Camsı faz kompozisyon çalışmalarında standart porselen karo üretiminde kullanılan hammaddelerle birlikte alternatif hammaddeler kullanılmıştır. Kullanılan Ukrayna kili, Afyon kili, Eskişehir kili, Doren kaoleni, Na- feldispat, K-feldispat, pegmatit, silis kumu, kalsit, alümina ve spodumen hammaddeleri Toprak Seramik A.Ş.'den temin edilmiştir. Hammaddelerin kimyasal analizleri Rigaku ZSX Primus marka ve model XRF cihazı ile yapılmıştır.

Camsı faz kompozisyonları, belirlenen standart camsı faz kompozisyonundan yola çıkılarak, mevcut hammaddeler ve alternatif ergiticiler kullanılması ile farklı alkali, toprak alkali oksit mol oranları ile oluşturulmuştur.

Oluşturulan kompozisyonlarda kullanılan hammaddeler, tane boyutlarının düşürülmesi ve benzer tane boyutlarına indirilmesi için halkalı kırıcıda öğütülerek, 150 µm elek ile elenmiştir.

Cam ergitme işlemi için alümina-silikat esaslı seramik kroze dökümü yapılarak, Nabertherm model fırında pişirilmiştir. Oluşturulan camsı faz reçete yüzdelere göre hammaddeler tartılarak oluşturulan toz yığını homojen bir şekilde karıştırılmış ve 50 g. kapasiteli alümina-silika seramik krozelere yerleştirilmiştir. Ergitme işlemleri, Protherm PLF 160/7 marka elektrikli ergitme fırınında Şekil 3.1' de belirtilen rejime göre 1450 °C'de gerçekleştirilmiştir. Uygun sıcaklık ve sürede eriyik haline gelen malzeme fırından çıkarıldığı gibi ~20°C su içine atılarak şoklama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen camsı yapılar alümina esaslı krezelerden ayıklanarak öğütülmüş ve 63 µm elek ile elenmiştir.

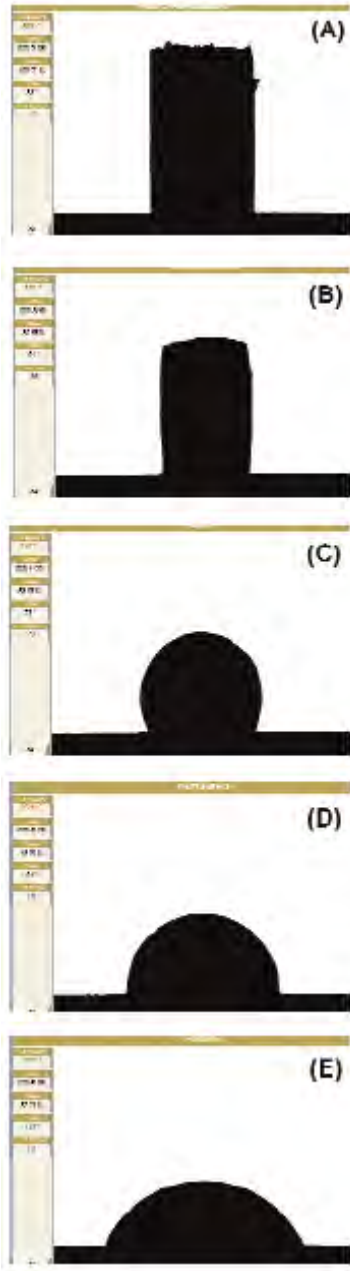


Şekil 3.1. Laboratuvar ortamında camsı faz kompozisyonlarına uygulanan ergitme rejimi.

3.1.3. Ergime davranışı analizi ve viskozite ölçümü

Üretilen camsı faz yapılarının ergime davranışları Misura ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobuyla belirlenmiş ve viskoziteleri bu cihaz tarafından hesaplanmıştır. Numune hazırlama aparatıyla yaklaşık 2x3 mm(çap x yükseklik) ebatlarında preslenen silindirik numuneler alümina altlık üzerinde cihaza yerleştirilmiş ve analizler yapılmıştır. Isı mikroskobu ile belirlenen karakteristik nokta sıcaklıkları Şekil 3.2’de verilen şekilde tanımlanır (Paganelli ve Sighinolfi 2008) .

Camsı faz yapılarının cam geçiş sıcaklıkları NetcsH marka DIL 402 PC model dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. Numunelerin boyutları elmas diske sahip kesme cihazında 5x5x50 mm’ye (genişlik x kalınlık x uzunluk) getirilmiş, kenar paralellikleri sağlanmış ve cihaza yerleştirilerek 10 °C/dak ısıtma hızıyla 1000 °C’ye kadar ısıtılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.



➤ *Sinterleme başlangıç noktası (A)*: Bu sıcaklığın değeri numune boyutunun %5 oranında azaldığı nokta olarak belirlenir. Numunenin boyutu azalır ancak gerçek şeklinde bir değişiklik olmaz.

➤ *Yumuşama noktası (B)*: Camlı fazın numune yüzeyinde görüldüğü noktadır. Bu noktadan itibaren sıvı fazın yüzey geriliminden dolayı numunenin şekli belirgin bir şekilde değişir. Bu noktayı belirlemek için köşelerin yuvarlaklığı göz önünde bulundurulur.

➤ *Küre noktası (C)*: Numune tamamen sıvı fazdan oluşur ve numunenin şekli yüzey gerilimi tarafından kontrol edilir. Yüzey gerilimi yüzeyi küresel hale getirmeye çalışırken, sıvı fazın yoğunluğuna bağlı olarak oluşan hidrostatik basınç şekli düzleştirmeye çalışır.

➤ *Yarı küre noktası (D)*: Numunenin yüksekliği genişliğinin yarısı olduğu durumdur.

➤ *Erime noktası (E)*: Numunenin yüksekliği ilk yüksekliğinin üçte birinin altına düştüğündeki noktadır.

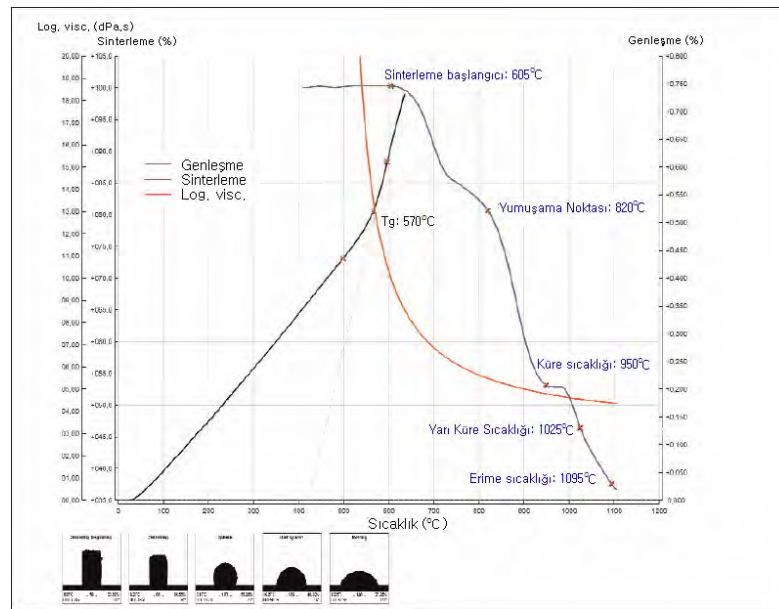
Şekil 3.2. Isı mikroskobu ile belirlenen karakteristik noktalar

Camlarda, sırlarda ve seramik fritlerde sıcaklıkla viskozite arasındaki ilişki ısı mikroskobu ve dilatometre verilerinin birlikte kullanılmasıyla belirlenebilmektedir. Hesaplama yöntemi Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) eşitliğine dayanır (Denklem 3.2).

$$\log \eta = A + (B / T - T_0) \quad (3.2)$$

Eşitlikteki A, B ve T_0 parametreleri bilinen üç viskozite-sıcaklık (,T) değerinin eşitlik sisteminde kullanılmasıyla belirlenir. Hesaplamalar camların karakteristik noktalarındaki sabit kabul edilen viskozite değerlerinin kabulüne dayanır. Karakteristik noktalarda viskozite değerleri; cam geçiş sıcaklığı (T_g) için $= 10^{12}$ Pa.s, sinterleme başlangıç noktası sıcaklığı için $= 10^{10}$ Pa.s, yumuşama noktası sıcaklığı için $= 10^{9,25}$ Pa.s ve yarı küre noktası sıcaklığı için $= 10^{3,55}$ Pa.s dir. Eşitlik sisteminin çözümlenmesi ve VFT eşitliğinin kullanılması ile tüm sıcaklık aralığındaki viskozite değerleri hesaplanır (Earl ve Ahmed 2003, Paganelli ve Sighinolfi 2008).

İlk olarak genleşme eğrisinin elde edilmesi ve böylece cam geçiş sıcaklığının belirlenmesi için camı faz numunesine genleşme testi uygulanır. Daha sonra ısı mikroskobu analizi ile elde edilen camı yapıların sinterleme başlangıç noktası, yumuşama noktası ve yarı küre noktası sıcaklıkları ile dilatometre analizi ile elde edilen cam geçiş sıcaklığı verilerinin birlikte kullanılması ve VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) eşitliği ile sıcaklığa bağlı viskozite eğrileri elde edilir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Isı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camı faz viskozite değişimi.

3.2. B nyre Reçete Geliştirme  alışmaları

Belirlenen camı faz kompozisyonlarının alkali ve toprak alkali oksit mol değerleri ve oranları temel alınarak, standart bünyeye ait camı faz kompozisyonunun belirlenmesi için yapılar kabuller ile birlikte hesaplanmış, bu şekilde porselen karo b nyre reçeteleri geliştirilmiştir.

3.2.1. Kullanılan hammaddeler

B nyre reçete geliştirme çalışmalarında kullanılan Ukrayna kili, Afyon kili, İstanbul kili, Eskişehir kili, Doren kaoleni, Na- feldispat, K-feldispat, pegmatit, silis kumu, kalsit ve spodumen hammaddeleri Toprak Seramik A.ř.'den temin edilmiştir. Hammaddelerin kimyasal analizlerinin yanı sıra faz analizleri Rigaku Rint 2200 marka ve model cihazla yapılmıştır.

3.2.2. Porselen karo bünyelerinin hazırlanması

İlk reçetelerin deneme tartımları, toplam reçete ağırlığı 500 g.  zerinden hesaplanarak yapılmıştır. Hammaddeler etüvde kurutulmuştur. Reçete y zdelrine göre tartımları yapılan hammaddeler, 63  m elek bakiyesi %1'in altında elde edilinceye kadar, 50 dk. süre ile alümina bilyeli değirmenlerde öğütülmüşlerdir. Daha sonra 150  C'lik etüvde kurutulup, halkalı öğütücü ile toz haline getirilmişlerdir. Bu tozlar, püskürtme kontrollü bir şekilde % 6,5–7 oranında nemlendirilerek preslemeye hazır granül haline getirilmiştir. Nem homojenliği için bir gece bekletilen granüller, tek yönlü kuru preste 450 kg/cm² basınçla 50 mm x 100 mm boyutunda şekillendirilmiştir. şekillendirilen karolar nem değerleri % 0,5 civarında elde edilinceye kadar 110  C'lik etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan her bir reçete için altı numune hazırlanmış; bu numunelerden birer tanesi her bir reçete için belirlenen pişirim sıcaklıklarının 5 C alt ve üst sıcaklıklarında pişirim için, diğer dört tanesi ise her bir reçete için belirlenen pişirim sıcaklığı için kullanılmıştır. şekillendirilen ürünler, her bir reçete için tespit edilen tepe sıcaklığı ve bu sıcaklığın 5 C altı ve üstü sıcaklıklarda, laboratuvar tipi roller fırında Toprak Seramik A.ř. porselen karosu fırın rejimine göre 40 dakikalık çevrim süresi ile pişirilmiştir.

İlk reçete deneme sonuçlarına göre, endüstriyel şartlara uyum sağlayabilecek olan reçetelerin belirlenmesi ile bu reçetelerin denemeleri Toprak Seramik A.Ş. Eskişehir Karo Fabrikası'nda yapılmıştır. Homojen yapıda bir seramik toz karışımının elde edilmesi için porselen karo bünyesini oluşturan hammaddeler uygun miktarlarda tartılarak öğütücü bilyalı değirmende sulu ortamda öğütülmüştür. Hammaddeler etüvde kurutulduktan sonra toplam reçete ağırlığı 5 kg. üzerinden hesaplanarak reçete yüzdelere tartımları yapılmış, 45 µm üzeri elek bakiyesi % 2,5'un altında olana kadar, 6-6,5 saat süre ile alümina bilyeli değirmenlerde öğütülmüşlerdir. Litre ağırlığı, elek bakiyesi ve viskozite kontrolleri yapılan çamur 150 °C'lik etüvde kurutulmak üzere tepsilere boşaltılmıştır. Kurutulan çamur çeneli kırıcıda kırılıp, 0,800 mm'lik elekten elenerek granül haline getirilmiştir. Daha sonra su püskürtme yöntemi ile % 6,5-7 rutubet oranına gelinceye kadar rutubetlendirilmiştir. Rutubetlendirilen masse tekrar 0,800 mm'lik elekten elenmiştir. Elenmiş olan granüller laboratuvar presinde 450 kg/cm² basınç ile 10x20 cm pres kalıp boyutunda preslenmiştir. Preslenen ürünlerden yaş boyut, mukavemet ve pres genleşmesi ölçümleri alınmıştır. Ham özellik kontrolünden sonra preslenen bünyelerin diğerleri etüvde sıfır rutubete kadar kurutulmuştur. Kurutulan bünyelerden boyut, kuru mukavemet ve kuru küçülme ölçümleri alınmıştır. Bu işlemlerden sonra preslenmiş karolar Toprak Seramik A.Ş. Eskişehir Karo Fabrikası yer ve porselen karo rulolu fırınlarında pişirilmiştir.

3.2.3. Standart test ve karakterizasyon çalışmaları

3.2.3.1. Tane boyut ve dağılımının ölçümü

Hammaddelerin ve bünye çamurlarının tane boyut ve dağılımları lazer difraksiyon ve sedimentasyon teknikleri kullanılarak ölçülmüştür. Sedimentasyon yöntemi genellikle kil gibi ince ve tabakalı yapıya sahip malzemelerin boyut ölçümünde kullanılırken lazer difraksiyon yöntemi daha kaba malzemelerin tane boyut ölçümlerinde kullanılmaktadır. Lazer difraksiyon yönteminde kil gibi plakalı yapıya sahip yüksek aspekt oranına sahip malzemelerin küresel olduğu varsayılır. Bu nedenle yanılma payı yüksektir (Pabst ve ark. 2000, Hackley ve ark. 2004). Bu sebepten kil ve kaolen gibi tabakalı yapıların tane boyut dağılımı

ölçümlemlerinde sedimentasyon yöntemi ile ölçüm yapan SediGraph 5100 V3.07 cihazı, kalsit ve manyezit hammaddeleri ile hazırlanan bünye çamurlarının tane boyut dağılımı ölçümlemlerinde lazer difraksiyon yöntemi ile ölçüm yapan Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılmıştır.

3.2.3.2. Litre ağırlığı ve elek bakiyesi tayini

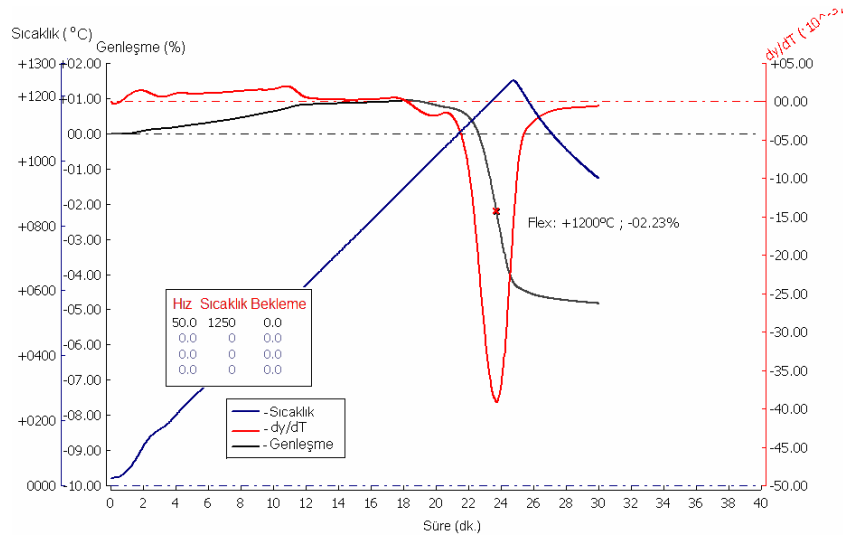
Bünye çamurlarının litre ağırlığı piknometre cihazı ile ölçülmüş, elek bakiyesi için 45 m ‘lik elek kullanılmıştır.

3.2.3.3. Sinterleme davranışının belirlenmesi

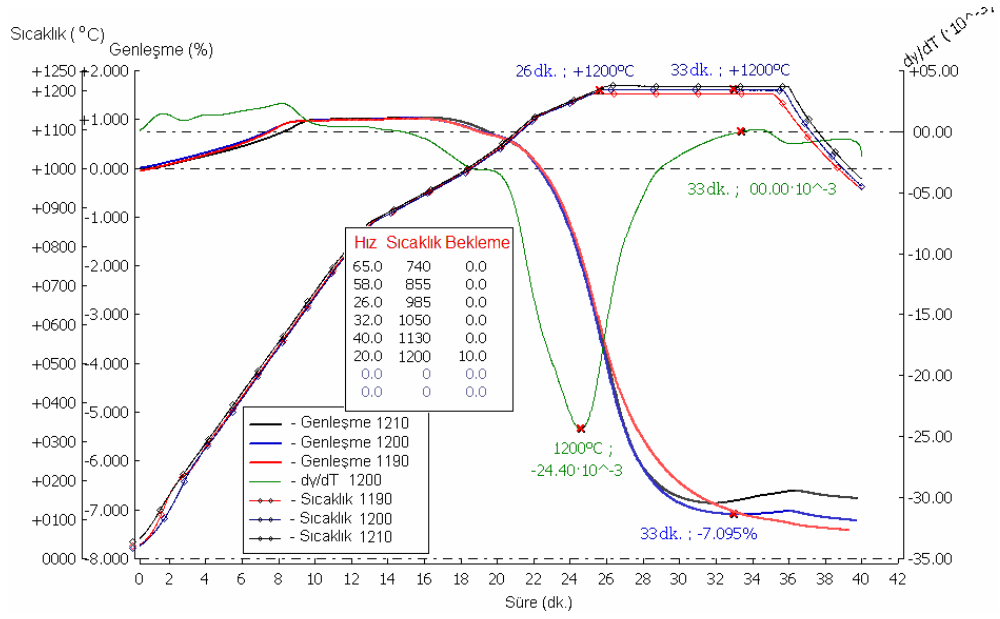
Bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Cihaz en fazla 80 °C/dk. gibi yüksek ısıtma hızlarında çalışabildiğinden endüstriyel pişirim rejimlerinde analiz yapmayı mümkün kılmaktadır. Bunun yanı sıra, bu cihazda geleneksel dilatometre cihazlarından farklı olarak numune üzerine herhangi bir mekanik yük etki etmemektedir. Dolayısıyla yapılan ölçümlerin hassasiyeti yüksektir. Test numuneleri 15x5x5 mm boyutlarında laboratuvar presiyle hazırlanmıştır. Yapılan ölçümlerde endüstride uygulanan pişirme rejimleri kullanılmıştır.

İlk olarak numunelere 50 °C/dk ısıtma hızı ile 1250 °C’ye kadar sürekli pişirim periyodu uygulanmıştır ve numunelerin sinterleme davranışı hakkında bilgi sahibi edilerek maksimum sinterleme sıcaklığı tespit edilmiştir. Şekil 3.4 ’te bir porselen karo bünyesinin sürekli pişirim periyodundaki sinterleme davranışı görülmektedir. Şekilde bünyenin zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişimi ve bu değişimin süreye bağlı türevi verilmiştir. Genleşme eğrisi üzerinde “fleks” noktası olarak tanımlanan nokta sinterleme hızının (dy/dT) maksimum olduğu sıcaklık değerini göstermektedir. Daha sonra sinterleme hızının maksimum olduğu belirlenen bu sıcaklık değeri ile bu sıcaklığın 10 °C altı ve 10 °C üstü sıcaklık değerleri tepe sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. Tepe sıcaklığında 10 dk. bekletilmek suretiyle numunelere endüstriyel pişirim rejimindeki ısıtma programı uygulanmıştır. Bu şekilde her numunenin sinterleme davranışı incelenmiş, uygun çalışma sıcaklığı ve uygun bekleme süresi tespit edilmiştir.

Şekil 3.4 'te sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklık değeri 1200 °C olarak belirlenen porselen karo bünyesi için 1190, 1200 ve 1210 °C'lerde sinterleme çalışmaları yapılmıştır (Şekil 3.5). 1190 °C'de bünyenin hala çekme göstermesi nedeniyle bu sıcaklığın ya da bu sıcaklıkta verilen bekleme zamanının (10 dk.) bünyenin sinterlenmesi için yeterli olmadığı belirlenmiştir. Bünyenin 1200 °C'de 10 dk. beklemesi halinde ise sinterlenmenin tamamlandığı görülmektedir. Sinterlenme eğrisi türevinin (dy/dT)'nin sıfır olduğu nokta çekmenin durduğunu yani sinterlemenin bittiğini gösterir. Dolayısıyla Şekil 3.5' ten bünye için optimum sinterlenme sıcaklığı 1200°C olarak belirlenmiş, bu sıcaklıktaki uygun sinterlenme süresi 7 dk. olarak tespit edilmiştir. Bünyenin optimum sinterleme sıcaklığında çekmesi % 7,095 ve bu sıcaklıktaki sinterleme hızı $24,40 \times 10^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Bünyenin 1200 °C tepe sıcaklığında 10 dakika beklemesine rağmen genleşme eğrisine ait türev sabit sıfır değerini göstermektedir. Bu durum bünyenin zamana karşı kararlı olduğunu ve dolayısıyla vitrifikasyon aralığının geniş olduğunu gösterir. Bünyenin 1210 °C'de sinterlenmesi halinde bir süre sonra genleşmeye başlamasından dolayı bu sıcaklık bünyeye fazla gelmekte, bünyenin bu süreseden sonra aşırı pişme gösterdiği görülmektedir.



Şekil 3.4. Bünyenin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.



Şekil 3.5. Bünyenin farklı tepe sıcaklıklarındaki sinterlenme davranışı.

3.2.3.4. Deformasyon davranışının belirlenmesi

Bünyelerin deformasyon davranışları Misura Flex 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model fleksmetre cihazı kullanılarak incelenmiştir.

86 mm uzunluk, 6 mm kalınlığında hazırlanan iki alümina destek üzerine yerleştirilen pişmiş numunelerin orta noktaları kameralar aracılığıyla takip edilerek ısıtma işlemi süresince (+) ya da (-) yöndeki deformasyon davranışları incelenmiştir.

3.2.3.5. Boyut değişiminin ölçülmesi

Küçülmenin bilinmesi, kuruma ve pişme sırasında malzemenin istenen boyutlarda olabilmesi için kalıp boyutlarının bu küçülmelere göre ayarlanmasına imkan sağlar. Seramik mamüllerin kurutulduklarında bünyelerinin küçülmesi, şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaşması ile açıklanabilir. Hammadde tanecikleri arasındaki su sıcaklık ile bünyeden uzaklaşınca taneler birbirine yaklaşarak küçülme olur. Küçülme genellikle yüzde olarak ifade edilirse de doğrusal, alansal veya hacimsel olarak ayrı ayrı belirlenebilir.

Hazırlanan 50 mm x 100 mm ve 100 mm x 200mm ebatlarındaki karoların ham, kuru ve pişmiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş Denklem (3.3) ile her bir numunenin % pişme küçülmesi değeri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \left(\frac{l_1 - l_2}{l_1} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

l_1 : Kuru numune boyu (mm)

l_2 : Pişmiş numune boyu (mm)

3.2.3.6. Su emme

Sinterlenen karolardan kesilen numunelere su emme testi TS EN ISO 10545-3 su emme tayinine göre; numunelerin kaynatma cihazına yerleştirilmesi ve suyun kaynamasından itibaren 2 saat süresince kaynatılması ve 4 saat bekletilmesiyle yapılmış ve Denklem (3.4) ile su emme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su emme} = \left(\frac{W - D}{D} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

D: Kuru Ağırlık

W: Su Emdirilmiş Ağırlık

3.2.3.7. Yoğunluk ve % görünür porozite ölçümü

Sinterlenen numunelerin Archimed prensibine göre yığmsal ve görünen yoğunlukları ile % görünür gözenekleri Denklem (3.5), (3.6), (3.7) ile hesaplanmıştır (Richerson 1982).

$$\text{Yığmsal yoğunluk} \quad B = \left(\frac{W_a}{W_c - W_b} \right) \times D_{H_2O} \quad (3.5)$$

$$\text{Görünür yoğunluk} \quad T = \left(\frac{W_a}{W_a - W_b} \right) \times D_{H_2O} \quad (3.6)$$

$$\% \text{ Görünür gözenek } P = \left(\frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

D : Kuru Ağırlık

W : Su Emdirilmiş Ağırlık

S : Su İçindeki Ağırlık

Numune hacmi $V=W-S$

Sinterlenen bünyelerin teorik yoğunlukları helyum gaz piknometresi cihazı ile ölçülmüştür. Sinterlenmiş bünyeler 63 m altına öğütülerek toz haline getirilmiş ve ölçümleri yapılmıştır.

3.2.3.8. Mukavemet ölçümleri

Numunelerin pişmiş mukavemeti TS EN ISO 10545-4 standardına göre üç noktalı eğme testi ile belirlenmiştir. Cihazın destek ayakları üzerine yerleştirilen karoya giderek artan yüklerle kırılncaya kadar basınç uygulanmış ve Denklem (3.8) kullanılarak pişmiş mukavemet belirlenmiştir.

$$\sigma = \left(\frac{3xPxL}{2xbxd^2} \right) \text{N/mm}^2 \quad (3.8)$$

P: Kırılma Yüğü (N)

L: Destekler Arası Uzaklık (mm)

b: Numunenin Kırılan Yüzeyinin Eni (mm)

d: Numunenin Kırılan Yüzeyindeki Yükseklik (mm)

3.2.3.9. Doğrusal ısı genleşme katsayısı analizi

Pişmiş bünyelerin doğrusal ısı genleşme katsayıları Netcsh marka DIL 402 PC model dilatometre cihazı ile tayin edilmiştir. Sinterlenen bünyeler kesilerek, boyutları elmas diske sahip kesme cihazında 5x5x50 mm'ye (genişlik x kalınlık x uzunluk) getirilmiş, kenar paralellikleri sağlanmış ve cihaza yerleştirilerek 10 °C/dak ısıtma hızıyla 600 °C'ye kadar ısıtılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.10. Renk ölçümü

Bünyelerin L*, a*, b* renk değerleri Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir ve işletme koşullarında üretilen referans bünye ile karşılaştırılmıştır.

3.2.3.11. Faz analizi

Bünyelerde meydana gelen fazların kalitatif analizleri X-ışınları difraktometresi kullanılarak tespit edilmiş, kantitatif analizleri Maud Rietveld programı ile yapılmıştır. Bu analizler, Rigaku Rint series X-ışınları difraktometre cihazı ile, Cu tüpüne 40kV gerilim ve 30mA akım uygulanarak elde edilen $Cu_{K\alpha}$ ışınımı ($\lambda=1,54046 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen karolardan seçilen numunelerden kesilen parçalar 2 , 5°’den 55°’ye 2°/dak ile tarama yapılarak incelenmiştir.

3.2.3.12. Mikroyapı analizi

Mikroyapı görüntülerini elde etmek için numunelerin parlatılmış ve kırık yüzeyleri incelenmiştir. Parlatma işlemi Çizelge 3.2’de belirlenen programa göre Struers marka TegraPoll-25 model otomatik numune parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Sinterlenmiş porselen karo bünyelerinin parlatılmasında kullanılan program

Disk	Sıvı	Süre (dakika)	Basınc/Devir (N/Rpm)
MD-Piano 120	Su	1,5	180/300
MD-Largo (9 m)	Allergo Largo	5	180/150
MD-Dac (3 m)	Dac	5	180/150
MD-Nap (1 m)	Nap	3,5	180/150
MD-Chem	Koloidal Silika	1,5	120/150

30 saniye süreyle %5 HF solüsyonuna batırılarak dağlanan numunelerin ve parlatılmış numunelerin yüzey iletkenliğini sağlamak, böylece elektronların yüzeye şarjını engellemek amacıyla tüm numuneler vakum ortamı altında altın-paladyum karışımı ince bir tabakayla kaplanmıştır.

Bünyelerin mikroyapı incelemeleri enerji saçılımlı x-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskoplarıyla 20kV'da yapılmıştır.

Mikroyapı çalışmalarında; atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrışımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla (BEI) ve ikincil elektronlarla görüntüleme teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca oluşan kristallerin ve camsı faz kompozisyonunun kimyasal bileşimini belirlemek için EDX analizi uygulanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Öncelikle, çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal ve mineralojik içeriği ile fiziksel özellikleri incelenmiştir. Daha sonra diferansiyel ısı analiz yöntemleri kullanılarak hammaddelere uygulanan ısı işlem sırasında meydana gelen reaksiyonlar tespit edilmiştir. 10 °C/dak ısıtma hızı kullanılarak 20 °C ile 1200 °C arasında TG-DTA analizi yapılmıştır. 63 m altına öğütülen hammaddeler ısı analizi için Netzsch STA 409 PC marka DTA cihazı kullanılmıştır.

4.1.1. Kimyasal ve mineralojik içeriği, fiziksel özellikleri

Deneysel çalışmalarda teknik porselen karo bünye reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 4.1 'de, fiziksel özellikleri Çizelge 4.2 'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmalarda kullanılan porselen karo hammaddelerinin % ağırlıkça kimyasal analizleri

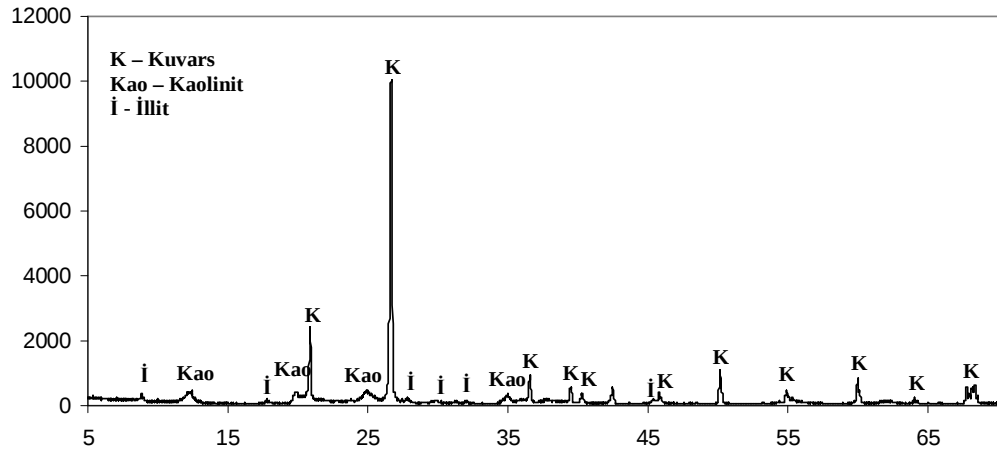
Hammadde	K.K*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O
Ukrayna Kili	7,40	60,42	25,40	1,18	1,38	0,28	0,69	0,71	2,53	-
Na-Feldispat	1,30	67,93	18,42	0,47	0,17	0,71	0,13	10,08	0,53	-
K-Feldispat	0,69	65,03	17,85	0,52	-	0,38	0,08	2,95	12,43	-
Pegmatit	5,21	67,27	20,33	0,96	0,33	0,68	0,26	1,78	3,19	-
Silis Kumu	0,37	95,00	3,00	0,12	0,02	0,06	0,04	0,39	1,00	-
Manyezit	39,47	14,83	3,18	1,55	0,21	1,37	38,64	0,12	0,39	-
Afyon Kili	3,00	77,94	12,91	0,86	0,08	0,37	0,22	0,22	3,56	-
Doren Kaolen	8,41	67,95	22,29	0,38	0,37	-	-	0,03	0,21	-
Kalsit	43,30	0,36	0,19	0,06	-	55,90	0,08	0,05	0,01	-
Spodumen	0,20	64,50	26,50	0,07	0,01	0,05	0,00	0,15	0,08	7,06

*KK: Kızdırma Kaybı

Çizelge 4.2. Çalışmalarda kullanılan hammaddelerin fiziksel özellikleri

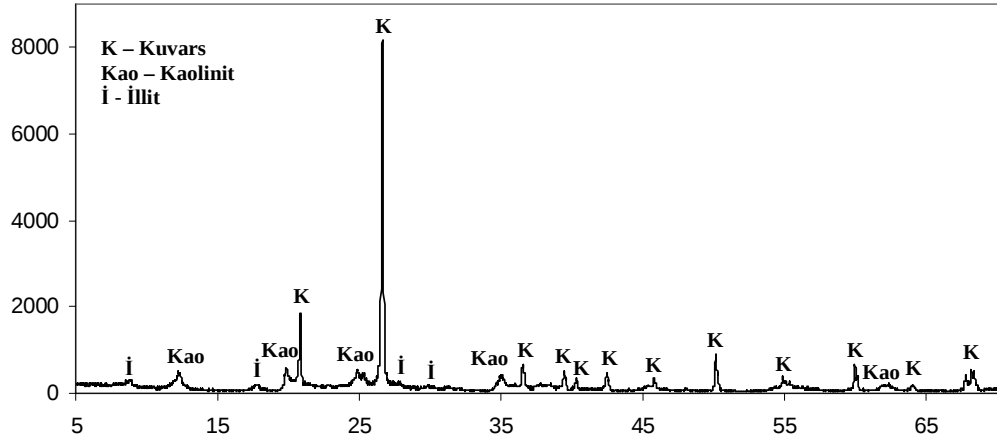
Hammadde	Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	Pişmiş Renk L (1200 °C)	Pişmiş Renk a (1200 °C)	Pişmiş Renk b (1200 °C)	% Su Emme (1200 °C)	% Pişme Küçülme (1200 °C)
Ukrayna Kili	45,00	75,31	3,78	16,14	0,5	7
Na-Feldispat	-	90,97	0,21	4,00	-	-
K- Feldispat	-	86,60	3,44	2,50	-	-
Pegmatit	5,00	92,60	0,66	5,27	12,00	4,80
Silis Kumu	-	91,28	1,15	1,06	-	-
İstanbul Kili	50,00	69,75	10,20	29,13	7,00	2,50
Manyezit	35,00	86,26	-2,05	22,70	9,00	22,00
Afyon Kili	40,00	84,52	-2,30	17,40	10,20	3,50
Doren Kaolen	5,00	92,90	1,20	2,80	21,00	0,30
Kalsit	-	95,07	-0,24	5,27	-	-
Spodumen	-	78,97	-0,12	5,39	-	-

İstanbul kiline ait XRD paterni Şekil 4.1’de verilmiştir. XRD analizinde İstanbul kilinde kuvars, kaolinit ve illit fazları gözlemlenmiştir.



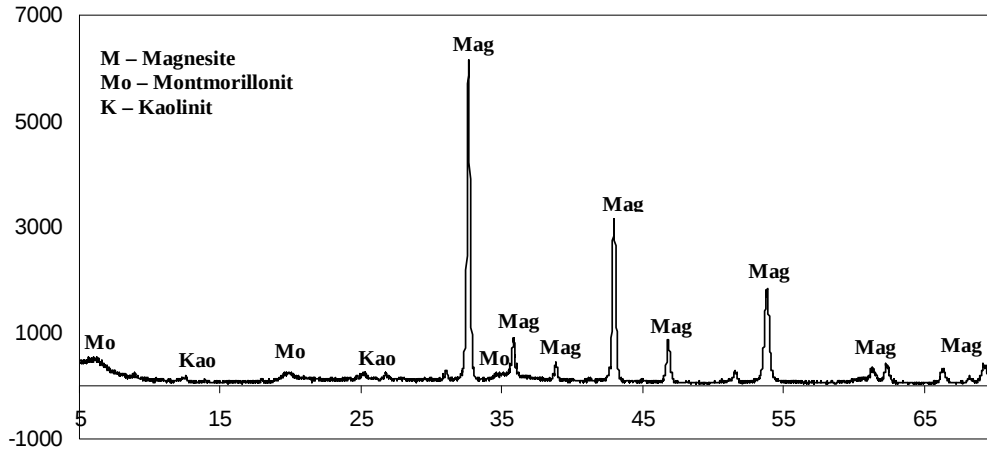
Şekil 4.1. İstanbul kiline ait XRD paterni.

XRD analizinde (Şekil 4.2) İstanbul kilinde kuvars, illit ve kaolinit fazları gözlemlenmiştir.



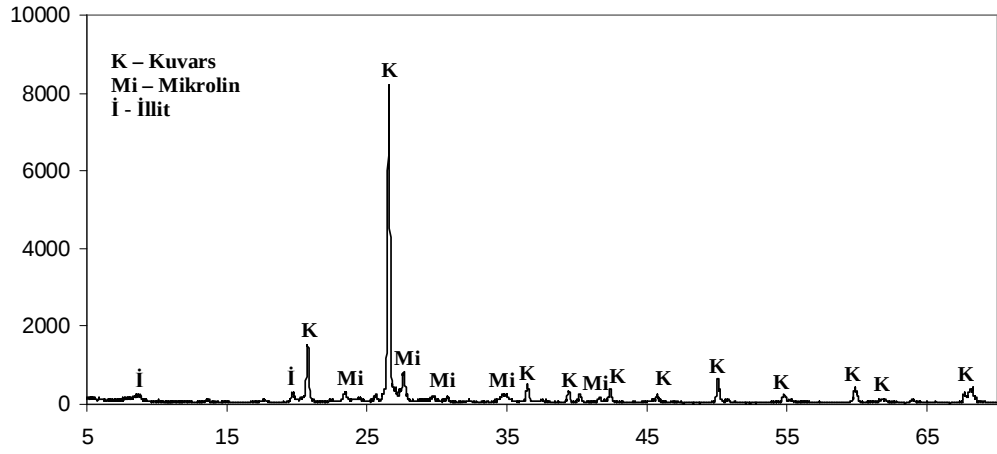
Şekil 4.2. Ukrayna kiline ait XRD paterni.

XRD analizinde (Şekil 4.3) Eskişehir kilinde manyezit, kaolinit ve montmorillonit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



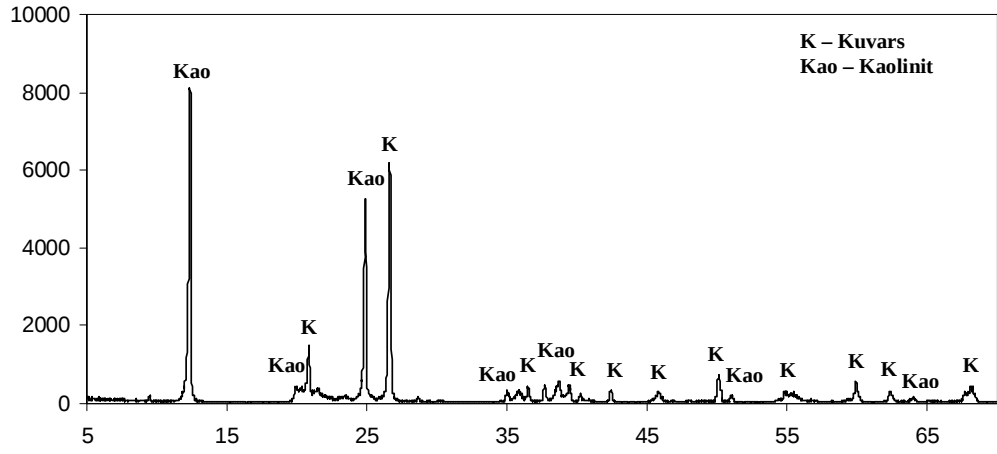
Şekil 4.3. Manyezite ait XRD paterni.

XRD analizinde (Şekil 4.4) Afyon kilinde kuvars, mikrolin ve illit fazlarının olduğu belirlenmiştir.



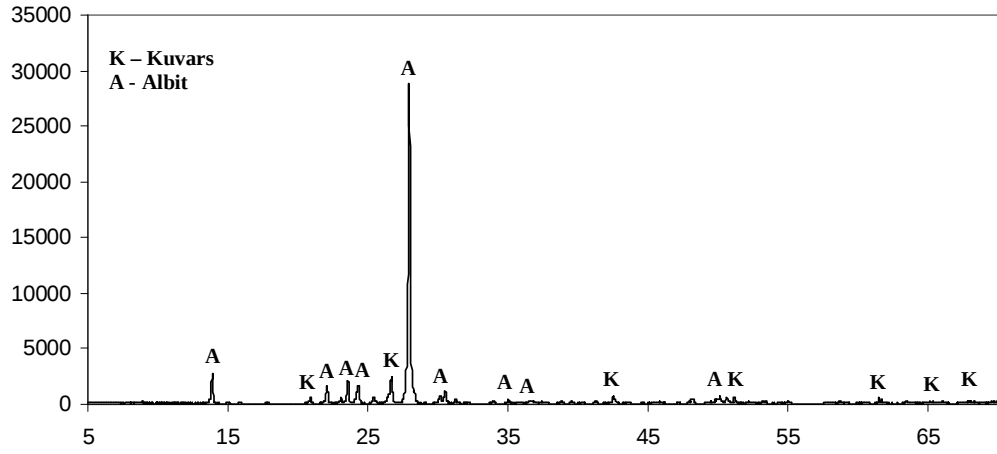
Şekil 4.4. Afyon kiline ait XRD paterni.

XRD analizinde (Şekil 4.5) Doren kaoleninde kaolinit ve kuvars fazlarının olduğu belirlenmiştir.



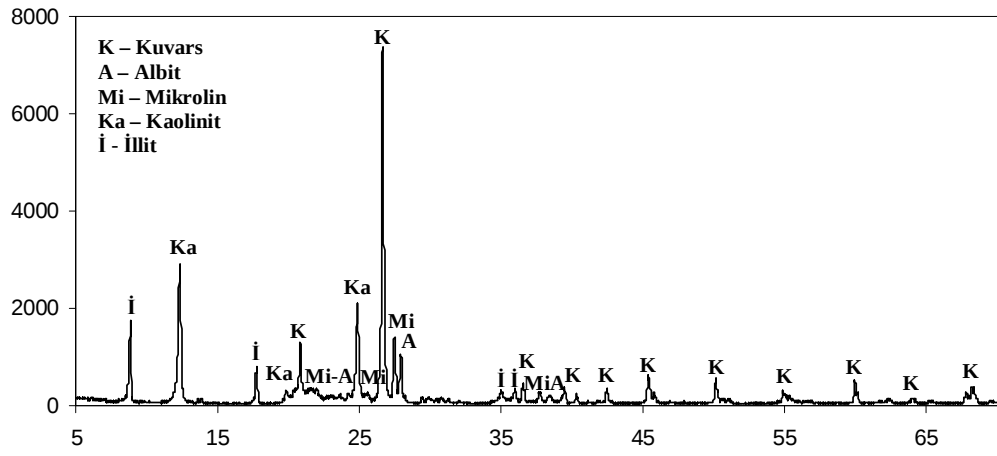
Şekil 4.5. Doren kaolenine ait XRD paterni.

XRD analizinde (Şekil 4.6) Na-feldispatta albit ve kuvars fazlarının olduğu belirlenmiştir.



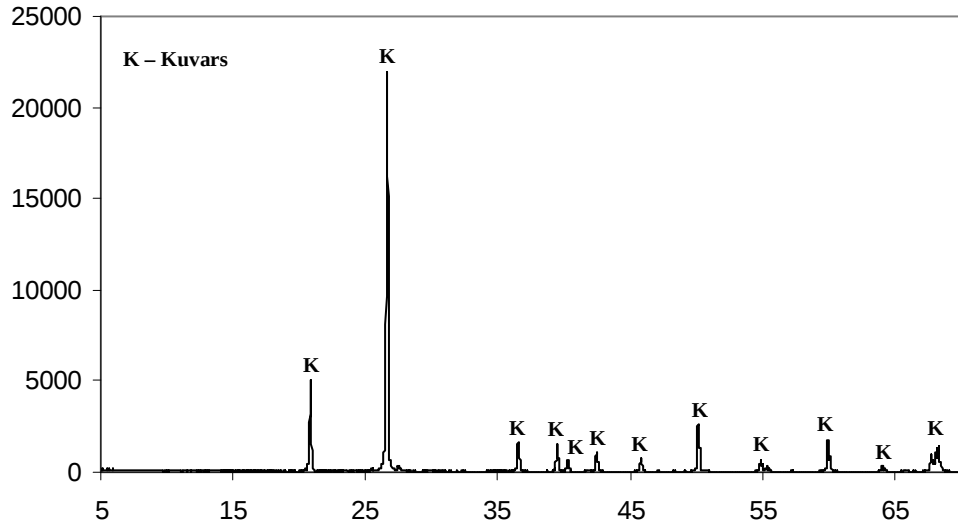
Şekil 4.6. Na – feldspata ait XRD paterni.

XRD analizinde (Şekil 4.7) pegmatitte kuvars, kaolinit, illit, mikrolin ve albit fazları gözlemlenmiştir.



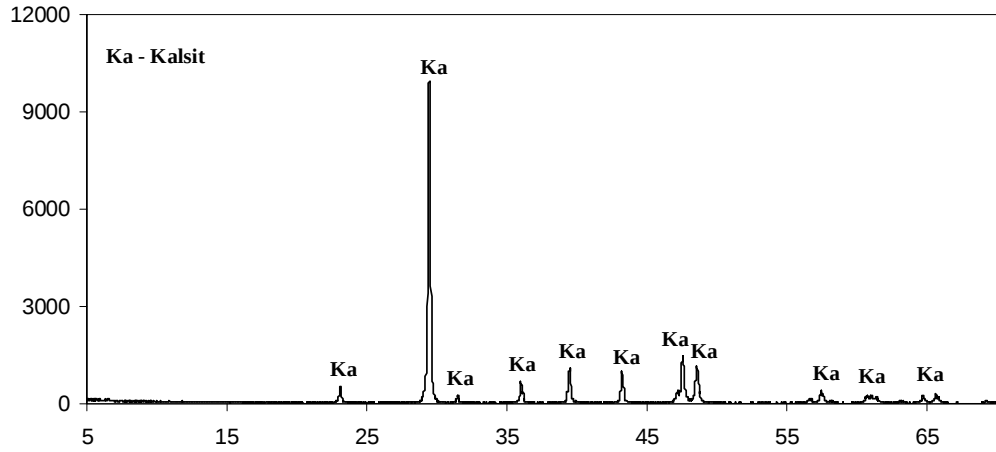
Şekil 4.7. Pegmatite ait XRD paterni.

XRD analizinde (Şekil 4.8) silis kumunda sadece kuvars fazının olduğu belirlenmiştir.



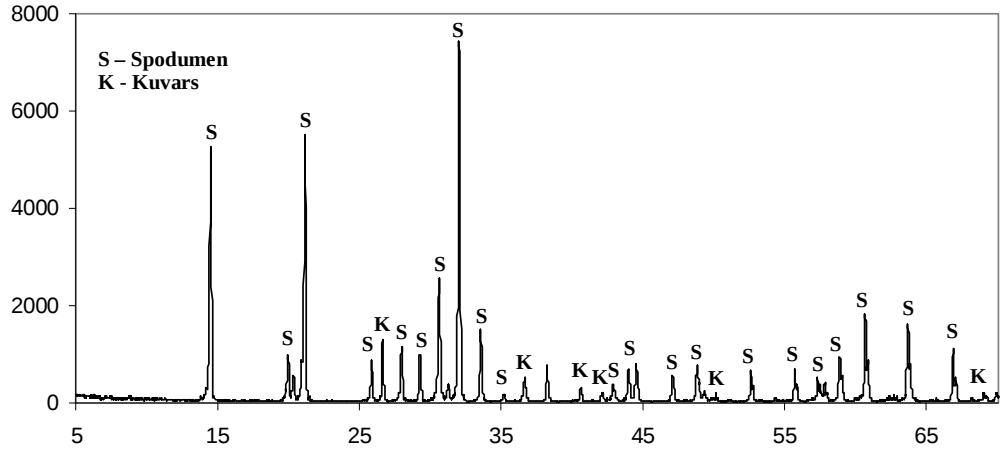
Şekil 4.8. Silis kumuna ait XRD paterni.

XRD analizinde (Şekil 4.9) kalsitte sadece kalsit fazının olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Kalsite ait XRD paterni.

XRD analizinde (Şekil 4.10) spodumende, spodumen ve kuvars fazlarının olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Spodumene ait XRD paterni.

4.1.2. Isıl davranışlarının ve tane boyut ve dağılımının incelenmesi

İstanbul kiline ait TG-DTA analizi Şekil 4.11’de verilmiştir. TG-DTA analizi incelendiğinde, TG eğrisinin türevinde belirlenen 101,5 °C’deki pik ve TG eğrisinde gözlenen kütle kaybı, kaolinit ve illit fazlarının yapısındaki tabakalar arasındaki fiziksel su kaybindan dolayıdır. DTA eğrisinde 101,5 °C’de gözlenen endotermik pik de fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Kaolinit ünitelerinin düzenlenmesindeki düzensizlikler sonucu tabakalar arasına giren az miktarda suyu 105 °C’de, illit tabakaları arasında bulunan suyu 100 °C’de kaybeder. DTA eğrisinde 528,2 °C’deki endotermik pik kaolinit ve illitin yapısındaki kristal suyun uzaklaşmasından dolayıdır. Buna bağlı olarak, DTG eğrisinde bu sıcaklığa yakın olarak 521,4 °C’de pik görülmektedir. Kristal suyundan dolayı toplam % 5,21’lik bir kütle kaybı belirlenmiştir. 950,4 °C’de görülen keskin ekzotermik pik de kaolinit fazından kaynaklanan metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümünden dolayıdır. DTA eğrisinde 574,9 °C’de gözlenen endotermik pik ise kuvarsın α - β faz dönüşümünden dolayıdır. Çalışmalarda kullanılan diğer hammaddelere yapılan ısı analiz sonuçları benzer şekilde değerlendirilerek Çizelge 4.3’ te özetlenmiş, TG-DTA analiz eğrileri Şekil 4.11 –Şekil 4.20 ’de verilmiştir.

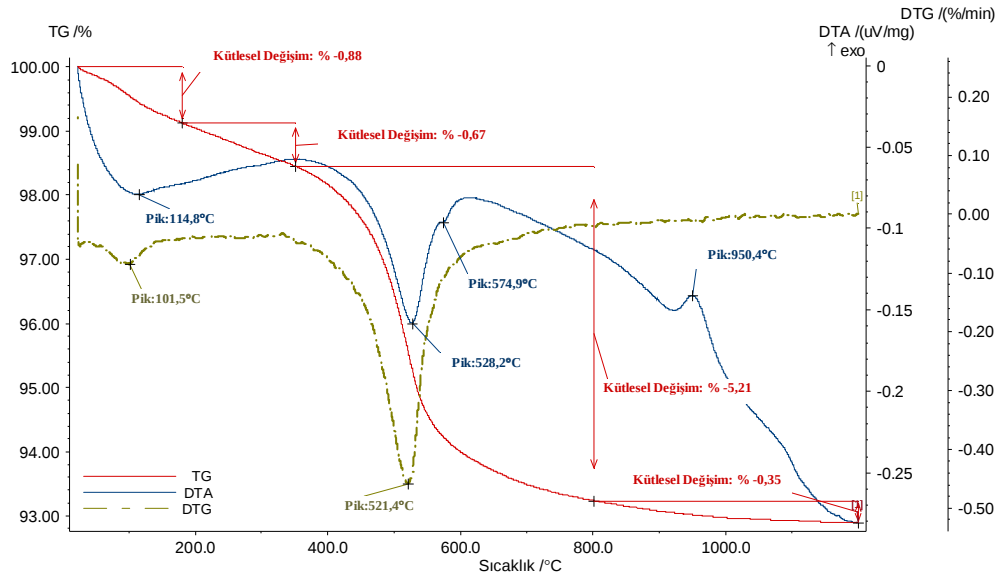
Çalışmalarda kullanılan hammaddelere ait tane boyut d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Hammaddelerin ısı analiz sonuçları

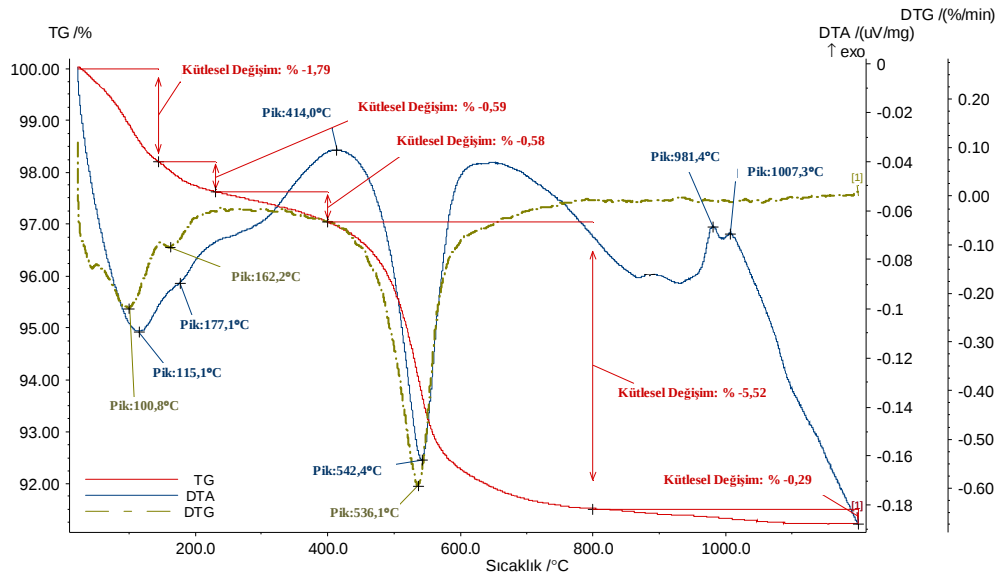
	Endotermik Pik Sıcaklığı/Açıklama	Ekzotermik Pik Sıcaklığı/Açıklama
İstanbul Kili	114,8 °C / Fiziksel su kaybı 528,2 °C / Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (kaolen – metakaolen dönüşümü) 574,9 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	950,4 °C / metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
Ukrayna Kili	100,8 °C ve 162,2°C / Fiziksel su kaybı 536,1°C / Kaolen – metakaolen dönüşümü	981,4 °C ve 1007,3°C / metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
Afyon Kili	87,3 °C / Fiziksel su kaybı 559,5°C / İllit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması	
Doren Kaolen	87,2 °C / Kaolinit tabakaları arasına giren fiziksel suyun kaybı 576,3 °C / Kaolen – metakaolen dönüşümü	993,7 °C / metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
Manyezit	135,1 °C / Fiziksel su kaybı 586,8 °C / Kaolinit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması 634,4 °C / $MgCO_3$ ' ın bozunumu 732,3 °C / Montmorillonit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması	822,5 °C / $MgSiO_2$ veya Mg-Al silikat kristalizasyonu
Na-Feldispat	573,5 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	
K-Feldispat	573,9 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	
Pegmatit	85,3 °C / Fiziksel suyun kaybı 547,9 °C ve 643,6 °C / Kaolinit ve illit yapılarındaki kristal suyun kaybı 572,6 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	993,8°C / metakaolenin amorf silika ve Al_2O_3 spinel fazına dönüşümü
Silis Kumu	573,5 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	
Kalsit	890,4 °C / $CaCO_3$ ' ın bozunumu	
Spodumen	1011,2 °C / Spodumenin $\alpha - \beta$ dönüşümü	

Çizelge 4.4. Çalışmalarda kullanılan hammaddeler için tane irilik değerleri

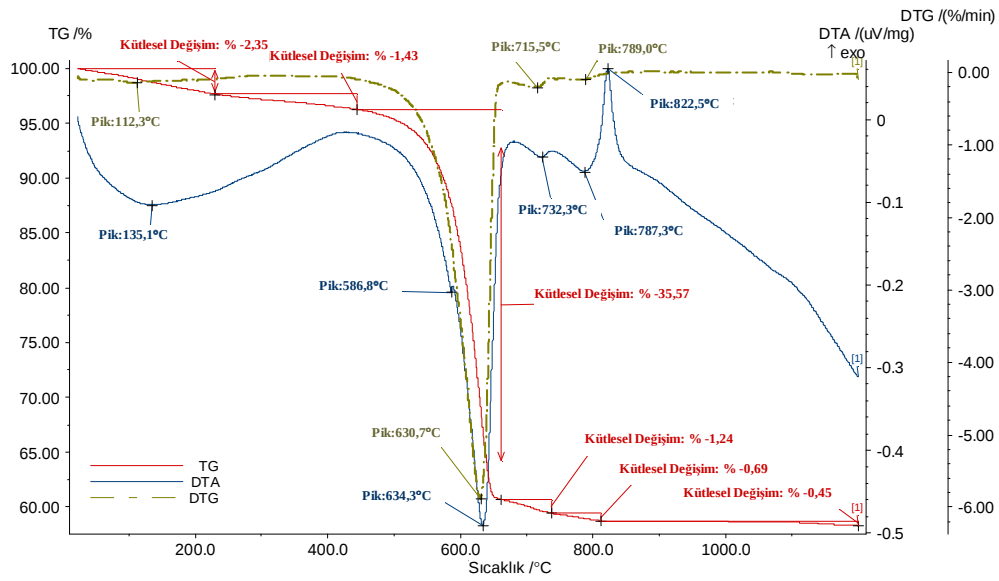
	d 10	d 50	d 90
İstanbul Kili	0,18	1,70	49,11
Ukrayna Kili	0,19	0,39	5,29
Afyon Kili	0,19	2,55	20,35
Doren Kaolen	0,10	1,85	20,84
Manyezit	0,364	1,50	12,09
Kalsit	0,92	12,32	47,55



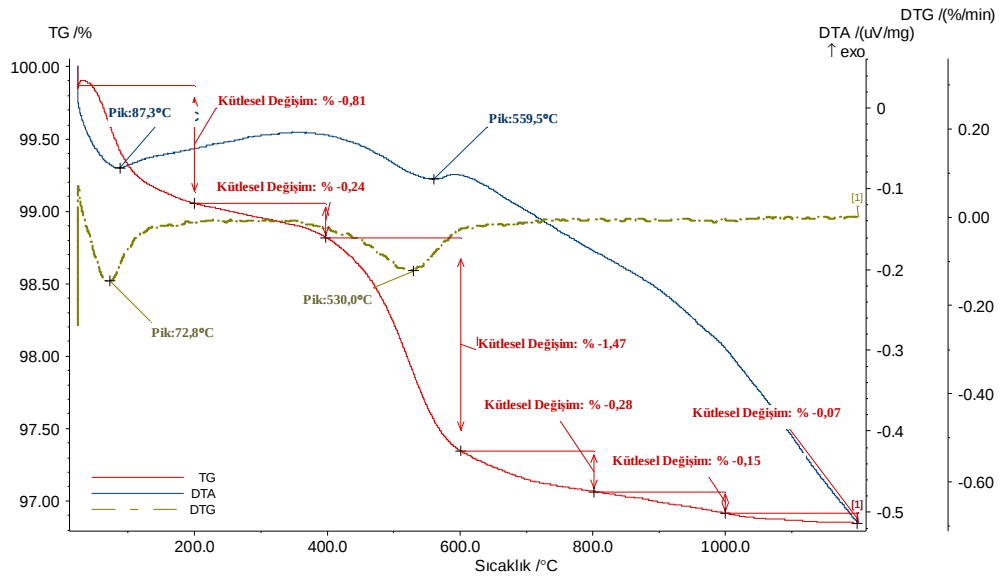
Şekil 4.11. İstanbul kiline ait TG ve DTA analizi.



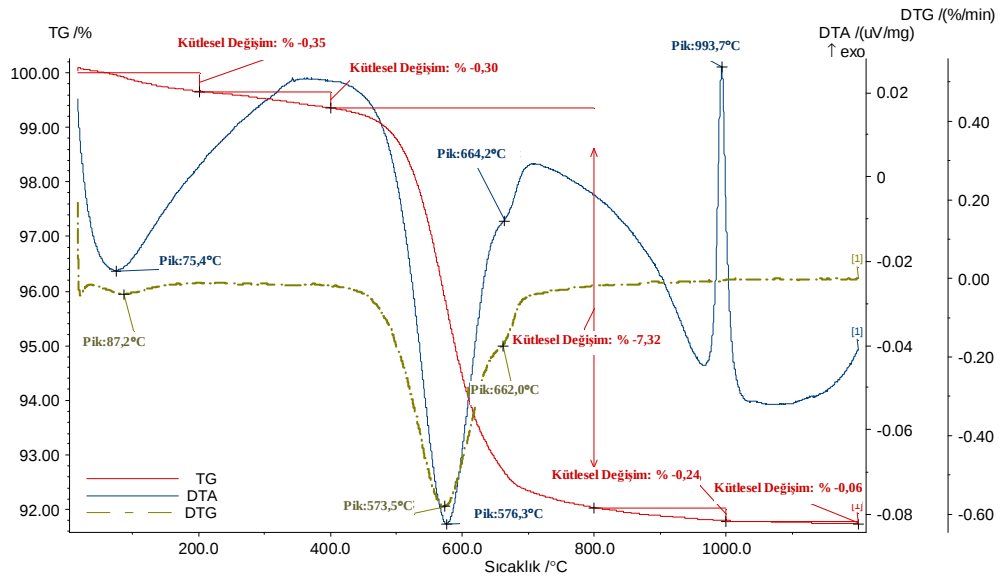
Şekil 4.12. Ukrayna kiline ait TG ve DTA analizi.



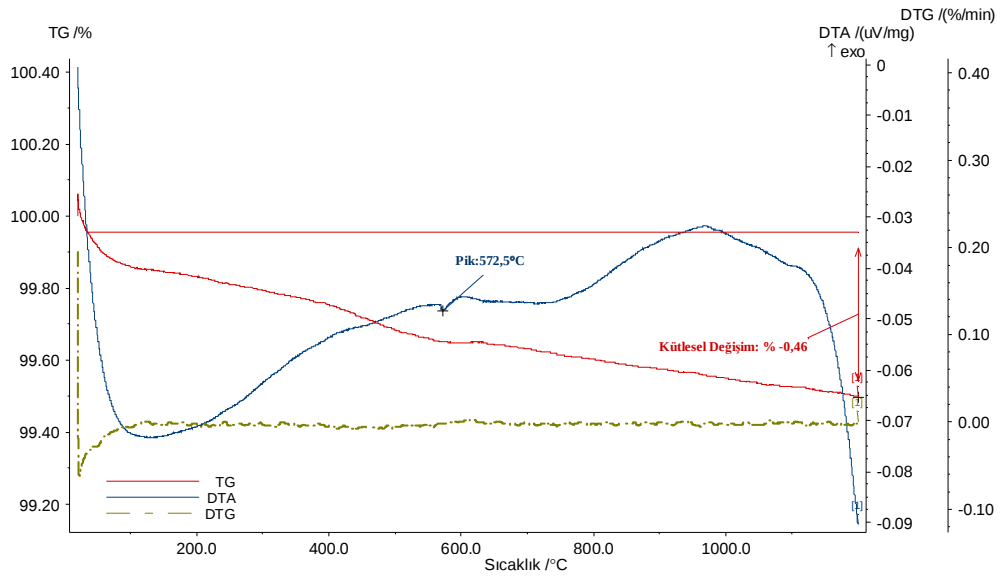
Şekil 4.13. Manyezite ait TG ve DTA analizi.



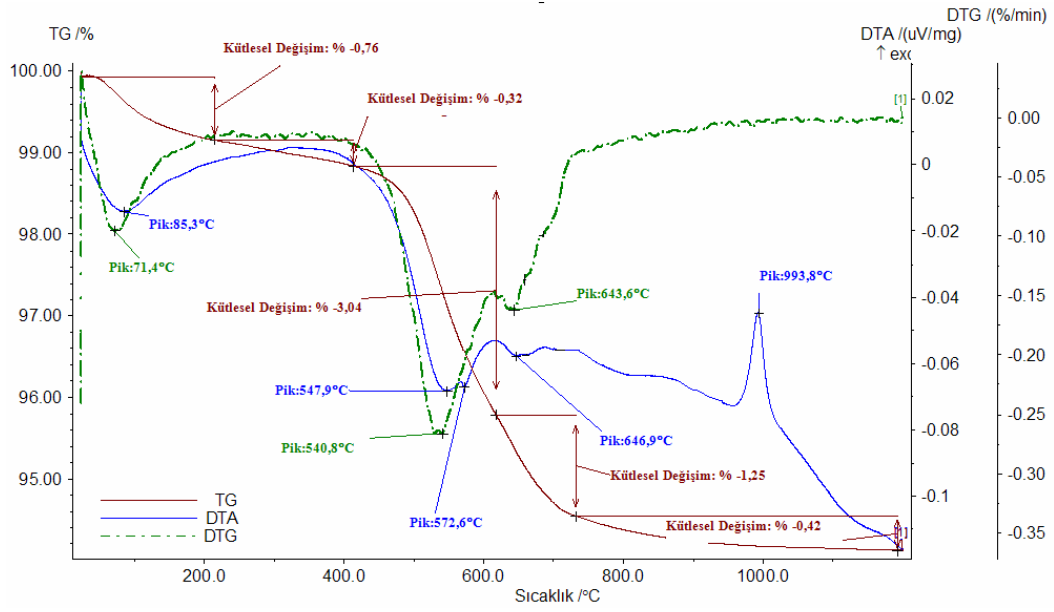
Şekil 4.14. Afyon kiline ait TG ve DTA analizi.



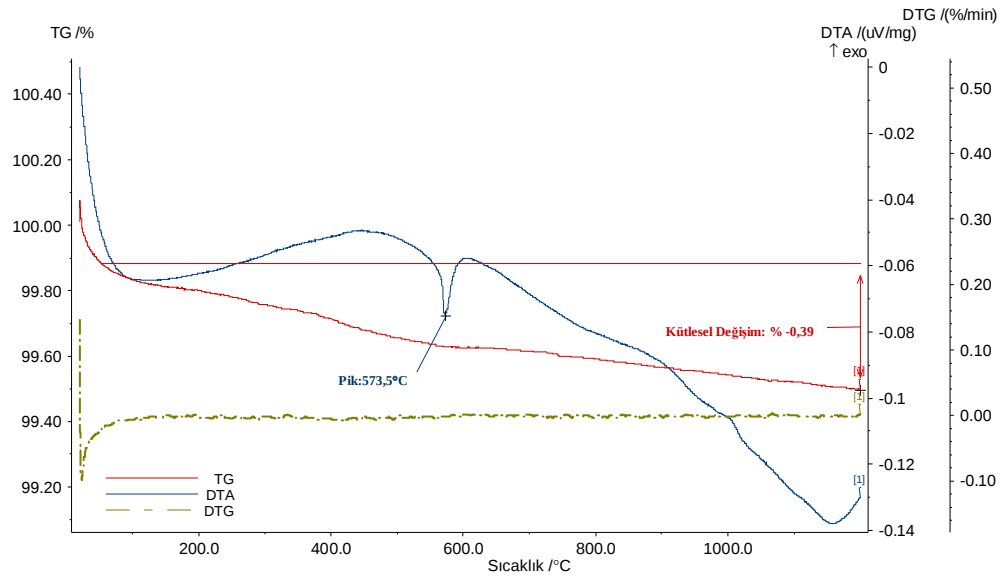
Şekil 4.15. Doren kaolenine ait TG ve DTA analizi.



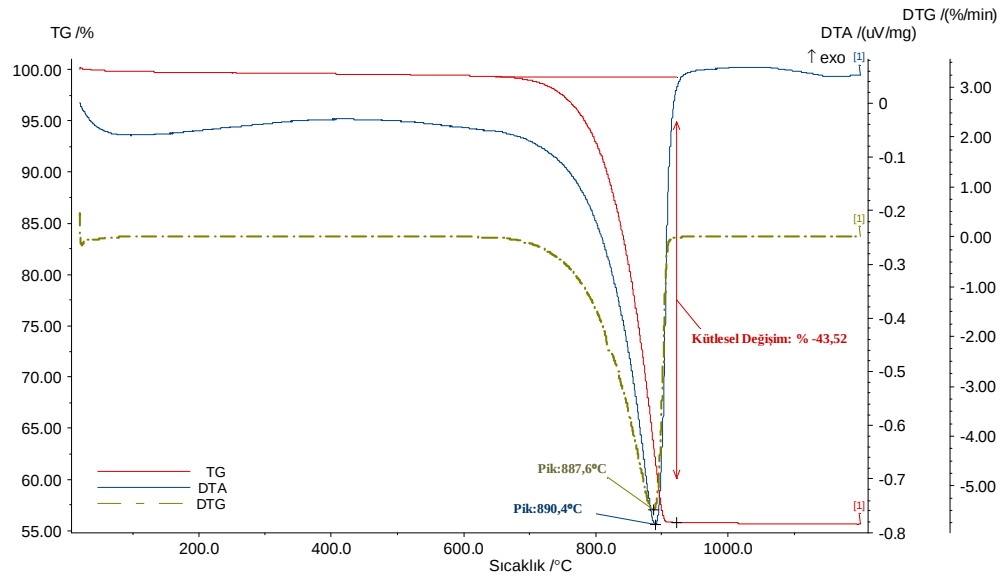
Şekil 4.16. Na –feldspata ait TG ve DTA analizi.



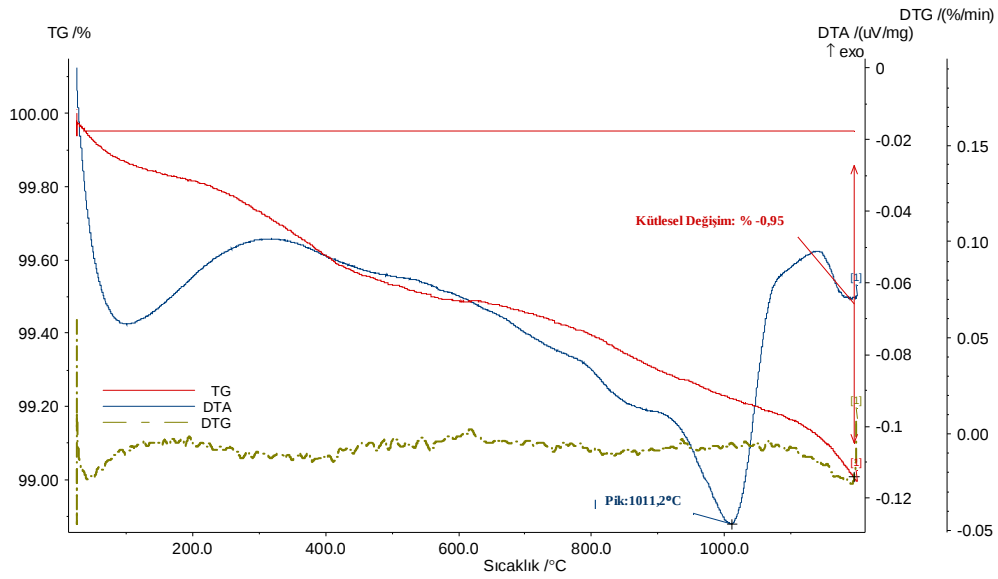
Şekil 4.17. Pegmatite ait TG ve DTA analizi.



Şekil 4.18. Silis kumuna ait TG ve DTA analizi.



Şekil 4.19. Kalsite ait TG ve DTA analizi.



Şekil 4.20. Spodumene ait TG ve DTA analizi.

4.2. Camsı Faz Kompozisyon Tasarımı

Camsı faz kompozisyon çalışmalarında, camsı fazın Seger formülünde Al_2O_3 ve SiO_2 oranları değiştirilmeden ergitici oksit oranları değiştirilmiş ve bu değişimlerin camsı fazın oluşum sıcaklığı ve viskozitesi üzerine olan etkileri incelenmiştir. “Cavalante ve Dondi (2004)” camsı fazın özelliklerinin ergitici oksit oranlarına bağlı olarak değiştiğini yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir.

4.2.1. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı

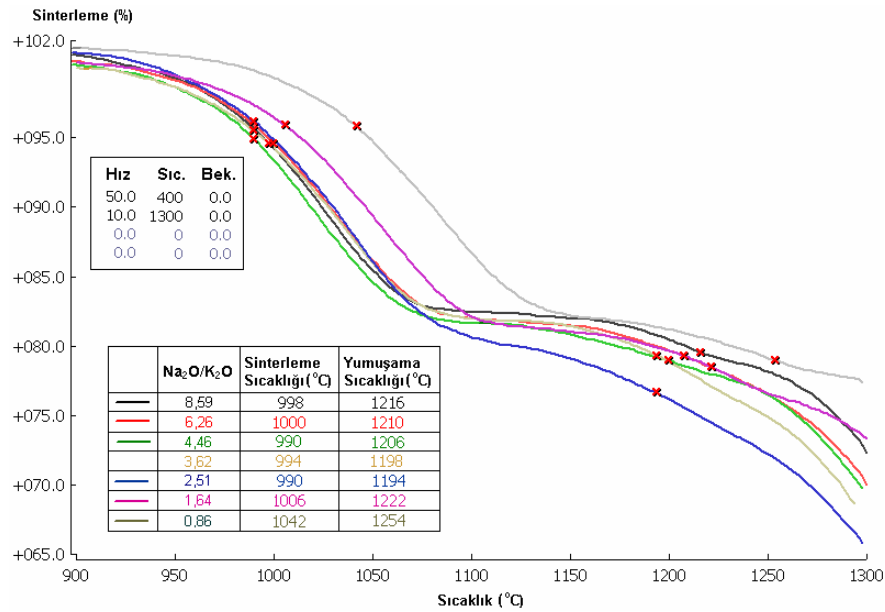
Değişik $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranlarında hazırlanan camsı faz kompozisyonlarının Seger değer ve oranları Çizelge 4.5’te verilmektedir. NK3 kompozisyonu standart bünyeye ait camsı faz kompozisyonudur. Reçeteler hazırlanırken sadece $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı değiştirilirken, diğer mol oran ve değerleri sabit tutulmaya çalışılmıştır.

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’ de camsı faz reçetelerine ait ısı mikroskobu analiz sonuçları ve değişen $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranıyla birlikte yumuşama sıcaklıkları verilmiştir. Yumuşama noktası sıvı fazın numune yüzeyinde ilk olarak görüldüğü nokta olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle geliştirilen kompozisyonlar için yumuşama sıcaklıkları camsı fazın ilk oluşum sıcaklıkları olarak kabul edilmiştir.

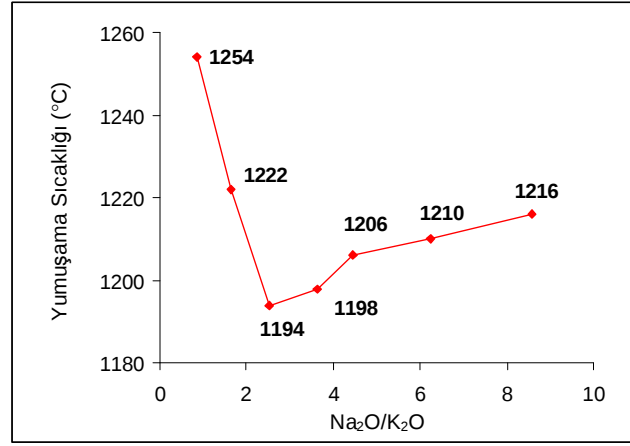
Çizelge 4.5. Farklı Na₂O / K₂O oranı ile hazırlanan reçetelere ait seger formülasyonları

	NK1	NK2	NK3	NK4	NK5	NK6	NK7
Na ₂ O/K ₂ O	8,59	6,26	4,46	3,62	2,51	1,64	0,86
MgO/CaO	0,91	0,91	0,93	0,94	1,01	1,02	0,96
MgO+CaO	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Na ₂ O+K ₂ O	0,87	0,87	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
R ₂ O ₃ + RO ₂	7,01	7,03	7,02	7,03	7,02	7,02	6,99

Camsı faz kompozisyonları için belirlenen yumuşama sıcaklık değerlerine göre en düşük yumuşama sıcaklık değeri NK5 reçetesinde elde edilmiştir ve bu reçetede Na₂O/K₂O değeri molce 2,51, ağırlıkça da 1,66 olarak belirlenmiştir. Camsı faz kompozisyonları için yumuşama sıcaklık değerleri bu orana kadar azalma göstermekte, bu değerden sonra yeniden artmaya başlamaktadır. Ayrıca NK-1, NK-5 ve NK-7 kompozisyonlarının cam geçiş sıcaklıkları (T_g) incelenmiştir. Kompozisyonlarda Na₂O ile birlikte K₂O'in olmasının cam geçiş sıcaklığını düşürdüğü, ancak K₂O fazla miktarda kullanıldığında cam geçiş sıcaklığının yeniden yükseldiği belirlenmiştir. Na₂O/K₂O değeri 2,51 olan NK-5 kompozisyonunun en düşük cam geçiş sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Kompozisyonlara ait cam geçiş sıcaklıkları Şekil 4.23'te verilmiştir.

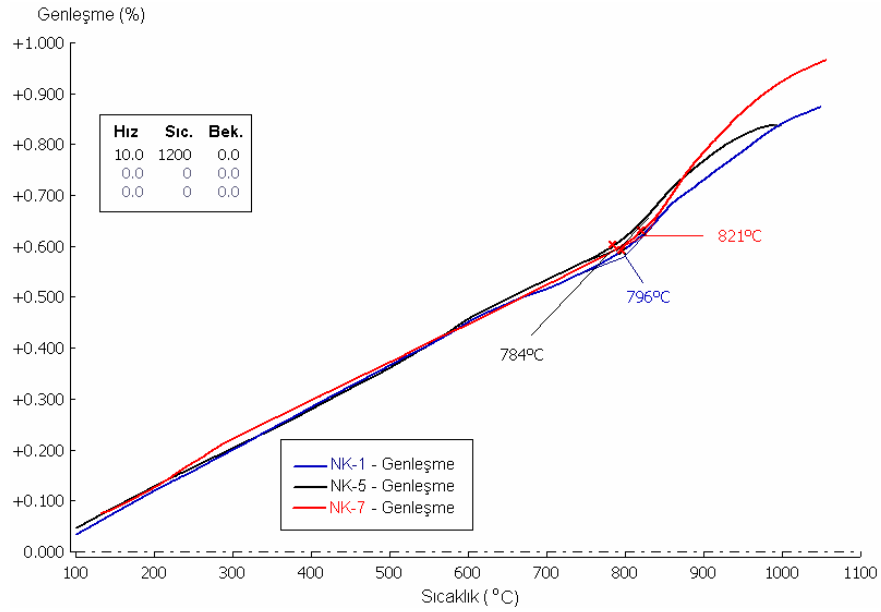


Şekil 4.21. Farklı Na₂O / K₂O oranı ile hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.

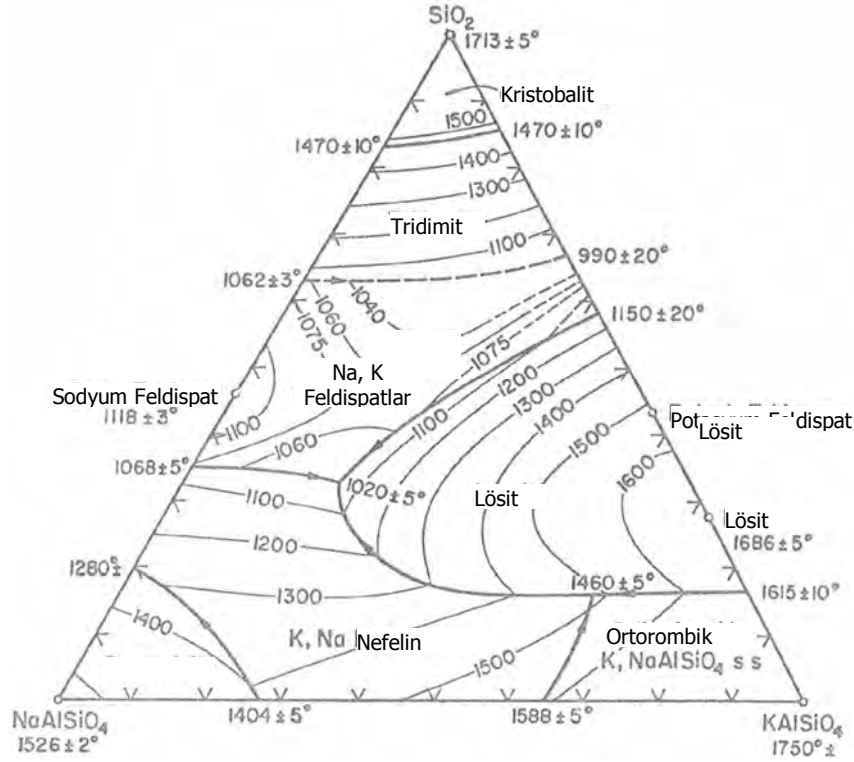


Şekil 4.22. Farklı Na₂O/K₂O oranlarındaki camsı fazın yumuşama sıcaklıkları.

Şekil 4.24'te sodyum feldispat-potasyum feldispat sisteminin faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramı incelendiğinde, sodyum feldispat ve potasyum feldispat sistemde beraber bulunduklarında ötektik sıcaklık 1020±5 °C'ye kadar düşmekte ve camsı faz oluşumu kolaylaşmaktadır. NK5 kompozisyonunun diğer kompozisyonlara göre daha erken sıcaklıkta camsı faz oluşumunu sağlamasının nedeni sodyum feldispat-potasyum feldispat faz diyagramındaki Na₂O/K₂O oranına çok yakın bir değerde Na₂O ve K₂O'ı camsı fazda birlikte bulundurmasıdır.



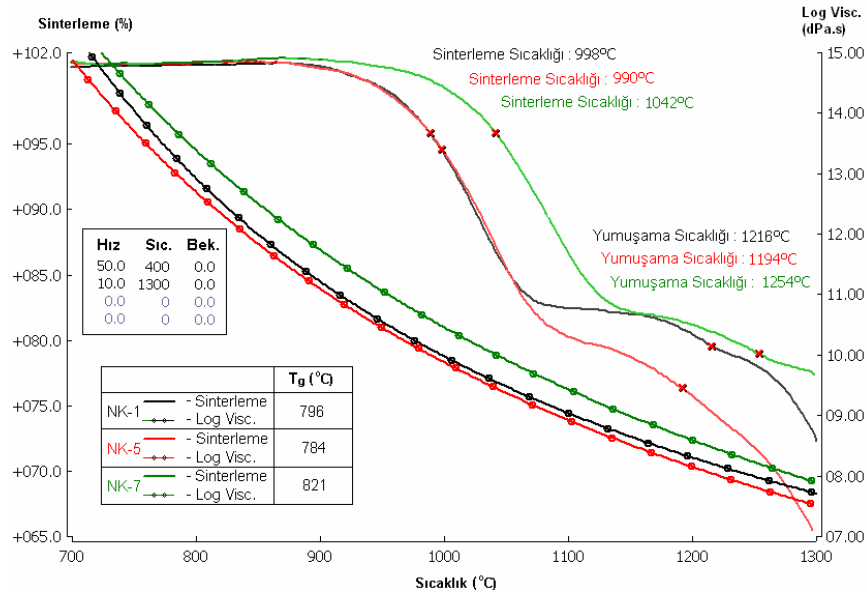
Şekil 4.23. NK-1, NK-5, NK-7 kodlu bünyelerin camsı fazına ait dilatometre eğrileri.



Şekil 4.24. SiO₂-Na-Feldispat-K-Feldispat sistemine ait denge diyagramı (Scharer ve Geol 1950).

“Shen ve Gren (2004)” de yaptıkları çalışmada K/Na oranının karışık alkali camlarında fiziksel ve reolojik özellikler üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara benzer şekilde, yapılan çalışmaya göre kompozisyona yapılan K₂O ilavesiyle birlikte cam geçiş sıcaklık değeri (T_g) düşmeye başlamıştır. En düşük T_g değeri Na₂O/K₂O mol oranı 2,52 olduğunda elde edilmiştir. Bu oran bu çalışmada bulunan oranla aynıdır. T_g değerleri bu orana kadar azalma göstermekte ancak K₂O konsantrasyonunun artmasıyla birlikte yeniden artmaktadır.

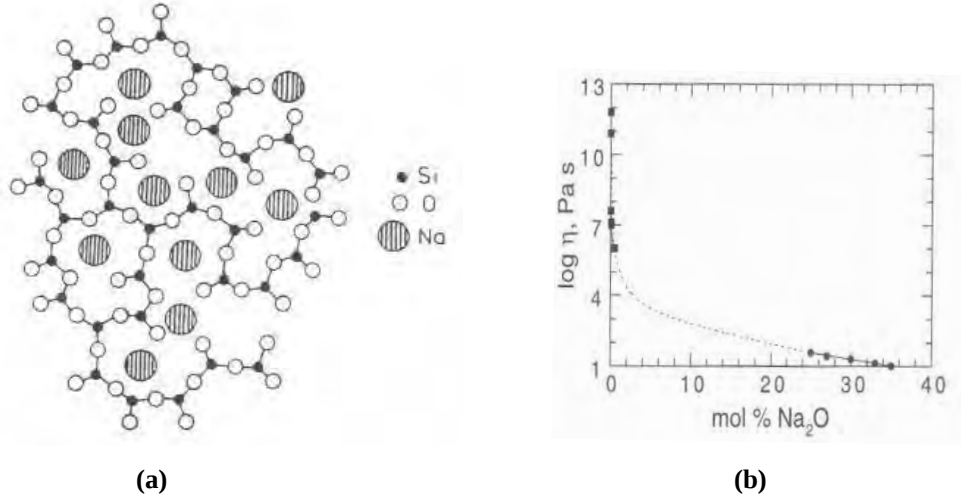
NK-1, NK-5 ve NK-7 reçetelerine ait sıcaklık-viskozite grafikleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Geliştirilen camsı faz kompozisyonlarında Na₂O ile K₂O birlikte kullanıldığında ve artan K₂O ile birlikte viskozite değerlerinin düştüğü, ancak K₂O'in daha fazla artan miktarlarında viskozitenin yeniden arttığı belirlenmiştir. Camlarda bu durum karışık alkali etkisi olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 4.25. NK-1, NK-5, NK-7 camı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camı faz viskozite değişimi.

Camı oluşturan oksitlerin içine farklı oksitler ilave edildiğinde camların viskozite-sıcaklık eğrileri değişmektedir. Camlarda viskozitenin kompozisyona bağlılığı yapının bağ yapısıyla yakından ilişkilidir. Genel olarak kompozisyonda bağlanmayı azaltan değişiklikler viskoziteyi azaltırken, bağlanmayı artıran yöndeki değişiklikler viskoziteyi artırır. Camı silika cam yapıları içinde en viskoz olanıdır. Silikanın viskozitesi sıcaklıkla çok yavaş değişir. Silikaya yapılan alkali oksit ilaveleri bağlanmamış oksijen köprüleri yaratarak yapının bağlanabilirliğini azaltır. Şekil 4.26 (a)'da sodyum silikat cam yapısında atomların düzenlenmesi görülmektedir. Alkalilerin oksijenle yaptıkları bağlar silisyum-oksijen (Si-O) bağlarından çok daha zayıf karakterli iyonik bağlardır. Dolayısıyla koparılmaları da kovalent karakterli Si-O bağlarına göre daha kolaydır. Alkali-silikat camlarında alkalilerin sisteme girmesi, ağıdaki oksijen sayısını artırır. Böylece köprü vazifesi gören (silisyum tetrahedraları arasında bağlantı sağlayan) oksijenlerden birisinin bir bağı açıkta kalarak serbest oksijen sayısı artırılır. Bu oksijenlerden bazıları alkalilere bağlanarak temel yapıyı oluşturur. Silikaya alkali oksitlerden yapılan az miktardaki ilavelerle meydana gelen bağlanmadaki bu azalma ve silika ağının bozularak düzensiz hale gelmesi sonucunda viskozitede hızlı bir düşüşle sonuçlanır. Ancak Şekil 4.26 (b)'de görüldüğü gibi bu etki artan

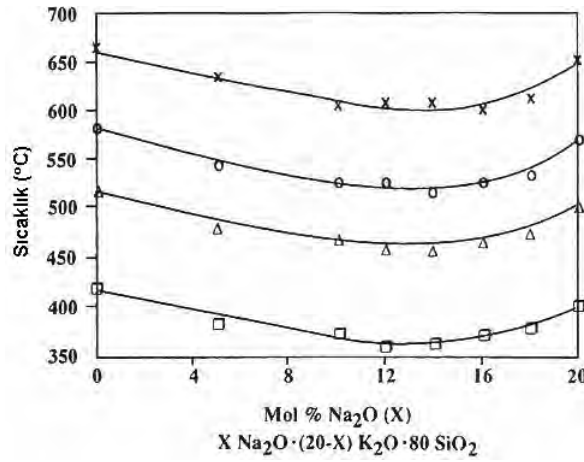
alkali oksit ilaveleri ile daha yavaş azalır. Viskozitedeki azalma bağların kırılabilirliğinin artmasıyla birlikte değerlendirilir (Shelby 2005).



Şekil 4.26. Sodyum silikat camının iki boyutlu gösterimi. Na₂O ilavesi ile viskozite silika ağının parçalanması nedeniyle düşer (a) (Varshneya 1994). Değişen Na₂O miktarına bağlı olarak Na₂O.SiO₂ camının 1200°C'deki viskozitesi (b) (Mysen ve Richet 2005).

Alkaliler olarak bilinen sodyum ve potasyum oksit cam yapıcı olarak oldukça önemlidir. Silika ana cam yapıcı oksittir. Alkaliler ergitici görevi görerek ergimiş silikanın yüksek viskozitesini düşürürler. Sodyum oksit eriyiğin viskozitesini düşürürken camın genişlemesini artırır. Potasyum iyonunun çapı, sodyum iyonuna göre daha büyük olduğu için ağ içindeki hareketliliği de daha azdır. Bu nedenle, potasyum oksit sodyum oksit gibi ergitici görevini görerek camın viskozitesini düşürür ancak sodyum oksit kadar etkili değildir (Scholes 1952). Ancak bu çalışmada geliştirilen cam faz kompozisyonlarında artan K₂O ile birlikte camsı faz viskozitesinin düştüğü belirlenmiştir. Bu durum camlarda karışık alkali etkisi ile açıklanmaktadır. Karışımda iki ya da daha fazla alkali oksit içeren eriyiklerin viskoziteleri aynı molar konsantrasyonda tek alkali oksit içeren eriyik viskozitelerine göre daha düşüktür. İkinci bir alkali ilavesine bağlı olarak özelliklerde meydana gelen değişiklikler cam yapısındaki kütle taşınımı, (difüzyon katsayısı, elektriksel iletkenlik, dielektrik kayıpları ve iç sürtünme) ile ilişkilidir. Na₂O ile birlikte yer alan K₂O eriyiğin viskozite aralığını genişletir ve

ergimeye yardımcı olur (Volf 1990, Varshneya1994, Gao ve Cramer 2005, Shelby 2005,). Şekil 4.27’de alkali silikat camında Na_2O ile K_2O ’in değişen miktarları için belirli viskozite değerlerinin elde edildiği sıcaklık değerleri verilmiştir. “Nemilov (1969)” yaptığı çalışmada Na_2O ile birlikte yer alan K_2O ’in ve artan K_2O miktarı ile birlikte belirli viskozite değerlerinin elde edildiği sıcaklık değerlerinin düştüğünü belirtmiştir. Ancak fazla miktarda kullanılan K_2O camın viskozitesini artırmıştır (Nemilov 1969, Varshneya1994).



Şekil 4.27. $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ camları için izokom sıcaklıkları. Log (poise)=8.0 (x); 10.0 (); 12.0 (Δ); 16.0 () (Nemilov 1969).

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı üzerine geliştirilen kompozisyonlarda belli bir miktarın üzerinde K_2O konsantrasyonunun artmasıyla viskozite değerleri artmaktadır. “Shen ve Gren (2004)” yaptıkları çalışmada kompozisyona yapılan K_2O ilavesiyle viskozite değerleri aynı sıcaklık için düşmeye başlamıştır. Ancak belli bir miktarın üzerinde K_2O konsantrasyonunun artmasıyla viskozite değerlerinin arttığını belirtmişlerdir. Normalde K_2O ilavesiyle birlikte boş oksijen köprüleri (köprü oluşturmamış oksijenler) artar, oluşan oksijen köprüleri azdır ve bu nedenle viskozitenin azalması beklenir, ancak K_2O ilavesinin en fazla yapıldığı reçetede oluşan oksijen köprüleri en azdır fakat viskozite diğer cam yapılarına göre daha yüksektir. Bu yüzden oksijen köprü fraksiyonlarının viskoziteyi kontrol eden tek faktör olmadığı anlaşılmaktadır.

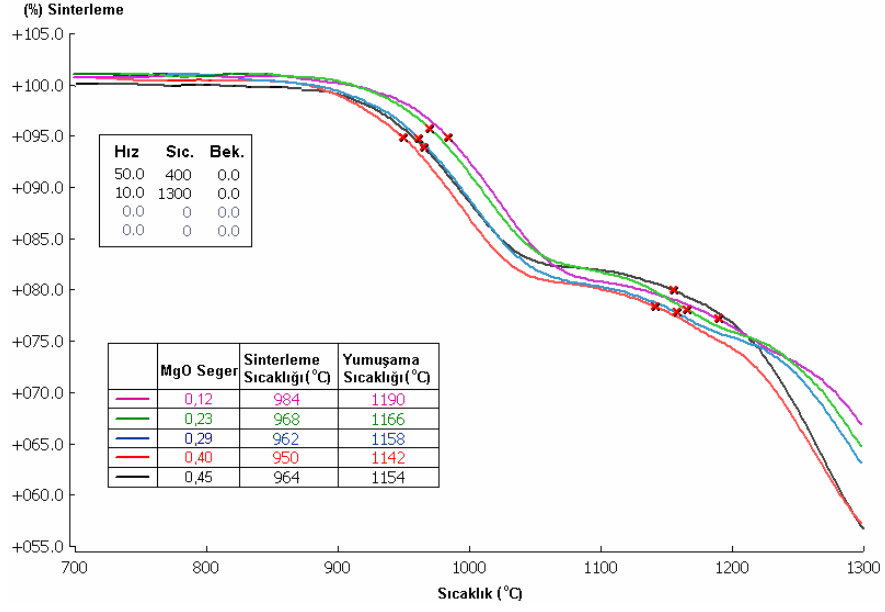
4.2.2. MgO ilavesinin etkisi

Uygun Na₂O/K₂O oranının belirlenmesi ile bu oran üzerinden değişik oranlarda yapılan MgO ilaveleri ile oluşturulan reçetelere ait seger oranları Çizelge 4.6’da verilmiştir. Reçeteler hazırlanırken temel MgO kaynağı olarak Eskişehir kili kullanılmış, Na₂O/K₂O oranı mümkün olduğunca sabit tutulmuş, reçetelerdeki Na₂O+K₂O, MgO ile yer değiştirilmiştir. Kompozisyonlarda MgO miktarı artırılırken aynı zamanda alkali-toprak alkali oksit miktarları da değişmektedir.

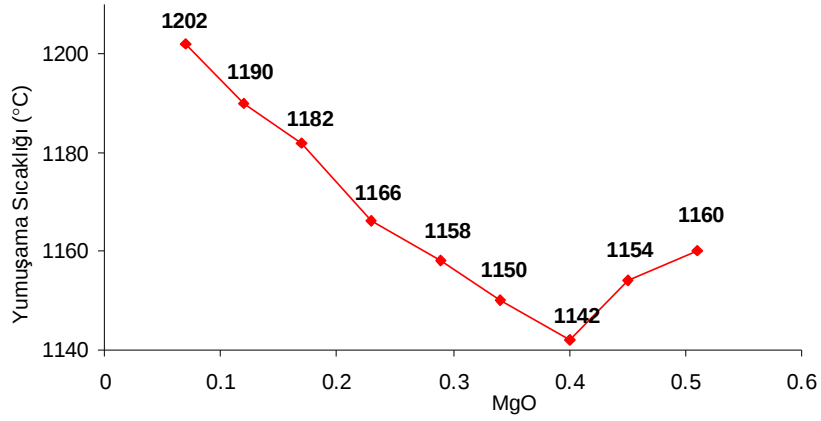
Çizelge 4.6. MgO ilavesi ile hazırlanan reçetelere ait seger formülasyonları

	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27	M28	M29
Na ₂ O/K ₂ O	2,52	2,56	2,53	2,53	2,49	2,52	2,52	2,51	2,54
MgO/CaO	1,15	2,04	2,97	4,233	5,51	6,63	7,88	9,15	10,42
MgO	0,07	0,12	0,17	0,23	0,29	0,34	0,40	0,45	0,51
MgO+CaO	0,13	0,18	0,23	0,29	0,34	0,39	0,45	0,50	0,56
Na ₂ O+K ₂ O	0,87	0,82	0,77	0,71	0,66	0,61	0,55	0,50	0,45
R ₂ O ₃ +RO ₂	7,02	7,00	7,01	7,03	7,03	7,01	7,02	7,00	7,00

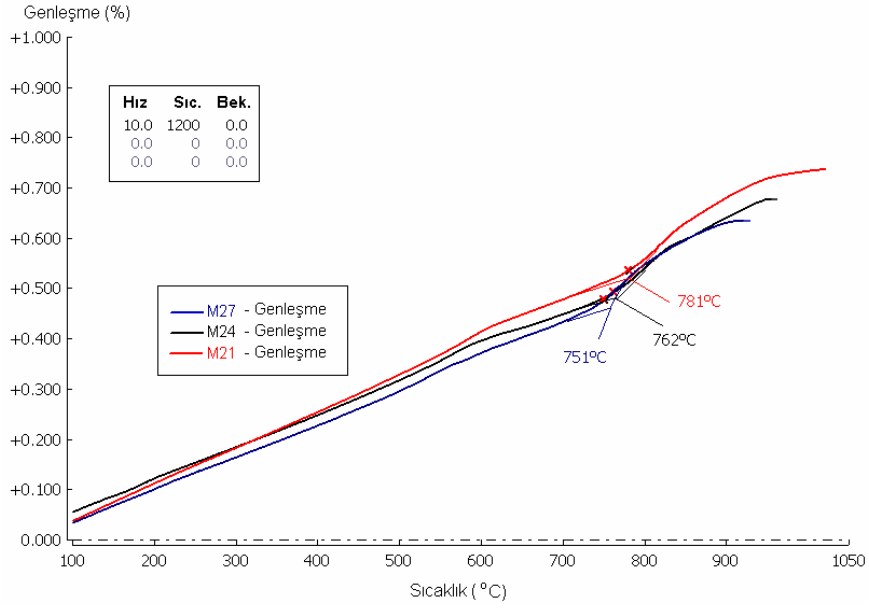
Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’ de MgO ilavesi ile geliştirilen camsı faz reçetelerine ait ısı mikroskobu analiz sonuçları ve değişen MgO oranıyla birlikte yumuşama sıcaklıkları, Şekil 4.30’da cam geçiş sıcaklıkları verilmiştir. Bu sonuçlara göre kompozisyonlarda MgO oranının artmasıyla birlikte camsı yapı daha hızlı bir ergime davranışı göstermekte, cam geçiş sıcaklıkları ve yumuşama sıcaklıkları düşmektedir. En düşük yumuşama sıcaklığı M27 kompozisyonu için elde edilmiştir. MgO ilavesinin daha fazla arttırılması durumunda ise sinterlenme başlangıç ve yumuşama sıcaklıklarının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.28. MgO ilavesi ile hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.

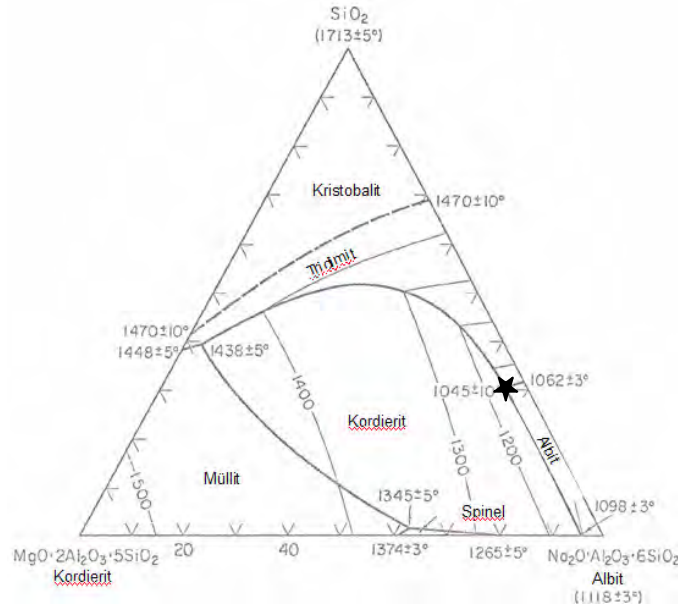


Şekil 4.29. Artan MgO oranlarında camsı fazın yumuşama sıcaklıkları.

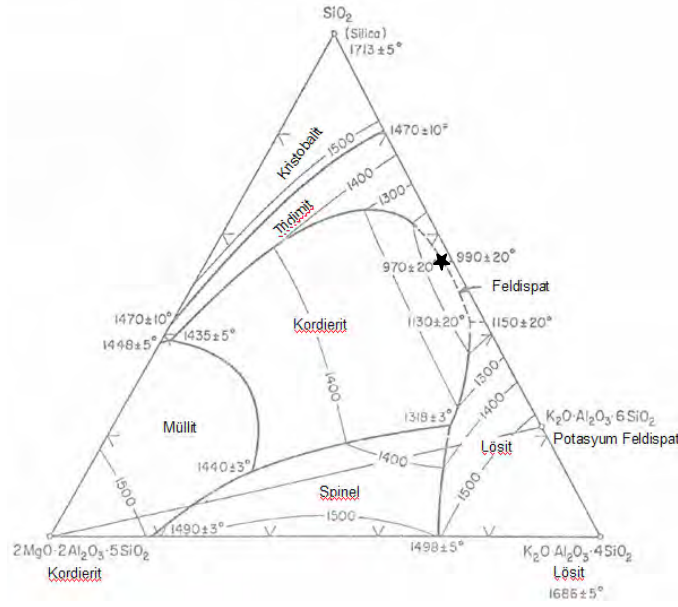


Şekil 4.30. M21, M24 ve M27 kodlu bünyelerin camsı fazına ait dilatometre eğrileri.

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de verilen $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ - SiO_2 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ve $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ - SiO_2 - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ sistemlerinin faz diyagramlarında camsı fazın içerisinde düşük miktarlarda MgO’in bulunmasının sistemin ötektik sıcaklığını (sıvı faz oluşum sıcaklığı) düşürdüğü görülmektedir. MgO ilavesi, $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ - SiO_2 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ sisteminde ötektik sıcaklığı 1062°C ’den 1045°C ’ye düşürürken, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ - SiO_2 - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ sisteminde 990°C ’den 970°C ’ye düşürmektedir. Bu da MgO ilavesi ile geliştirilen camsı faz kompozisyonlarında, MgO konsantrasyonundaki az miktarda artışla birlikte yumuşama noktası sıcaklıklarındaki düşüşü açıklamaktadır. Ancak MgO’in çok yüksek miktarda kullanılmasının yapıyı refrakterleştirmesi sonucunda camsı faz yumuşama sıcaklıkları artmıştır.



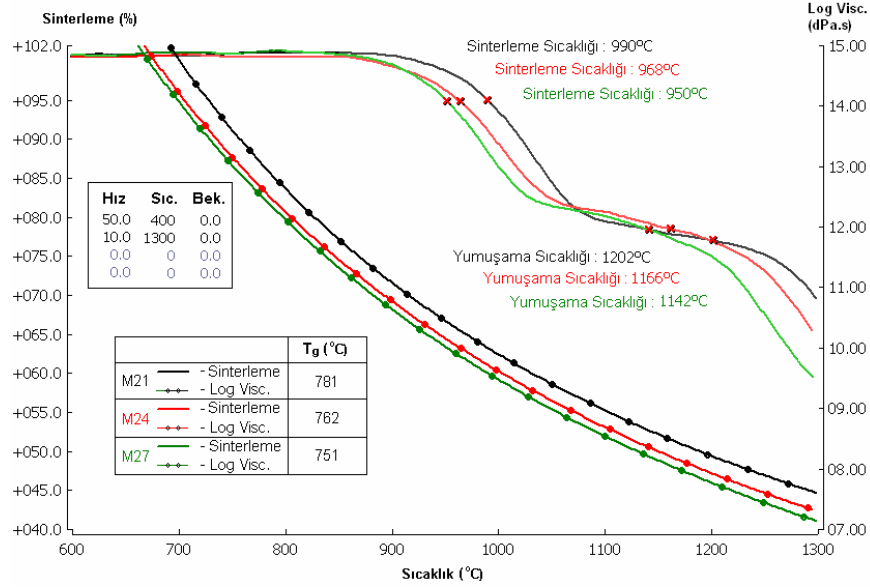
Şekil 4.31. $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ - SiO_2 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ sistemine ait faz diyagramı.



Şekil 4.32. $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ - SiO_2 - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ sistemine ait faz diyagramı.

M21, M24 ve M27 reçetelerine ait sıcaklık-viskozite grafikleri Şekil 4.33'te yine bu reçetelere ısı mikroskobu analiz sonuçları ile birlikte verilmiştir. Karşılaştırmalı olarak grafikler incelediğinde MgO ilavesiyle birlikte camsı faz viskozitesinin düştüğü, MgO miktarı daha yüksek olan M27 kompozisyonunda

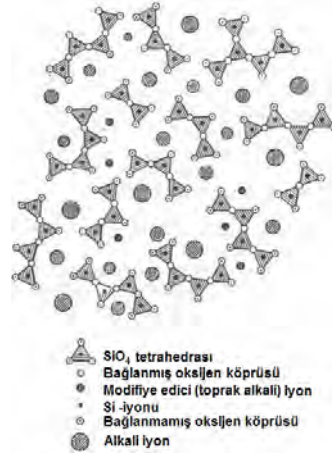
viskozite değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Viskozite değerlerindeki bu düşüş; düşük sıcaklıklarda daha az reaktif olan MgO'in yüksek sıcaklıklarda güçlü bir ergitici olması ile açıklanabilir.



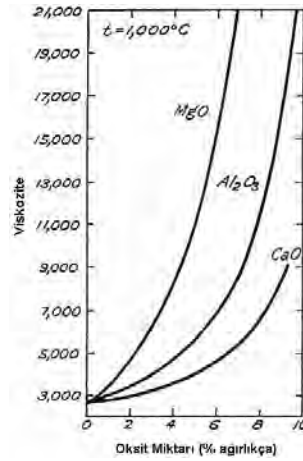
Şekil 4.33. M21, M24 ve M27 camı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camı faz viskozite değişimi.

Toprak alkali katyonlar iki değerliklidir ve camın ağ yapısında arayer boşluklarını doldurarak modifiye edici olarak görev yaparlar. Şekil 4.34'te alkali-toprak alkali-silikat cam yapısında atomların düzenlenmesi görülmektedir. İkili metal oksit-silika sistemlerinde bir miktar toprak alkali oksidin alkali oksitle yer değiştirmesi modifiye edici iyonun alan kuvvetindeki değişiklikten dolayı viskozitede meydana gelen az miktarda artışla sonuçlanır. Örneğin, Na₂O'in aynı molar konsantrasyonunda CaO ile yer değiştirmesi bağlanmamış oksijen konsantrasyonunu değiştirmemesine rağmen, çift değerlikli daha büyük alan kuvvetine sahip kalsiyum iyonu oksijene komşu olan bağları kuvvetlendirir, böylece ağ yapısında az miktarda da olsa kuvvetlenme meydana gelir. Bu nedenle toprak alkali oksit içeren silikat eriyiklerinin viskoziteleri alkali silikatlara göre daha yüksektir. Alkali-silikat camına yapılan toprak alkali oksit ilavesi ile birlikte

camın viskozitesindeki değişimi gösteren grafik Şekil 4.35'te verilmiştir. (Varshneya 1994, Shelby 2005).



Şekil 4.34. Alkali-toprak alkali-silikat camının iki boyutlu gösterimi (Varshneya 1994).

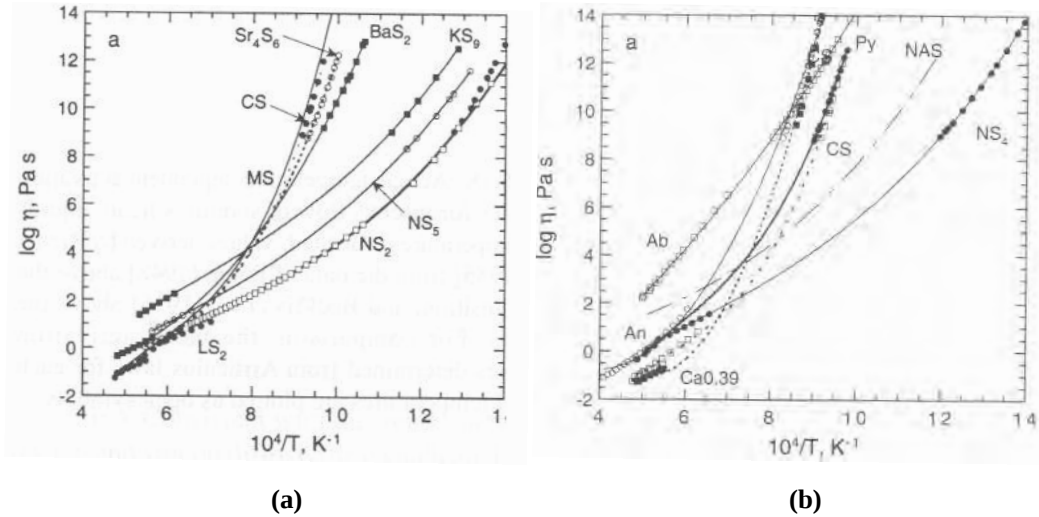


Şekil 4.35. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ camında Na_2O ile CaO , MgO veya Al_2O_3 'in moleküler yer değiştirmesinin 1000°C viskozitesi üzerine etkisi (English 1924).

Ancak cam ve eriyiklerde viskozitenin kompozisyona bağlılığı sıcaklığa bağlı olarak değerlendirilmelidir. Sıcaklık ve viskozite cam ve eriyikler için karakteristik değerlerdir. Viskozitenin sıcaklığa bağlı olan değişimi Arrhenius eşitliği ile yazılabilir. Burada viskozite, η ön üstel katsayı, ΔH viskoz akış için gerekli aktivasyon entalpisi ve R gaz sabitidir. T sıcaklık olup Kelvin cinsinden kullanılır. Viskozite artan sıcaklıkla birlikte eksponansiyel olarak azalmaktadır.

$$= \eta_0 \exp (-\Delta H / RT) \quad (4.1)$$

Silikat ve alümina silikat eriyiklerinde viskozitenin sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren grafikler Şekil 4.36 (a) ve (b)'de verilmiştir. Metal oksit-silika ve alkali/toprak alkali-alümina-silika sistemleri incelendiğinde; düşük sıcaklıklarda toprak alkali oksit içeren sistemlerin viskozitelerinin alkali oksit içeren sistemlere göre daha yüksek olduğu ancak artan sıcaklıkla birlikte viskozitenin çok daha hızlı düştüğü görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda alkali silikat eriyikleri en düşük viskozite değerlerine sahipken, cam kompozisyonuna bağlı olarak yaklaşık 1200 K (927°C)'den sonra toprak alkali silikat eriyiklerinden daha viskoz hale gelirler (Mysen ve Richet 2005). Toprak alkali oksitlerden MgO düşük sıcaklıklarda refrakter gibi davranmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda çok güçlü bir ergitcidir. Buna bağlı olarak viskoziteyi düşürerek, akışkanlığı da önemli derecede artırır. Özellikle CaO ile kullanılan MgO'nun CaO gibi yüksek sıcaklıklarda eritkenliği fazladır (Varshneya 1994, Eppler 2000, Shelby 2005). Bu nedenle geliştirilen kompozisyonlarda artan MgO oksit konsantrasyonlarıyla birlikte camsı fazın yumuşama sıcaklıkları ve viskoziteleri düşmüştür.



Şekil 4.36. (a) İkili metal oksit-silika eriyiklerinde sıcaklığa bağlı viskozite değişimi. Ba (BaO), C (CaO), K (K₂O), L (Li₂O), M (MgO), N (Na₂O), S (SiO₂), Sr (SrO).

(b) Silikat ve alümina silikat eriyiklerinde sıcaklığa bağlı viskozite değişimi. Ab : NaAlSi₃O₈, An : CaAl₂Si₂O₈, Ca0.39 : (CaO)_{0.39}.(Al₂O₃)_{0.61}, Py : Mg₃Al₂Si₃O₁₂, CS : CaSiO₃, NAS : Ab.NS₂, NS₄ : Na₂Si₄O₆ (Mysen ve Richet 2005).

Camsı faz kompozisyonlarının viskoziteleri karşılaştırılırken cam geçiş sıcaklık değerleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Şekil 4.30'da MgO ilavesi ile geliştirilen kompozisyonların cam geçiş sıcaklıkları (T_g) karşılaştırıldığında, artan MgO ile birlikte cam geçiş sıcaklıklarının düştüğü görülmektedir.

“Laughlin ve Uhlmann (1972)” farklı cam geçiş sıcaklığına sahip eriyiklerin viskozitelerinin karşılaştırılabilmesi için eşitlik 4.2'yi geliştirmiştir. Eşitlikte f (fragility) kırılabilirlik, η viskozite, T_g cam geçiş sıcaklığı, T sıcaklığı ifade etmektedir (Mysen ve Richet 2005).

$$f = d \log \eta / d (T_g/T) \quad (4.2)$$

Eşitliğe göre daha düşük cam geçiş sıcaklığına sahip eriyiklerin viskoziteleri, yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip eriyiklerin viskozitelerine göre daha düşüktür. Bu açıdan sonuçlar değerlendirildiğinde; geliştirilen camsı faz kompozisyonlarında MgO miktarının artmasıyla birlikte cam geçiş sıcaklıklarının düşmesinin de viskozite değerlerinde gözlenen düşüş üzerinde etkisi olduğu düşünülmektedir.

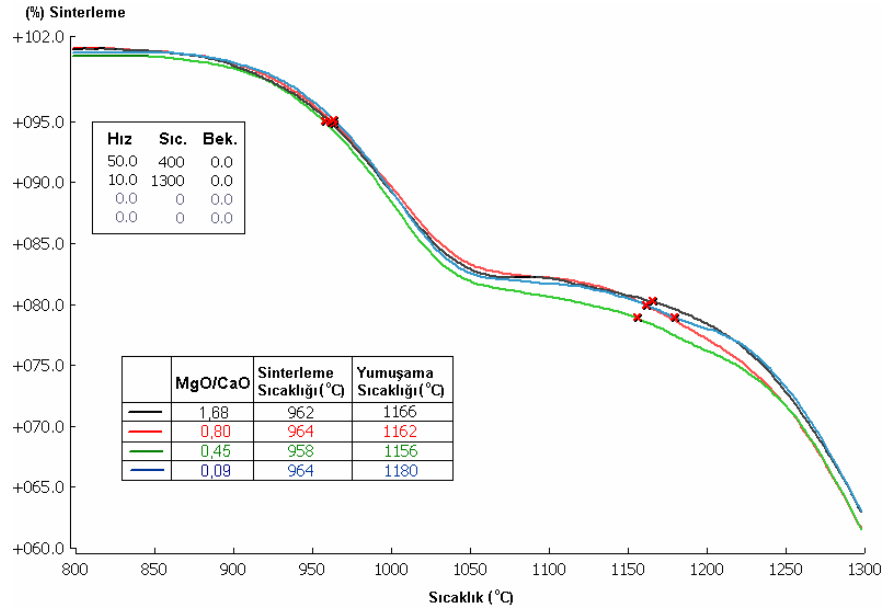
4.2.3. MgO/CaO ve alkali/toprak alkali (R_2O/RO) oranı

Camsı faz kompozisyonlarında MgO ile birlikte CaO etkisinin belirlenmesi için reçete çalışmalarına öncelikle daha önceki çalışmalarda belirlenen uygun Na_2O/K_2O oranı ve M24 kompozisyonunun alkali ve toprak alkali Seger değerleri sabit tutulmuş, MgO ile CaO yer değiştirilmiştir. Farklı MgO/CaO oranları ile hazırlanan reçetelerin Seger formülasyonları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

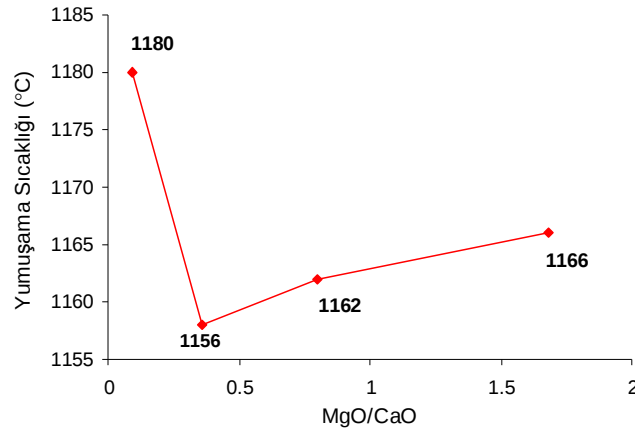
Çizelge 4.7. Farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait Seger formülasyonları

	C25	C26	C27	C28
Na_2O/K_2O	2,53	2,53	2,53	2,53
MgO/CaO	1,68	0,80	0,45	0,09
$MgO+CaO$	0,29	0,29	0,29	0,29
Na_2O+K_2O	0,71	0,71	0,71	0,71
$R_2O_3 + RO_2$	7,04	7,02	7,00	7,02

Değişik MgO/CaO oranlarıyla hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları ve yumuşama sıcaklıklarını gösteren grafik Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de verilmiştir. C25 ve C27 kompozisyonlarına ait dilatometre eğrileri ve sistemde MgO ile CaO ’in yer değiştirmesi sonucu sıcaklığa bağlı olarak değişen viskozite eğrileri sırasıyla Şekil 4.39 ve Şekil 4.40’da verilmiştir. Sonuçlara göre MgO yerine yapıya CaO girmesinin kompozisyonların ergime davranışlarını (% sinterleme eğrileri) çok belirgin bir şekilde etkilemediği, ancak yumuşama sıcaklıklarını düşürdüğü belirlenmiştir. Camsı faz kompozisyonu için en düşük yumuşama sıcaklığının elde edildiği MgO/CaO oranı 0,45 olarak belirlenmiştir. Toprak alkali oksitlerden kalsiyum oksit magnezyum oksitten daha ergitici ve reaktiftir. Sodyum ve potasyum feldispatla birlikte az miktarlarda kullanılan kalsiyum oksit ergimeye yardımcı olur. Bu nedenle MgO/CaO oranının azalmasıyla birlikte yumuşama sıcaklıkları düşmüştür. Ancak belli bir değerden sonra yumuşama sıcaklığının yeniden yükseldiği gözlenmiştir. Bunun nedeni ise, 1100°C üzerinde çok iyi eritken olan CaO’in bileşimde fazla miktarlarda kullanıldığında yapının kristallenme eğilimi artırarak ergimeyi zorlaştıracı etki göstermesidir.

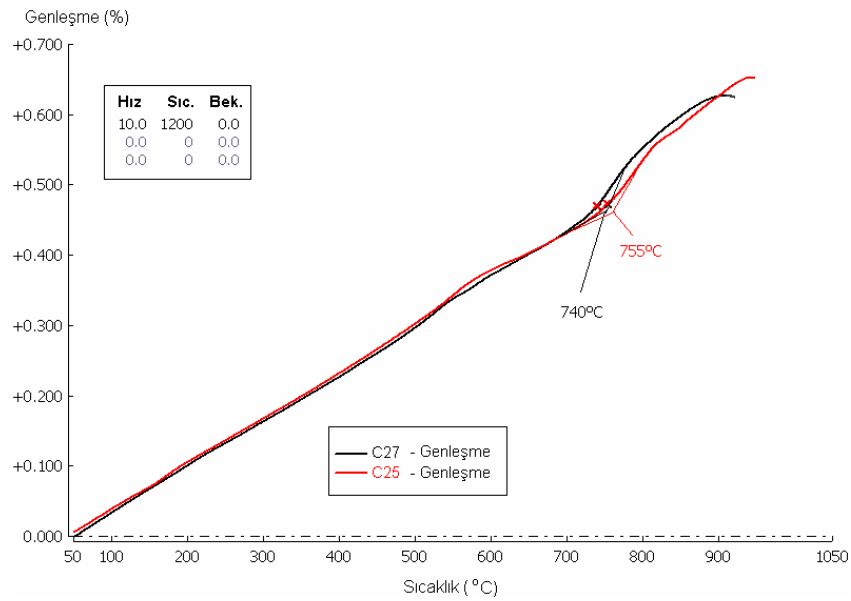


Şekil 4.37. R₂O/RO : 0,71/0,29 değerinde, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.

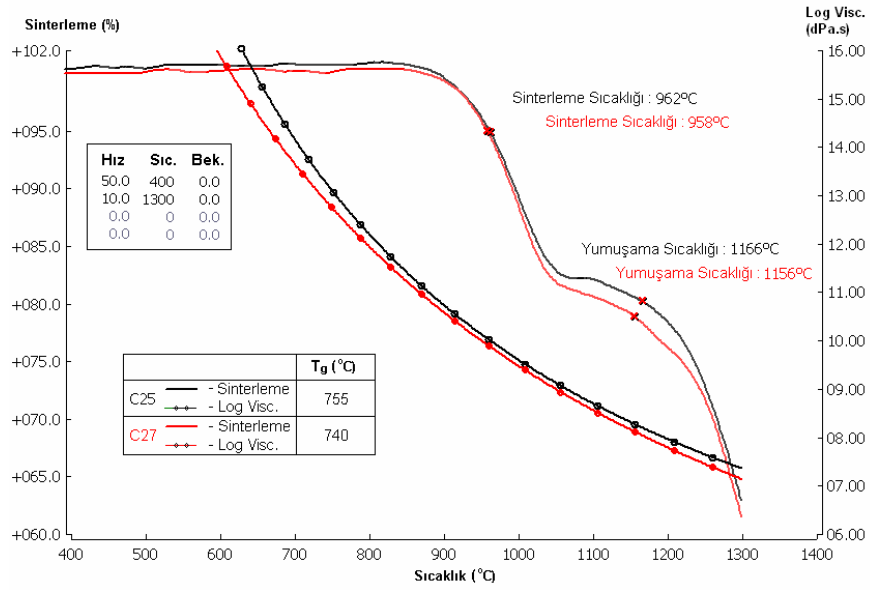


Şekil 4.38. Farklı MgO/CaO oranlarındaki camsı fazın yumuşama sıcaklıkları.

C25 ve C27 kompozisyonlarına ait viskozite eğrileri incelendiğinde, MgO/CaO oranındaki azalmayla birlikte camsı faz viskozitesinin düştüğü görülmektedir. Yine kompozisyonlarda artan CaO ile cam geçiş sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Viskozitedeki bu düşüş Bölüm 2.2.2’de açıklandığı gibi, düşük sıcaklıklarda yüksek viskoziteye sahip olan toprak alkali oksit içeren sistemlerin artan sıcaklıkla birlikte viskozitelerinin alkali oksit içeren sistemlere göre çok daha hızlı düşmesi ile açıklanmaktadır. Camın ergime sıcaklığı üzerinde çok fazla etkisi olmamasına rağmen CaO, eriyik oluştuğunda yüksek sıcaklıklarda viskoziteyi düşürür (Mysen ve Richet 2005).



Şekil 4.39. C25 ve C27 kodlu bünyelerin camsı fazına ait dilatometre eğrileri.



Şekil 4.40. C25 ve C27 camı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camı faz viskozite değişimi.

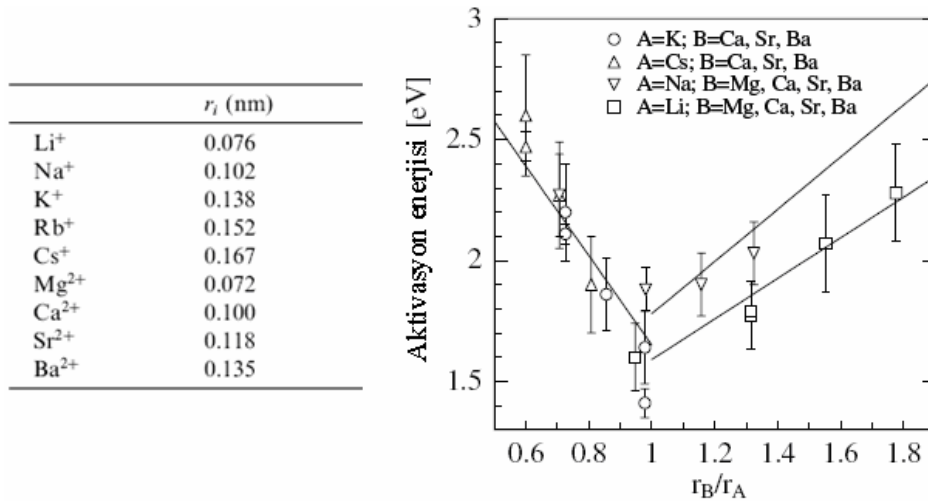
Cam ve eriyiklerde viskozite ile difüzyon ve elektriksel iletkenlik gibi diğer taşınım özellikleri arasında fonksiyonel bir ilişki vardır. Cam ve eriyiklerde viskozite bileşenlerin difüzyon katsayıları ile ters orantılı olarak değişmektedir. Viskozitenin bileşenlerin difüzyon katsayılarına bağlı olarak hesaplanması Eşitlik 4.3'te verilmiştir (Eyring 1935 a ve 1935 b).

$$= kT / \eta D_i \quad (4.3)$$

“Kirchheim (2003)” de karışık alkali-toprak alkali-silikat camlarında kullanılan iyon boyutuna bağlı olarak iyonların hareketliliğini ve toprak alkali iyonların difüzyon aktivasyon enerjilerini incelediği çalışmasında, birbirine yakın boyutlarda iyon çaplarına sahip toprak alkali/alkali oksit kullanılması durumunda difüzyon aktivasyon enerjisinin düştüğünü belirlemiştir. Şekil 4.41’de verilen grafikte görüldü gibi en düşük aktivasyon enerjisi $r_B/r_A = 1$ olduğu durumda elde edilmiştir. r_B toprak alkali iyon çapı, r_A alkali iyon çapıdır. Sistemde $r_B/r_A > 1$ olduğunda, alkali iyonların boyutu azaldığında silika/oksijen ağ yapısının boyutu küçülmektedir ya da daha dar silika/oksijen ağ yapısında daha hareketli olan toprak alkali iyonlardan daha büyük boyutta olanların bulunması hareketliliklerini

azaltmaktadır. $r_B/r_A < 1$ olduğunda ise, alkali ve toprak alkali iyonların arasındaki boyut farklılığının fazla olması sistemde daha büyük enerji farklılıklarına neden olduğundan gereken aktivasyon enerjisini artırmaktadır. Bu nedenle karışık alkali – toprak alkali silikat camlarında birbirine yakın boyutlarda alkali – toprak alkali oksitler kullanıldığında, $r_B/r_A \approx 1$ olduğunda, toprak alkali oksitlerin difüzyon aktivasyon enerjileri azalmaktadır (Natrup ve ark. 2002, Kirchheim 2003).

MgO/CaO oranı üzerine geliştirilen kompozisyonların ısı analizleri incelendiğinde bu oranın azalmasıyla yani MgO yerine CaO kullanılmasıyla camsı faz oluşum sıcaklıklarının ve viskozitelerin düştüğü belirlenmiştir. Ca^{+2} iyonu Mg^{+2} iyonuna göre daha büyük iyon çapına sahiptir. Bu nedenle kompozisyonlarda MgO/CaO oranının azalmasıyla, sistemde birbirine yakın boyutlarda iyon çaplarına sahip alkali ve toprak alkali iyonların kullanılması sağlanmıştır. Böylece sistemde r_B/r_A oranı azalmıştır. Kompozisyonlarda MgO/CaO oranının azalmasıyla viskozite değerlerinde elde edilen düşüş, “Kirchheim (2003)” ’in yaptığı çalışma ve viskozitenin bileşenlerin difüzyon enerjileri ile olan ilişkisi göz önünde bulundurulduğunda r_B/r_A oranındaki azalmayla birlikte toprak alkali iyonların difüzyon aktivasyon enerjilerinin düştüğü ve bu sayede bileşenlerin artan difüzyon enerjileri ile açıklanabilir.



Şekil 4.41. $A_2O_2BO_4SiO_4$ sisteminde kullanılan toprak alkali iyon (B^{+2}) ve alkali iyon (A^+) çaplarına göre değişen toprak alkali iyonların aktivasyon enerjileri (Natrup ve ark. 2002).

Optimum MgO/CaO oranının belirlenmesi için geliştirilen reçeteler R_2O/RO : 0,71/0,29 oranında hazırlanmıştır. Bu çalışmaların ardından MgO/CaO oranı ile birlikte R_2O/RO (alkali/toprak alkali) oranının da camsı fazın oluşumu ve özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda, farklı MgO/CaO oranlarında geliştirilen camsı faz kompozisyonları R_2O/RO oranı 0,55/0,45, 0,45/0,55, 0,30/0,70 olmak üzere üç farklı alkali/toprak alkali oranında değerlendirilmiş ve ısıl davranışları incelenmiştir. Geliştirilen reçetelere ait Seger oranları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

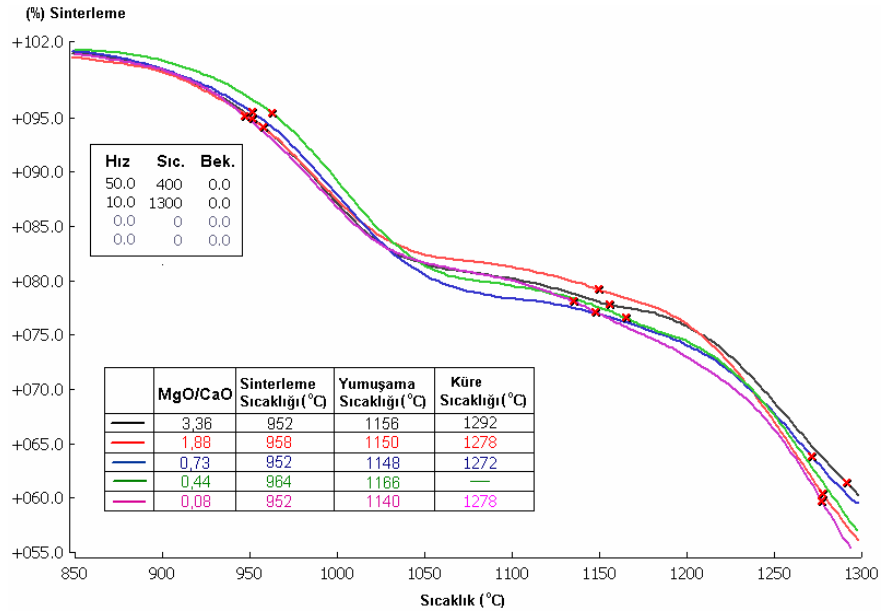
Çizelge 4.8. Farklı R_2O/RO oranlarında, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait Seger formülasyonları

	M271	M272	M273	M274	M275
Na ₂ O/K ₂ O	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55
MgO/CaO	3,36	1,88	0,73	0,44	0,08
MgO+CaO	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Na ₂ O+K ₂ O	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
R ₂ O ₃ + RO ₂	7,00	6,99	6,99	7,02	6,99
	M291	M292	M293	M294	M295
Na ₂ O/K ₂ O	2,50	2,51	2,50	2,51	2,51
MgO/CaO	3,38	1,85	0,74	0,44	0,08
MgO+CaO	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Na ₂ O+K ₂ O	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
R ₂ O ₃ + RO ₂	6,98	6,97	7,00	6,98	6,98
	MS1	MS2	MS3	MS4	MS5
Na ₂ O/K ₂ O	2,53	2,53	2,53	2,53	2,55
MgO/CaO	3,39	1,87	0,75	0,43	0,08
MgO+CaO	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Na ₂ O+K ₂ O	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
R ₂ O ₃ + RO ₂	6,98	7,00	6,99	7,01	7,00

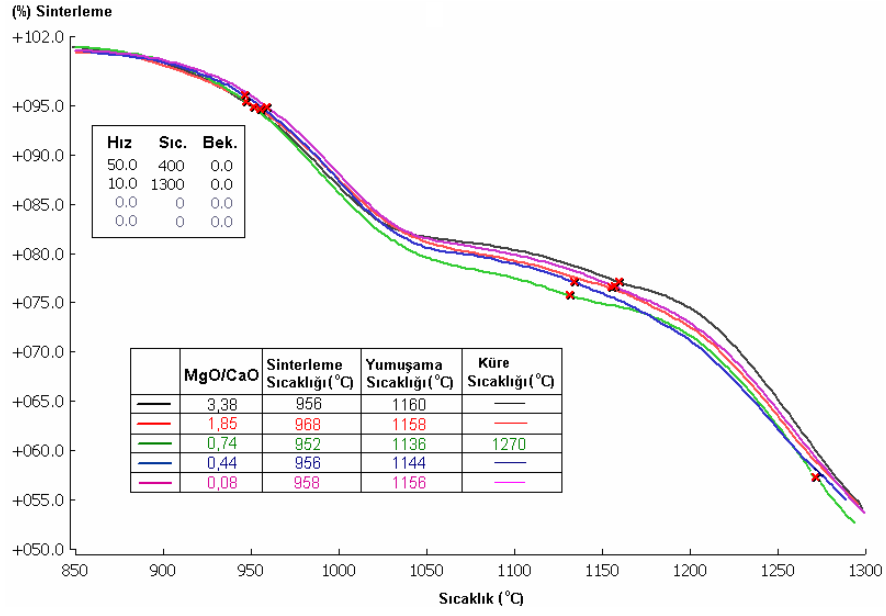
Şekil 4.42, Şekil 4.43 ve Şekil 4.44’te farklı alkali/toprak alkali oranlarında farklı MgO/CaO oranlarıyla geliştirilen camsı faz reçetelerine ait ısı

mikroskobu analiz sonuçları ve Şekil 4.45'te bu reçetelerin değişen MgO/CaO oranıyla birlikte yumuşama sıcaklıkları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en düşük yumuşama sıcaklığının elde edildiği camsı faz kompozisyonu alkali/toprak alkali oranı 0,45/0,55 ve MgO/CaO oranı 0,74 olarak geliştirilen M293 kompozisyonudur. Sadece MgO/CaO oranının çalışıldığı reçetelerden, MgO/CaO oranı 0,45 olan C27 reçetesi ile 1156°C olarak elde edilen en düşük yumuşama sıcaklığı, geliştirilen M293 kompozisyon ile 1136°C'ye kadar düşürülebilmektedir.

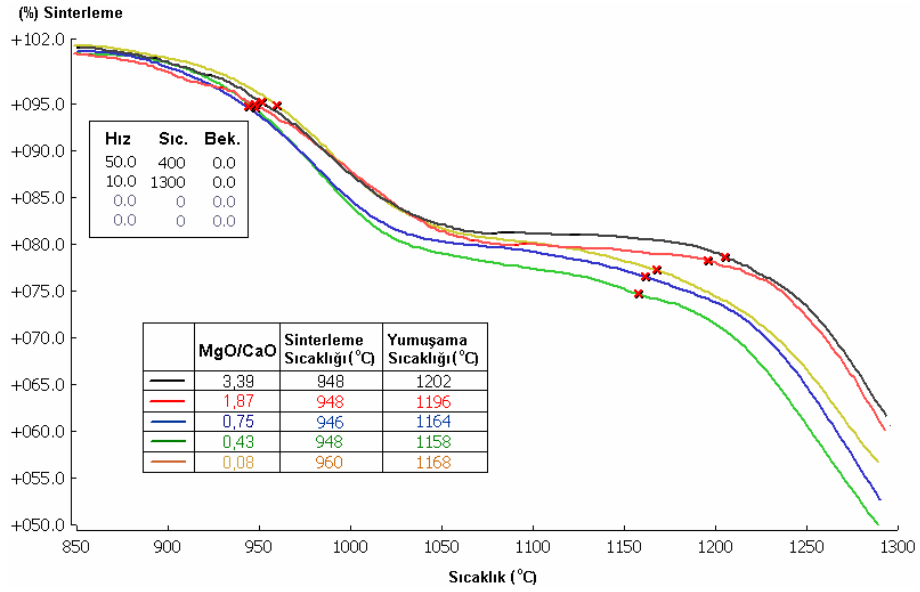
Şekil 4.45'te görüldüğü gibi tüm alkali/toprak alkali oranlarında geliştirilen reçeteler için en düşük yumuşama sıcaklığı MgO/CaO oranı $0,40 < x < 0,80$ olduğunda elde edilmiştir. Daha önce sadece MgO/CaO oranının çalışıldığı reçetelerden C27 reçetesinde 0,45 olarak belirlenen optimum MgO/CaO değeri de bu aralık içerisinde yer almaktadır. Reçeteler içinden en düşük yumuşama sıcaklığının elde edildiği M293 reçetesinde de MgO/CaO oranı daha önce belirlenen optimum orana yakın olduğundan yumuşama sıcaklığı için elde edilen belirgin sıcaklık düşüşünde alkali/toprak alkali oranının daha fazla etkisi olduğu düşünülmektedir.



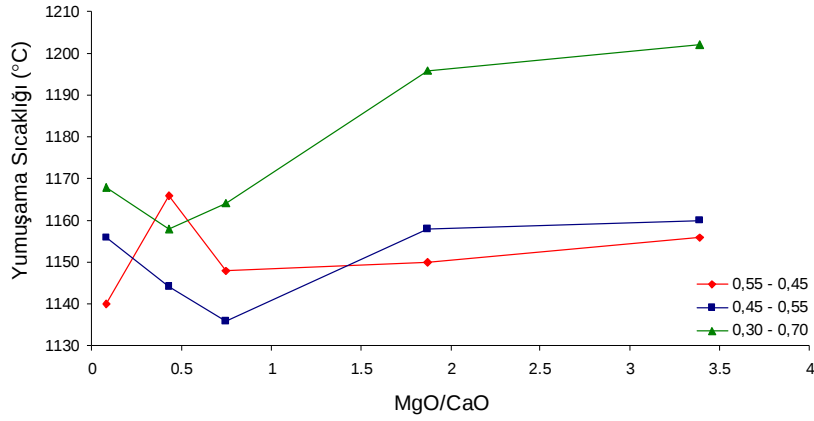
Şekil 4.42. R₂O/RO : 0,55/0,45 değerinde, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.



Şekil 4.43. R_2O/RO : 0,45/0,55 değerinde, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.

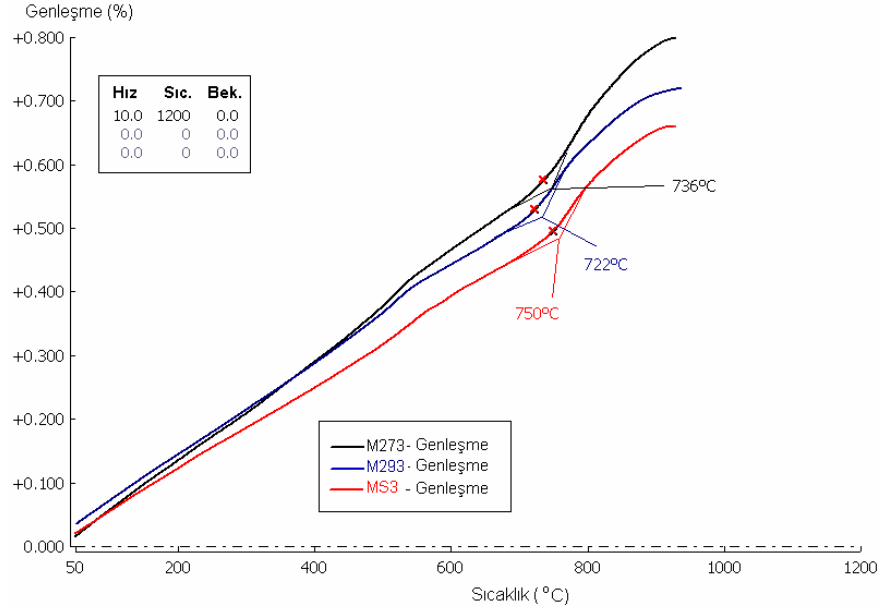


Şekil 4.44. R_2O/RO : 0,30/0,70 değerinde, farklı MgO/CaO oranlarında hazırlanan reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.

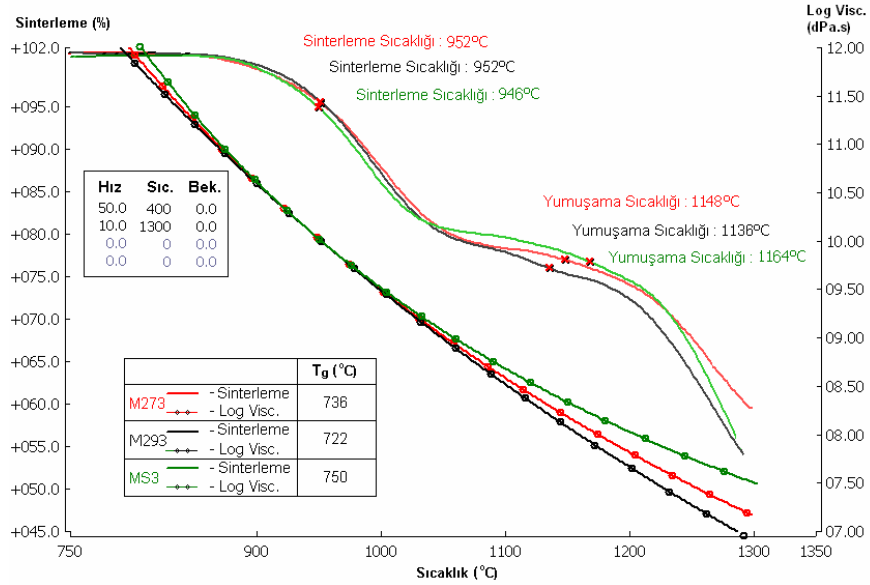


Şekil 4.45. Farklı R_2O/RO oranlarında ve farklı MgO/CaO oranlarında geliştirilen camsı fazların yumuşama sıcaklıkları.

Farklı R_2O/RO oranlarında geliştirilen M273, M293 ve MS3 kompozisyonlarına ait dilatometre eğrileri Şekil 4.46'da ve viskozite-sıcaklık grafikleri Şekil 4.47'de verilmiştir. Geliştirilen kompozisyonlarda sistemdeki alkali miktarının azaltılarak toprak alkali miktarının 0,45-0,55 değerine çıkarılması ile en düşük yumuşama sıcaklık ve viskozite değerleri elde edilmiştir. Literatürde alkali/toprak alkali oksit oranının özellikle camsı fazın viskozitesi üzerine olan etkisinin incelendiği çalışma mevcut değildir. Ancak viskozitenin bileşenlerin difüzyonu ile olan ilişkisi ve sistemlerin difüzyon aktivasyon enerjisi üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir. Kompozisyonlarda artan toprak alkali oksit yönünde yapılan değişikliklerle, alkali/toprak alkali oksit oranları ve bunların kendi içlerindeki oranları (Na_2O/K_2O , MgO/CaO) göz önünde bulundurulduğunda, sistemde birbirine daha da yakın boyutlarda iyonların kullanılması sağlanmıştır. Geliştirilen bu kompozisyonlarla elde edilen düşük yumuşama sıcaklıkları ve viskozite değerleri, r_B/r_A oranının 1'e yaklaşması ile toprak alkali iyonların difüzyon aktivasyon enerjilerinin düşmesi, bu sayede toprak alkali bileşenlerin artan difüzyon hızları ile açıklanabilir. Eşitlik 4.3'e göre sistemde bileşenlerin difüzyon hızlarının artmasıyla viskozite düşmüştür (Eyring 1935 a ve 1935 b, F. Natrup ve ark. 2002, Kirchheim 2003, Mysen ve Richet 2005).



Şekil 4.46. M273, M293 ve MS3 kodlu bünyelerin camı fazına ait dilatometre eğrileri.



Şekil 4.47. M273, M293 ve MS3 camı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camı faz viskozite değişimi.

4.2.4. Na₂O/Li₂O oranı

Camı faz kompozisyonunda Li₂O etkisinin ve optimum Na₂O/Li₂O oranının belirlenmesi için geliştirilen kompozisyonların Seger oranları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Reçeteler hazırlanırken önceki çalışmalarda düşük yumuşama

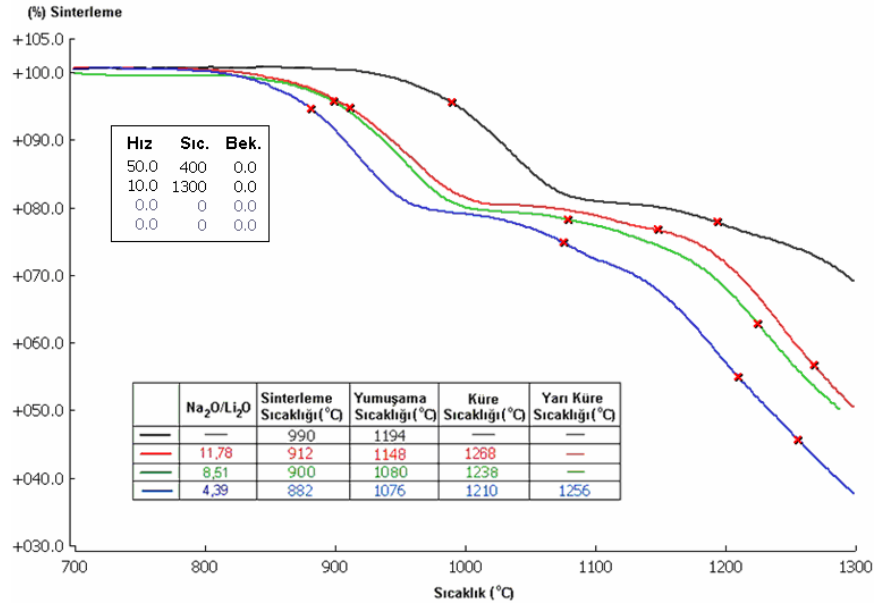
sıcaklıklarının ve düşük viskozite değerlerinin elde edildiği reçetelerin oksit oranları sabit tutulmuş ve yapılan Li_2O ilaveleri ile farklı $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ oranlarında reçeteler hazırlanmıştır. Kompozisyonlar NK-5, M24 ve M293 reçeteleri üzerinden üç farklı grupta, benzer $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ oranlarında hazırlanmıştır.

Reçetelerde Li_2O kaynağı olarak Spodumen kullanılmıştır. Spodumenin pahalı bir hammadde olması nedeniyle porselen karo bünye reçetelerinde kullanımı kısıtlı olacaktır. Bünye reçete geliştirme çalışmalarında spodumenin en fazla %3 kullanılması düşünülmektedir. Bu nedenle camsı faz kompozisyon çalışmalarında $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ oranı albit-spodumen denge diyagramının ötektik kompozisyonundaki orana kadar düşülerek reçeteler oluşturulmuş, ötektik kompozisyondan daha fazla miktarda Li_2O içeren reçeteler geliştirmeye gerek duyulmamıştır.

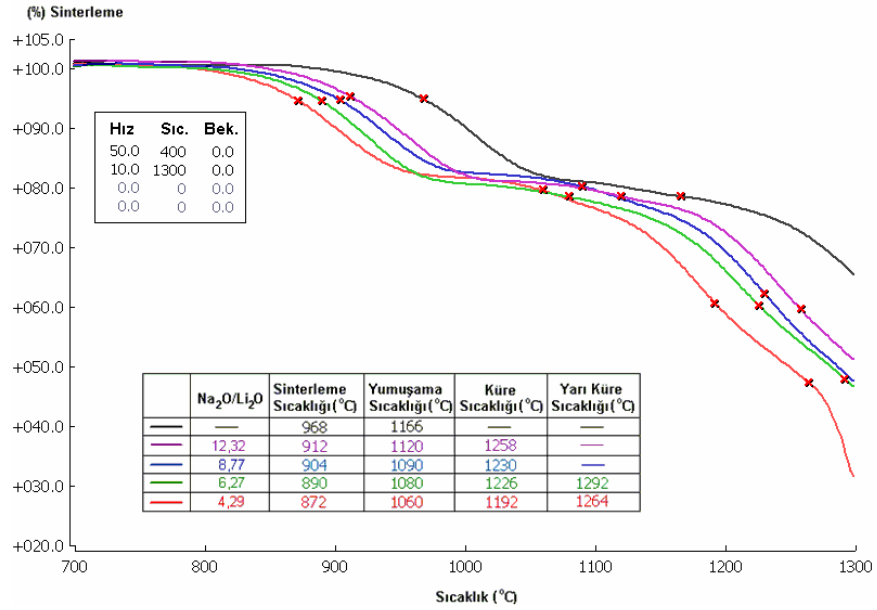
Çizelge 4.9. Farklı $\text{Na}_2\text{O} / \text{Li}_2\text{O}$ oranı ile hazırlanan reçetelere ait seger formülasyonları

	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (NK5)			MgO İlaveli (M24)				MgO/CaO (M293)			
	12S	8S	4S	12S	8S	6S	4S	12S	8S	6S	4S
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	2,55	2,54	2,54	2,51	2,52	2,52	2,53	2,50	2,51	2,49	2,50
MgO/CaO	1,22	1,24	1,23	4,26	4,32	4,50	4,71	0,74	0,74	0,74	0,74
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$	11,78	8,51	4,39	12,32	8,77	6,27	4,29	12,08	8,62	6,21	4,05
MgO+CaO	0,12	0,12	0,12	0,27	0,27	0,27	0,27	0,55	0,55	0,55	0,55
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$	0,88	0,88	0,78	0,73	0,73	0,73	0,73	0,45	0,45	0,45	0,45
$\text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO}_2$	7,04	7,01	7,02	6,99	7,02	7,02	7,02	7,01	7,00	6,99	7,02

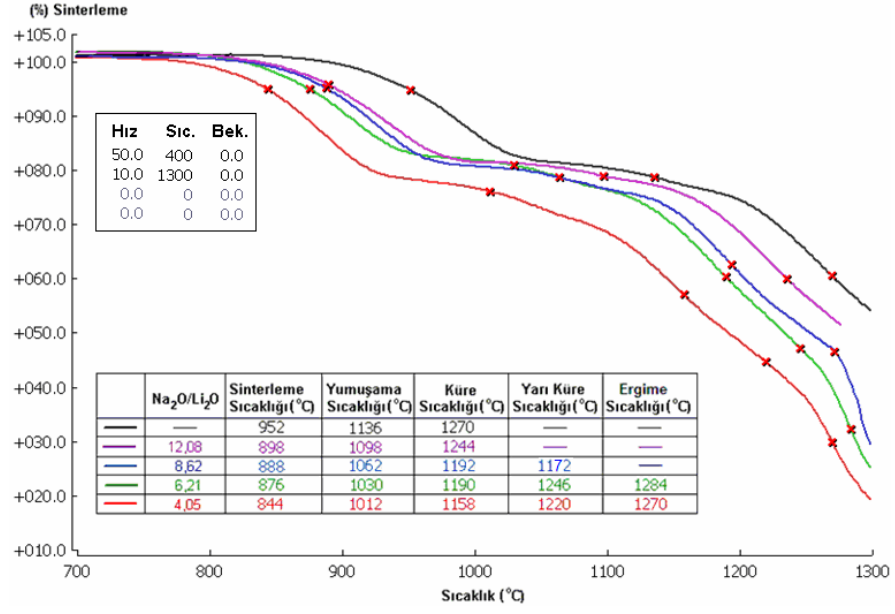
Camsı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analiz sonuçları Şekil 4.48-4.50' de ve değişen $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ oranıyla birlikte yumuşama sıcaklıkları Şekil 4.51-4.53' te verilmiştir. Geliştirilen camsı faz kompozisyonlarında en düşük yumuşama sıcaklık değerleri her üç grupta da $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O} \approx 4$ olan NK5-4S, M24-4S ve M293-4S reçetelerinde elde edilmiştir. Camsı faz kompozisyonları için yumuşama sıcaklık değerleri sistemde artan Li_2O miktarı ile birlikte belirgin şekilde azalma göstermiştir.



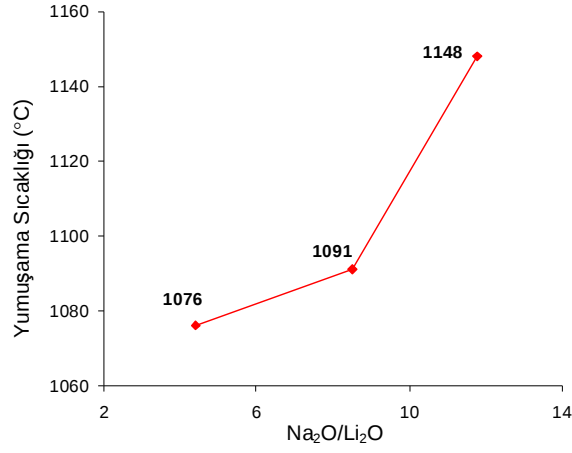
Şekil 4.48. NK-5 kompozisyonu üzerinden farklı Na₂O/Li₂O oranlarında geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.



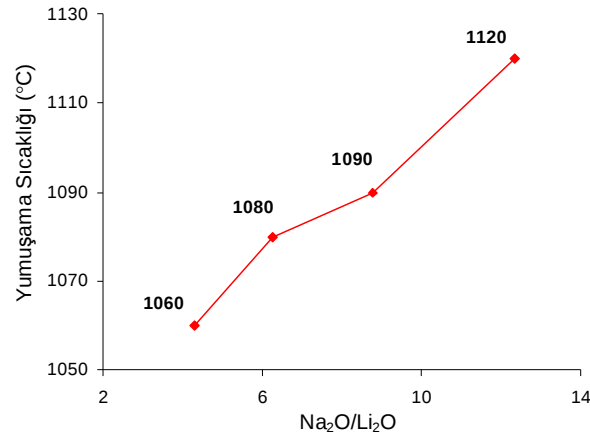
Şekil 4.49. M24 kompozisyonu üzerinden farklı Na₂O/Li₂O oranlarında geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.



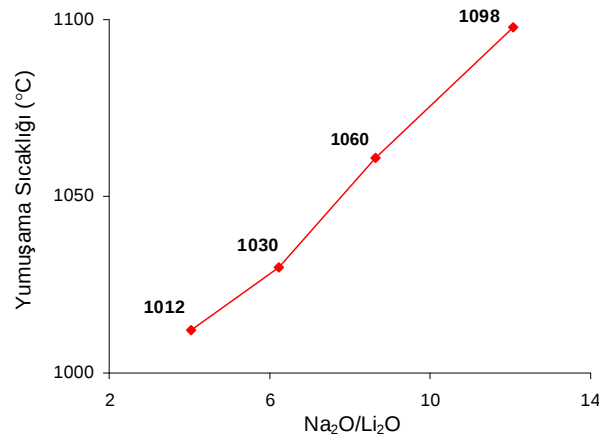
Şekil 4.50. M293 kompozisyonu üzerinden farklı Na₂O/Li₂O oranlarında geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.



Şekil 4.51. NK-5 kompozisyonu üzerinden farklı Na₂O/Li₂O oranları ile geliştirilen camlı fazların yumuşama sıcaklıkları.

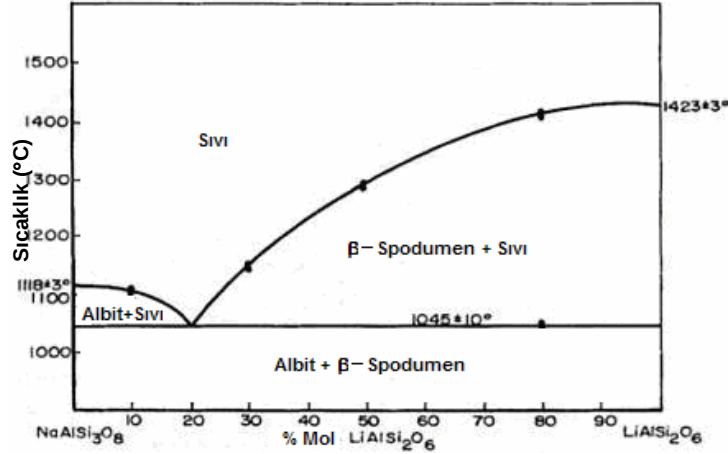


Şekil 4.52. M24 kompozisyonu üzerinden farklı Na₂O/Li₂O oranları ile geliştirilen camsı fazların yumuşama sıcaklıkları.



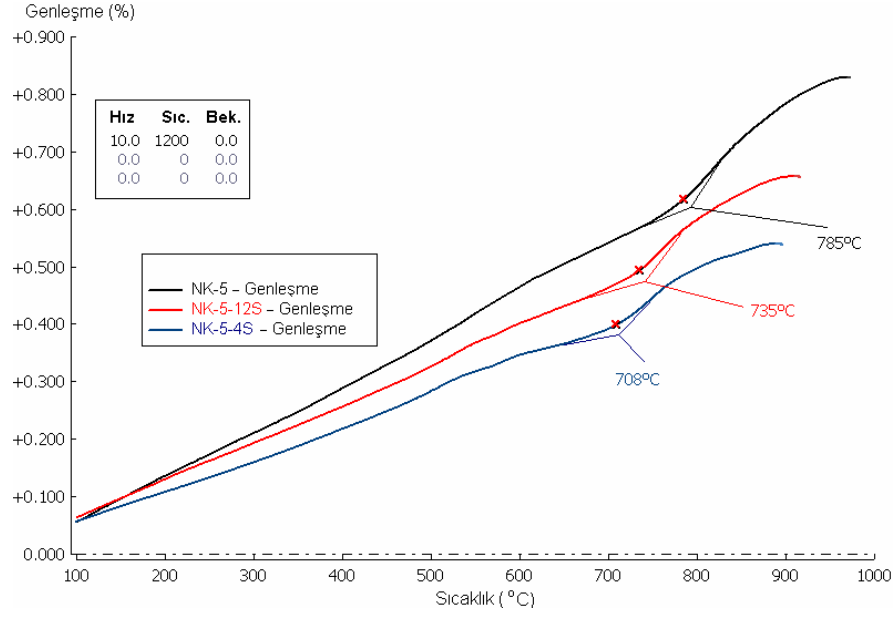
Şekil 4.53. M293 kompozisyonu üzerinden farklı Na₂O/Li₂O oranları ile geliştirilen camsı fazların yumuşama sıcaklıkları.

Cam yapısında Na₂O ile birlikte bulunan Li₂O daha düşük sıcaklıklarda ergimeyi sağlar. Albit-spodumen sisteminin faz diyagramı Şekil 4.54'te verilmiştir. Faz diyagramı incelendiğinde, sistemde Na₂O/Li₂O mol oranı 4,00 olduğunda ötektik sıcaklık 1045±10 °C'ye düşmekte ve sıvı faz oluşumu kolaylaşmaktadır. NK5-4S, M24-4S ve M293-4S kompozisyonlarında diğer kompozisyonlara göre daha düşük sıcaklıklarda yumuşama noktalarının elde edilmesinin nedeni albit-spodumen faz diyagramındaki Na₂O/Li₂O oranına çok yakın bir değerde Na₂O ve Li₂O'ı camsı fazda birlikte bulundurmasıdır.

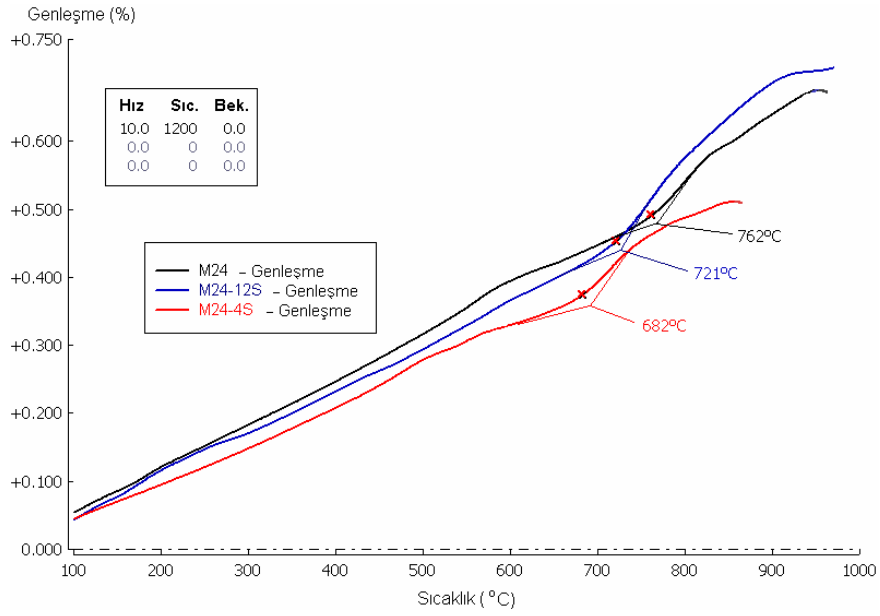


Şekil 4.54. $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ sistemine ait faz diyagramı (Badger ve Hummel 1985).

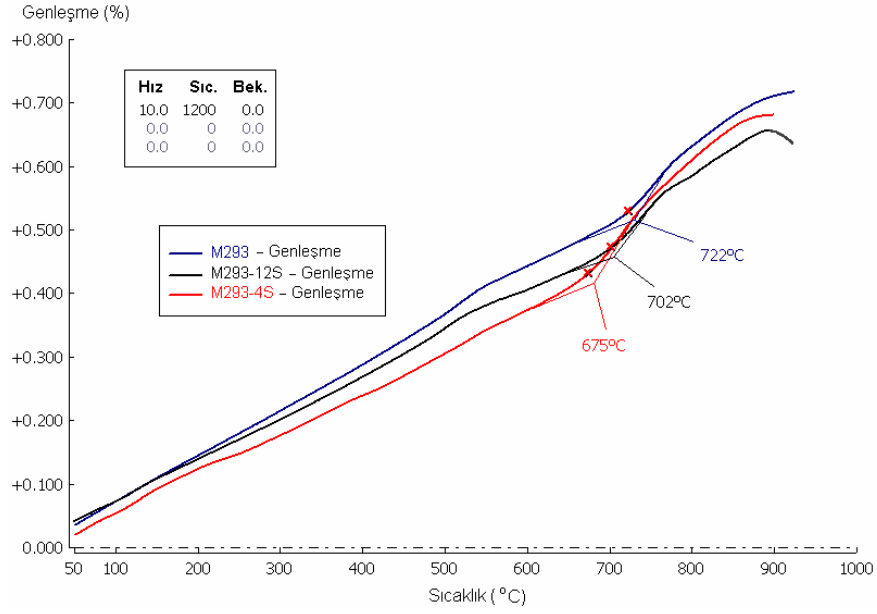
Geliştirilen her üç grup camsı faz kompozisyonlarına ait dilatometre eğrileri Şekil 4.55-4.57’de ve sıcaklık-viskozite eğrileri Şekil 4.58-4.60’ta verilmiştir. Sıcaklık-viskozite grafikleri incelendiğinde, geliştirilen camsı faz kompozisyonlarında artan Li_2O ile birlikte camsı faz viskozite değerlerinin belirgin şekilde düştüğü görülmektedir. Sisteme ilave edilen Li_2O diğer alkali oksitler gibi Bölüm 2.2.1’de belirtildiği şekilde, bağlanmamış oksijen köprüleri yaratarak yapının bağlanabilirliğini azaltır. Bağlanmadaki bu azalma ve silika ağının düzensiz hale gelmesi sonucunda viskozite hızlı bir şekilde düşer. Ancak diğer alkali oksitlere göre elde edilen daha düşük camsı faz viskozitesi, lityumun diğer alkali iyonlara göre daha küçük olan iyon boyutu ve viskoz akış için gerekli olan daha düşük aktivasyon entalpisi ile açıklanmaktadır. Alkali oksitlerle aynı grupta yer aralan ve en küçük katı element olan lityum, hareket kabiliyetinin yüksek olmasından dolayı sodyum ve potasyum okside göre çok daha güçlü bir ergiticidir. Şekil 4.61’de alkali oksitlerin aktivasyon entalpileri verilmiştir. Aktivasyon entalpisi, oksijen bağlarının kırılması ve viskoz akış için gerekli olan enerji olarak tanımlanmaktadır. Alkali oksitler içinden Li_2O en düşük aktivasyon entalpisine sahip alkali oksittir (Varshneya 1994, Eppler 2000, Shelby 2005). Bu nedenle camsı faz kompozisyonlarında Li_2O miktarındaki artışla birlikte viskozite değerleri önemli derecede düşmüştür.



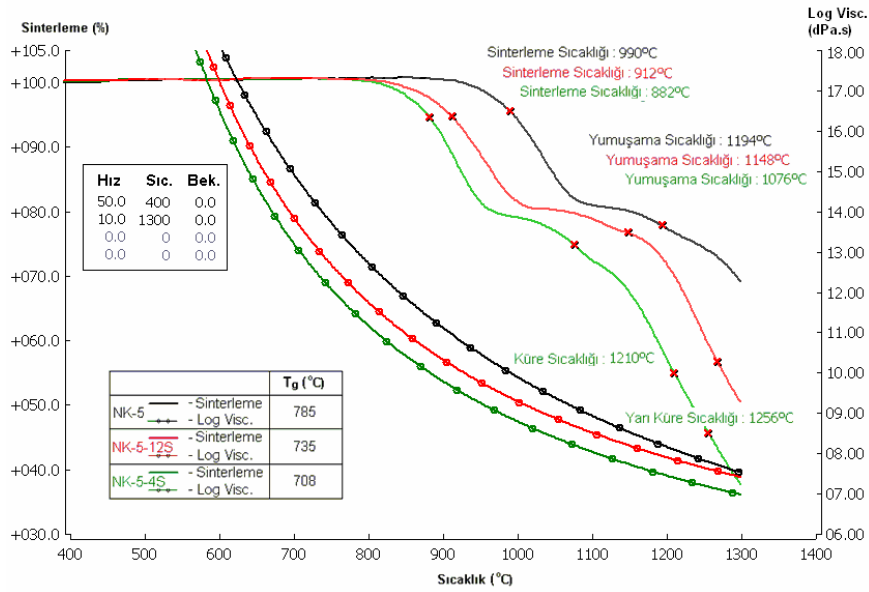
Şekil 4.55. NK-5, NK-5-12S ve NK-5-4S kodlu bünyelerin camı fazına ait dilatometre eğrileri.



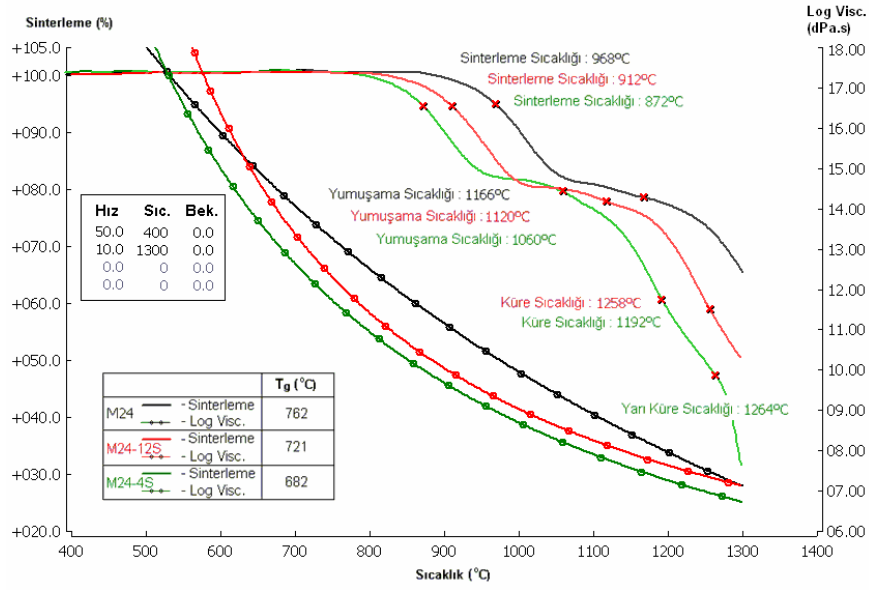
Şekil 4.56. M24, M24-12S ve M24-4S kodlu bünyelerin camı fazına ait dilatometre eğrileri.



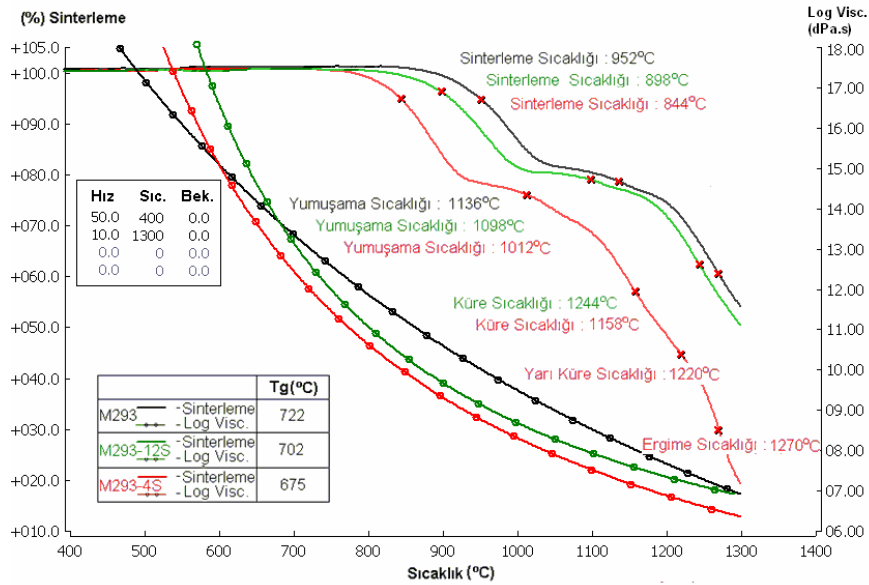
Şekil 4.57. M293, M293-12S ve M293-4S kodlu bünyelerin camsı fazına ait dilatometre eğrileri.



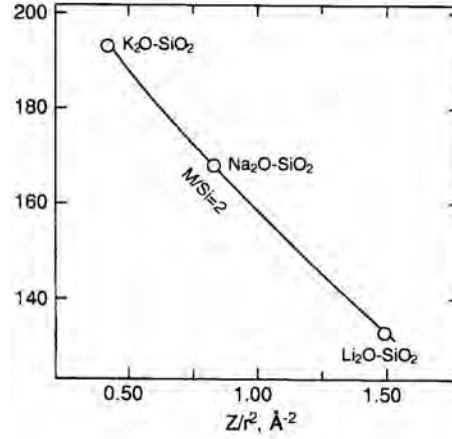
Şekil 4.58. NK-5, NK-5-12S ve NK-5-4S camsı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.



Şekil 4.59. M24, M24-12S ve M24-4S camısı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.



Şekil 4.60. M293, M293-12S ve M293-4S camısı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.



Şekil 4.61. M_2SiO_3 eriyiklerinde metal katyonların iyonization potansiyelinde göre değişen viskoz akış aktivasyon entalpileri (Bockris ve ark. 1955).

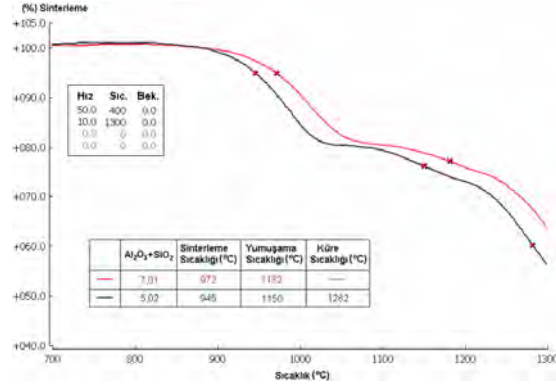
4.2.5. $R_2O+RO / R_2O_3+RO_2$ oranının artırılması

Camsı faz kompozisyonlarında yumuşama noktası sıcaklıklarını düşüren ve daha düşük viskozitede camsı faz oluşumunu sağlayan uygun alkali ve toprak alkali oksit oranları üzerinde yapılan çalışmalar neticesinde, belirlenen bu oranların toplam alkali miktarının artması durumunda camsı faz gelişimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda camsı faz kompozisyonları, MgO ilaveli reçetelerden M23, M24 ve M25 reçeteleri üzerinden, MgO/CaO ve alkali/toprak alkali oranının çalışıldığı reçetelerden M273 ve M293 reçeteleri üzerinden geliştirilmiştir. Belirlenen reçetelerdeki alkali ve toprak alkali oksit oranları sabit tutularak, toplam alkali ve toprak alkali miktarları bu oranlar sabit kalacak şekilde artırılmıştır. Daha önceki camsı faz kompozisyon çalışmalarında SiO_2 ve Al_2O_3 Seger toplam değerleri yaklaşık 7,00 civarındadır. Bu bölümde yapılan toplam alkali oksit miktarının etkisinin incelendiği çalışmalarda ise belirlenen reçetelerdeki toplam alkali ve toprak alkali oksit miktarları arttırıldığı için SiO_2 ve Al_2O_3 Seger toplamaları yaklaşık 5,00 civarındadır. Geliştirilen reçetelerdeki oksitlerin Seger oranları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

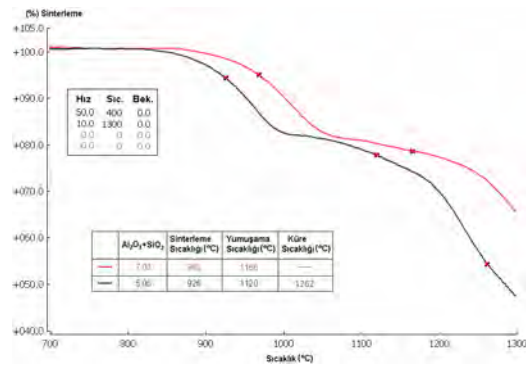
Çizelge 4.10. Farklı toplam alkali miktarında hazırlanan reçetelere ait Seger formülasyonları

	MgO İlaveli			MgO/CaO Oranlı	
	M23-T	M24-T	M25-T	M273	M293
Na₂O/K₂O	2,53	2,53	2,49	2,55	2,50
MgO/CaO	2,97	4,23	5,51	0,73	0,74
MgO+CaO	0,23	0,29	0,34	0,45	0,55
Na₂O+K₂O	0,77	0,71	0,66	0,55	0,45
R₂O₃+RO₂	5,02	5,06	5,09	5,05	5,01

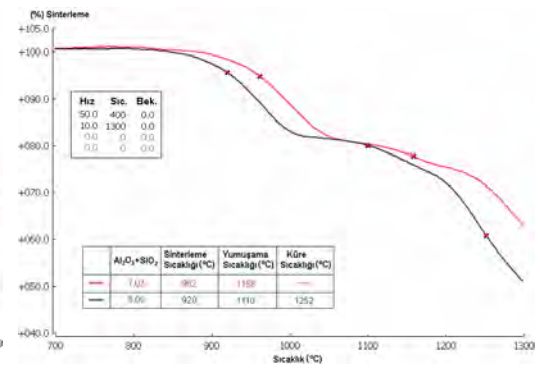
Şekil 4.62’de M23-T (a), M24-T (b) ve M25-T (c) kompozisyonlarının ısı mikroskobu analiz sonuçları, Şekil 4.63 ve Şekil 4.64’te bu kompozisyonlara ait dilatometre ve sıcaklık-viskozite eğrileri verilmiştir. Her üç kompozisyon için de sistemde daha fazla miktarda alkali ve toprak alkali oksit olması durumunda yumuşama noktası ve cam geçiş sıcaklıklarının düştüğü görülmektedir. Yine kompozisyonlarda toplam alkali miktarının arttırılmasıyla birlikte camsı faz viskoziteleri düşmektedir. Benzer şekilde M273-T ve M293-T kompozisyonlarının ısı mikroskobu analiz sonuçları, dilatometre eğrileri ve sıcaklık-viskozite eğrileri sırasıyla Şekil 4.65, Şekil 4.66 ve Şekil 4.67’de verilmiştir. Geliştirilen bu reçetelerde de toplam alkali miktarlarının artmasıyla camsı faz yumuşama noktası ve cam geçiş sıcaklıklarının düştüğü görülmektedir. Aynı zamanda kompozisyonlarda toplam alkali miktarının arttırılmasıyla birlikte camsı faz viskoziteleri düşmektedir.



(a)

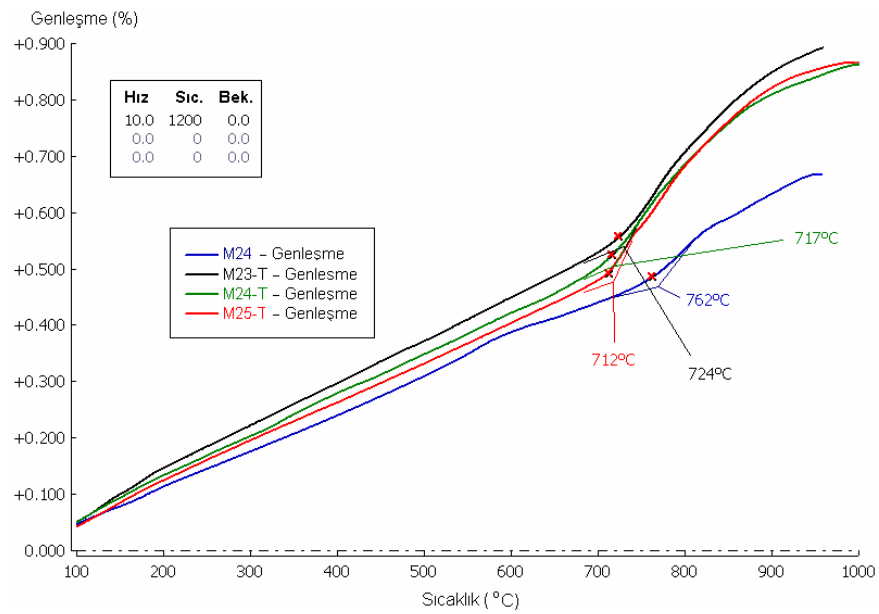


(b)

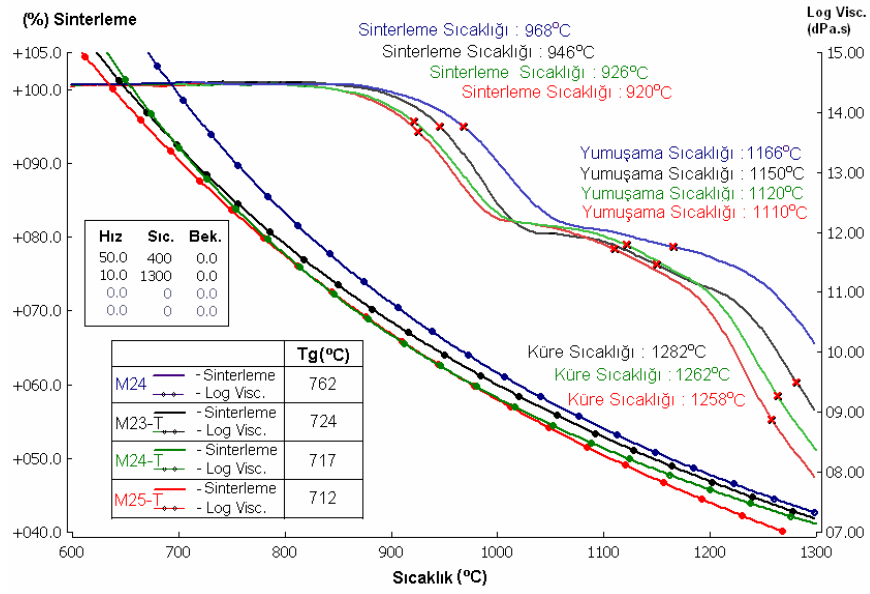


(c)

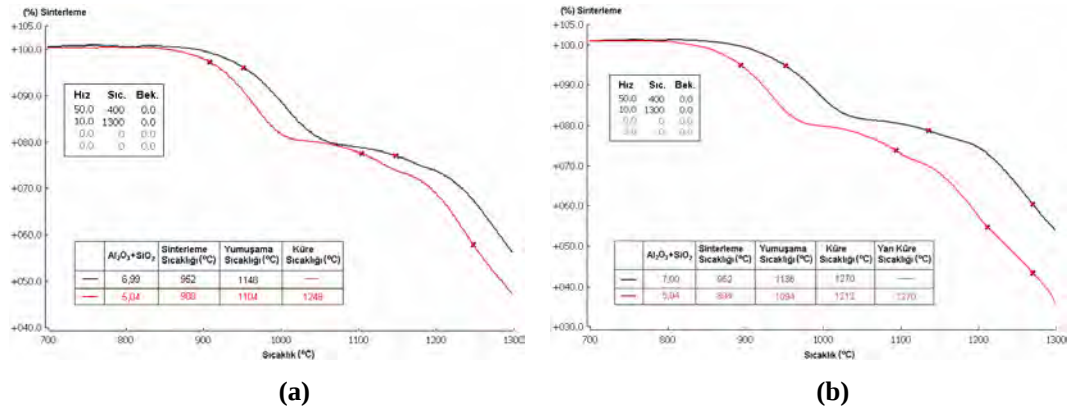
Şekil 4.62. M23 (a), M24 (b), M25(b) kompozisyonları üzerinden farklı toplam alkali miktarında geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.



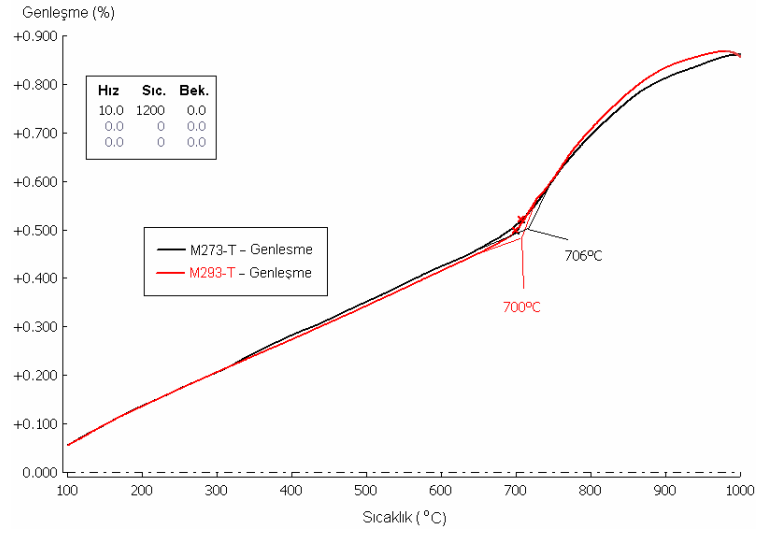
Şekil 4.63. M24, M23-T, M24-T ve M25-T kodlu bünyelerin camsı fazına ait dilatometre eğrileri.



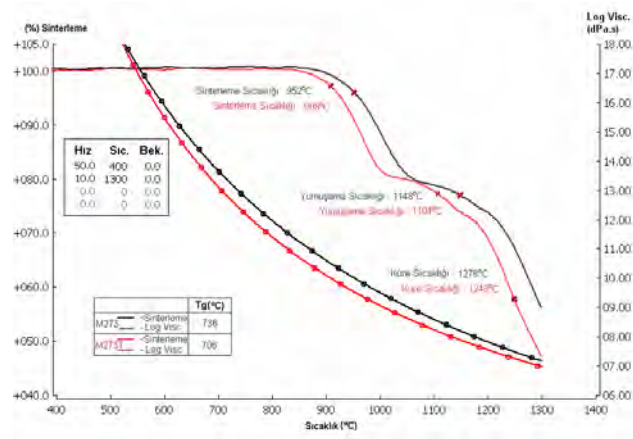
Şekil 4.64. M24, M23-T, M24-T ve M25-T camı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camı faz viskozite değişimi.



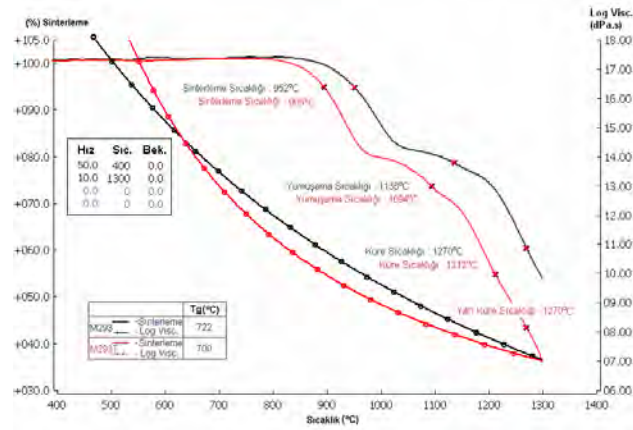
Şekil 4.65. M273 (a) ve M293 (b) kompozisyonları üzerinden farklı toplam alkali miktarında geliştirilen reçetelere ait ısı mikroskobu analiz sonuçları.



Şekil 4.66. M273-T ve M293-T kodlu bünyelerin camsı fazına ait dilatometre eğrileri.



(a)

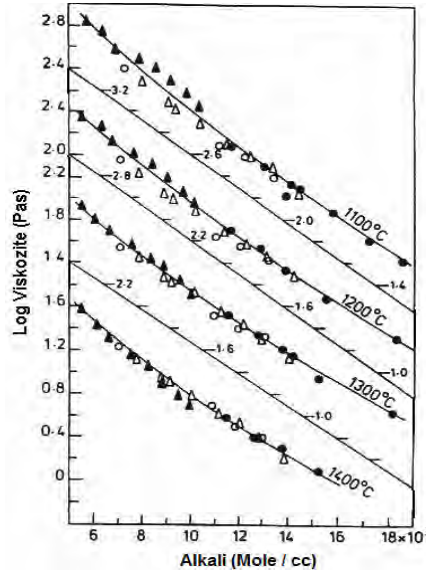


(b)

Şekil 4.67. M273, M273-T (a) ve M293, M293-T (b) camsı faz kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.

Geliştirilen tüm camı faz kompozisyonlarında toplam alkali-toprak alkali miktarındaki artışla birlikte, yani birim hacimdeki alkali miktarının artmasıyla viskozite azalmaktadır. Bölüm 2.2.1’de açıklandığı gibi camı yapıda bulunan alkali oksidin cinsi, eriyiğın viskozitesi üzerinde etkilidir. Ancak alkali oksit konsantrasyonunun viskozite üzerindeki etkisi alkali oksitlerin arasındaki farklılığın etkisi yanında oldukça büyüktür. Bunun nedeni iyonların oksijen ile bağlanarak silisyumun oksijen ile yaptıkları bağları koparmalarındandır. Birim hacimde ne kadar çok iyon–oksijen bağı oluşmuş ise viskozite o oranda değişecektir (Varshneya 1994, Shelby 2005).

“Rawson (1980)” yaptığı çalışmada alkali silikat camlarına yapılan alkali oksit ilavelerinin camın viskozitesi üzerine değişimini incelemiştir. Şekil 4.68’de lityum silikat camı, potasyum silikat camı ve sodyum silikat camında alkali miktarı değişiminin viskoziteye etkisi görülmektedir. Sistemde alkali miktarı arttıkça viskozite değerleri azalmaktadır. Üçlü veya daha karmaşık çoklu sistemlerde de viskozite değeri bileşime bağılı olarak değişir. Cam bileşiminde bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} vb. iyonların artışı viskoziteyi azaltırken, Si^{+4} , Al^{+3} gibi iyonlar viskoziteyi artırır (Rawson 1980, Varshneya 1994).



Şekil 4.68. Alkali silikat camlarında yapılan alkali (mol/cc) ilavesine göre elde edilen viskozite değerleri ▲ K_2O , ve Δ Na_2O , • Li_2O (Rawson 1980).

Kompozisyonlarda toplam alkali miktarındaki artışla birlikte cam geçiş sıcaklıkları ve yumuşama noktaları düşmüştür. Yine Bölüm 2.2.2’de açıklandığı gibi cam geçiş sıcaklıklarının düşmesi de viskozite değerlerinde gözlenen düşüş üzerinde etkilidir.

4.2.6. Değerlendirme

Yürütülen tezin ilk aşamasında, porselen karo bünyelerinde sinterleme sırasında gelişen camsı faz kompozisyonları üzerine çalışılmıştır. Porselen karo bünyelerinin sinterlenme hızı, sinterleme sürecinde oluşan camsı fazın viskozitesi ile kontrol edilmektedir. Bu nedenle daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde sinterlenebilen porselen karo bünye reçetelerinin geliştirilebilmesi için; öncelikle sinterleme sürecinde daha düşük sıcaklıklarda camsı faz oluşumunu sağlayacak ve/veya daha düşük viskozitede gelişebilecek camsı faz kompozisyonları üzerinde çalışılmıştır. İlk olarak, standart porselen karo bünyesinde gelişen camsı fazın kompozisyonu belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen bu camsı faz kompozisyonu üzerinde sırasıyla $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO , $\text{R}_2\text{O}/\text{RO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ oranları ve $\Sigma\text{R}_2\text{O}+\text{RO}$ ya da $\Sigma\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesine olan etkileri belirlenmiş, en düşük yumuşama sıcaklığına sahip ve en düşük viskozitedeki camsı faz kompozisyonları seçilmiştir. Oluşturulan tüm reçetelerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı sabit tutulmuştur.

Camsı faz kompozisyon çalışmaları sonucunda, en düşük yumuşama noktası sıcaklığına sahip ve düşük viskozitede olan camsı faz kompozisyonlarının Seger oksit oranları aşağıda verilen değerlerde elde edilmiştir.

- $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O} \cong 2,5$
- $\text{MgO} / \text{CaO} \cong < 1$
- $\text{Na}_2\text{O} / \text{Li}_2\text{O} \cong 4,30$
- $\text{R}_2\text{O} / \text{RO} \cong 0,55-0,40 / 0,45-0,60$
- $\Sigma\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 5,0$

Standart reçetenin camsı faz kompozisyonunun yumuşama noktası 1206°C olarak tespit edilmiştir. Camsı faz kompozisyonlarında Na_2O ile birlikte K_2O ’in de yer alması camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesini düşürmüş, en uygun $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 olarak belirlenmiştir. Kompozisyonda bu oranın

yakalanması ile birlikte camsı fazın yumuşama noktası sıcaklığı standart camsı faz kompozisyonuna göre yaklaşık 10-15 °C düşüş göstermiştir. Daha sonra kompozisyona bu oran sabit tutularak kademeli olarak MgO ilavesi yapılmıştır. Bu şekilde camsı fazın yumuşama noktası sıcaklığı ve viskozitesinin belirgin şekilde düştüğü belirlenmiştir. Kompozisyonlarda MgO/CaO ve alkali-toprak alkali oranlarının etkisinin belirlenmesi için sadece MgO ilaveli reçetelerden M24 reçetesi (yumuşama noktası sıcaklığı 1166 °C) seçilerek öncelikle MgO/CaO oranı, daha sonra da alkali-toprak alkali oranı üzerinde çalışılmıştır. Öncelikle kompozisyona yapılan CaO ilavesi ile birlikte yumuşama noktası sıcaklığının daha da düşürülebildiği görülmüş ve en düşük sıcaklığın (1156°C) elde edildiği MgO/CaO oranı 0,45 olarak belirlenmiştir. Daha sonra farklı MgO/CaO oranlarında geliştirilen camsı faz kompozisyonları R₂O/RO oranı 0,55/0,45, 0,45/0,55, 0,30/0,70 olmak üzere üç farklı alkali/toprak alkali oranında geliştirilmiştir. Oluşturulan kompozisyonlarda MgO/CaO oranındaki azalmayla birlikte camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesi düşmektedir. Bunun yanı sıra alkali/toprak alkali oranının da kompozisyonun ergime davranışı üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Reçeteler içinden en düşük yumuşama noktası sıcaklığına (1136°C) ve en düşük viskoziteye sahip M293 reçetesinin MgO/CaO oranı 0,74 ve R₂O/RO oranı 0,55/0,45'tir. Daha sonra Na₂O/K₂O oranı, MgO ilavesi ve MgO/CaO oranı ile R₂O/RO oranı olmak üzere farklı gruptan seçilen NK5, M24 ve M293 reçetelerinin oranları sabit tutulmuş ve yapılan Li₂O ilaveleri ile farklı Na₂O/Li₂O oranlarında reçeteler hazırlanmıştır. Her üç grup için de artan Li₂O ilavesi ile birlikte camsı fazın yumuşama noktasının ve viskozitesinin önemli derecede düştüğü belirlenmiştir. M293 üzerinden geliştirilen M293-4S reçetesi ile yumuşama noktası sıcaklığı 1012 °C'ye kadar düşürülebilmektedir. Son olarak toplam alkali miktarının camsı fazın ergime davranışına olan etkisini belirlemek için, MgO ilaveli reçetelerden M23, M24 ve M25, MgO/CaO ve R₂O/RO oranının incelendiği reçetelerden M273 ve M293 reçeteleri üzerinden yeni reçeteler oluşturulmuştur. Belirlenen reçetelerdeki alkali ve toprak alkali oksit oranları sabit tutularak, toplam alkali ve toplam toprak alkali miktarları bu oranlar sabit kalacak şekilde arttırılmıştır. Başka bir deyişle Segerdeki tüm oksit oranları sabit tutularak toplam SiO₂ ve Al₂O₃ miktarı azaltılmıştır. Geliştirilen tüm kompozisyonlarda

artan alkali-toprak alkali miktarı ile birlikte yumuşama sıcaklıkları ve viskoziteleri azalmaktadır. Elde edilen en düşük yumuşama noktası (1094 °C) ve viskozitesi M293-T reçetesinindir.

Sonuç olarak, çalışmada farklı alkali – toprak alkali oran ve miktarları üzerinde kompozisyon çalışması yapılarak camsı faz yumuşama noktası sıcaklıklarının ve viskozitelerinin düşürülmesi mümkün olmuştur. Camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesini düşürmedeki en etkin parametre kompozisyona yapılan Li_2O ilavesidir. Ancak Li_2O kaynağı olarak kullanılan spodumenin fiyatının yüksek olması bu hammaddenin reçetelerde kullanımını kısıtlayacaktır. Bunun dışında kompozisyonda özellikle toplam alkali miktarının arttırılması ve bununla birlikte uygun oranlarda alkali ve toprak alkali oksit oranlarının oluşturulması camsı faz yumuşama sıcaklık ve viskozitesinin istenilen şekilde düşürülebilmesini sağlamıştır.

4.3. Teknik Porselen Karo Bünye Reçete Çalışmaları

Camsı faz kompozisyonu çalışmalarında belirlenen optimum Seger değer ve oranlarından yola çıkılarak yeni teknik porselen karo reçeteleri geliştirilmiştir. Bünye reçete çalışmaları iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada geliştirilen porselen karo bünyelerinin sinterlenmesi laboratuvar tipi rulolu hızlı pişirim fırınında yapılmış ve laboratuvar denemeleri sonucunda en düşük sıcaklıkta sinterlenebilen, standart teknik değerlere uygun reçeteler belirlenmiştir. İkinci aşamada, belirlenen bu reçetelerin denemeleri işletme yer ve porselen karo hızlı pişirim rulolu fırınlarında yapılmıştır.

4.3.1. Laboratuvar denemeleri

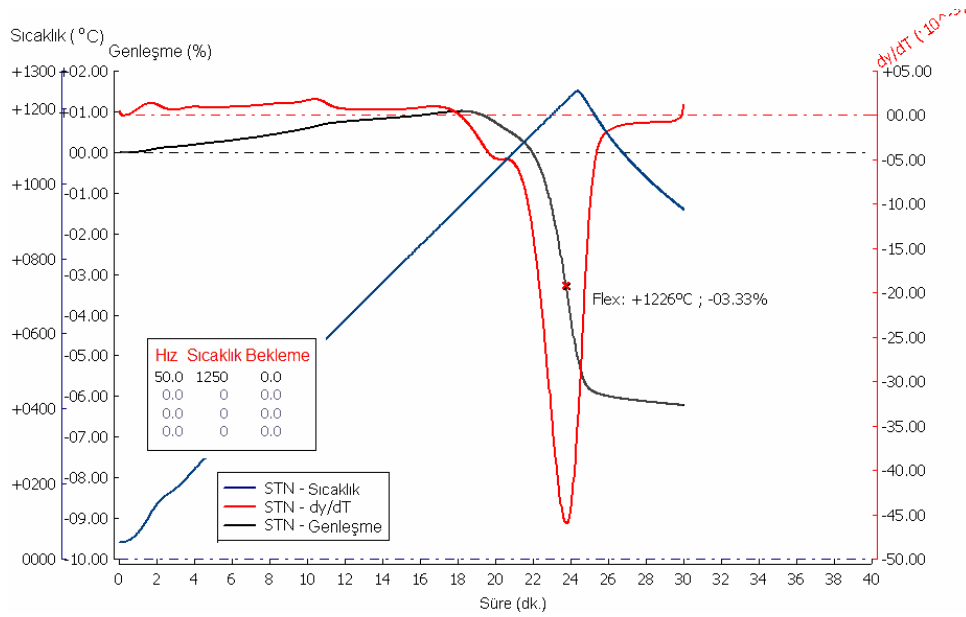
Standart bünye ve geliştirilen reçetelerin her birinin sinterleme davranışları ve teknik özellikleri incelenmiş ve standart bünye ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

4.3.1.1. Standart bünyenin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri

Çizelge 4.11. Standart reçetenin Seger değer ve oranları

	Na ₂ O/K ₂ O	MgO/CaO	Na ₂ O+K ₂ O	MgO+CaO	R ₂ O ₃ + RO ₂	Na ₂ O/Li ₂ O
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231	-

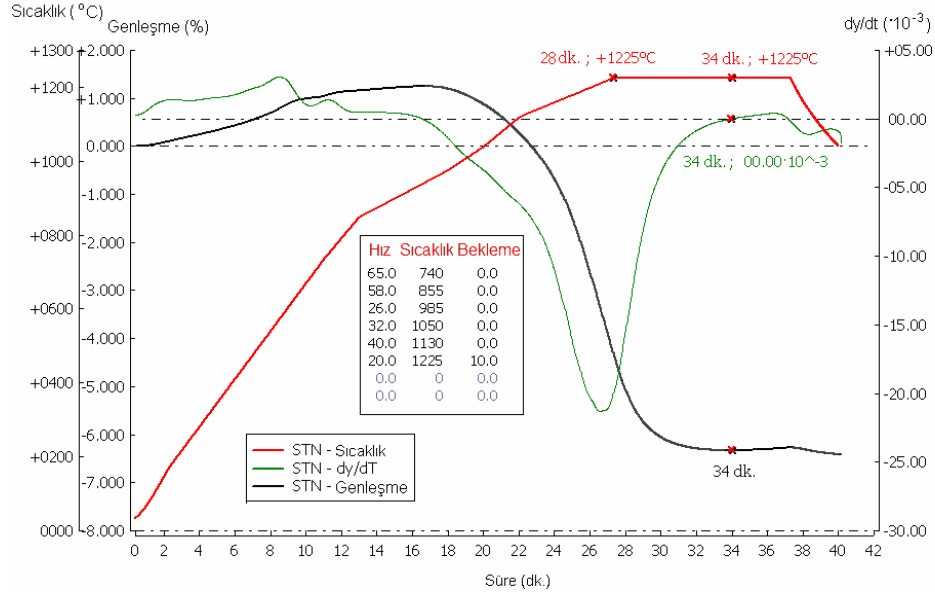
Standart bünyeye ait Seger değer ve oranları Çizelge 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.69’da laboratuvar şartlarında hazırlanan standart reçetenin sürekli pişirim periyodundaki sinterleme davranışı görülmektedir. Öncelikle standart bünyeye 50°C/dk ısıtma hızı ile 1250°C’ye kadar sürekli pişirim periyodu uygulanmıştır. Şekilde bünyenin zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişim ve boyutsal değişiminin zamana bağlı türevi verilmiştir. Standart bünye için fleks noktası sıcaklık değeri 1226°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.69. Standart bünyenin sürekli pişirim periyodunda sinterlenme davranışı.

Şekil 4.70’te Şekil 4.69 üzerinde tespit edilen tepe sıcaklığında (fleks noktası) 10 dk. bekletilmek suretiyle sinterleme davranışı incelenmiştir. Standart bünyenin tepe sıcaklığında 10 dk. beklemesi halinde sinterlenmenin tamamlandığı görülmektedir. Sinterlenme eğrisi türevinin (dy/dT)’nin sıfır olduğu nokta

çekmenin durduğunu yani sinterlemenin bittiğini gösterir. Dolayısıyla Şekil 4.70’ ten standart bünye için optimum sinterlenme sıcaklığı 1225°C olarak belirlenmiş, bu sıcaklıktaki uygun sinterlenme süresi 6 dk. olarak tespit edilmiştir.



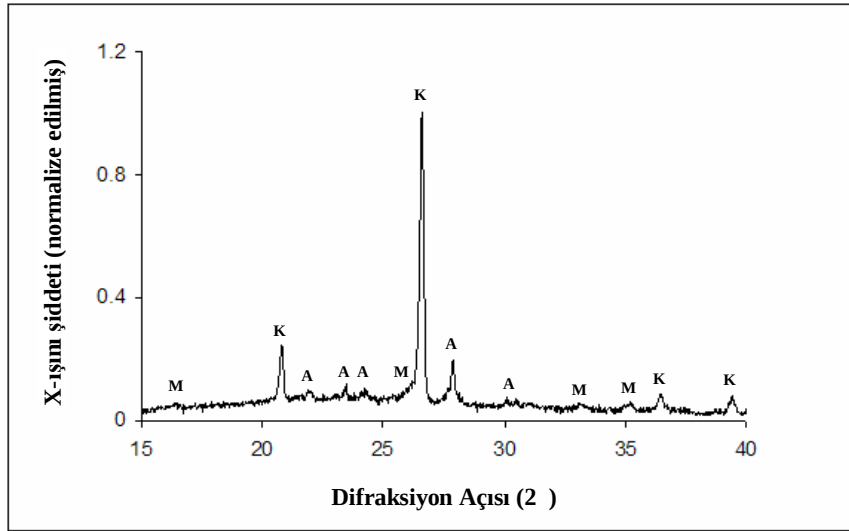
Şekil 4.70. Standart bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.

Laboratuar tipi rulolu hızlı pişirim fırınında yapılan reçetelerin pişirim çalışmalarında, geliştirilen reçetelerin optik dilatometre ile belirlenen sıcaklıklardan yaklaşık 10-30°C daha düşük sıcaklıklarda piştiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni muhtemel termokupl yerleşimi ve laboratuar fırınındaki termokuplın çevresindeki kaplamadan olabilir. Standart reçete için optik dilatometre ile belirlenen optimum pişirim sıcaklığı rulolu hızlı pişirim fırınında bu reçete için fazla gelmiş ve standart reçetenin istenilen su emme değerine (<0.05) 1205°C de geldiği belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta pişirilen standart reçetenin fiziksel ve optik özellikleri Çizelge 4.12’de verilmektedir. Yapılan XRD analizi sonucuna göre standart bünyede bulunan fazlar kuvars, müllit ve albittir (Şekil 4.71). Kalıntı bir faz olan kuvars ana faz olarak yapıda bulunurken müllit fazı sinterleme sırasında gelişir. Albit fazı ise sinterlenme sonrasında ergimemiş olarak yapıda kalan albittir. Porselen karo bünyeleri hızlı pişirim rejimlerinde pişirilmeleri nedeniyle yapılarında kalıntı albit kristalleri bulunabilmektedir.

Literatürde porselen karo bünyelerinde kompozisyon, tane boyutu ve farklı pişirim rejimlerine göre kalıntı albit miktarının değiştiğini gösteren çalışmalar yer almaktadır (Sanchez ve ark. 2001, Viola ve Tabakovic 1994, Esposito ve ark. 2004, Küçüker 2009). Standart bünyenin iç yapı karakterizasyonu Bölüm 4.3.2.1’de mikroyapı karakterizasyonu ile birlikte daha detaylı şekilde incelenmiştir.

Çizelge 4.12. Standart bünyenin fiziksel ve optik özellikleri

	Fleks Noktası Sıcaklıkları (°C)	Optimum Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Laboratuar Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Su Emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	L* a* b*
STN	1226	1225	1205	0,043	6,76	59,58	L: 72,98 a : 3,35 b : 10,51



Şekil 4.71. Standart reçeteye ait XRD grafiği. (K : Kuvars, A: Albit, M: Müllit)

4.3.1.2. Na₂O/K₂O oranı üzerine geliştirilen reçetenin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri

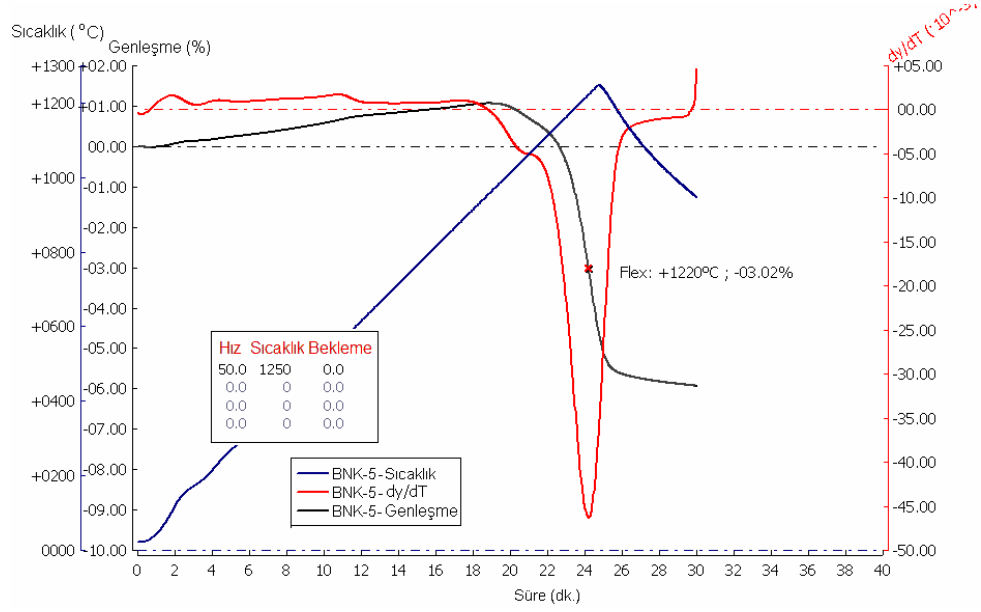
Camsı faz kompozisyon çalışmalarında NK-5 reçetesi ile 2,51 olarak belirlenen optimum Na₂O/K₂O oranında geliştirilen BNK-5 bünye reçetesinin Seger değeri ve oranları standart bünye ile birlikte Çizelge 4.13’te verilmiştir.

Çizelge 4.13.Standart reçete ve optimum Na₂O/K₂O oranında geliştirilen reçetenin Seger değer ve oranları

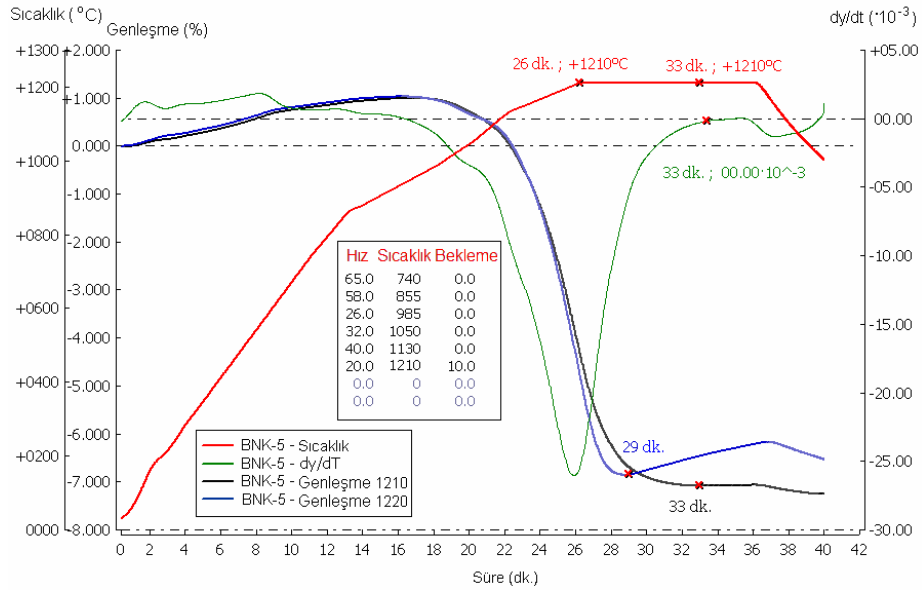
	Na ₂ O/K ₂ O	MgO/CaO	Na ₂ O+K ₂ O	MgO+CaO	R ₂ O ₃ + RO ₂	Na ₂ O/Li ₂ O
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231	-
BNK-5	2,504	0,811	0,87	0,13	10,227	-

Şekil 4.72’de BNK-5 bünyesinin sinterleme davranışı görülmektedir. Sinterleme grafiğinde görüldüğü üzere, reçeteye ait fleks noktası 1220 °C olarak belirlenmiştir. Standart reçeteyle karşılaştırıldığında 6°C ’lik düşüşün elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki sinterleme çalışmalarında 1220 ve 1210 °C tepe sıcaklıklarında 10 dk. bekletilmek suretiyle optimum pişme sıcaklığı ve süresi tespit edilmiştir. Şekil 4.73’te görülen eğride aynı fırın rejiminde ve iki farklı tepe sıcaklığında sinterlenen bünyede en yüksek çekme değeri 1210 °C’de gerçekleşmiştir. Farklı tepe sıcaklıklarındaki çekme değerleri birbirine yakındır. Bünyenin 1220 °C’de sinterlenmesi halinde 3. dakikadan sonra genleşmeye başlamasından dolayı uygulanan sıcaklık bünyeye fazla gelmektedir. Bu süreden sonra bünyenin aşırı pişme gösterdiği görülmektedir. Bu nedenle 1210 °C tepe sıcaklığında pişme rejimi uygulanarak çekme değeri de göz önüne alınıp optimum pişme sıcaklığı ve pişme süresi belirlenmiştir. Grafikten bünyenin optimum pişme sıcaklığı ve süresi 1210 °C’de 7 dakika olarak tespit edilmiştir.

Camsı faz kompozisyon çalışmalarından yola çıkılarak hazırlanan BNK-5 bünyesine ait optik dilatometre sonuçları, uygun oranda Na₂O/K₂O kullanımı vasıtasıyla pişme sıcaklığının 1225 °C’den 1210 °C’ye düşürülebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.72. BNK-5 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.



Şekil 4.73. BNK-5 bünyesinin farklı sıcaklıklardaki sinterleme davranışı, optimum pişme sıcaklığı ve bekleme süresi.

BNK-5 reçetesi laboratuvar tipi rulolu hızlı pişirim fırınında yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda, 1200 °C’de pişirilmesi durumunda istenilen su emme değeri elde edilmiş ve standart bünyeye göre pişirim sıcaklığı 5 °C

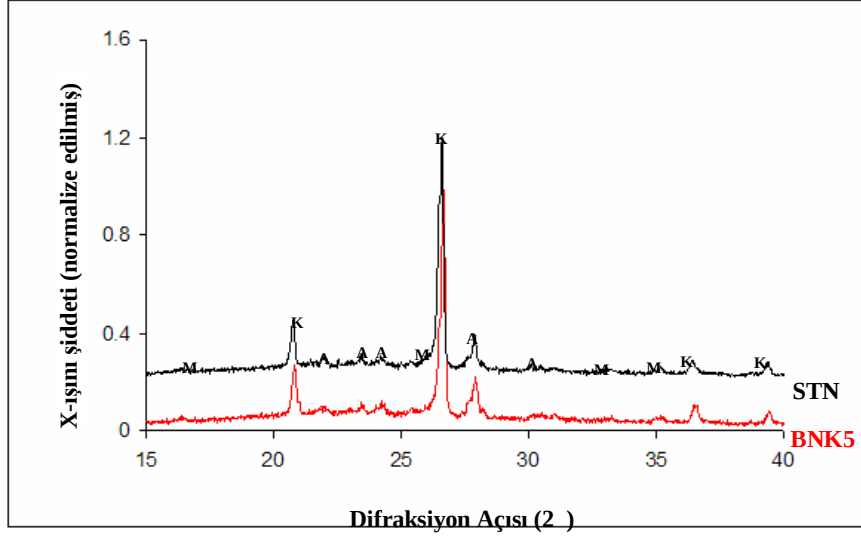
düşürülebilmektedir. Reçetede, camısı faz kompozisyon çalışmalarında belirlenen uygun $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının kullanılması ile sinterleme sırasında oluşan camısı faz daha erken sıcaklıkta ve daha düşük viskozitede oluşmuş, bu şekilde pişme sıcaklığı düşürülebilmektedir (Becker ve ark. 1999, Becker ve ark. 2000, Swapan ve Kausik 2003). Şekil 2.11’ de verilen faz diyagramında da görüldüğü gibi sodyum feldispat ve potasyum feldispat sistemde beraber bulunduklarında ve uygun Na/K oranında $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ötektik sıcaklığı düşmekte ve camısı faz oluşumu kolaylaşmaktadır. Bünye ve camısı faz kompozisyonlarında $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının sinterleme sıcaklığı üzerindeki etkisi Bölüm 2.4.1 ve Bölüm 4.2.1’de detaylı şekilde incelenmiştir.

“Chatterjee ve ark. (2001)” yaptıkları çalışmada sodyum feldispatın potasyum feldispatla birlikte kullanılması durumunda viskoz sıvı faz oluşumuna yardımcı olduğu ve bu şekilde porselen karo bünyelerinin sinterlenmesine yardımcı olarak, sinterleme sıcaklıklarını düşürdüğünü belirtmişlerdir.

Rulolu hızlı pişirim fırınında $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta pişirilen bünyelere uygulanan testler sonucunda elde edilen fiziksel ve optik değerleri standart bünyenin değerleri ile birlikte Çizelge 4.14’te verilmiştir. BNK-5 bünyesinin teknik özellikleri standart bünye değerlerine yakın olarak elde edilmiştir. Beklenildiği gibi Şekil 4.74’te verilen XRD paternine göre BNK-5 bünyesinin sahip olduğu fazların standart bünye ile benzer olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.14. Optimum $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranında geliştirilen bünyenin fiziksel ve optik özellikleri

	Fleks Noktası Sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)	Optimum Pişirim Sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)	Laboratuvar Pişirim Sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)	Su Emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Pişme Mukavemeti (N/mm^2)	L* a* b*
STN	1226	1225	1205	0,043	6,76	59,58	L: 72,98 a : 3,35 b : 10,51
BNK5	1222	1210	1200	0,030	7,09	58,97	L: 71,33 a : 3,90 b : 10,11



Şekil 4.74. Optimum $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranında geliştirilen bünnyeye ve standart bünnyeye ait XRD grafiği (K: Kuvars, A: Albit, M: Müllit).

4.3.1.3. MgO ilavesi ile geliştirilen reçetenin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri

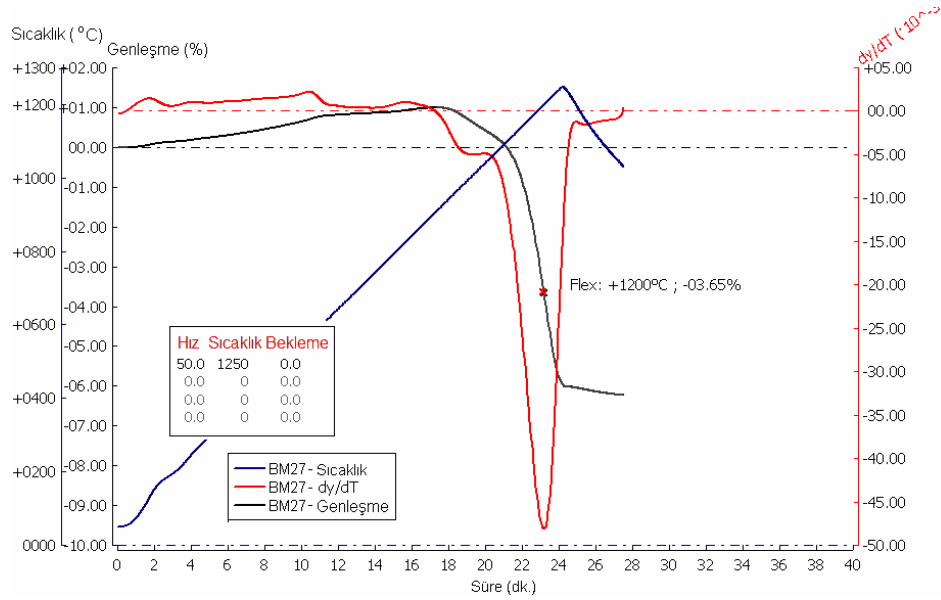
Camsı faz kompozisyon çalışmalarında MgO ilavesinin incelendiği M2 kodlu reçeteler arasından en düşük sıcaklıkta camsı fazın oluştuğu ve en düşük viskoziteye sahip M27 reçetesi üzerinden geliştirilen BM27 porselen karo bünnyeye reçetesine ait seger değeri ve oranları standart bünnye ile birlikte Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Standart reçete ve geliştirilen BM27 kodlu reçetenin Seger değeri ve oranları

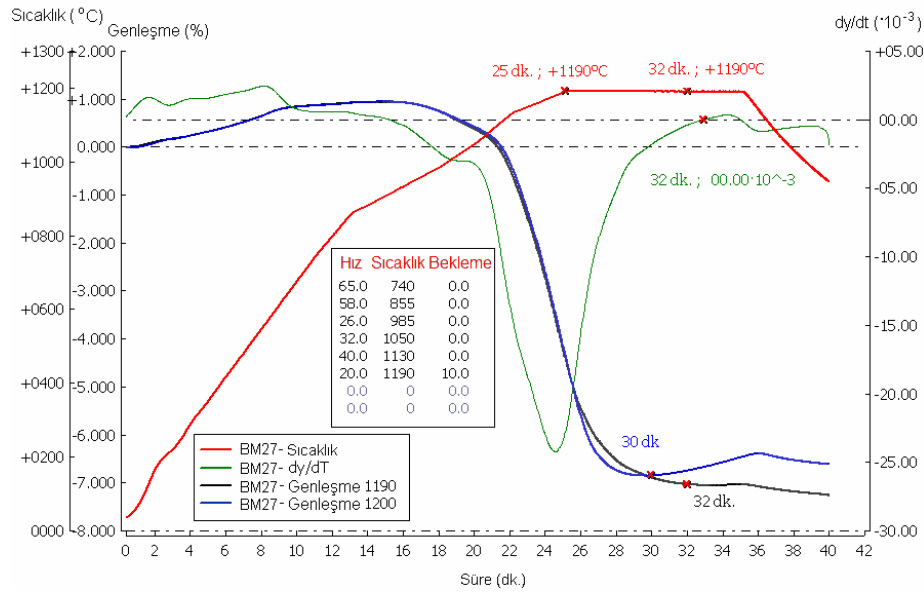
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	MgO/CaO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}+\text{CaO}$	$\text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231	-
BM27	2,513	7,789	0,55	0,45	10,240	-

Yapılan sinterleme çalışması sonucunda geliştirilen reçetenin fleks noktası 1200°C olarak elde edilmiş ve standart reçeteye göre 26°C düşüş elde edildiği belirlenmiştir. Şekil 4.75'te BM27 reçetesinin sinterleme davranışı verilmiştir. Belirlenen fleks noktasına göre BM27 bünnyesine yapılan sinterleme çalışmalarında 1200 ve 1190°C tepe sıcaklıklarında 10 dk. bekletilmek suretiyle optimum pişme sıcaklığı ve süresi tespit edilmiştir. Şekil 4.76'da verilen egride

bünyenin 1200 °C’de sinterlenmesi halinde 5. dakikadan sonra genişlemeye başlamasından dolayı uygulanan sıcaklığın bünyeye fazla ve bu süreden sonra bünyenin aşırı pişme gösterdiği görülmektedir. Bu nedenle bünyenin 1190 °C’de sinterlenme davranışı incelenmiş, pişme sıcaklığı ve pişme süresi belirlenmiştir. Grafikten, bünyenin 1190 °C tepe sıcaklığında 10 dk. beklemesi halinde sinterlenmenin tamamlandığı görülmektedir. Çekmenin durduğu ve sinterlenme eğrisi türevinin sıfır olduğu nokta olan tepe sıcaklığında bünyenin sinterlenmeyi tamamlaması dolayısı ile BM27 bünyesi için optimum sinterlenme sıcaklığı ve süresi 1190°C ve 7 dk. olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.75. BM27 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.



Şekil 4.76. BM27 bünyesinin farklı sıcaklıklardaki sinterleme davranışı, optimum pişme sıcaklığı ve bekleme süresi.

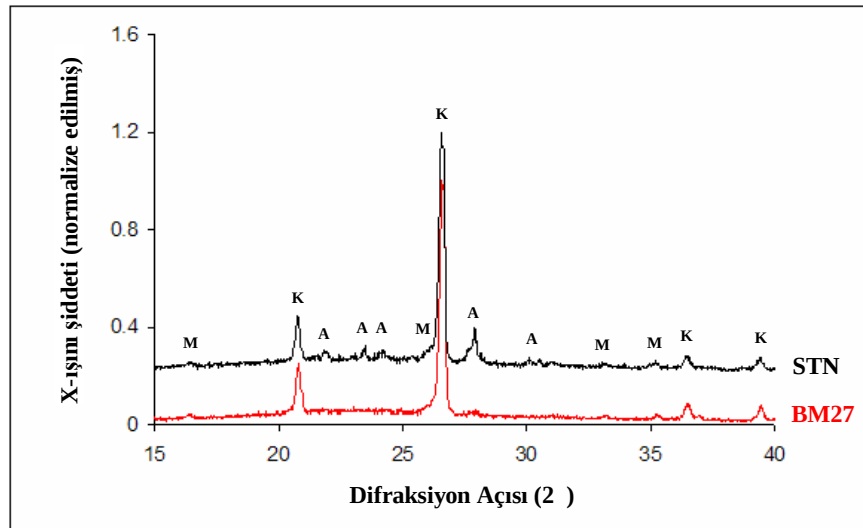
BM27 bünyesi için yapılan sinterleme çalışmaları sonuçları, bünye reçetesine yapılacak uygun oranda MgO ilavesi ile pişme sıcaklığının 1225 °C’den 1190 °C’ye düşürülebildiğini göstermektedir.

BM27 reçetesi için hızlı pişirim fırınında yapılan sinterleme çalışmalarında, 1185 °C’de yapılan pişirimle istenilen su emme değeri elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta pişirilen bünyelerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.16’da verilmiştir. Standart reçeteyle karşılaştırıldığında pişirim sıcaklığının yaklaşık 25 °C düşürülebildiği görülmektedir. Beklendiği gibi porselen karo reçetesine ilave edilen MgO daha düşük viskozitede camsı faz oluşumunu sağlayarak sinterlemeyi hızlandırmış ve bünyenin pişirim sıcaklığını düşürmüştür. Bölüm 4.2.2’de yapılan camsı faz kompozisyon çalışmalarında MgO’in ilavesi ile camsı fazın viskozitesinin düştüğü belirlenmiştir. BM27 bünyesi, en düşük viskoziteye sahip M27 camsı faz kompozisyonu üzerinden geliştirilmiştir (Şekil 4.33). “Dondi ve ark. (2002)” ve “Mukhopadhyay ve ark. (2003)” da yaptıkları çalışmada porselen karo bünyelerinde MgO’in olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğünü, daha düşük viskozitede daha fazla miktarda sıvı faz oluşumu sağlayarak sinterlemeyi hızlandırdığını belirtmişlerdir.

Çizelge 4.16’da verilen BM27 bünyesinin fiziksel ve optik değerleri standart bünye değerleri ile karşılaştırıldığında, teknik özelliklerin standart değerlere yakın olarak elde edildiği görülmektedir. Bünyeye ait XRD grafiği Şekil 4.77’de verilmiştir. Yapılan XRD analizine göre, BM27 bünyesinde kuvars ve müllit fazları belirlenmiştir. Bünyeye ait XRD paterni standart bünye ile karşılaştırıldığında, standart bünyede sinterleme sonrasında ergimeden kalan albit fazı BM27 bünyesinde görülmemektedir. Magnezyumca zengin bünyeler daha reaktiftir (Chandra ve ark. 2005). Bu nedenle sinterleme sırasında bünyede bulunan albit fazının neredeyse tamamen ergidiği söylenilebilir. Bu da sinterleme sırasında daha fazla miktarda camı faz olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.16. MgO ilavesiyle geliştirilen bünyenin fiziksel ve optik özellikleri

	Fleks Noktası Sıcaklıkları (°C)	Optimum Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Laboratuvar Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Su Emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	L* a* b*
STN	1226	1225	1205	0,043	6,76	59,58	L: 72,98 a : 3,35 b : 10,51
BM27	1200	1190	1185	0,015	7,15	62,47	L: 71,72 a : 2,15 b : 9,50



Şekil 4.77. BM27 bünyesine ve standart bünyeye ait XRD grafiği (K:Kuvars, A:Albit, M:Müllit).

4.3.1.4. MgO/CaO ve alkali/toprak alkali (R_2O/RO) oranı değişimi ile geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri

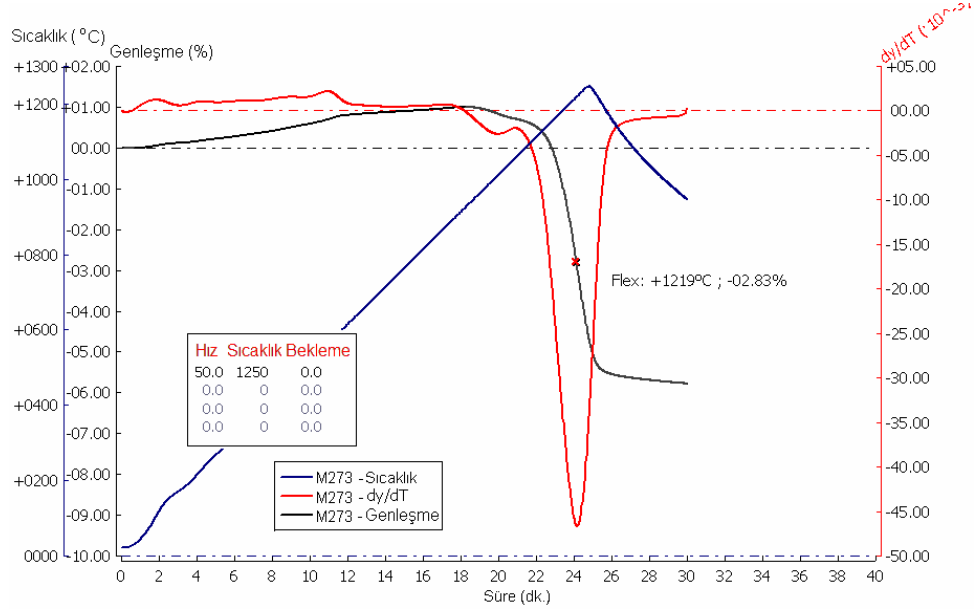
MgO/CaO oranı ve alkali/toprak alkali oranının porselen karo bünyelerinin sinterlenme davranışı üzerine olan etkisinin belirlenmesi için geliştirilen bünye reçetelerinin Seger değer ve oranları Çizelge 4.17’de verilmiştir. Bölüm 4.2.3’te MgO/CaO ve alkali/toprak alkali oksit oranlarının camsı faz sinterleme davranışlarına olan etkisi üzerine detaylı bir çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, en düşük sıcaklıkta ve en düşük viskozitede camsı faz oluşumunu sağlayan optimum MgO/CaO oranı 0,74 ve alkali/toprak alkali oranı 0,81-1,22 arasında belirlenmiştir. Bu veriler doğrultusunda bünye kompozisyonları Bölüm 4.2.3’te geliştirilen M293 ve M273 reçeteleri üzerinden geliştirilmiş, BM293 ve BM273 reçeteleri olarak kodlanmıştır. Bu reçetelerin dışında, bu iki kompozisyondaki alkali/toprak alkali oksit oranı arasına yerleşen BM283 reçetesi ayrıca tasarlanmıştır.

Çizelge 4.17. Standart reçete ve sabit belirli MgO/CaO oranında farklı alkali/toprak alkali oranlarında geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları

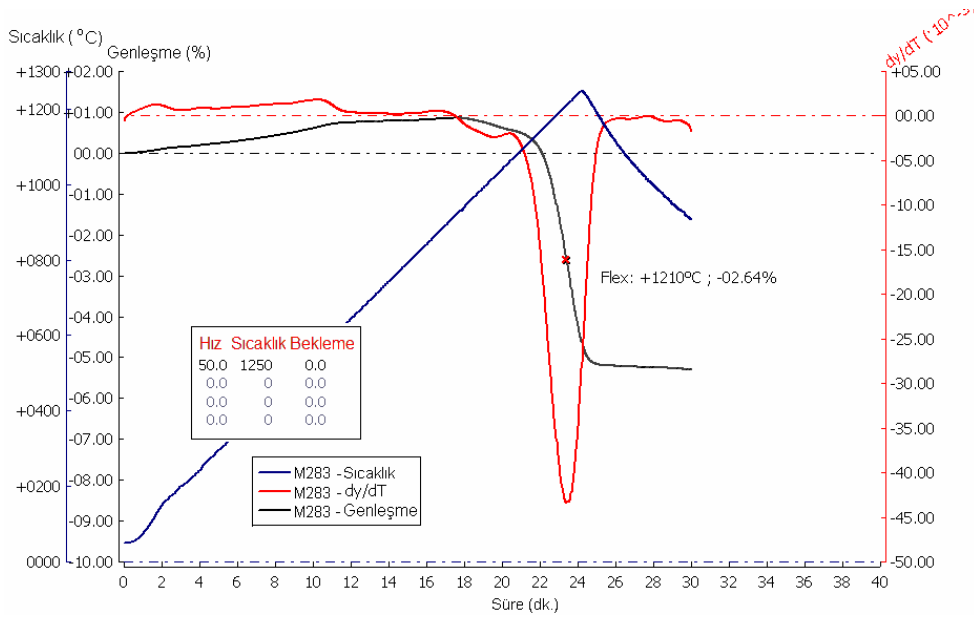
	Na_2O/K_2O	MgO/CaO	Na_2O+K_2O	$MgO+CaO$	$R_2O_3 + RO_2$	Na_2O/Li_2O
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231	-
BM273	2,505	0,742	0,56	0,44	10,240	-
BM283	2,506	0,738	0,51	0,49	10,235	-
BM293	2,497	0,740	0,45	0,55	10,231	-

Geliştirilen reçetelere yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda, camsı faz kompozisyon çalışmalarının aksine bünye kompozisyonlarında MgO’in CaO ile yer değiştirmesi ile bünyelerin sinterleşme hızının maksimum olduğu sıcaklık değerlerinin yükseldiği tespit edilmiştir. BM273, BM283 ve BM293 bünyelerinin sürekli pişme periyodundaki sinterleme davranışları sırasıyla Şekil 4.78, Şekil 4.79 ve Şekil 4.80’de verilmiştir. Sabit MgO/CaO oranı, farklı alkali/toprak alkali oranlarında hazırlanan kompozisyonların fleks noktalarının, yalnızca MgO ilavesi ile hazırlanan BM27 reçetesine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak

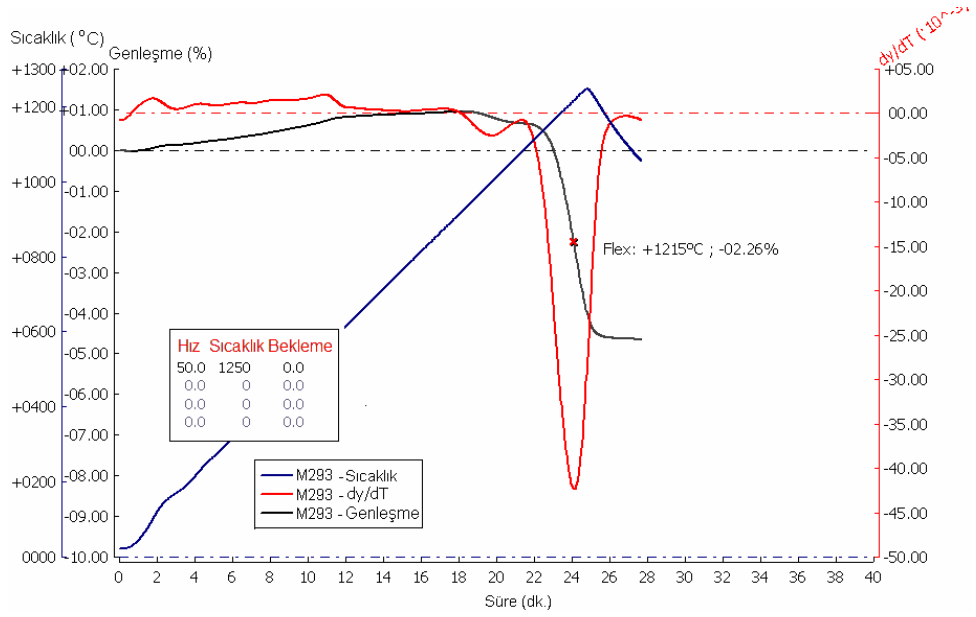
reçeteler kendi aralarında kıyaslandığında geliştirilen her üç reçetenin fleks noktasının birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.78. BM273 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.

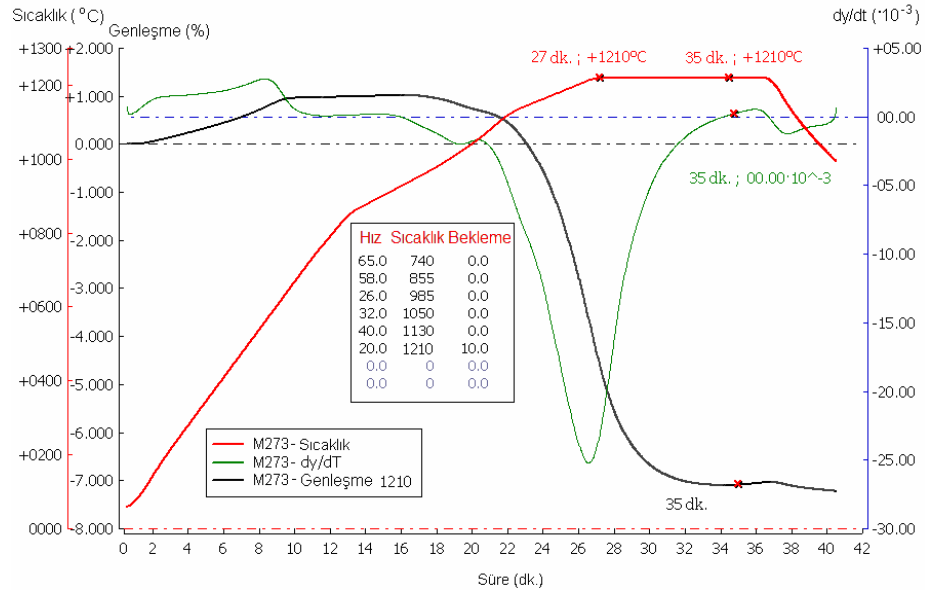


Şekil 4.79. BM283 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.

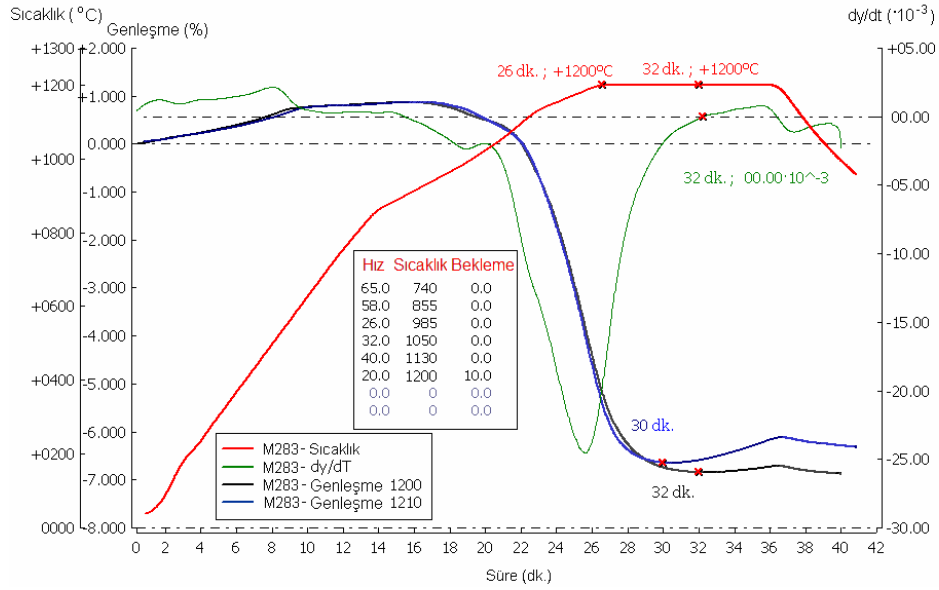


Şekil 4.80. BM293 bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.

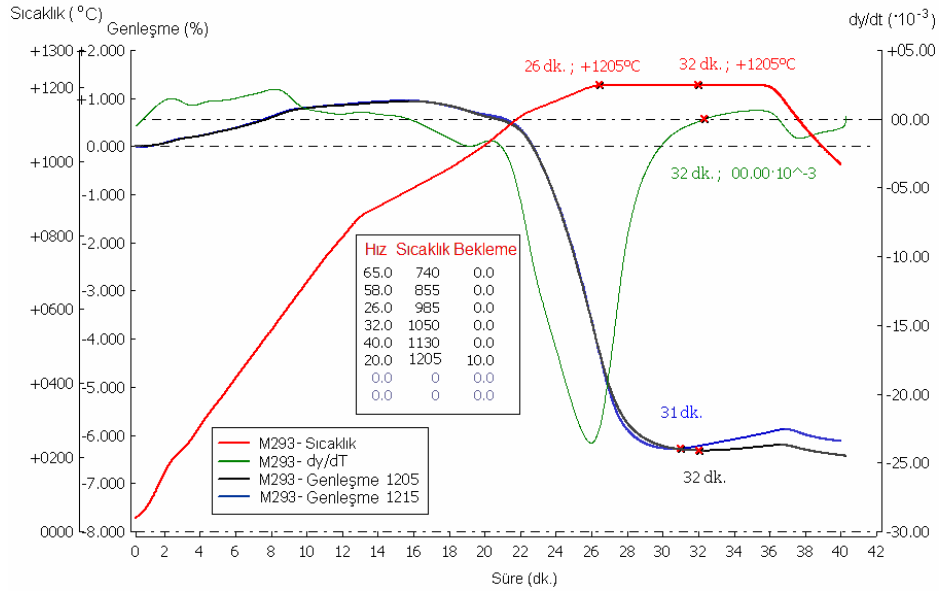
Her reçete için belirlenen fleks noktası sıcaklığı ve bu sıcaklıktan 10 °C düşük sıcaklıkta 10 dk. bekletilmek suretiyle bünyelerin sinterleme davranışları incelenmiştir. Şekil 4.81, Şekil 4.82 ve Şekil 4.83'te sırasıyla BM273, BM283 ve BM293 reçetelerinin sinterleme davranışları verilmiştir. Geliştirilen her üç bünye için de fleks noktalarının tepe sıcaklığı olarak uygulandığı rejimlerde sinterlenmesi halinde, artan bekleme zamanıyla birlikte bünyelerin genleşmeye başladığı yani bu sıcaklıkların yüksek geldiği görülmektedir. Bu nedenle bünyelerin fleks noktalarından 10 °C düşük sıcaklıklarda sinterlenme davranışı incelenmiştir. Grafiklerden optimum sinterlenme sıcaklığı ve süresi, BM273 bünyesi için 1210 °C ve 8 dk., BM283 bünyesi için 1200 °C ve 6 dk., BM293 bünyesi için 1205 °C ve 6 dk. olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.81. BM273 bünyesinin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.



Şekil 4.82. BM283 bünyesinin farklı sıcaklıklardaki sinterleme davranışı, optimum pişme sıcaklığı ve bekleme süresi.



Şekil 4.83. BM293 bünyesinin farklı sıcaklıklardaki sinterleme davranışı, optimum pişme sıcaklığı ve bekleme süresi.

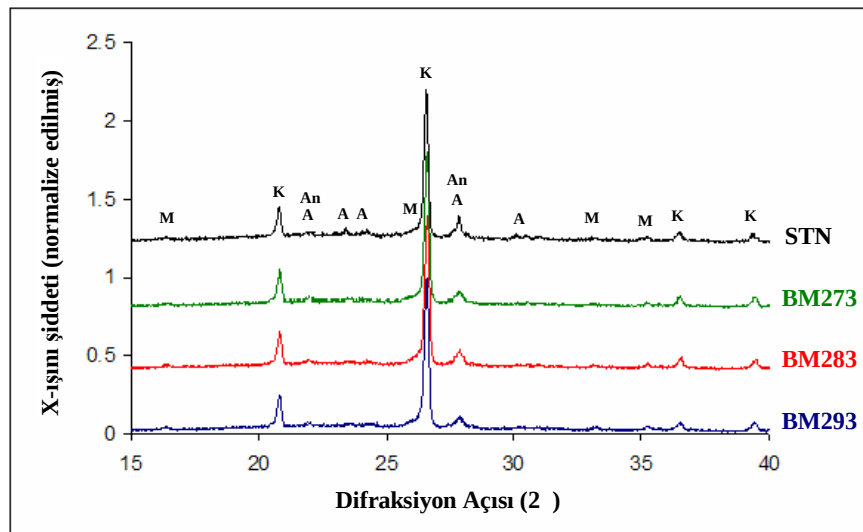
Bünyelere ait optik dilatometre sonuçları sinterleme sıcaklığının, 1200 °C'ye düşürülebildiğini göstermektedir. Ancak bu sıcaklık değeri Bölüm 4.3.1.3'de yalnızca MgO ilavesi ile geliştirilen BM27 reçetesi için belirlenen optimum sinterleme sıcaklığına göre daha yüksektir. Bölüm 4.2.3'te yapılan camsı faz çalışmalarında, kompozisyonda MgO'in CaO ile yer değiştirmesi neticesinde, MgO/CaO oranındaki azalmayla birlikte, camsı fazın oluşum sıcaklığı ve viskozitesi düşmüştür. Ancak bünye reçete çalışmalarında kompozisyona giren CaO bünyenin sinterlenebilirliğini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu da bünye reçetelerinde CaO'in kullanılmasıyla, karbonat ve silikatlar arasındaki tepkime ile yüksek sıcaklıklarda Ca (veya Mg) silikatların oluşumunda etkili olduğundan vitrifikasyonu sınırlandırması ile açıklanmaktadır (Cultrone ve ark. 2001, Anonim 2002 a). Bu durum daha detaylı bir şekilde Bölüm 4.3.2.2' de yapılan iç yapı karakterizasyon çalışmalarında incelenmiştir.

Hızlı pişirim laboratuvar fırınında yapılan çalışmalarda bünyelerin 1190-1195 °C sıcaklıklarında piştiği belirlenmiştir. Bünyelerin sahip olduğu fiziksel ve optik değerler Çizelge 4.18'de verilmiştir. Bünyelerin pişirim sıcaklıklarındaki su emme değerleri < % 0,05 olarak elde edilmiştir. Bünyelerin fiziksel ve optik

özellikleri incelendiğinde mukavemet değerlerindeki artış göze çarpmaktadır. Şekil 4.84'te verilen XRD grafiklerine göre kuvars, müllit ve albitten başka CaO kullanılmasıyla ilişkili olarak bünyelerde anortit fazının olduğu belirlenmiştir. Mukavemet değerlerindeki artışın da anortit fazından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bünyelerde anortit fazının gelişimi ve bünyelerin fiziksel ve optik özellikleri üzerine olan etkisi Bölüm 4.3.2.2'de yapılan işletme denemeleri ile açıklanmıştır.

Çizelge 4.18. Optimum MgO/CaO oranında geliştirilen bünyelerin fiziksel ve optik değerleri

	Fleks Noktası Sıcaklıkları (°C)	Optimum Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Laboratuar Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Su Emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	L* a* b*
STN	1226	1225	1205	0,043	6,76	59,58	L: 72,98 a : 3,35 b : 10,51
BM273	1219	1220	1195	0,040	7,12	62,77	L: 73,85 a : 2,64 b : 10,01
BM283	1210	1200	1190	0,030	7,07	63,42	L: 74,56 a : 2,48 b : 9,73
BM293	1215	1205	1195	0,007	6,39	63,74	L: 74,30 a : 1,95 b : 9,26



Şekil 4.84. BM273, BM283 ve BM293 bünyelerine ve standart bünyeye ait XRD paterni (K: Kuvars, A: Albit, An: Anortit, M: Müllit).

Geliştirilen reçetelerle MgO/CaO oranındaki azalmayla birlikte bünyelerin sinterleme sıcaklıkları artmıştır. Bu nedenle BM273, BM283 ve BM293 kompozisyonları üzerinden MgO/CaO oranı artırılarak yeni bünye reçeteleri geliştirilmiştir. Geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Reçete kodlarından sonra gelen rakamlar kompozisyondaki MgO/CaO oranını göstermektedir.

Çizelge 4.19. Standart reçete ile farklı MgO/CaO oranlarının farklı alkali/toprak alkali oranlarında geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları

	Na ₂ O/K ₂ O	MgO/CaO	Na ₂ O+K ₂ O	MgO+CaO	R ₂ O ₃ + RO ₂	Na ₂ O/Li ₂ O
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231	-
BM273-1	2,497	1,020	0,56	0,44	10,239	-
BM273-3	2,503	3,070	0,56	0,44	10,236	
BM283-1	2,496	1,078	0,51	0,49	10,234	-
BM283-3	2,507	2,998	0,51	0,49	10,231	-
BM293-1	2,499	1,057	0,45	0,55	10,243	-
BM293-2	2,504	2,041	0,45	0,55	10,235	-
BM293-3	2,507	3,006	0,45	0,55	10,231	-
BM293-4	2,500	4,156	0,45	0,55	10,232	-

Geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışları, fiziksel ve optik özellikleri incelenmiş, fleks noktaları ile birlikte Çizelge 4.20’de verilmiştir. Bünyelerin pişirim sıcaklıkları fleks noktalarıyla birlikte değerlendirildiğinde, artan MgO/CaO oranıyla birlikte pişirim sıcaklıkları ve fleks noktalarının düştüğü görülmektedir. Yeni geliştirilen kompozisyonlarda CaO’in MgO ile yer değiştirmesi ile pişirim sıcaklıkları standart reçeteye göre 35 °C kadar düşürülebilmektedir. Bünyelerin teknik özelliklerinin de standart bünye değerlerine yakın olarak elde edildiği görülmektedir.

Teknik özellikler açısından en iyi ve diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen BM293-1, BM293-3 ve BM283-3 reçeteleri işletme denemeleri için seçilmiştir.

Çizelge 4.20. Farklı MgO/CaO oranlarında geliştirilen bünyelerin reçetelerin fiziksel ve optik değerleri

	Fleks Noktası Sıcaklıkları (°C)	Laboratuvar Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Su Emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	L* a* b*
STN	1226	1205	0,043	6,76	59,58	L: 72,98 a : 3,35 b : 10,51
BM273-1	1220	1195	0,015	6.64	58,23	L: 73,38 a : 1,94 b : 9,51
BM273-3	1215	1190	0,031	7.36	57,33	L: 71,75 a : 2,79 b : 9,91
BM283-1	1210	1180	0,028	6.43	56,23	L: 73,83 a : 2,12 b : 9,62
BM283-3	1200	1170	0,015	7.63	58,34	L: 72,64 a : 2,63 b : 9,73
BM293-1	1210	1190	0,042	6,39	60,45	L: 74,89 a : 2,13 b : 9,62
BM293-2	1200	1180	0,029	7.39	59,99	L: 74,30 a : 2,62 b : 9,76
BM293-3	1200	1175	0,029	7.39	59,55	L: 72,16 a : 2,43 b : 9,93
BM293-4	1205	1175	0,057	7.17	58,97	L: 71,90 a : 2,10 b : 9,64

4.3.1.5. Na₂O/Li₂O oranı ile geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri

Bölüm 4.2.4'te yapılan camı faz kompozisyon çalışmalarında Na₂O/Li₂O oranı üzerinde geniş bir aralıkta denemeler yapılmış ve sinterlenme sırasında gelişen camı fazın Na₂O/Li₂O oranının azalmasıyla yumuşama sıcaklığının düştüğü, daha hızlı ergime davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Ancak Li₂O kaynağı olarak kullanılan spodumen fiyatının oldukça yüksek olması reçete maliyetlerini önemli derecede artıracak olması spodumen kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle bünje kompozisyonları, üç farklı alkali/toprak alkali oranında reçetede %2 ve %3 spodumen olacak şekilde hazırlanmıştır. Kompozisyonlar hazırlanırken, reçetelerde Li₂O Na₂O ile yer değiştirilmiş, daha

önce çalışılan $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO oranları yine aynı değerlerde sabit tutulmuştur. Geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları Çizelge 4.21’de verilmiştir.

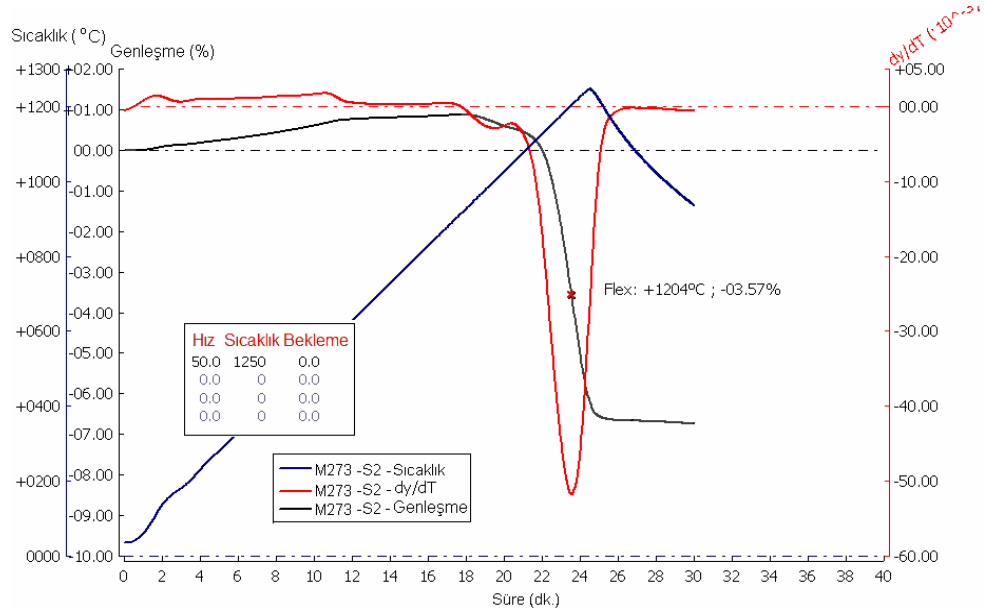
Çizelge 4.21. Standart reçete ve farklı alkali/toprak alkali oranlarında, % 2 ve % 3 Spodumen ilavesi ile geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları

	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	MgO/CaO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}+\text{CaO}$	$\text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231	-
BM273-S3	2,502	0,744	0,55	0,45	10,239	6,82
BM273-S2	2,506	0,746	0,55	0,45	10,239	10,02
BM283-S3	2,499	0,736	0,51	0,49	10,228	6,36
BM283-S2	2,508	0,737	0,51	0,49	10,226	9,44
BM293-S3	2,504	0,743	0,45	0,55	10,226	5,65
BM293-S2	2,506	0,747	0,45	0,55	10,227	8,26

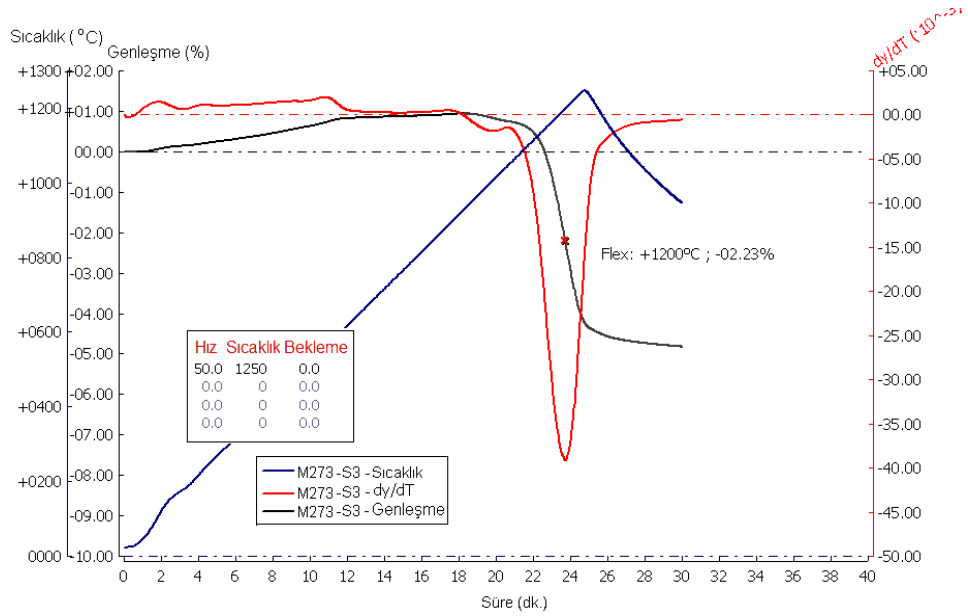
Şekil 4.85, Şekil 4.86 ve Şekil 4.87’de spodumen ilavesiyle geliştirilmiş reçetelerin sürekli pişme periyodunda sinterleme davranışları görülmektedir. Kompozisyonlarda, spodumen bünyelerin sinterlenmesini hızlandırmış ve bünyelerin fleks noktalarında standart bünyeye göre yaklaşık 20-35°C aralığında, BM273,BM283 ve BM293 bünyelerine göre ise 15-20°C aralığında bir düşüş gözlenmiştir.

Her reçete için belirlenen fleks noktası ve bu sıcaklığın 10 °C altı sıcaklıklarda 10 dk. bekletilmek suretiyle bünyelerin sinterleme davranışları incelenmiştir. Şekil 4.88’de BM273-S2 ve BM273-S3 reçetelerinin, Şekil 4.89’de BM283-S2 ve BM283-S3 reçetelerinin, Şekil 4.90’da BM293-S2 ve BM293-S3 reçetelerinin sinterleme davranışları verilmiştir. Geliştirilen her üç bünye için de fleks noktalarının tepe sıcaklığı olarak uygulandığı rejimlerde sinterlenmesi halinde artan bekleme zamanıyla birlikte bünyelerin genleşmeye başladığı ve bu sıcaklıkların bünyelere fazla geldiği görülmektedir. Bu nedenle bünyelerin fleks noktalarının 10 °C altı sıcaklıkları da sinterlenme davranışı incelenmiş, pişme sıcaklığı ve pişme süresi belirlenmiştir. Grafiklerden optimum sinterlenme sıcaklığı ve süresi, BM273-S2 ve BM273-S3 bünyesi için sırasıyla 1205 °C ve 1200 °C’de 6 dk., BM283-S2 ve BM283-S3 bünyesi için 1195 °C ve 1190 °C’de

5 dk., BM293-S2, BM293-S3 bünyesi için 1195 °C’de 6 ve 7 dk. olarak belirlenmiştir.

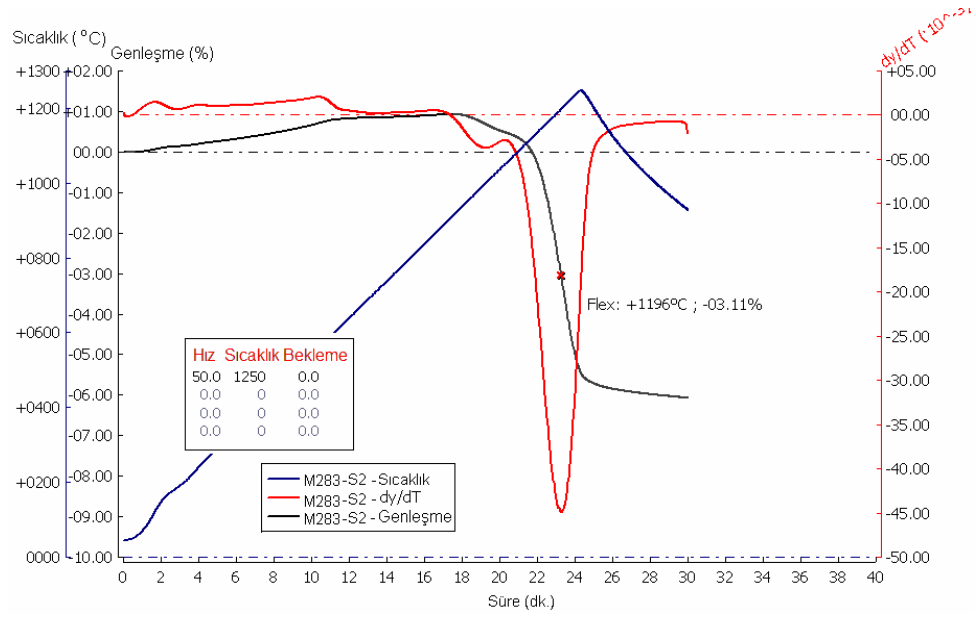


(a)

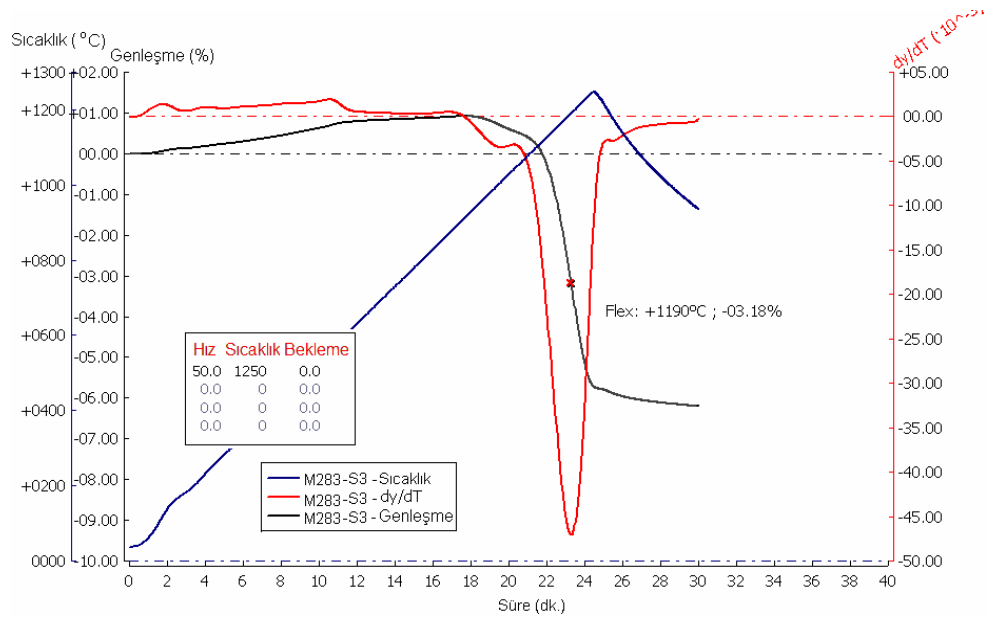


(b)

Şekil 4.85. BM273-S2 (a) ve BM273-S3 (b) bünyelerinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.

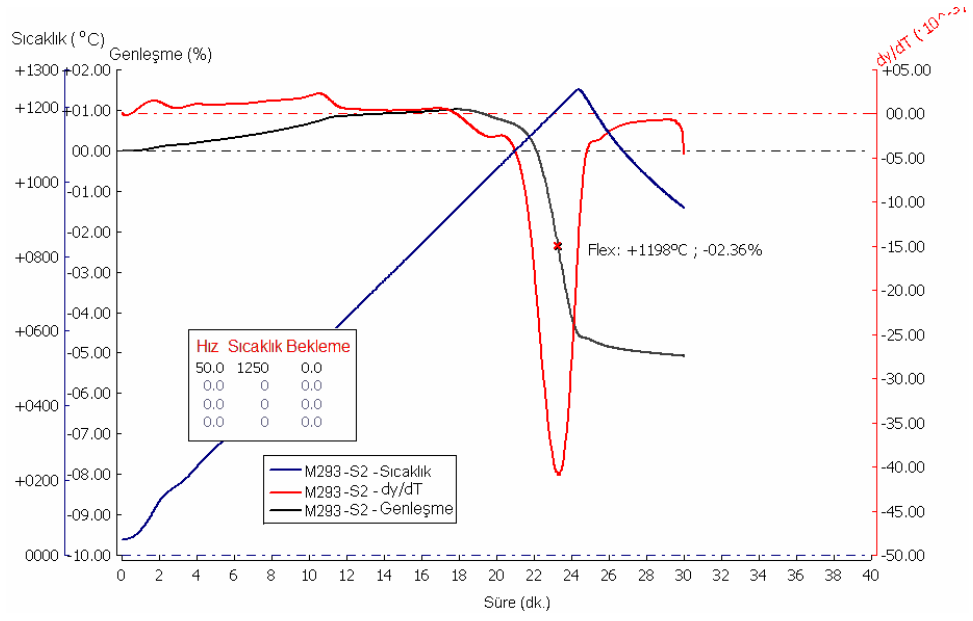


(a)

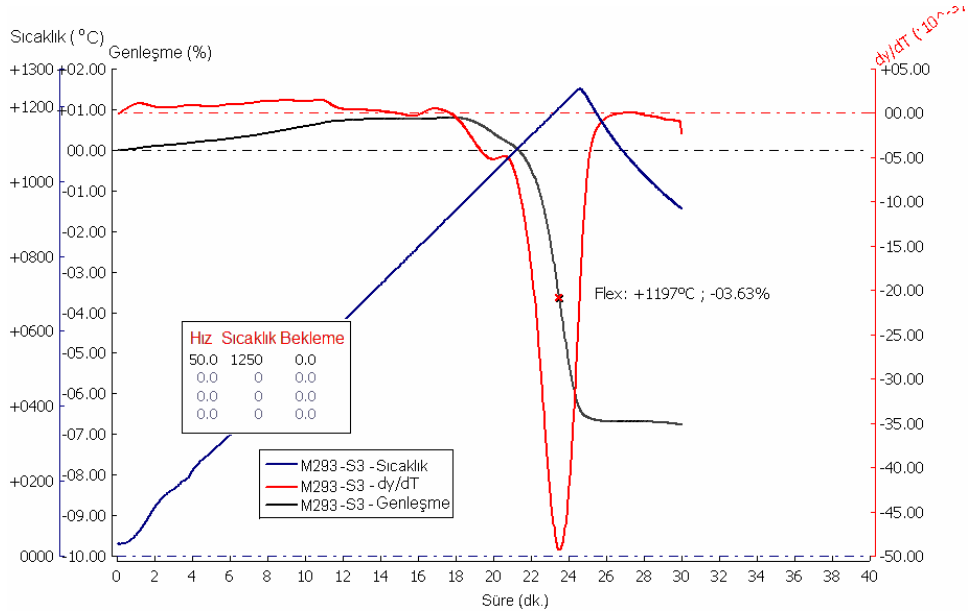


(b)

Şekil 4.86. BM283-S2 (a) ve BM283-S3 (b) bünyelerinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.

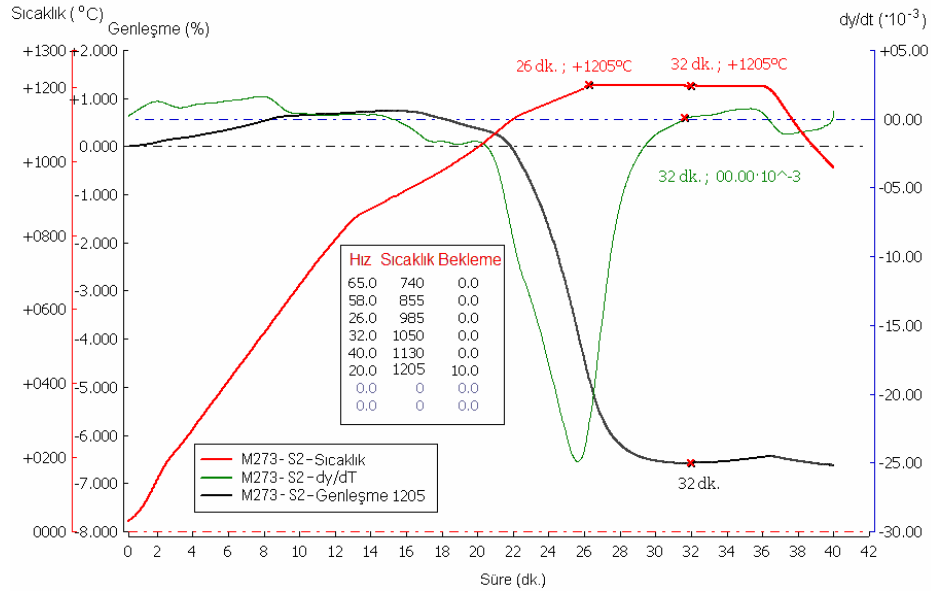


(a)

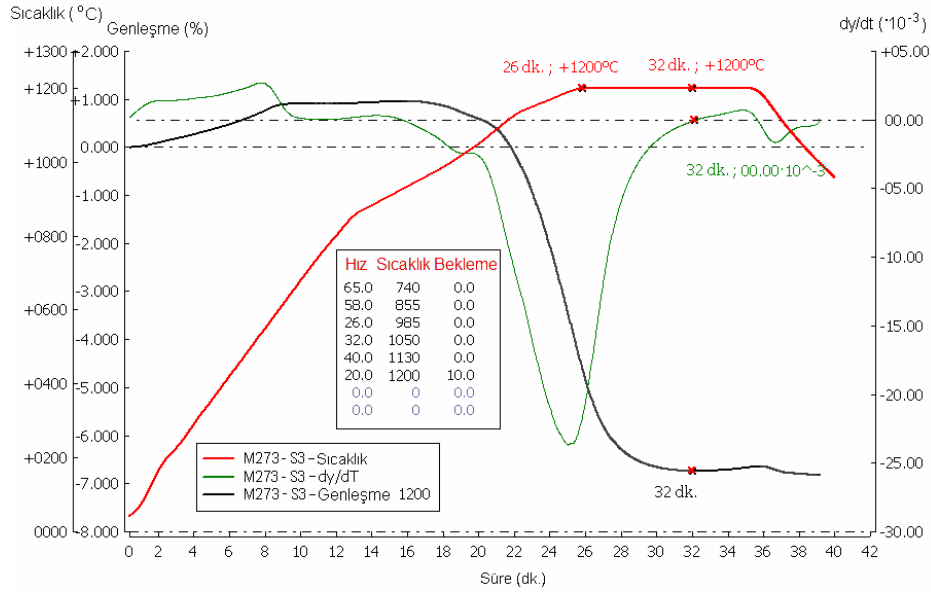


(b)

Şekil 4.87. BM293-S2 (a) ve BM293-S3 (b) bünyelerinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.

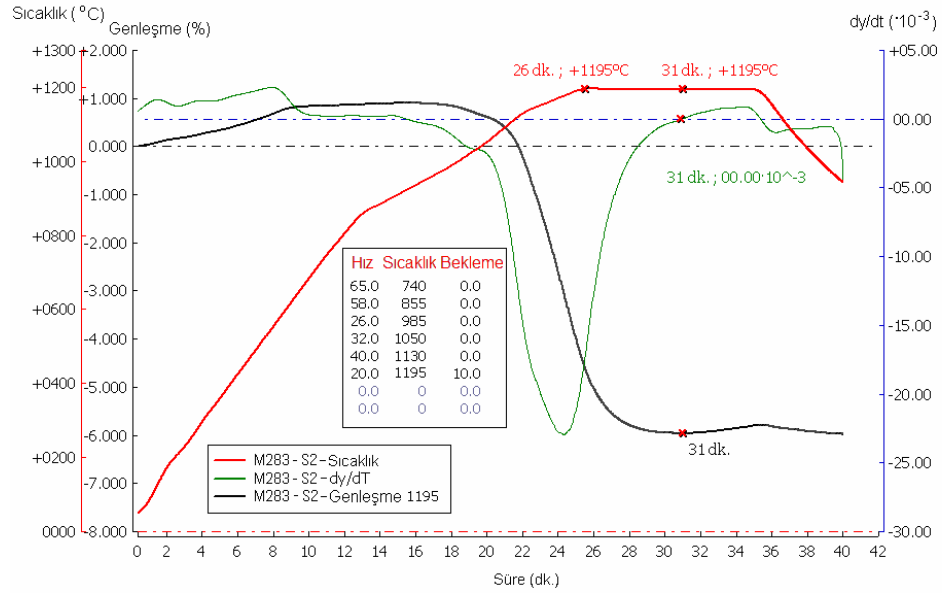


(a)

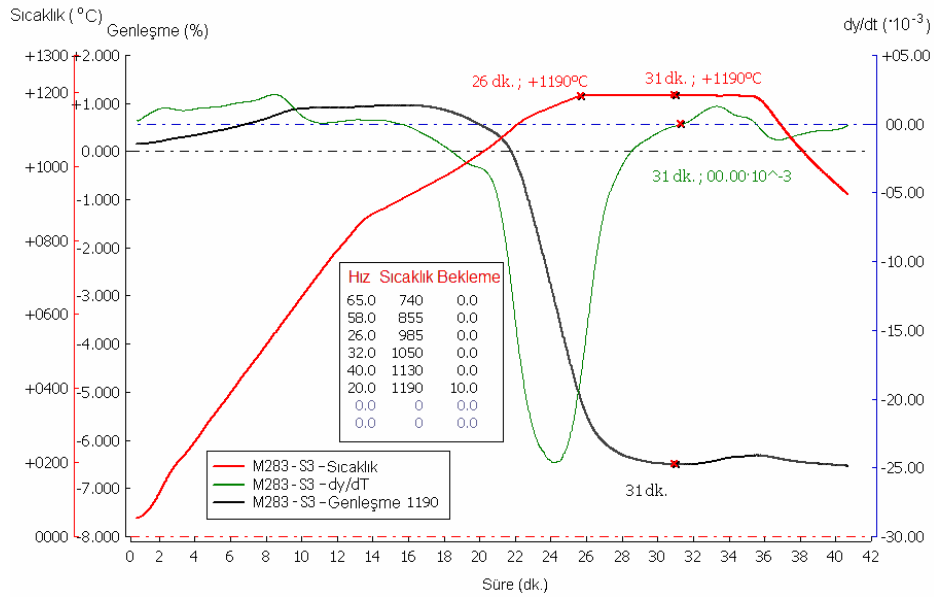


(b)

Şekil 4.88. BM273-S2 (a) ve BM273-S3 (b) bünyelerinin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.

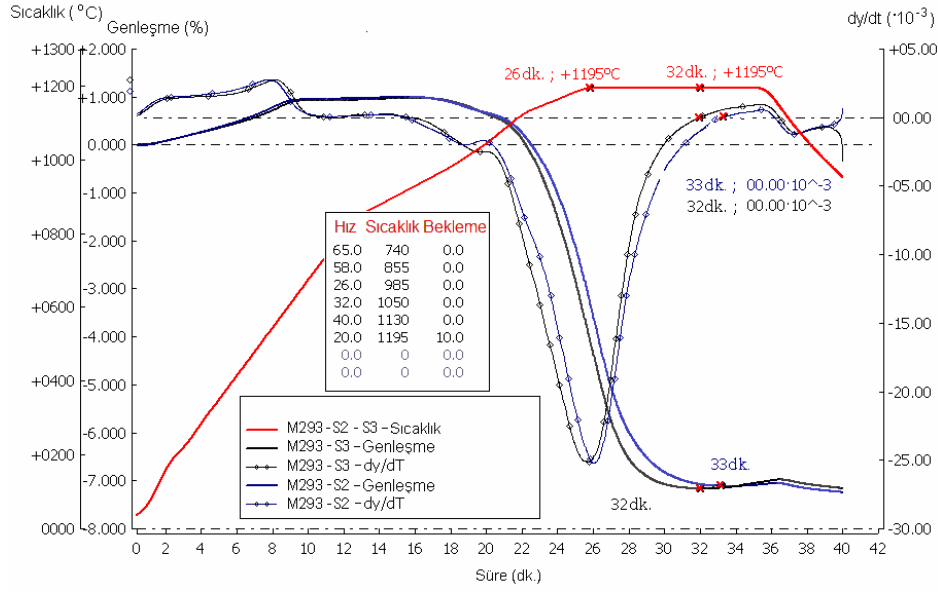


(a)



(b)

Şekil 4.89. BM283-S2 (a) ve BM283-S3 (b) bünyelerinin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.



Şekil 4.90. BM293-S2 e BM293-S3 bünyelerinin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı.

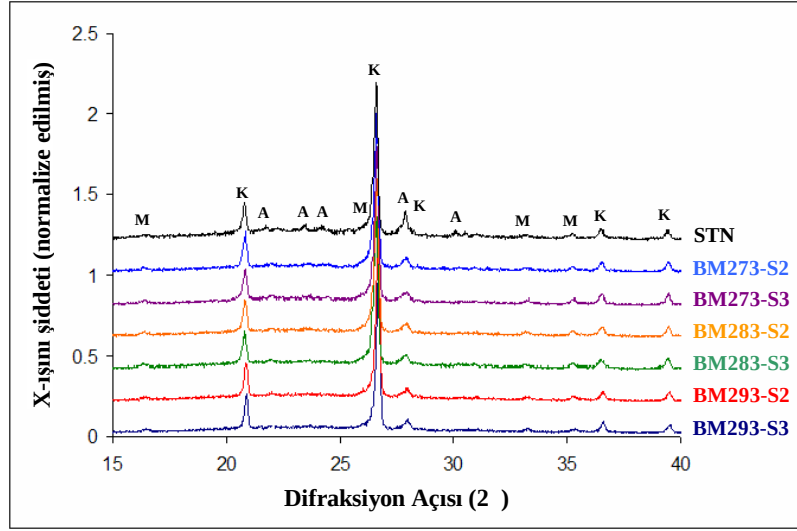
Spodumen ilavesi ile geliştirilen bünyeler için yapılan sinterleme çalışmaları sonuçları, bünye reçetesine az miktarlarda yapılacak olan Li_2O ilavesi ile sinterleme sıcaklığının 1226 °C'den 1190 °C'ye düşürülebildiğini göstermektedir. Bir lityum kaynağı olarak kullanılan spodumenin seramik bünyelerin sinterleme davranış özellikleri üzerine olan etkisi yapılan literatür araştırmaları ile Bölüm 2.4.3'de, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ oranının sinterleme sırasında bünyelerde oluşan camsı fazın ısıl davranışların üzerine olan etkisi ise camsı faz kompozisyon çalışmaları ile Bölüm 4.2.4'te açıklanmıştır.

Rulolu hızlı pişirim fırınında yapılan pişirim çalışmalarında bünyelerin 1175-1185 °C sıcaklık aralığında sinterlenebildiği belirlenmiştir. Kompozisyonlarda spodumenin kullanılmasıyla pişirim sıcaklıkları BM273, BM283 ve BM293 bünyelerine göre 10-15 °C, standart bünyeye göre 25-35 °C düşürülebilmektedir. Bünyelerin sahip olduğu fiziksel ve optik değerler Çizelge 4.22'de verilmiştir. Reçetelerin mukavemet ve renk değerleri standart bünye değerlerine uygundur. Renk ölçümleri sonucunda spodumen ilavesiyle birlikte bünye beyazlığının daha da arttığı görülmüştür. Bünyelere ait XRD paternleri Şekil 4.91'de verilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre, spodumen ilaveli olarak

geliştirilen tüm bünyelerde kuvars, müllit ve albit fazları belirlenmiştir. Standart bünyeden farklı olarak, spodumen ilavesi ile geliştirilen tüm bünyelerde sinterleme sonrasında ergimeden kalan albit fazına ait pik şiddetinin daha düşük olduğu görülmektedir. Spodumen ilaveli olarak geliştirilen bünyeler daha reaktiftir ve bu nedenle sinterleme sırasında bünyede bulunan albit fazının standart bünyeye göre daha fazla ergidiği söylenilebilir. Yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda pişirim özellikleri ve teknik özellikler açısından en iyi ve diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen BM283-S3 reçetesi işletme denemeleri için seçilmiştir.

Çizelge 4.22.Farklı alkali/toprak alkali oranlarında, % 2 ve % 3 Spodumen ilavesi ile geliştirilen bünyelerin fiziksel ve optik değerleri

	Fleks Noktası Sıcaklıkları (°C)	Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Su Emme (%)	Pişme Küçülmesi (%)	Pişme Mukavemeti (N/mm²)	L* a* b*
STN	1226	1205	0,043	6,76	59,58	L: 72,98 a : 3,35 b : 10,51
BM273-S3	1200	1185	0,015	6,28	61,36	L: 73,19 a : 2,53 b : 10,20
BM273-S2	1204	1185	0,047	6,68	60,89	L: 74,68 a : 2,16 b : 9,62
BM283-S3	1190	1175	0,015	6,33	63,56	L: 75,02 a : 2,22 b : 9,57
BM283-S2	1196	1180	0,016	6,59	62,09	L: 74,48 a : 2,30 b : 10,17
BM293-S3	1997	1185	0,028	6,28	60,83	L: 75,58 a : 2,16 b : 8,72
BM293-S2	1198	1185	0,028	6,63	59,97	L: 74,99 a : 2,26 b : 8,79



Şekil 4.91. Spodumen ilaveli bünyselere ve standart bünysye ait XRD paterni (K: Kuvars, A: Albit, An: Anortit, M: Müllit)

4.3.1.6. $R_2O+RO / R_2O_3+RO_2$ oranının artırılması ile geliştirilen reçetelerin sinterleme davranışı ve teknik özellikleri

Porselen karo bünysye kompozisyonlarında toplam alkali miktarının sinterleme davranışları üzerine olan etkisinin incelenmesi için geliştirilen reçetelere ait seger değeri ve oranları standart bünysye ile birlikte Çizelge 4.23'te verilmiştir. Reçeteler, Bölüm 4.2.5'te çalışılan camsı faz kompozisyon çalışmalarında belirlenen toplam alkali miktarı ($RO_2+R_2O_3 \approx 5,00$) üzerinden geliştirilmiştir. Ayrıca reçetelerde farklı alkali/toprak alkali oranları ile iki farklı MgO/CaO oranı çalışılmıştır. Ancak reçetelerde Na_2O/K_2O oranı, belirlenen optimum orandan (2,51) daha yüksektir. Daha önce yapılan bünysye reçete çalışmalarında K_2O sadece pegmatiten sağlanmıştır. Standart reçetede kullanılmakta olan K-feldispatın ise yurt dışından temin edilmesi ve pahalı bir hammadde olması nedeniyle bünysye reçetelerinde kullanılması tercih edilmemiştir. Toplam alkali miktarının arttırılmasına yönelik geliştirilen reçetelerde ise optimum Na_2O/K_2O oranı yalnızca pegmatit kullanılması ile sağlanamamıştır. Gerek Bölüm 4.2.1'de yapılan camsı faz kompozisyon çalışmalarında gerekse Bölüm 4.3.1.2'de yapılan bünysye reçete geliştirme çalışmalarında, Na_2O/K_2O oranının camsı fazın gelişimi, viskozitesi ve bünysyelerin sinterlenebilirliği üzerine olan etkisinin diğer bileşenlerin değeri ve oranları kadar etkin olmadığı

belirlenmiştir. Bu nedenle reçetelerde K-feldispat kullanılmamış, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranları optimum değerden yüksek kalmıştır.

Standart bünye reçetesinde plastikliği yüksek olan ve az miktarda Fe_2O_3 ve TiO_2 içermesinden dolayı yaklaşık % 30 oranında Ukrayna kili kullanılmaktadır. Yurt dışından ithal edilen bu killer porselen karo reçete maliyetlerini önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu nedenle toplam alkali miktarının çalışıldığı D kodlu reçetelerde kullanılan Ukrayna kili miktarı azaltılmaya çalışılmış ve reçetelerde Ukrayna kili yaklaşık % 50 oranında düşürülmüştür.

Çizelge 4.23. Standart reçete ve farklı toplam alkali miktarlarında geliştirilen reçetelerin Seger değer ve oranları

	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	MgO/CaO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}+\text{CaO}$	$\text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO}_2$
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231
D2	4,502	1,234	0,55	0,45	8,021
D3	4,563	2,248	0,55	0,45	7,916
D4	4,583	2,243	0,48	0,53	7,886
D5	5,020	1,319	0,51	0,49	7,851
D6	5,214	2,420	0,51	0,49	7,901
D7	5,350	1,322	0,51	0,49	7,900

Geliştirilen reçetelere yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda, sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklık değeri standart bünyeye göre 35-40 °C kadar düşürülebilmektedir. Elde edilen en düşük fleks noktası D3 kompozisyonu için 1185 °C'dir. Geliştirilen bünyeler rulolu hızlı pişirim fırınında 1150-1160 °C'lerde pişirilmiştir. Bünyelerin bu pişirim sıcaklıklarında sahip olduğu fiziksel ve optik değerler Çizelge 4.24'te verilmiştir. Bünyelerin pişirim sıcaklıklarındaki su emme değerleri < % 0,05 olarak elde edilmiştir. Bu değer istenilen standart değere uygundur. Ancak bünyelerin pişme küçülmeleri standart bünyeye göre daha yüksektir. Ukrayna kili yerine reçetelerde daha az plastikliğe sahip killer ve kaolenlerin kullanılması nedeni ile bünyelerin pişme küçülmeleri artmıştır. Bünyelerin beyazlık değerleri incelendiğinde, MgO/CaO oranı düşük reçetelerin beyazlık değerlerinin standart bünyeye göre daha yüksek olduğu, bu oranın

artmasıyla birlikte beyazlık değerlerinin kötüleştiği görülmektedir. Geliştirilen bünyelerin mukavemet değerleri standart bünnyeye göre daha yüksek olarak elde edilmiştir. Bölüm 4.3.1.4'te kısaca açıklandığı gibi bünyelerin beyazlık ve mukavemet değerlerindeki artışın sinterleme sırasında gelişen anortit fazından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pişirim özellikleri ve teknik özellikler açısından en iyi ve diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen D5 ve D7 reçeteleri işletme denemeleri için seçilmiştir.

Çizelge 4.24. Farklı toplam alkali miktarlarında geliştirilen bünyelerin fiziksel ve optik değerleri

	Fleks Noktası Sıcaklıkları (°C)	Pişirim Sıcaklıkları (°C)	Su Emme (%)	Pişme Küçülme (%)	Pişmiş Mukavemet (N/mm²)	L* a* b*
STN	1226	1205	0,043	6,76	59,58	L: 72,98 a : +3,35 b : +10,51
D2	1190	1160	0,022	8,45	62,47	L: 73,16 a : +2,75 b : +10,17
D3	1185	1150	0,013	7,93	62,77	L: 64,67 a : +3,55 b : +9,61
D4	1196	1160	0,007	7,91	63,42	L: 71,25 a : +2,37 b : +9,97
D5	1195	1150	0,015	7,38	62,74	L: 74,07 a : +2,23 b : +9,71
D6	1197	1150	0,038	7,42	61,86	L: 72,47 a : +2,17 b : +9,44
D7	1195	1150	0,022	7,44	62,89	L: 74,58 a : +2,16 b : +9,48

4.3.2. İşletme denemeleri

Yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda belirlenen; işletme şartlarına uyarlanabilecek, teknik özellikleri standartlara uygun, en kısa süre ve en düşük sıcaklıkta sinterlenebilen teknik porselen karo reçeteleri için işletme denemeleri yapılmıştır. İşletme denemeleri Toprak Seramik A.Ş. Eskişehir Seramik Karo Fabrika şartlarında gerçekleştirilmiştir.

4.3.2.1. Standart reçetenin incelenmesi

Teknik özellikler

Standart bünye işletme koşullarında 1200 °C’de 55 dk. süre ile sinterlenmektedir. Bu süre ve sıcaklıkta işletme laboratuvarında üretilen standart bünyenin sahip olduğu fiziksel ve optik özellikler Çizelge 4.25’te verilmiştir.

Çizelge 4.25. İşletme fırınında pişirilen standart bünyenin fiziksel ve optik değerleri

Fırın Rejimi: 1200°C - 55 dk.	
Teknik özellikler	STN
Su Emme (%)	0,09
Pişme Küçülme (%)	6,08
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	2,11
Pişmiş Mukavemeti (N/mm ²)	52,05
Kapalı Por (%)	6,19
Renk Değerleri	L: 75,90 a: +1,18 b: +8,81

Sinterleme davranışı ve camsı fazın ısı karakterizasyonu

Porselen karo bünyelerinin sinterlenmesi sırasında oluşan camsı fazın viskozitesi ve miktarı sinterleme hızında belirleyici rol oynamaktadır. Porselen karo bünyelerinin daha hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilirliğinin açıklanması açısından, standart bünyenin ve geliştirilen bünyelerin camsı faz kompozisyonlarının ısı davranış ve özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Standart bünyenin camsı fazının özellikleri Çizelge 4.26’da verilmiştir. Camsı faz için verilen viskozite değeri, bünyenin optik dilatometre ile belirlenen optimum sinterleme sıcaklığındaki viskozitesidir. Ayrıca bünyelerin sinterleme hızlarının irdelenmesi için bünyelerin sinterleme davranışları ile birlikte optimum sinterleme sıcaklığındaki sinterleme hızları incelemiş ve standart bünye için bu değerler Çizelge 4.27’de verilmiştir.

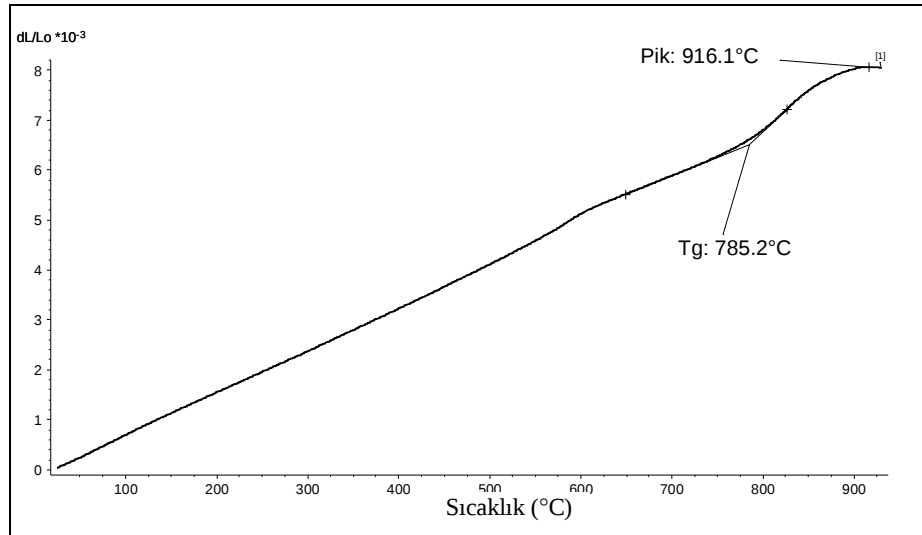
Çizelge 4.26. Standart bünyenin camsı fazının özellikleri

	Yüzey Gerilim (dyn/cm)*	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	Viskozite (dPa's)
Stn	353,363	1194	785,2	8,14

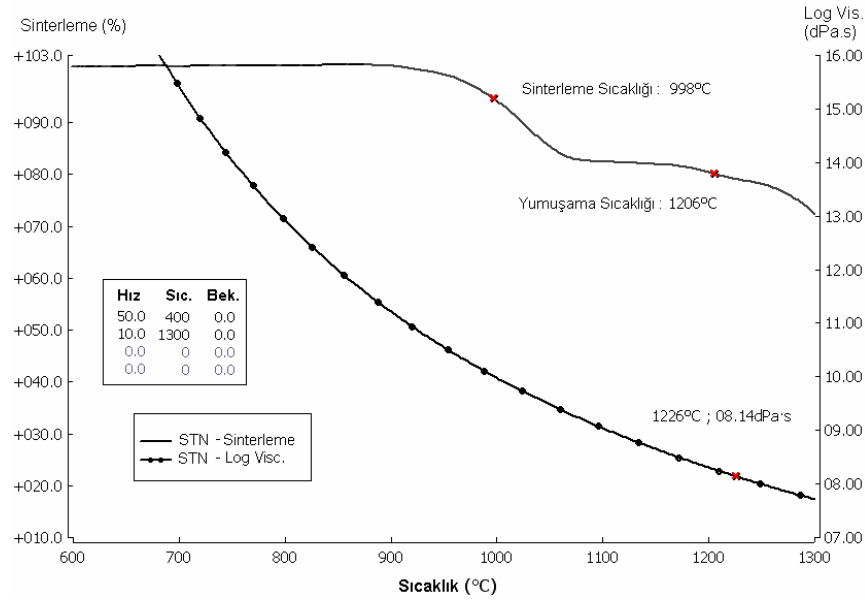
Çizelge 4.27. Standart bünyenin sinterleme davranışı

	Fleks noktası sıcaklığı (°C)	Optimum sinterleme sıcaklığı (°C)	Sinterleme Hızı (dy/dT) x10 ⁻³
Stn	1226	1226	21,23

Şekil 4.92' de standart bünyenin camsı fazına ait dilatometre eğrisi verilmiş ve Tg (cam geçiş sıcaklığı) belirlenmiştir. Standart bünye camsı fazına uygulanan ısıtıcı mikroskobu analizi ile bünyelerde sinterleme sırasında gelişen camsı fazın sinterleme başlangıç ve yumuşama sıcaklıkları elde edilmiştir. Bu veriler ile dilatometre verileri birlikte kullanılarak sıcaklığa bağlı viskozite eğrileri elde edilmiştir ve ısı mikroskobu analiz sonuçlarıyla birlikte Şekil 4.93'te verilmiştir.

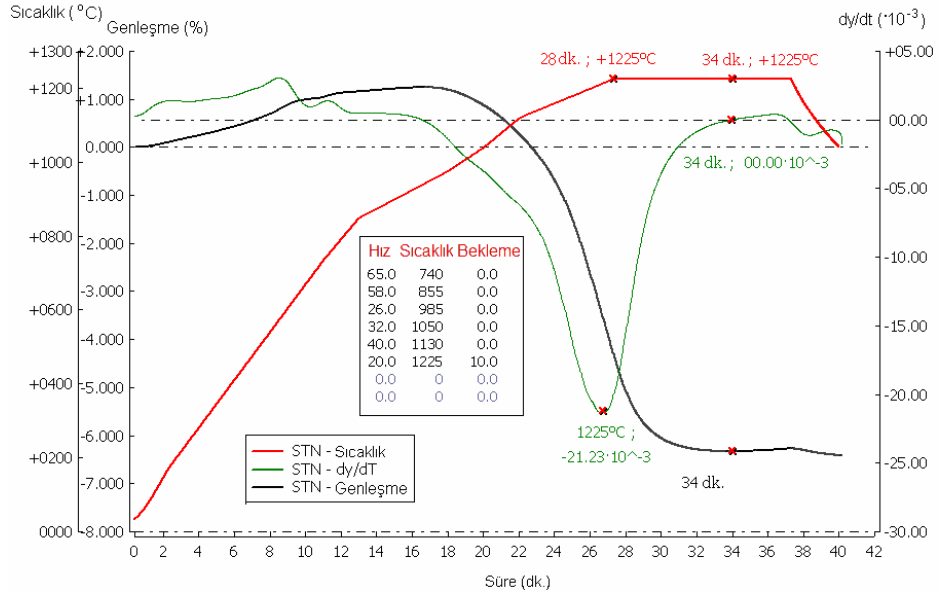


Şekil 4.92. Standart bünyenin camsı fazına ait dilatometre eğrisi.



Şekil 4.93.Standart bünyenin camsı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.

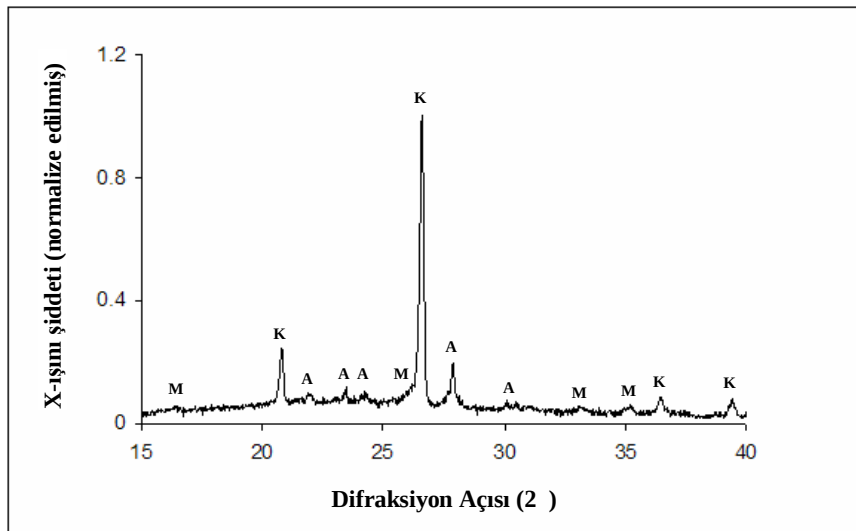
Standart bünyenin sinterleme davranışı Bölüm 4.3.1.1’de incelenmiştir. Standart bünye için optimum sinterlenme sıcaklığı ve süresi 1226°C ve 6 dk. olarak belirlenmiştir. Bu sinterlenme sıcaklığında standart bünyede gelişen camsı fazın viskozitesi $10^{8.14}$ Pa.s (Şekil 4.92) olarak belirlenmiştir. Şekil 4.94’ te standart bünyeye ait sinterlenme eğrisi üzerinde sinterleme hızını verilmiştir. Standart bünyenin sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklıktaki sinterleme hızı $21,30 \times 10^{-3}$ 1/sn. olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.94. Standart bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.

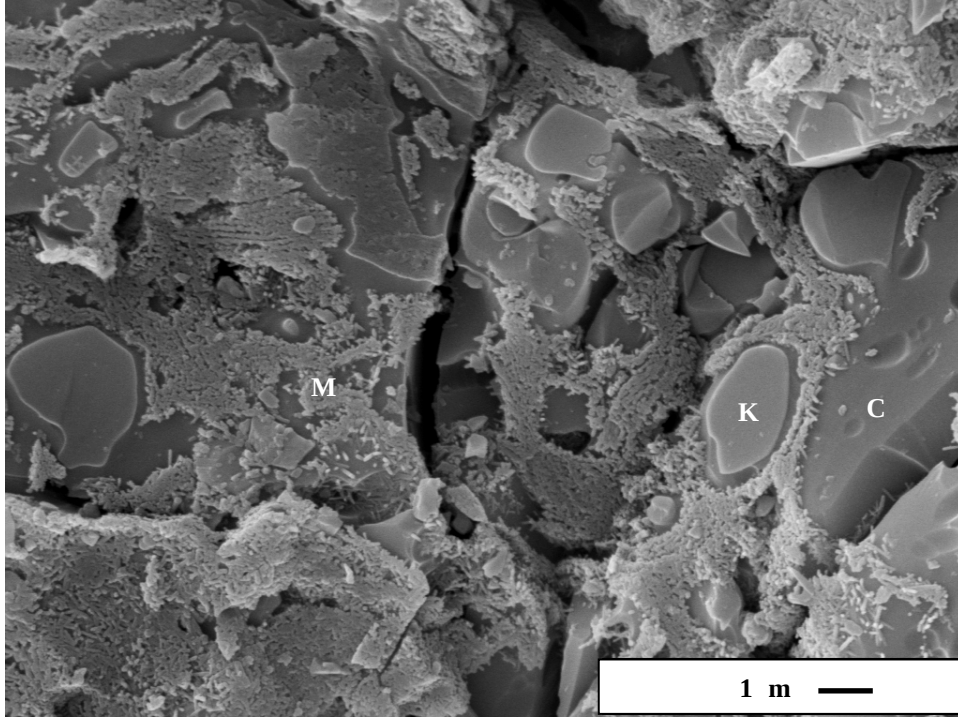
İç Yapı Karakterizasyonu

Standart bünyeye ait XRD analiz sonucu Şekil 4.95’ te verilmiştir. Standart bünyede bulunan fazlar kuvars, müllit ve albittir. Artık bir faz olan kuvars ana faz olarak yapıda bulunurken müllit fazı sinterleme sırasında başlangıç kompozisyonunda bulunan kil minerallerinden gelişir. Porselen karo bünyelerinin hızlı pişirim döngülerinde pişirilmelerinden dolayı albit fazının bir kısmı da pişirim sonrasında ergimemiş olarak yapıda kalır.



Şekil 4.95. Standart reçeteye ait XRD grafiği (K: Kuvars, A: Albit, M: Müllit).

Standart bünyenin dağlanmış kırık yüzeyinden alınan ikincil elektron görüntüsü Şekil 4.96’ da verilmiştir. Standart bünyenin mikroyapısı genel bir porselen karo bünyesinde bulunan camsı faz, düzensiz şekilli kuvars taneleri, eş eksenli müllit kristalleri ve porları içermektedir.



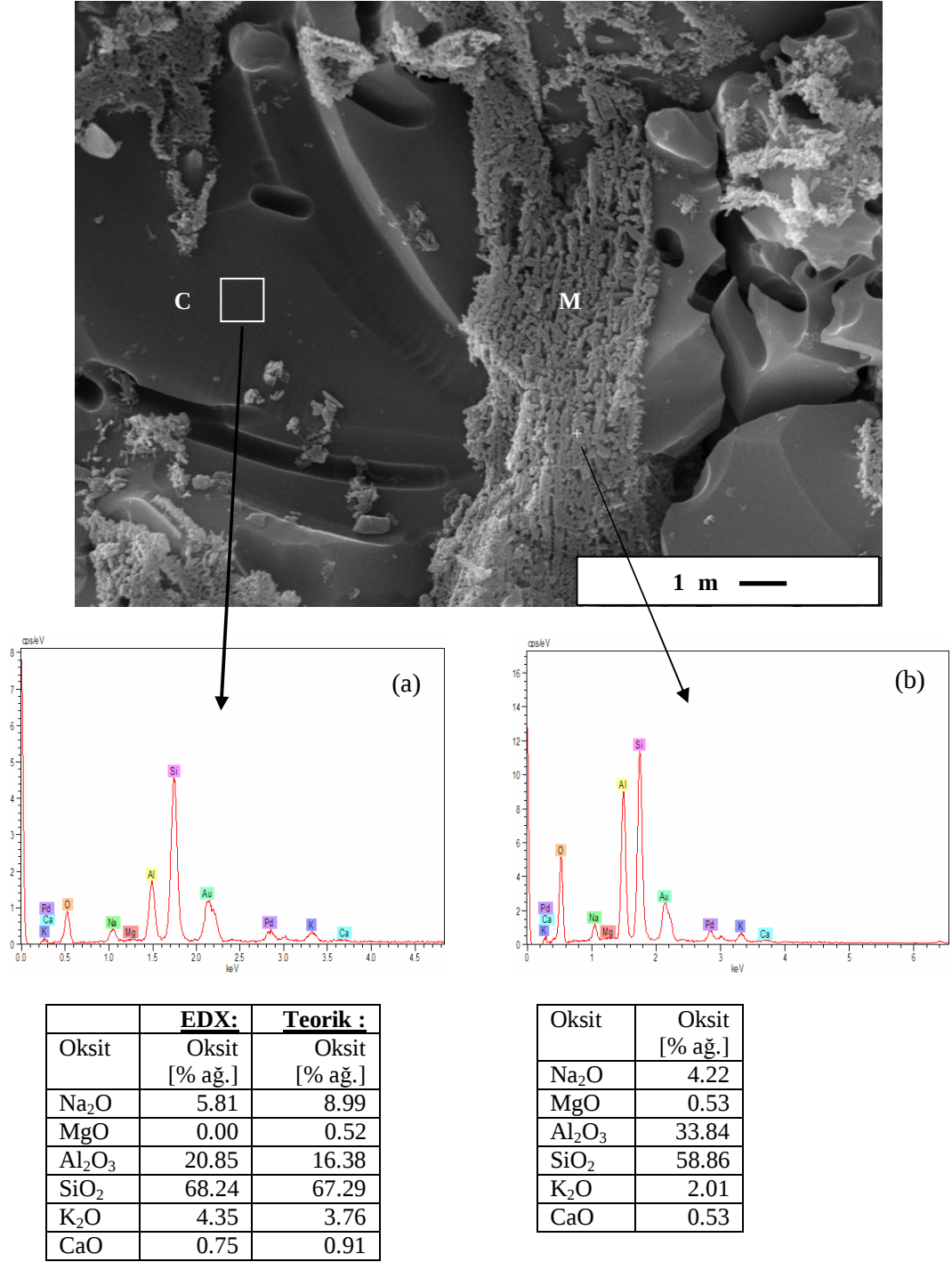
Şekil 4.96. Standart bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü (C: camsı faz, K: Kuvars, M:Müllit)

Standart bünyenin dağlanmış kırık yüzeylerinden alınmış diğer ikincil elektron görüntüleri ve EDX analiz verileri Şekil 4.97 ve Şekil 4.98’de verilmiştir. Şekil 4.97’ de standart bünyenin camsı faz bölgesine uygulanan EDX analizi sonucu ile teorik yaklaşımla oluşturulan kompozisyonun ağırlıkça oksit yüzdelerinin birbirine yakın olarak elde edildiği görülmektedir. Oksit yüzdelerindeki en büyük fark Na_2O yüzdesinde görülmektedir. Camsı faz kompozisyonları pişirim sürecinde bünye reçetelerinde kullanılan albitin (Na-feldispat) tamamen ergidiği kabul edilerek geliştirilmiştir. Ancak porselen karo bünyelerinin hızlı pişiriminden dolayı kompozisyondaki Na_2O ’in bir kısmı camsı faza geçmeyip, kristal faz yapısında kalmaktadır. Bu nedenle bünyenin camsı faz

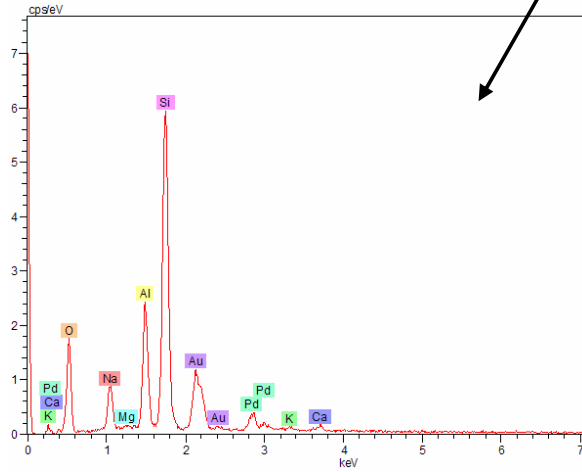
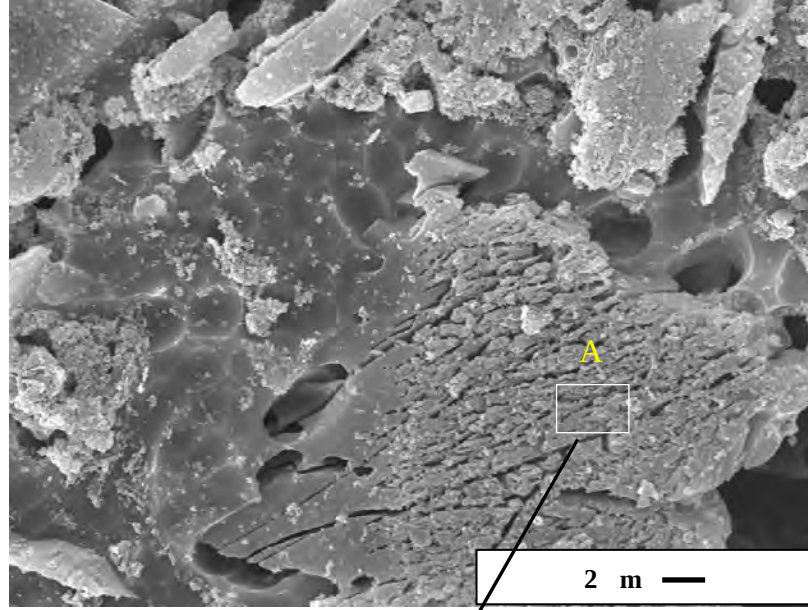
bölgesinden alınan EDX verilerinde Na_2O yüzdesi teorik yaklaşıma göre daha düşük çıkmıştır. Standart bünyeye ait XRD analizi incelendiğinde bünyede artık albitin kaldığı belirlenmiş ayrıca bünyeden alınan ikincil elektron görüntülerinde ve yapılan EDX analiziyle de yapıda kalan albit tespit edilmiştir. Şekil 4.98’de bünyede ergimeden kalan albitin ikincil elektron görüntüsü ve EDX analiz sonucu verilmiştir.

Standart bünye reçetesinde MgO ve CaO kaynağı olarak herhangi bir hammadde kullanılmamaktadır. Standart bünyenin camsı faz bölgesinden alınan EDX analizi sonuçlarında da MgO ve CaO yüzdeleri oldukça düşük olarak elde edilmiştir. Yok denecek kadar az miktarlardaki bu oksitler kullanılan killerden gelmektedir.

Bünyenin mikroyapısında bulunan eş eksenli kristallerin (Şekil 4.97) yapılan EDX analizi sonucunda Al_2O_3 ve SiO_2 bakımından zengin müllit kristalleri olduğu belirlenmiştir. Müllitin kimyasal formülü $(3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2)$ göz önünde bulundurulduğunda eş eksenli kristallerin EDX verilerindeki Al_2O_3 yüzdesinin daha yüksek olması beklenmektedir. Ancak yapılan EDX analizinde; analizin yapılacağı bölge olarak kristal faz bölgesi seçilmesine rağmen gönderilen karakteristik X ışınları daha geniş bir alandan ve daha derinlerden de veri almaktadır.



Şekil 4.97.Standart bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, C:camsı faz kompozisyonuna (a) ve M: müllit kristal fazına (b) ait EDX analizi sonuçları



	EDX:	XRF:
Oksit	Oksit	Oksit
	[% ağı.]	[% ağı.]
Na ₂ O	8.55	10.07
MgO	0.35	0.52
Al ₂ O ₃	20.22	18.42
SiO ₂	69.17	67.93
K ₂ O	0.51	0,53
CaO	0.91	0.71
Fe ₂ O ₃	0.28	0,46

Şekil 4.98.Standart bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, A: albit fazına ait EDX analizi sonuçları ve reçetede kullanılan albitin XRF kimyasal analiziyle kıyaslanması.

4.3.2.2. MgO/CaO ve alkali/toprak alkali (R₂O/RO) oranı üzerine geliştirilen reçetelerin incelenmesi

Yürütülen tezin camı faz reçete çalışmalarında (Bölüm 4.2.3); MgO/CaO oranının azalmasıyla camı fazın oluşum sıcaklıklarının düştüğü ve camı fazı en erken oluşturan MgO/CaO oranı yaklaşık “0,74” olarak belirlenmiştir. Bu nedenle bünye reçete geliştirme çalışmalarında da azalan MgO/CaO oranıyla birlikte sinterlenme sıcaklıklarının düşmesi beklenmiştir. Ancak Bölüm 4.3.1.4’te camı faz seger oranlarından yola çıkılarak geliştirilen

bünye reçetelerinde sinterleme sıcaklıkları MgO/CaO oranının azalmasıyla birlikte artış göstermiştir. Bu nedenle MgO/CaO oranını artırarak yeni bünye reçeteleri geliştirilmiş, bünyelerin sahip oldukları camsı faz kompozisyonları ile birlikte bünyelerin sinterleme davranışları incelenmiştir. Bu reçetelerden teknik özellikler açısından en iyi ve diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen BM293-1 ve BM293-3 reçeteleri ile farklı alkali/toprak alkali oranında geliştirilen BM283-3 reçetesi işletme denemeleri için seçilmiştir. İşletme denemeleri için seçilen bünye reçetelerine ait Seger değer ve oranları Çizelge 4.28’ de verilmiştir.

Çizelge 4.28. M293-1, M293-3 ve standart bünyenin Seger değer ve oranları

	Na ₂ O/K ₂ O	MgO/CaO	Na ₂ O+K ₂ O	MgO+CaO	R ₂ O ₃ + RO ₂
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231
BM293-1	2,499	1,057	0,45	0,55	10,243
BM293-3	2,507	3,006	0,45	0,55	10,231
BM283-3	2,507	2,998	0,51	0,49	10,231

Teknik özellikler

Geliştirilen reçeteler işletme koşullarında yer karosu fırınlarında, 1185°C ve 35 dk. süre ile pişirilmiştir. Standart reçete, hem geliştirilen reçeteler ile birlikte yer karosu fırınlarında pişirilmiş hem de standart pişirim koşullarında porselen karo fırınında, 1200 °C ve 55 dk. süre ile pişirilmiştir. Bünyelerin fiziksel ve optik özellikleri Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Porselen karo bünyelerinin başarılı bir şekilde sinterlenmesi ürünün su emme değeri ile ilişkilendirilir. Bünyelerin su emme değerleri incelendiğinde, geliştirilen her üç bünye için de çalışılan pişirim sıcaklık ve süresinin standart su emme değerine ulaşmak için yeterli olmadığı görülmektedir. Ancak standart bünyenin aynı süre ve sıcaklıkta yapılan pişirim özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, geliştirilen bünyelerin standart bünyeye göre daha düşük sıcaklık ve/veya daha kısa sürede sinterlenebileceği görülmektedir.

BM293-1 bünyesinin su emme değeri BM293-3 bünyesine göre daha yüksektir. Bu sonuç Bölüm 4.3.1.4’te belirlendiği gibi bünye reçetelerinde MgO/CaO oranındaki azalmayla birlikte bünyelerin sinterlenmesinin zorlaştığını

göstermektedir. Bu nedenle BM293-1 bünyesi için istenilen su emme değerinin sağlanabilmesi için daha yüksek sıcaklık veya daha uzun süreye ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. BM293-1 kodlu bünyesinin pişme küçülme ve pişme mukavemeti değerlerinin düşük olması da, bünyenin tam olarak sinterlenememiş olmasıyla açıklanabilir. BM293-3 bünyesinin teknik özellikleri standart bünye değerlerine daha yakın olarak elde edilmiştir.

BM293-3 bünye reçetesi ile farklı alkali/toprak alkali oranında geliştirilen BM283-3 bünyesi en düşük su emme değerine sahiptir. Reçetede yapılan alkali/toprak alkali modifikasyonu ile bünyenin sinterleme davranışı gelişmiş ve daha fazla yoğunlaşma elde edilmiştir. Teknik özellikleri açısından standarda yakın değerlere sahiptir. Bu nedenle daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde sinterlenebilen bünyelerin geliştirilmesinde optimum MgO/CaO oranının yaklaşık olarak 3 ve optimum alkali/toprak alkali oranının 0,51/0,49 olduğu tespit edilmiştir. Bünyelerde camsı faz gelişimleri ve buna bağlı olarak sinterleme davranışları alt bölümlerde detaylı bir şekilde irdelenmiş, yapılan mikroyapı analizleriyle açıklanmıştır.

Çizelge 4.29. Standart bünye ile BM293-1, BM293-3 ve BM283-3 kodlu bünyelerin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri

Fırın Rejimi: 1188°C / 35 dk.					
Teknik PK	BM293 – 1	BM293 – 3	BM283-3	STN	STN 1200°C 55dk
Su Emme (%)	1,56	0,66	0,17	3,35	0,09
Pişme Küçülme (%)	6,00	6,64	6,63	4,80	6,38
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	2,26	2,79	3,09	2,11	2,11
Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	43,94	52,05	52,19	38,58	52,05
Renk Değerleri	L: 76,49 a: +1,06 b: +7,48	L: 75,56 a: +0,58 b: +7,14	L: 74,96 a: +0,67 b: +8,19	L: 80,77 a: +1,52 b: +9,45	L: 75,90 a: +1,18 b: +8,81

Camsı fazın ısı davranışı

Standart bünyeye göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde sinterlenebilen bünyelerin sinterleme davranışlarının incelenmesi için, öncelikle geliştirilen reçetelerde sinterlenme sırasında gelişen camsı fazın ısı özellikleri incelenmiş ve standart bünyenin camsı faz özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

Geliştirilen bünyelerin sahip olduğu camsı faz kompozisyonlarının ısı özellikleri standart bünyeninki ile birlikte Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Çizelge 4.30.Standart bünye ile BM293-1, BM293-3 ve BM283-3 kodlu bünyelerin camsı fazlarının özellikleri

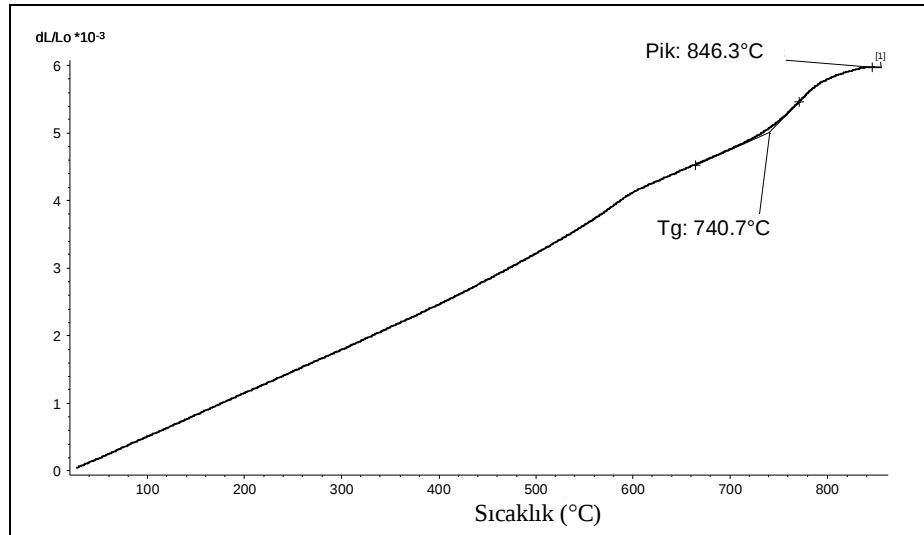
	Yüzey Gerilim (dyn/cm)*	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	Viskozite (dPa’s)
Stn	353,363	1194	785,2	8,14
M293-1	365,245	1130	740,7	7,74
M293-3	367,455	1174	755,4	8,11
M283-3	362,376	1156	747,7	8,00

Viskoz akışla sinterlemenin sağlandığı porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı gelişen camsı fazın viskozitesi ile kontrol edilmektedir. Daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde sinterlenebilen bünyelerin Çizelge 4.30’da verilen teorik olarak hesaplanan yüzey gerilim değerleri incelendiğinde; geliştirilen bünyelerin yüzey gerilimlerinin standart bünyeye göre çok fazla değişmediği belirlenmiştir. Alümina-silikat sistemlerde camsı fazın yüzey gerilimi kimyasal özelliklerin değişiminden çok az etkilenir. Literatürde alümina-silikat sistemlerde kompozisyon değişimiyle camsı fazın yüzey geriliminin çok fazla değişmediğini gösteren çalışmalar mevcuttur [Dondi ve ark. 1999].

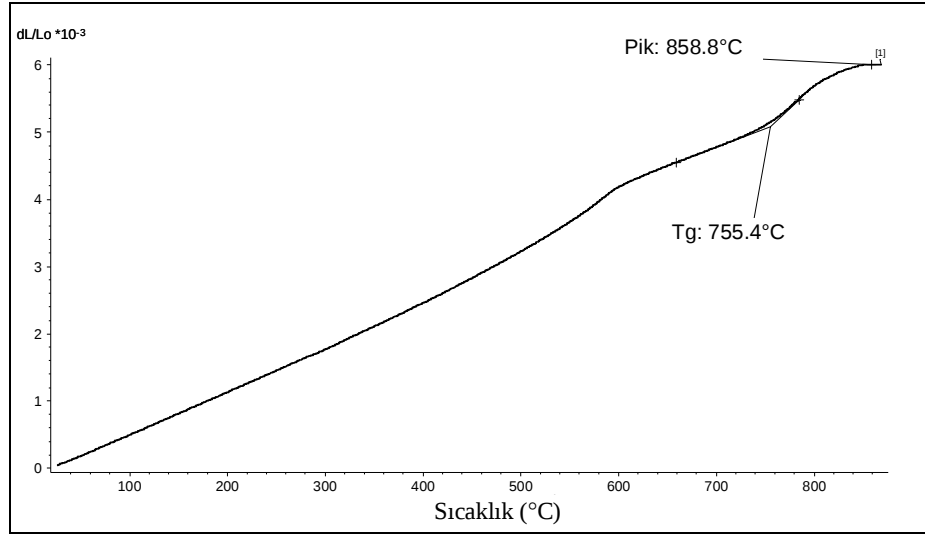
Geliştirilen bünyelere ait camsı faz kompozisyonlarının diğer ısı özellikleri incelendiğinde, her üç bünyenin de standart bünyeye göre daha düşük yumuşama sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı ve viskozite değerine sahip camsı faz kompozisyonuna sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 4.99, 4.100 ve 4.101’de sırasıyla M293-1, M293-3 ve M283-3 kompozisyonlarının dilatometre eğrileri belirlenen cam geçiş sıcaklıkları ile birlikte verilmiştir. Porselen karo bünyelerinde sinterleme sırasında gelişen camsı fazın cam geçiş sıcaklığının geliştirilen reçetelerle düşürülebildiği görülmektedir. Bunun yanı sıra Şekil 4.102, 4.103 ve 4.104’te bünyelerin camsı faz kompozisyonları için verilen yumuşama sıcaklıkları ve viskozite eğrileri incelendiğinde, geliştirilen reçeteler ile camsı faz oluşum sıcaklıklarının ve viskozitelerinin düşürülebildiği belirlenmiştir. Reçetelere yapılan MgO ve CaO ilavesi ile birlikte ve MgO/CaO oranındaki azalmayla porselen karo bünyelerinde

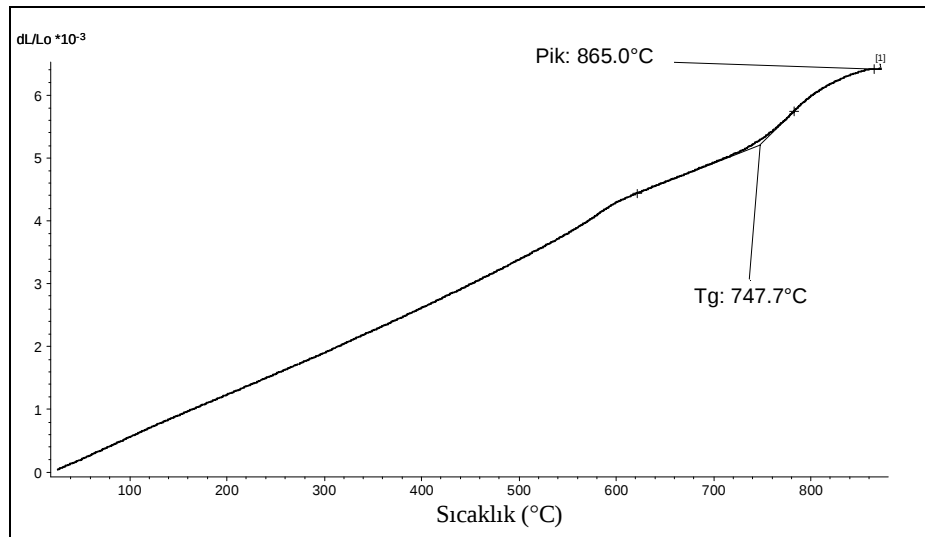
sinterlemeyi sağlayan camsı fazın oluşumunun, standart camsı faz kompozisyonuna göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi mümkün olmuştur. Bunun yanı sıra, farklı alkali/toprak alkali oranında geliştirilen BM283-3 bünyesinin camsı faz kompozisyonu BM293-3 ile karşılaştırıldığında alkali miktarındaki artışla birlikte camsı faz oluşum ve cam geçiş sıcaklıklarının biraz daha düştüğü görölmektedir. MgO, CaO ve alkali/toprak alkali oranının camsı faz gelişim özellikleri üzerine olan etkisi Bölüm 4.2.2 ve 4.2.3'te detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bünyelerde sinterleme sırasında gelişen camsı faz kompozisyonlarının ve camsı fazın ısıl davranışının bünyelerin sinterlemesi ile olan ilişkisi bir alt bölümde, bünyelerin sinterleme davranışı incelemelerinde, açıklanmıştır.



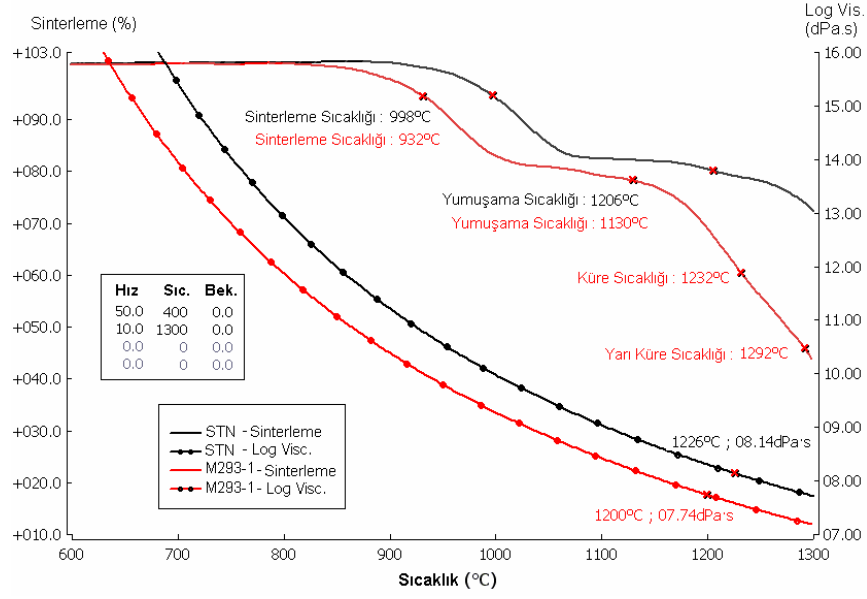
Şekil 4.99. BM293-1 kodlu bünyenin camsı fazına ait dilatometre eğrisi.



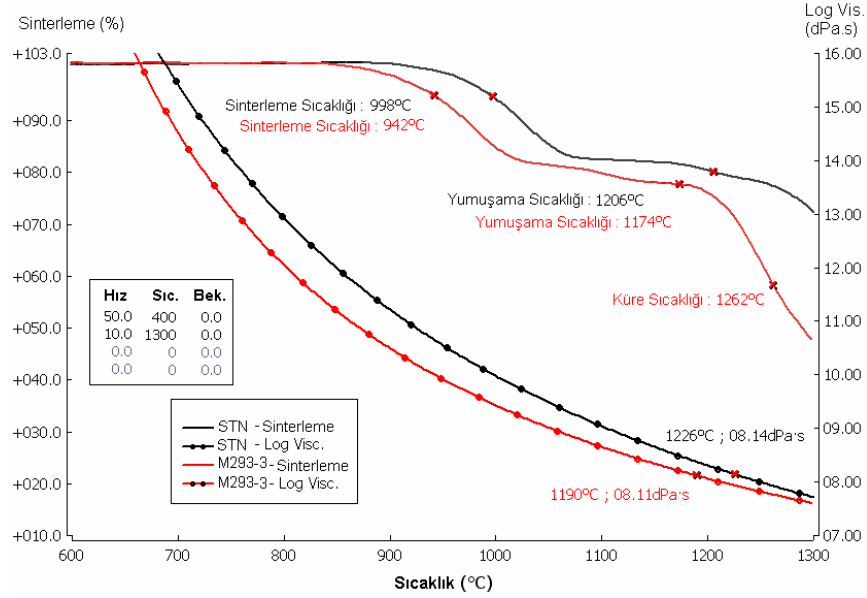
Şekil 4.100. BM293-3 kodlu bünyenin camı fazına ait dilatometre eğrisi.



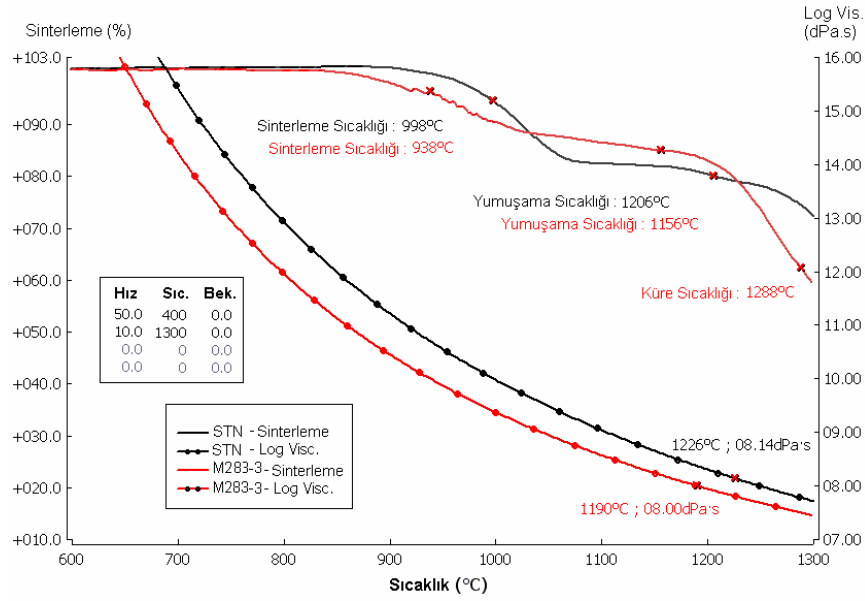
Şekil 4.101. BM283-3 kodlu bünyenin camı fazına ait dilatometre eğrisi.



Şekil 4.102. BM293-1 kodlu bünyenin camsı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.



Şekil 4.103. BM293-3 kodlu bünyenin camsı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.



Şekil 4.104. BM283-3 kodlu bünyenin camsı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.

Sinterleme davranışı

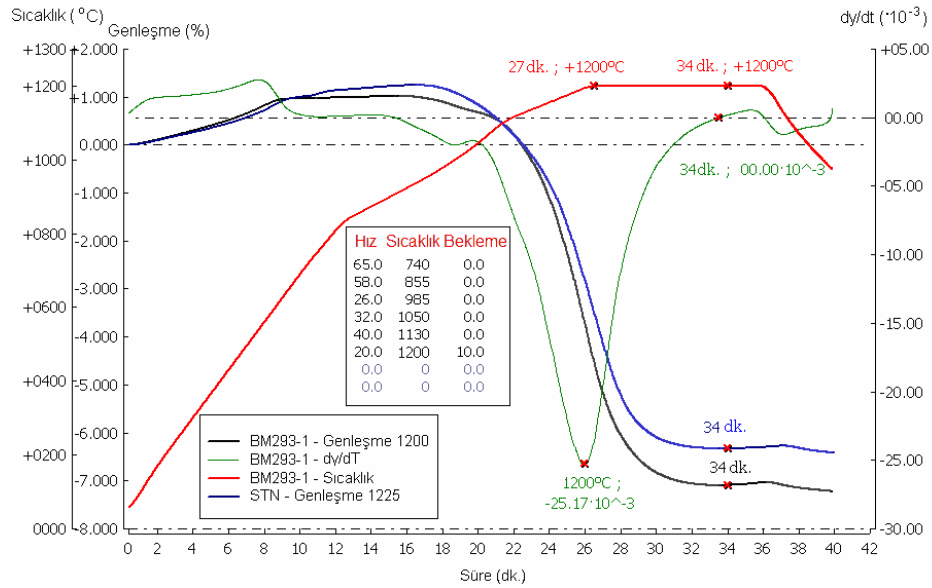
Bünyelerin sinterleme davranışları ve hızlarının irdelenmesi için bünyelerin sinterleme eğrileri ile birlikte sinterleme hızının maksimum olduğu sıcaklıktaki sinterleme hızları incelemiş ve bu değerler standart bünye ile birlikte Çizelge 4.31’de verilmiştir.

Çizelge 4.31. Standart bünye ile BM293-1, BM293-3 ve BM283-3 kodlu bünyelerin ısı özellikleri

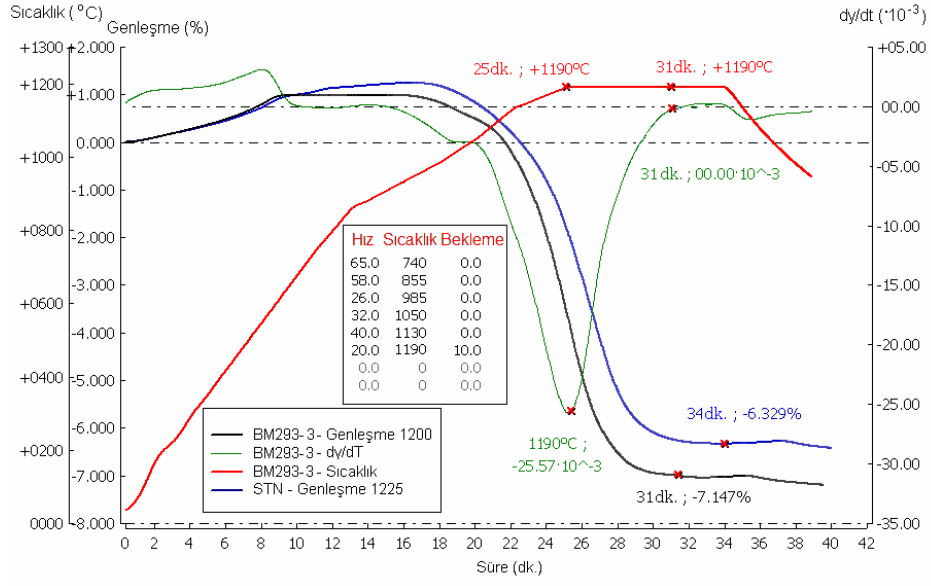
	Fleks noktası sıcaklığı (°C)	Optimum sinterleme sıcaklığı (°C)	Sinterleme Hızı (dy/dT) x10 ⁻³
Stn	1226	1225	21,23
BM293-1	1210	1200	25,17
BM293-3	1200	1190	25,57
BM283-3	1200	1190	28,00

Geliştirilen bünyelerin sinterlenme hızının maksimum olduğu sıcaklık değerleri (fleks noktaları) Bölüm 4.3.1.4’te belirlenmiştir. BM293-1 reçetesi için 1210 °C, BM293-3 ve BM283-3 reçeteleri için 1200 °C için olarak belirlenen fleks noktaları ve bu sıcaklık değerlerinin 10 °C altı sıcaklıklarda 10 dk.

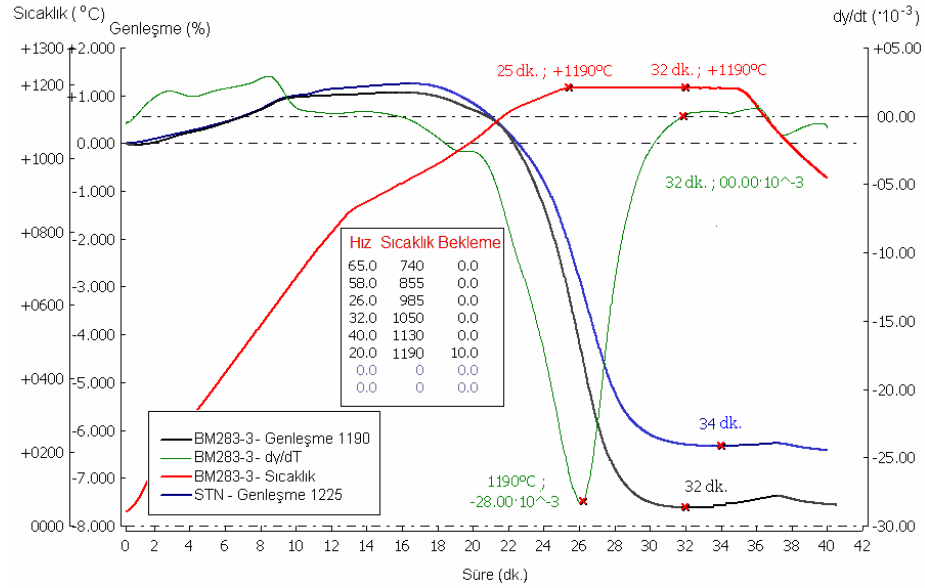
bekletilmek suretiyle sinterlenme davranışları incelenmiş, uygun pişirim sıcaklık ve süreleri belirlenmiştir. Bünyeler için belirlenen optimum sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresindeki sinterleme davranışlarını gösteren grafikler BM293-1, BM293-3 ve BM283-3 bünyeleri için sırasıyla Şekil 4.105, 4.106 ve 4.107’de verilmiştir. Optimum sinterleme sıcaklığı ve süresi; BM293-1 bünyesi için 1200°C de 7 dk., BM293-3 bünyesi için 1190°C de 6 dk. ve BM283-3 bünyesi için 1190°C de 7 dk. olarak belirlenmiştir. Standart bünyeye göre biraz daha fazla çekme gösteren bünyelerin sinterleme aralığı geniştir. Ayrıca sinterleme grafikleri üzerinde gösterilen ve Çizelge 4.31’de verilen bünyelerin fleks noktalarındaki sinterleme hızlarının (dy/dt) standart bünyeye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar kompozisyonlarda MgO ve CaO ilevesi ve optimum oranda alkali/toprak alkali oksit oranının yakalanması halinde porselen karo bünyelerinin sinterleme hızlarının arttırılabileceği, pişirim süre ve sıcaklıklarının düşürülebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.105. Standart bünye ile BM293-1 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.



Şekil 4.106. Standart bünye ile BM293-3 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.



Şekil 4.107. Standart bünye ile BM283-3 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.

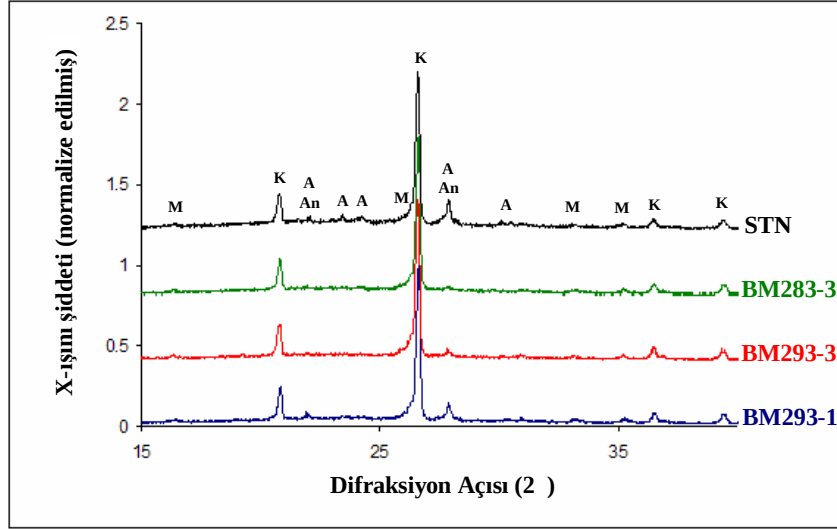
Bünyelerin teknik özellikleri, sinterleme davranışı ve camsı fazın ısı davranışı verileri ile birlikte değerlendirildiğinde; geliştirilen reçetelerle sinterleme sırasında gelişen camsı fazın yumuşama sıcaklığının ve viskozitesinin

düşürülmesi yoluyla porselen karo bünyelerinin pişirim süre ve sıcaklıkları düşürülebilmektedir. Ancak camsı fazın ısı analiz sonuçlarına göre, kompozisyonlarda azalan MgO/CaO oranı ile birlikte camsı fazın oluşum sıcaklık ve viskoziteleri düşmektedir. Bu nedenle daha düşük MgO/CaO oranına sahip bünyelerin daha düşük sinterleme süre ve sıcaklığına sahip olması beklenirken, bünyelere yapılan sinterleme çalışmaları sinterleme sıcaklıklarının artan MgO/CaO oranı ile birlikte düştüğünü göstermiştir. Bünye reçete çalışmalarında artan CaO miktarı ile birlikte sinterleme sıcaklıklarının artmasının nedeni; CaO'ın sinterleme sürecinde bünyede gelişen camsı faz yapısı içerisine girmeyip yeni bir kristal faz oluşturması ile açıklanmaktadır. Bünyelerde artan CaO miktarı ile birlikte gelişen bu faz ve bünyelerin sahip olduğu diğer fazlar bünyelerin iç yapı karakterizasyonu çalışmalarında detaylı bir şekilde incelenmiştir. Literatürde magnezyumca zengin olan bünyelerin daha reaktif olduğu, MgO'ın, sinterlemeyi hızlandırarak olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü, daha düşük viskozitede daha fazla sıvı faz oluşumunu sağladığı ve porozite miktarını azalttığını gösteren çalışmalar mevcuttur (Singer ve Singer 1971, Sallam ve ark. 1984, Cultrone 2001, Dondi ve ark. 2002., Mukhopadhyay ve ark. 2003, Ferrari ve ark. 2004, Çiğdemir ve ark. (2005). MgO ve CaO 'in porselen karo bünyelerinin sinterleme davranışlarına olan etkisi Bölüm 2.4.4'te incelemiştir.

İç yapı karakterizasyonu

Bünyelerin iç yapı karakterizasyon çalışmalarında yapılan XRD ile faz analizi sonuçları Şekil 4.108'de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre geliştirilen her üç bünyede bulunan fazlar kuvars, müllit ve albittir. Bünyelerde artık bir faz olan kuvars ana faz olarak yapıda bulunurken, müllit pişirim sürecinde bünye reçetelerinde bulunan kil ve kaolen minerallerinden gelişir. Bünye mikroyapılarında bulunan bir diğer faz porselen karo bünyelerinin hızlı pişiriminden dolayı ergimeden kalan albittir. Bünye kompozisyonlarında MgO/CaO oranındaki artışla birlikte albit piklerindeki azalma dikkati çekmektedir. Kompozisyonlarda artan MgO/CaO oranı bünyeleri daha reaktif hale getirerek daha fazla albitin çözünmesini sağlamış, bundan dolayı pik şiddetlerinde düşüş olmuştur. Dolayısıyla bünyelerin sinterlenebilirlikleri pişirim sonrası

bünyelerdeki kalıntı albit miktarını etkilemektedir. MgO/CaO oranı daha düşük olan BM293-1 bünyesinde standart bünye ve diğer bünyelerden farklı olarak anortit $[(Ca,Na)(Al,Si)_2Si_2O_8]$ fazı tespit edilmiştir. Bu da kompozisyondaki CaO'ın tamamının camsı faz yapısına girmek yerine yeni bir faz oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.108. BM293-1, BM293-3, BM283-3 ve standart bünyelere ait XRD paterni.

BM293-1, BM293-3, BM283-3 bünyelerinin dağlanmış kırık yüzeylerinden alınan ikincil elektron görüntüleri ve camsı faz bölgelerinden alınan EDX analiz verileri sırasıyla Şekil 4.109, Şekil 4.110 ve Şekil 4.111’de verilmiştir. Bünyelerde camsı faz bölgelerine yapılan EDX analizi verileri ile teorik yaklaşımla oluşturulan camsı faz kompozisyonları karşılaştırılmıştır.

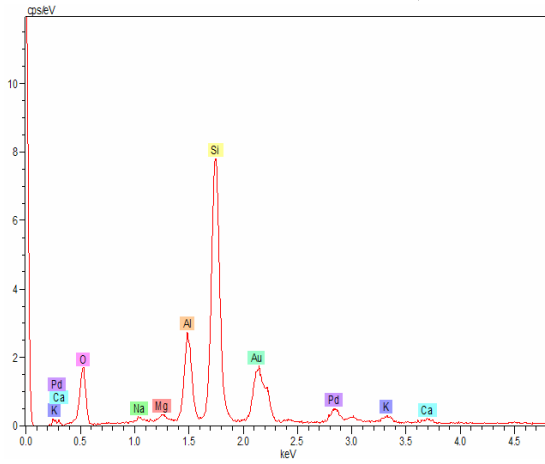
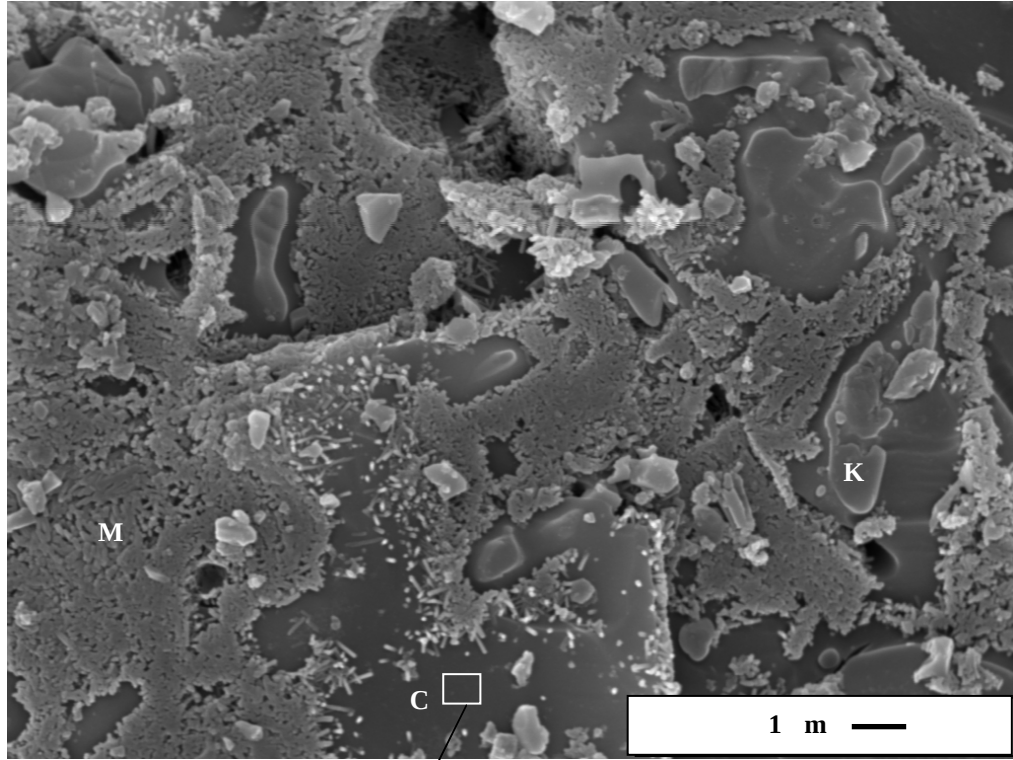
Geliştirilen bünyelerin camsı faz bölgelerine yapılan EDX analizi sonuçlarında ilk olarak Na_2O yüzdelilerindeki teorik değerle olan farklılık göze çarpmaktadır. Bünyelerin camsı yapılarındaki Na_2O değerleri teorik olarak hesaplanan değerden daha düşük olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, Bölüm 4.3.2.1’de standart bünyeye yapılan iç yapı karakterizasyon çalışmalarında da açıklandığı gibi; geliştirilen bünyelerde albitin sinterleme sırasında tamamen ergimedığı ve bir kısmının kristal olarak yapıda kaldığı belirlenmiştir. Ancak MgO/CaO oranı daha yüksek olan BM293-3 ve BM283-3 bünyelerinde Na_2O yüzdesinin teorik olarak hesaplanan değerle EDX analizi sonucu arasındaki

farklılığın BM293-1'den daha az olması, bu bünyelerin daha reaktif olduğunu ve pişirim sırasında daha fazla albitin ergidiğini göstermektedir. Yapılan XRD analizi sonuçlarında da bu bünyelerin albit pik şiddetlerindeki azalma göze çarpmaktadır (Şekil 4.108).

MgO/CaO oranı ≈ 1 olarak hazırlanan BM293-1 kodlu bünyenin camsı faz bölgesinden alınan EDX analizi incelendiğinde; beklenenin aksine CaO oksit yüzdesinin standart bünyede olduğu gibi oldukça düşük olması dikkat çekmektedir. Bu da CaO' in tamamen camsı faza geçemediğini ve kristal bir faz olarak yapıda kaldığını göstermektedir. Şekil 4. 112'de verilen BM293-1 bünyesinin ikincil elektron görüntüsünde kristal faz bölgesine yapılan analiz sonucu bünyede sinterleme sırasında küresel anortit kristallerinin gelişimini göstermektedir. BM293-1 bünyesinde anortit faz gelişimi yapılan XRD analizi ile de tespit edilmiştir. Geliştirilen bünyede standart reçeteye göre farklı olarak MgO kaynağı olarak Eskişehir kili kullanılmıştır. Bu hammaddeden gelen MgO, camsı faz bölgesinden alınan EDX sonuçlarında belirlenebilmiştir.

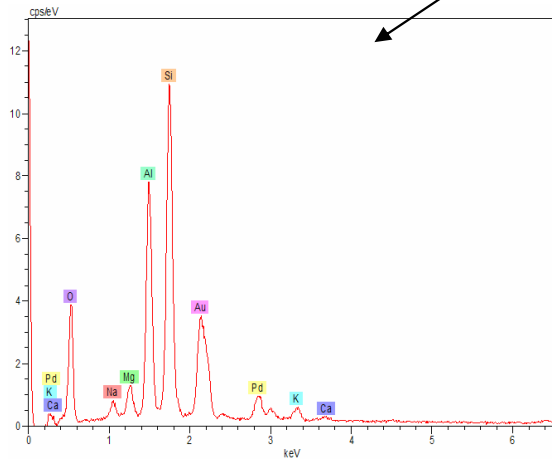
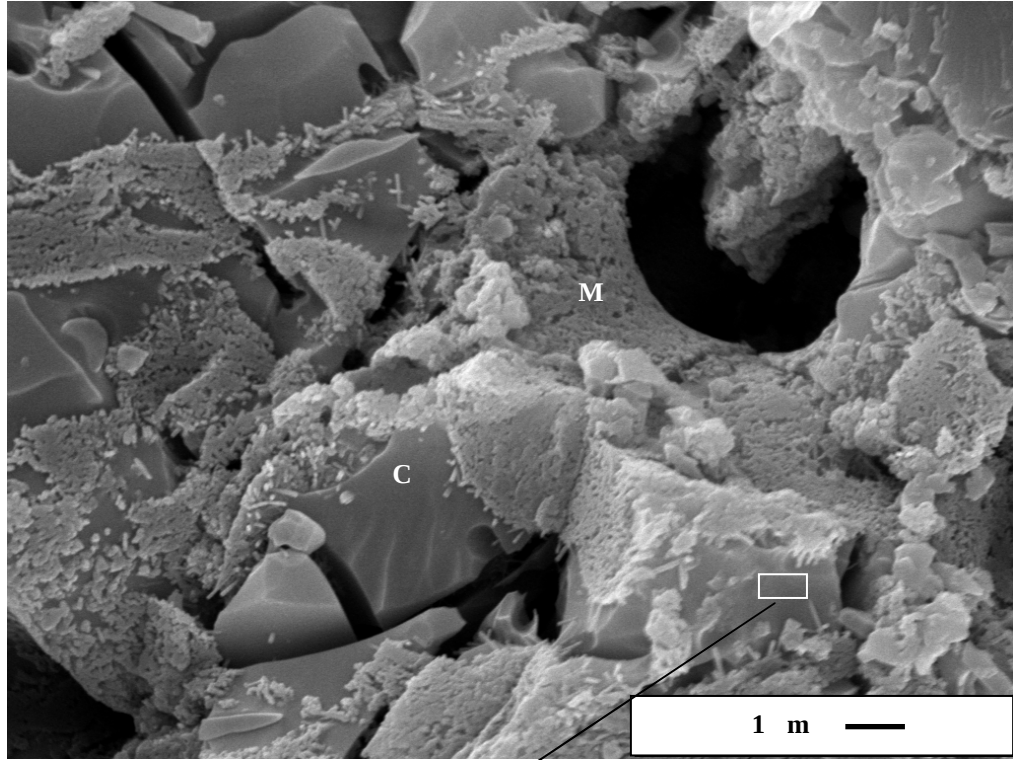
MgO/CaO oranı daha yüksek (≈ 3) olarak hazırlanan BM293-3 ve BM283-3 kodlu bünyelerin Şekil 4.110 ve Şekil 4.111'de verilen camsı faz bölgesinden alınan EDX verilerinde; yine yüksek orandaki MgO teorik yaklaşımı doğrular şekilde elde edilmiştir. Bu reçetelerde teorik olarak hesaplanan kompozisyona yakın camsı faz kompozisyonları tespit edilmiştir. Bu numunelerde anortit fazı da belirgin şekilde oluşmamaktadır (Şekil 4.108) ve mikroyapılarda da bariz anortit bölgelerine rastlanmamıştır.

Bünyelerin Şekil 4.109, 4.110 ve 4.111'de verilen ikincil elektron görüntülerinde eş eksenli kristal kristallerin yapılan EDX analizi sonucunda müllit kristalleri olduğu tespit edilmiştir.



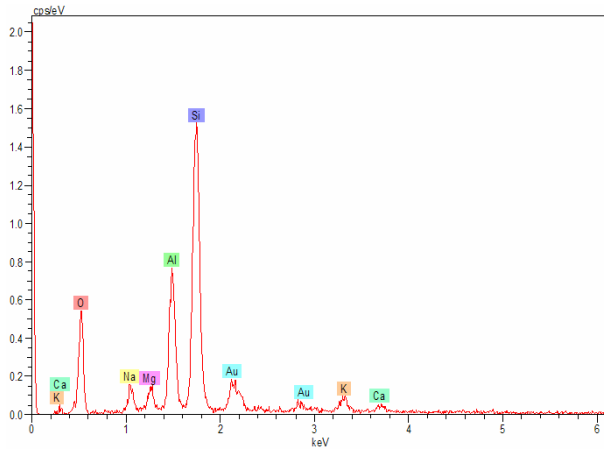
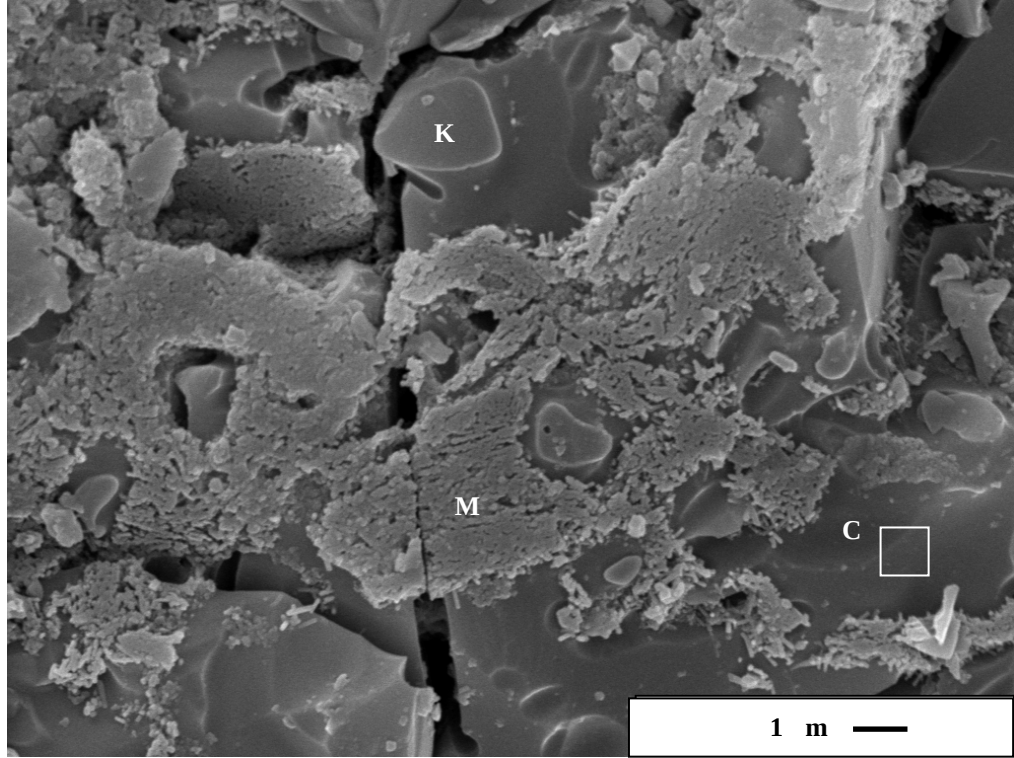
	EDX:	Teorik :
Oksit	Oksit [% ağı.]	Oksit [% ağı.]
Na ₂ O	1.22	4.62
MgO	1.33	2.63
Al ₂ O ₃	20.14	15.11
SiO ₂	75.22	69.07
K ₂ O	1.30	2.81
CaO	0.79	3.48

Şekil 4.109. BM293-1 kodlu bünnyeden alınmış SEM görüntüsü, C: camı fáz kompozisyonuna ait EDX analizi sonuçları.



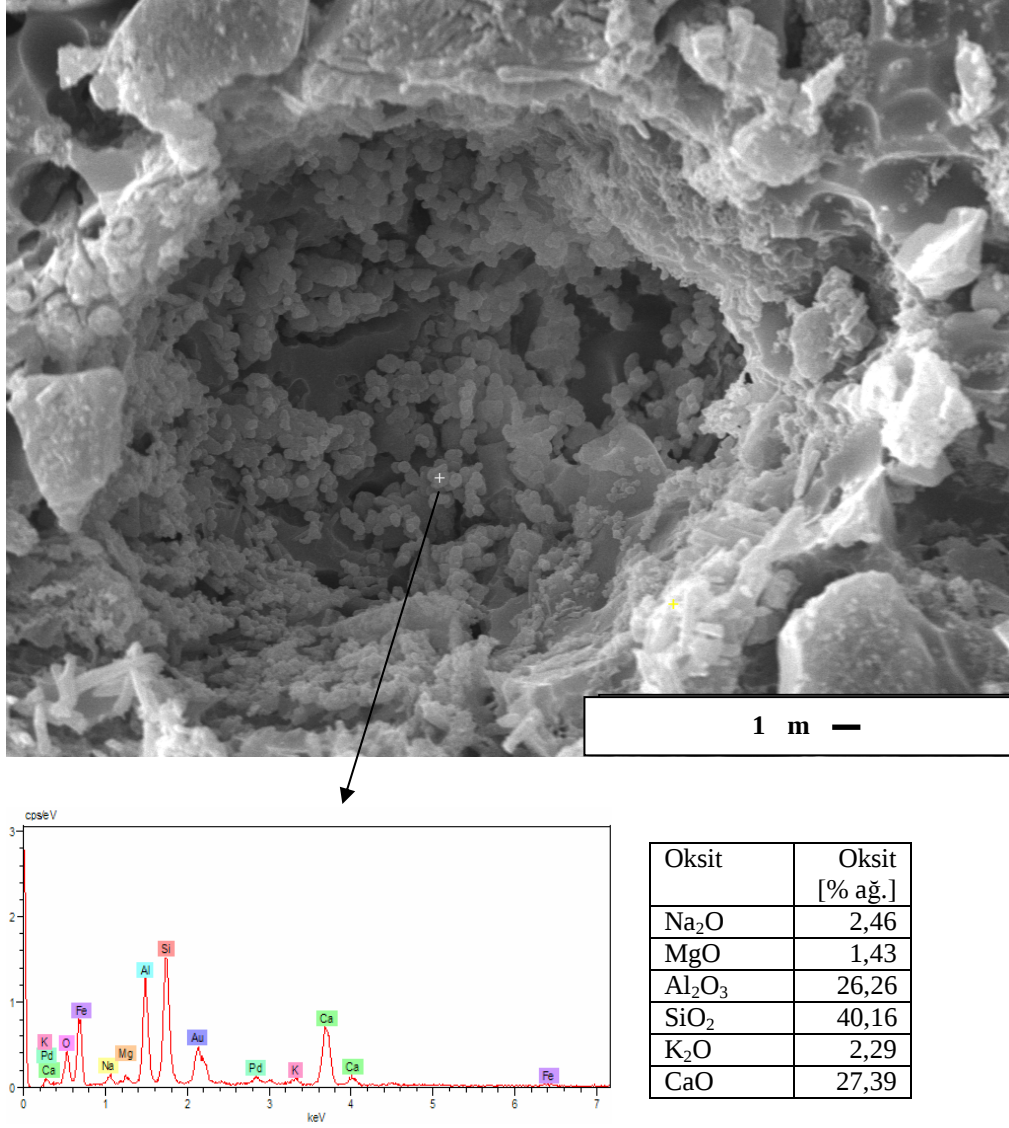
	EDX:	Teorik:
Oksit	Oksit [% ağı.]	Oksit [% ağı.]
Na ₂ O	3.26	4,60
MgO	4.89	3,88
Al ₂ O ₃	33.06	15,19
SiO ₂	56.85	69,41
K ₂ O	1.53	2,79
CaO	0.41	1,81

Şekil 4.110. BM293-3 kodlu bünyeden alınmış SEM görüntüsü, C: camı faz kompozisyonuna ait EDX analizi sonuçları.



Oksit	<u>EDX</u>	<u>Teorik</u>
	Oksit [% ağı.]	Oksit [% ağı.]
Na ₂ O	4,68	5,40
MgO	4,39	3,08
Al ₂ O ₃	24,20	15,89
SiO ₂	62,25	68,91
K ₂ O	3,62	3,29
CaO	0,87	1,11

Şekil 4.111. BM283-3 kodlu bünyeden alınmış SEM görüntüsü, camsı faz kompozisyonuna ait EDX analizi sonuçları.



Şekil 4.112. BM293-1 kodlu bünnyeden alınmış SEM görüntüsü, An: Anortit kristal faz bölgesine ait EDX analizi sonuçları.

Geliştirilen bünnyelerin yapılan XRD ve mikroyapı analizleri bünnye kompozisyonlarında önemli miktarlarda var olan MgO'in camsı faz yapısı içerisine girerken CaO miktarının artmasıyla bu oksit anortit kristalleri oluşturmaktadır. Bünnyelerin sinterlenmesi sırasında camsı yapıya giremeyen CaO, camsı faz kompozisyon çalışmalarında belirlendiği gibi camın viskozitesini düşürememiş ve bu nedenle de bünnyelerin sinterleme çalışmalarında beklenildiğinin tersine, artan CaO miktarı bünnyelerin sinterlenmesini zorlaştırmıştır. Literatürde toprak alkalilerin ergitici bileşen olarak davrandığı

fakat bazı durumlarda sinterlenme derecesini sınırladığını belirten çalışmalar mevcuttur. Toprak alkali kaynağı olarak kullanılan karbonatlı yapılar bünye reçete çalışmalarında yüksek sıcaklıklardaki bozunumları ve yüksek tane boyutundan dolayı reaksiyonları geciktirir (Cultrone 2001, Sacmi volume 1). Toprak alkali oksitlerin, bünyelerin sinterleme davranışları üzerine olan etkileri detaylı olarak Bölüm 2.4'te incelenmiştir.

Reçete çalışmalarında CaO kaynağı olarak kalsit kullanılmıştır. Şekil 4.19'da verilen kalsitin ısı analiz (TG-DTA) sonucunda göre, kalsiyum karbonat 890 °C de bozunmaktadır. Bünye içinde bulunan kalsitin bozunma sıcaklığı yapının kompakt halde olması ve Eskişehir kiline göre çok daha yüksek olan tane boyutu ve hızlı pişirim koşullarında daha yüksek sıcaklıklara da çıkabilmektedir. Bundan dolayı, CaO' in serbest halde kalarak camsı yapının içine girmesi bünye çalışmalarında güçleşmekte, CaO kristal faz oluşumu ile bünyede kristal faz yapısında yer almaktadır. Kalsit ve Eskişehir kilinin tane irilik değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. MgO kaynağı olarak kullanılan Eskişehir kilinin Şekil 4.13'te verilen ısı analizine göre, kil yapısında bulunan $MgCO_3$ 634 °C de bozunmaktadır. Magnezyum karbonatın hem daha düşük sıcaklıklarda bozunması, hem de küçük tane boyutu MgO'in camsı yapı içine girmesini kolaylaştırmaktadır. Bünyelerin sinterlenmesi sırasında MgO in camsı yapı içerisine girmesi yapılan mikroyapı ve EDX analizleri ile tespit edilmiştir.

4.3.2.3. Li_2O ilavesi ile geliştirilen reçetenin incelenmesi

Yapılan laboratuvar denemeleri sonrasında pişirim özellikleri ve teknik özellikler açısından en iyi ve diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen BM283-S3 reçetesi işletme denemeleri için seçilmiştir. Seçilen reçetenin Seger değer ve oranları standart reçete değerleri ile birlikte Çizelge 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.32. Standart bünyenin ve BM283-S3 kodlu bünyenin Seger değer ve oranları

	Na_2O/K_2O	MgO/CaO	Na_2O+K_2O	$MgO+CaO$	$R_2O_3 + RO_2$	Na_2O/Li_2O
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231	-
BM283-S3	2,499	0,736	0,51	0,49	10,228	6,36

Teknik özellikler

Geliştirilen reçete işletme koşullarında 1185°C ve 35 dk. süre ile pişirilmiş ve sahip olduğu fiziksel ve optik özellikleri standart reçete ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.33'te verilmiştir. Su emme değeri incelendiğinde, çalışılan pişirim sıcaklık ve süresinin istenilen standart su emme değerine ulaşmak için yeterli olduğu görülmektedir. Bu da Li₂O ilavesi ile geliştirilen bünyenin, standart bünyeye göre 12 °C daha düşük sıcaklık ve 20 dk. daha kısa sürede tam olarak sinterlenebildiğini göstermektedir. BM283-S3 bünyesinin teknik özellikleri incelendiğinde kapalı por miktarındaki artış göze çarpmaktadır. Pişirim sırasında gelişen camsı fazın düşük viskozitesi, daha hızlı sinterlenme sağlar. Hızlı sinterlenmeye bağlı olarak, bünye yapısında var olan porların tamamen elimine edilmesi mümkün olmadığından, sinterlemenin hızlanması ile kapalı porozite miktarında artış meydana gelmiştir. Ancak, kapalı por miktarındaki artışa rağmen, pişirme mukavemeti değerlerinin standarda göre belirgin şekilde yüksek olması dikkat çekicidir. Bununla birlikte, beyazlık değeri de standarda göre daha yüksek olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni bünyede pişirim sürecinde gelişen müllit ve anortit kristalleri olabilir. Bünyede camsı faz gelişimi, buna bağlı olarak sinterleme davranışı ve mikroyapı gelişimi alt bölümlerde detaylı bir şekilde incelenmiş, bünyenin teknik özellikleri ile ilişkilendirilmiştir.

Çizelge 4.33. Standart bünye ile BM283-S3 kodlu bünyenin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri

Fırın Rejimi: 1188°C / 35 dk.			
Teknik PK	BM283-S3	STN	STN 1200°C 55dk
Su Emme (%)	0,084	3,35	0,09
Pişme Küçülme (%)	6,10	4,80	6,38
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	2,56	2,11	2,11
Pişmiş Mukavemeti (N/mm ²)	55,61	38,58	52,05
Kapalı Por (%)	9,52	-	6,19
Renk Değerleri	L: 77,40 a: +0,83 b: +8,31	L: 80,77 a: +1,52 b: +9,45	L: 75,90 a: +1,18 b: +8,81

Camsı fazın ısı davranışı

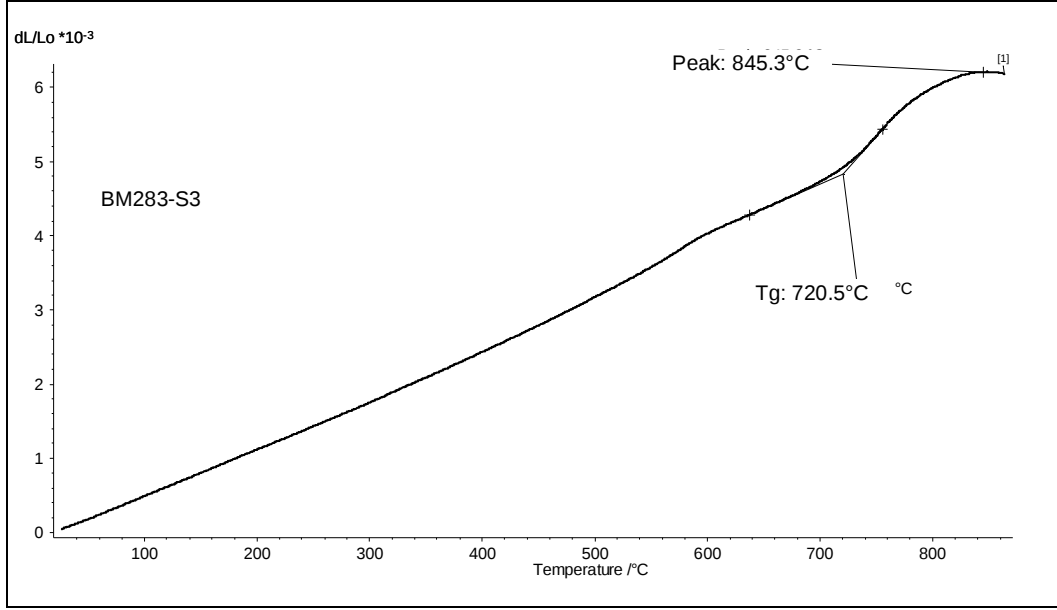
Standart bünyeye göre daha kısa süre ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen BM283-3 kodlu bünyenin sinterleme davranışlarının incelenmesi

için, sinterlenme sırasında gelişen camlı fazın ısı özellikleri incelenmiş ve standart bünyeyle karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.34'te geliştirilen bünyenin ve standart bünyenin sahip olduğu camlı faz kompozisyonlarının ısı özellikleri verilmiştir.

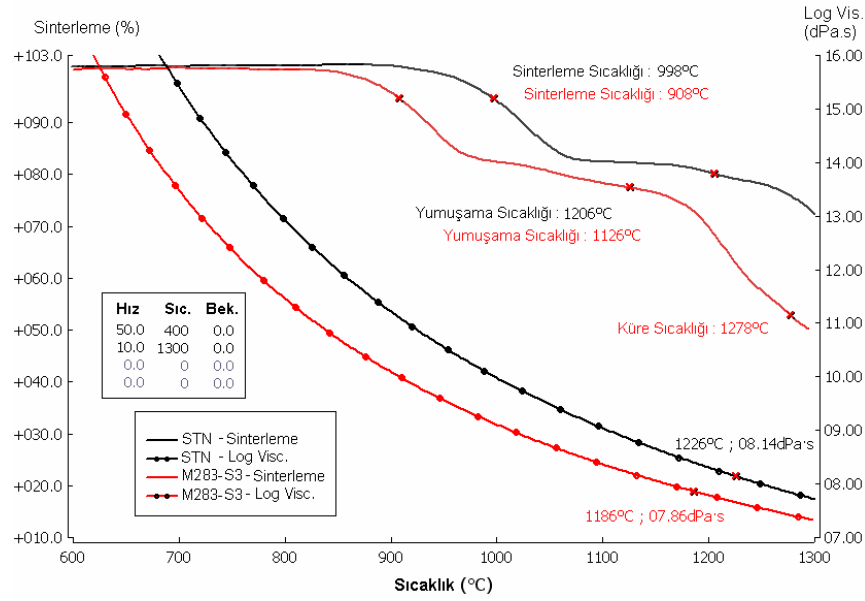
Çizelge 4.34. Standart bünyenin ve BM283-S3 kodlu bünyenin camlı fazlarının özellikleri

	Yüzey Gerilim (dyn/cm)*	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	Viskozite (dPa's)
Stn	353,363	1194	785,2	8,14
BM283-S3	365,498	1126	720,5	7,86

Şekil 4.113' te verilen BM283-S3 kompozisyonunun camlı fazına ait dilatometre eğrisine göre camlı geçiş sıcaklığının, standart bünyenin cam geçiş sıcaklığına göre önemli oranda düşürülebildiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, Şekil 4.114'te bünyenin camlı faz kompozisyonu için verilen yumuşama sıcaklığı ve viskozite eğrisi incelendiğinde, geliştirilen reçete ile camlı faz oluşum sıcaklığı ve viskozitesi de düşürülebilmektedir. Sonuç olarak, geliştirilen bünyede sinterleme sırasında daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük viskozitede camlı fazın oluşmasıyla, bünyenin daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürede sinterlenmesini sağlamıştır. Bünye kompozisyonlarında Li_2O 'ın ergiticilik üzerine olan etkisi Bölüm 2.4.3' te ve camlı faz kompozisyonlarındaki etkisi Bölüm 4.2.4' te detaylı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 4.113. BM283-S3 kodlu bünyenin camsı fazına ait dilatometre eğrisi.



Şekil 4.114. BM283-3 kodlu bünyenin camsı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camsı faz viskozite değişimi.

Sinterleme davranışı

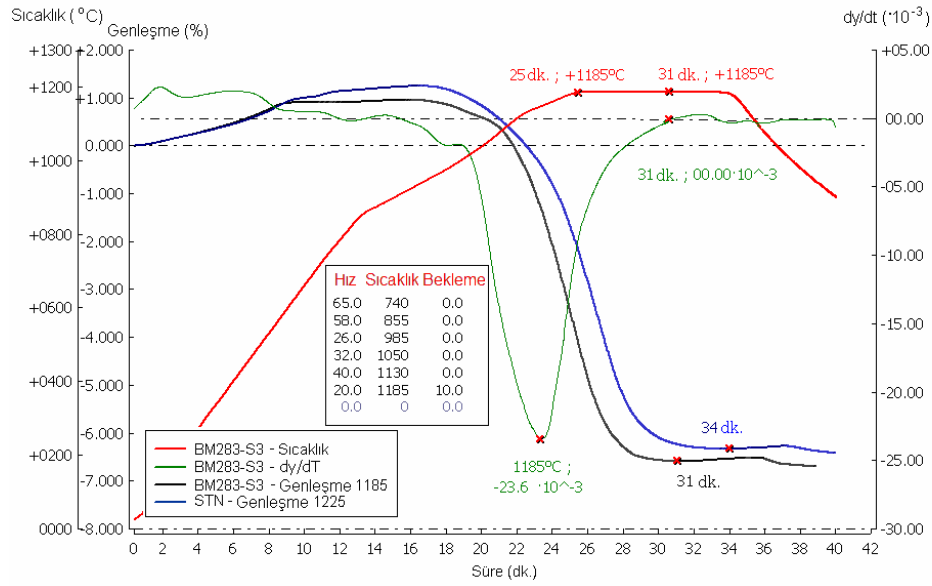
BM283-S3 bünyesinin optimum sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresindeki sinterleme davranışını gösteren grafik standart bünyenin sinterlenme

eğrisi ile birlikte Şekil 4.115’ te, bünyenin sinterlenme özellikleri Çizelge 4.35’te verilmiştir. Geliştirilen bünye için 1185 °C’de 5 dk. bekleme zamanının uygulanması halinde sinterlenmenin tamamlandığı ve geniş sinterleme aralığına sahip olduğu Şekil 4.115’ te verilen grafikte görülmektedir. Sinterleme eğrisi üzerinde gösterilen ve Çizelge 4.35’de verilen bünyenin sinterleme hızı standart bünyeye göre daha yüksektir.

Çizelge 4.35. Standart bünyenin ve BM283-S3 kodlu bünyenin ısı özellikleri

	Fleks noktası sıcaklığı (°C)	Optimum sinterleme sıcaklığı (°C)	Sinterleme Hızı (dy/dT) x10⁻³
Stn	1226	1225	21,23
BM283-S3	1190	1185	23,60

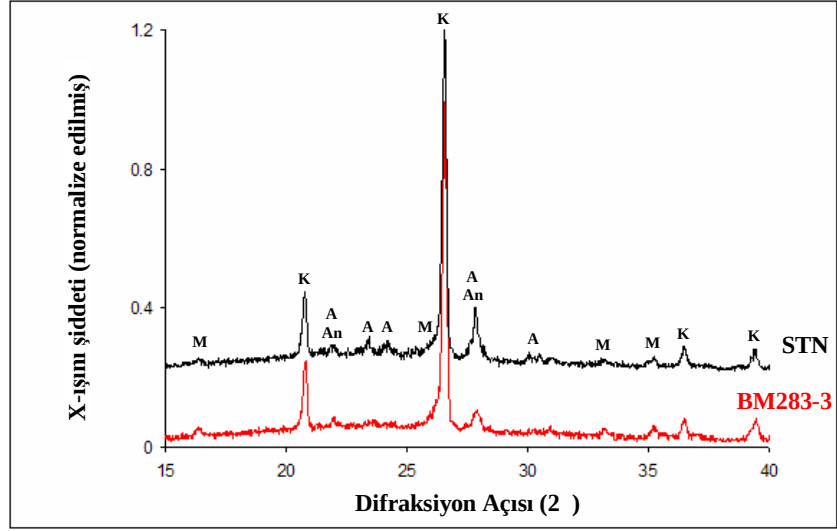
BM283-S3 bünyesinin sinterleme davranışları standart bünye ile karşılaştırıldığında kompozisyona yapılan Li₂O ilavesi ile bünyelerin sinterleme hızlarının arttırılabileceği ve sinterleme sıcaklıklarının düşürülebileceği görülmektedir. Lityum kaynağı olarak spodumenin bünyelerde kullanımı düşük sıcaklıklarda ve düşük viskozitede camsı faz oluşumunu destekler. Bünyeye yapılan az miktardaki spodumen ilavesi, Na₂O ile ötektik oluşturduğu için daha düşük vitrifikasyon sıcaklığı demektir. Li₂O sinterleme sırasında daha düşük sıcaklık ve viskozitede camsı faz oluşumuna neden olduğundan bünyenin sinterleme süre ve sıcaklığını düşürmektedir. Li₂O varlığında oluşan camsı fazın düşük viskozitesi, lityum bileşenlerinin düşük ergime noktaları, kolayca ötektik oluşturabilmeleri, lityumun diğer alkali iyonlara göre daha küçük olan iyon boyutu ve bundan dolayı lityum iyonunun fazla hareketliliği ile açıklanmaktadır. Literatürde lityumun seramik bünyelerde düşük viskozitede camsı faz oluşumuna yardımcı olması ve bünyelerin sinterleme süre ve sıcaklıklarını düşürmesi üzerine yapılan çalışmalar mevcuttur (Haigh 1997, Merivale 2003, Gines 2004, Tulyaganov ve ark. 2006, Tucci ve ark. 2007). Li₂O’in bünyelerin sinterleme davranışı üzerine olan etkileri Bölüm 2.4.3’ te incelenmiştir.



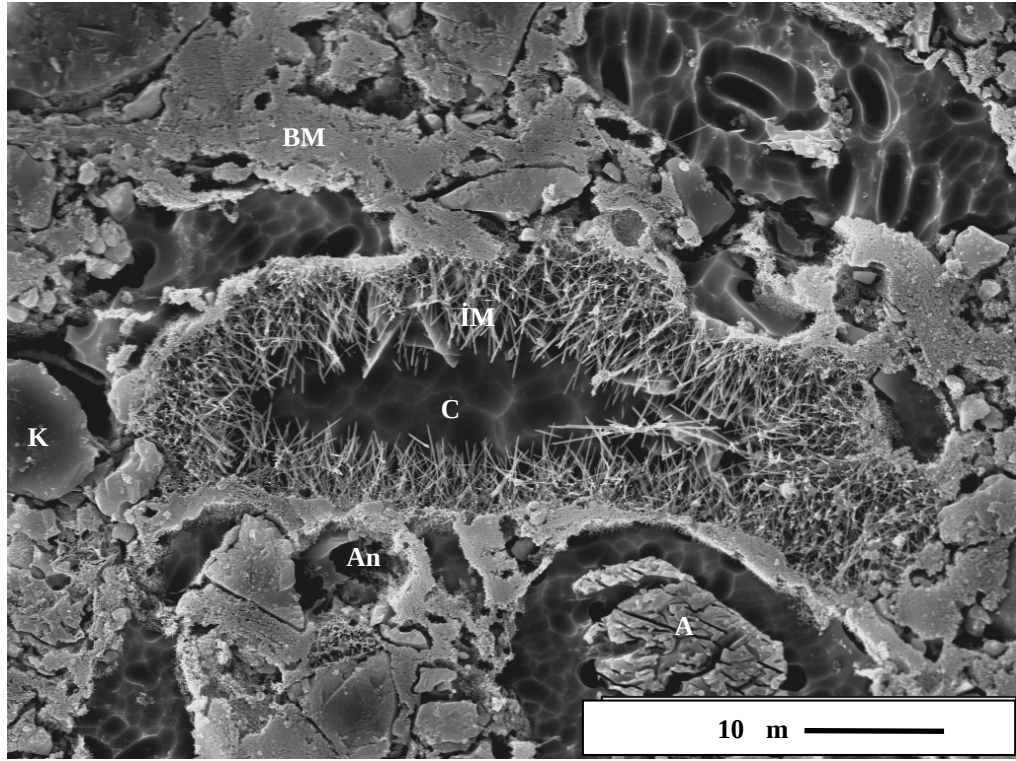
Şekil 4.115. Standart bünye ile BM283-S3 kodlu bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.

İç yapı karakterizasyonu

Şekil 4.116' da BM283-S3 bünyesine ait XRD paterni verilmiştir. Bünyede bulunan fazlar kuvars, müllit, anortit ve albittir. Geliştirilen bünyede standart bünyeye göre farklı olarak albit piklerindeki azalma ve müllit piklerindeki az miktardaki artış göze çarpmaktadır. Bünyede gelişen camsı fazın düşük viskozitesi daha fazla miktarda albitin çözünmesine ve albit pik şiddetlerinde düşüşe neden olurken müllit kristalizasyonunu desteklemiş, bu sebepten dolayı müllit pik şiddetlerinde az da olsa artış olmuştur. Dolayısıyla pişirim sürecinde bünyelerde gelişen camsı fazın viskozitesi bünyedeki kalıntı ve yeni gelişen faz miktarlarını etkilemektedir. Yapılan XRD analizi ile belirlenen bu fazlar bünyenin dağlanmış kırık yüzeyinden alınan ikincil elektron görüntüsünde (Şekil 4.117) tespit edilmiştir. Bünye mikroyapısında camsı faz matris fazı oluştururken, ana kristal faz olan kuvars ve albit kalıntı fazlar, müllit ve anortit ise pişirim sürecinde gelişen kristal fazlardır.



Şekil 4.116. BM283-S3 bünyesine ve standart bünyeye ait XRD paterni. (K: Kuvars, A: Albit, An: Anortit, M : Müllit)

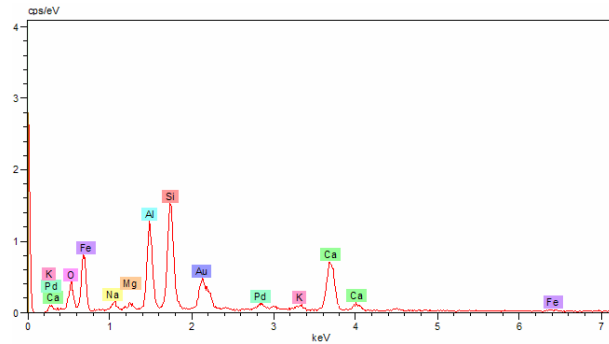
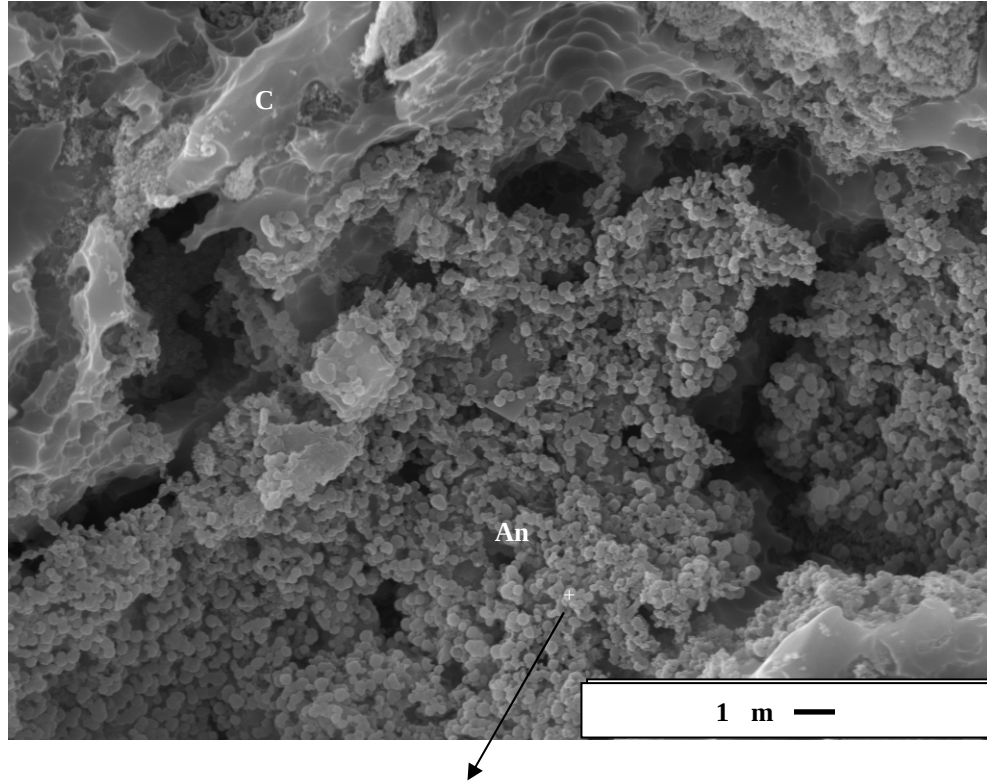


Şekil 4.117. BM283-S3 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü (A: albit, An: anortit, C: camsı faz, BM: birincil müllit, İM: ikincil müllit, K: kuvars).

Li_2O ilaveli bünyenin mikroyapı incelemelerinde en dikkat çekici nokta, bünyede oluşan müllit kristalleridir. Şekil 4.117’de bünyeden alınan ikincil elektron görüntüsünde çubuksu oluşmuş ikincil müllit kristalleri görülmektedir. Kristal şekilleri incelendiğinde, sinterleme sırasında ikincil müllitlerin yaklaşık 4-5 µm büyüklüğünde iğnemsî (çubuksu) şekilde geliştiği görülmektedir. Sinterleme sürecinde oluşan camsı fazın düşük viskozitede olması iğnesel şekilli kristallenen ikincil müllit kristallerinin daha büyük aspekt oranında olmalarını sağlamıştır. Aynı zamanda yapılan XRD analizi göz önünde bulundurulduğunda müllit kristallerinin miktarının da arttırdığı söylenilebilir (Şekil 4.16).

Standart bünyeden farklı olarak, BM283-S3 bünyesinde anortit fazı da gelişmiştir. Bünye kompozisyonunda kullanılan CaO ’in tamamı camsı faz içerisinde yer almayıp sinterleme sırasında anortit kristallerini oluşturmuştur. Yapılan SEM incelemelerinde sinterleme sırasında bünyede gelişen küresel yapıdaki anortit kristalleri tespit edilmiş ve Şekil 4.118’ de anortit kristallerinin görüntüsü EDX analiz sonuçları ile birlikte verilmiştir.

Bünyenin mukavemet değeri incelendiğinde, mukavemet değerinin standarda göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Düşük viskozitedeki camsı faz oluşumu bünyenin sinterlenme performansını geliştirerek, kristalizasyonun daha uzun iğnemsî müllit kristalleri şeklinde gerçekleşmesini sağlamıştır. Camsı matris içerisine partiküller kırılımı engelleyerek mukavemeti artırır. Burada önemli olan matris içerisine dağılmış partikül miktarı ve partikül boyutudur. Birbirlerine kenetlenmiş şekilde bir ağ yapısı oluşturan iğnemsî müllit kristalleri eş eksenli müllit kristallerine göre bünyelerin mukavemetlerini iyileştirme yönünde daha etkilidir. Li_2O ilavesi ile geliştirilen bünyede sinterleme sırasında gelişen iğnemsî şekilli müllit kristalleri ve anortit kristalleri bünyenin mekanik karakteristiklerini daha da geliştirmiş, bünyenin pişmiş mukavemetinde artışa neden olmuştur. Bünye kompozisyonlarına yapılan Li_2O ilavesinin bünyelerde mikroyapı gelişimi üzerine olan etkisi Bölüm 2.4.3’ te incelenmiştir.



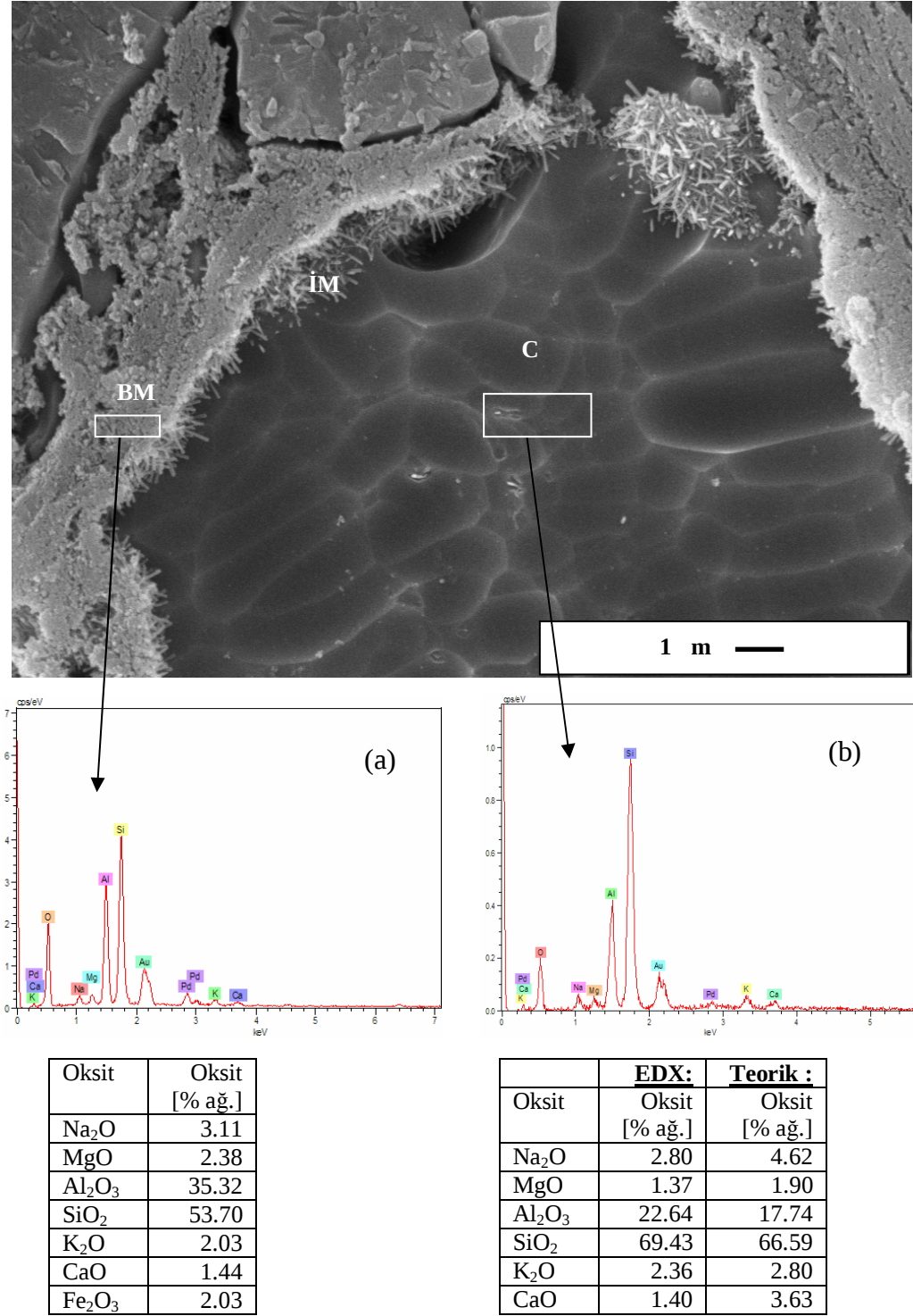
Oksit	Oksit [% ağı.]
Na ₂ O	2.74
MgO	1.62
Al ₂ O ₃	24.89
SiO ₂	43.74
K ₂ O	1.33
CaO	23.88
Fe ₂ O ₃	2.09

Şekil 4.118. BM283-S3 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü ve anortit kristal fazına ait EDX analizi sonuçları.

Bünyenin teknik özelliklerinde dikkati çeken bir diğer nokta, standart bünyeye göre sahip olduğu daha yüksek beyazlık değeridir. Bunun nedeni bünyelerde gelişen yeni kristal faz oluşumuna da bağlı olarak kristal faz miktarının artmasıdır. “Sanchez ve ark (2001)” yaptıkları çalışmada, pişmiş bünyede kristal faz miktarlarının artmasıyla L değerlerinde gözlenen artışı, camı matris içindeki kristal fazların yüksek opaklaştırıcı etkisiyle açıklamıştır. Demir, titan gibi renklendirici elementlerin az miktarda olması (müllit ve kuvars kristalleri varlığında) veya yapıda olmaması L değerini artırır. Opaklaşma

bünyenin beyazlığını daha da artırır. Geliştirilen bünyede müllit ve kuvars fazlarının yanı sıra anortit fazının da olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte yapılan XRD analizi sonucuna göre müllit pik şiddetinde gözlenen artış müllit miktarının da arttığını göstermektedir. Müllit (1,64), kuvars (1,54), anortit (1,58) ve camsı faz (1,50) arasındaki refraktif indeks farklılıkları küçük olmasına rağmen, camsı faz içindeki her üç kristal bileşiği de temel opaklaştırma mekanizmasıdır (Kingery ve ark. 1976, Sanchez ve ark. 2001).

Şekil 4.119' da bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, kristal faz ve camsı faz bölgelerine yapılan EDX analizi sonuçları ile birlikte verilmiştir. Bünyenin camsı faz bölgesine yapılan EDX analizi ile elde edilen camsı faz kompozisyonu teorik yaklaşımla oluşturulan camsı faz kompozisyonu birbirine yakın olarak elde edilmiştir. Ancak bünye reçetesinde kullanılan albit sinterleme sırasında tamamen ergimediği ve CaO de tamamen ergimeyip camsı faza geçemediği, yeni bir faz oluşumunda görev aldığı için Na₂O ve CaO yüzdelerinde düşüş görülmektedir. Bünyede ergimeden kalan albit ve CaO ile gelişen anortit fazı Şekil 4.117' ve 4.118'de verilen bünyenin ikincil elektron görüntülerinde belirlenmiştir.



Şekil 4.119. BM283-S3 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, M: müllit kristal fazına (a) ve C: camsi faz kompozisyonuna (b) ait EDX analizi sonuçları.

4.3.2.4. R_2O+RO / $R_2O_3+RO_2$ oranının artırılması ile geliştirilen reçetelerin incelenmesi

Porselen karo bünyelerinde kullanılan toplam alkali (ergitici) oksit miktarının sinterleme davranışları üzerine olan etkilerinin belirlenmesi yönünde yapılan laboratuvar denemeleri sonrasında pişirim özellikleri ve teknik özellikler açısından en iyi ve diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen D-5 ve D-7 reçeteleri işletme denemeleri için seçilmiştir. Seçilen reçetelerin Seger değer ve oranları standart reçete değerleri ile birlikte Çizelge 4.36’ da verilmiştir.

Çizelge 4.36. Standart bünye ile D-5 ve D-7 kodlu bünyelerin Seger değer ve oranları

	Na_2O/K_2O	MgO/CaO	Na_2O+K_2O	$MgO+CaO$	$R_2O_3 + RO_2$
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231
D-5	5,020	1,319	0,51	0,49	7,851
D-7	5,350	1,322	0,51	0,49	7,900

Teknik özellikler

Geliştirilen D-5 ve D-7 reçeteleri işletme koşullarında denemeler 1185°C sıcaklık ve 35 dk. pişirim süresinde yapılmıştır. Bünyelerin fiziksel ve optik özellikleri standart reçete değerleri ile birlikte Çizelge 4.37’ de verilmiştir.

Bünyelerin su emme değerleri, çalışılan pişirim sıcaklık ve süresinde her iki bünye için de sinterlenmenin başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermektedir. Geliştirilen reçetelerle teknik porselen karo bünyelerinin pişirim sıcaklığı en az 15°C düşürülmüş, pişirim süresi ise 20 dk. kadar azaltılmıştır.

Reçeteler pişme küçülmeleri açısından standart bünye ile karşılaştırıldığında, iki bünye için de pişme küçülme değerlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra geliştirilen bünyelerin kuru mukavemet değerleri daha düşüktür. Toplam alkali oranının artırılması yönünde geliştirilen reçetelerde, porselen karo bünyelerinde yüksek plastiklik özelliği ve düşük safsızlık içermesinden dolayı kullanılan Ukrayna kili oranları yarı yarıya düşürülmüştür. Ukrayna kili yerine reçetelerde daha az plastikliğe sahip killer ve kaolenlerin kullanılmasından dolayı bünyelerin pişme küçülme değerleri artmış,

az da olsa kuru mukavemet değerleri düşmüştür. Plastik killer presleme aşamasında daha kolay akış göstererek bünyede kalan boşlukları daha iyi doldurmaktadır. Bu da daha yüksek paketlenme yoğunluğuna ve düşük pişme küçülmesine neden olur. Bünyelerin yüksek pişme küçülme ve düşük kuru mukavemet değerleri, kullanılan kil ve kaolen oranları üzerinde çalışılması ya da Ukrayna kili oranının arttırılması ile giderilebilir.

Bünyelerin fiziksel özelliklerinde dikkati çeken bir diğer nokta; Li_2O ilavesi ile geliştirilen bünyede olduğu gibi bünyelerin kapalı por miktarındaki artışa rağmen pişme mukavemeti değerlerinin standarda göre belirgin şekilde yüksek olmasıdır. Pişirim sürecinde daha düşük camsı fazın geliştiği bünyeler daha hızlı sinterlenmektedir. Bu nedenle bünyelerde kapalı porozite miktarında artış meydana gelmiştir. Ancak bünyelerde müllitle birlikte yeni gelişen kristal fazlar ve kristal faz miktarlarındaki artış bünyelerdeki yüksek kapalı porozite oranlarına rağmen bünyelerin pişme mukavemeti belirgin şekilde artırmıştır. Bünyelerde camsı faz gelişimleri, buna bağlı olarak sinterleme davranışları ve mikroyapı gelişimi alt bölümlerde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Çizelge 4.37.Standart bünye ile D-5 ve D-7 kodlu bünyelerin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri

Fırın Rejimi: 1185°C / 35 dk.				
Teknik PK	D-5	D-7	STN	STN 1200°C 55dk
Su Emme (%)	0,022	0,10	3,35	0,09
Pişme Küçülme (%)	7,33	7,25	4,80	6,38
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	1,84	2,05	2,11	2,11
Pişmiş Mukavemeti (N/mm ²)	60,57	60,85	38,58	52,05
Kapalı Por (%)	8,27	8,23	-	6,19
Renk Değerleri	L: 77,07 a: +0,23 b: +7,71	L: 77,58 a: +0,16 b: +7,48	L: 80,77 a: +1,52 b: +9,45	L: 75,90 a: +1,18 b: +8,81

Camsı fazın ısı davranışı

Standart bünyeye göre daha kısa süre ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen D-5 ve D-7 kodlu bünyelerin sinterleme davranışlarını belirleyebilmek için öncelikle sinterlenme sırasında gelişen camsı fazın ısı özellikleri incelenmiştir. Geliştirilen bünyelerin sahip olduğu camsı faz

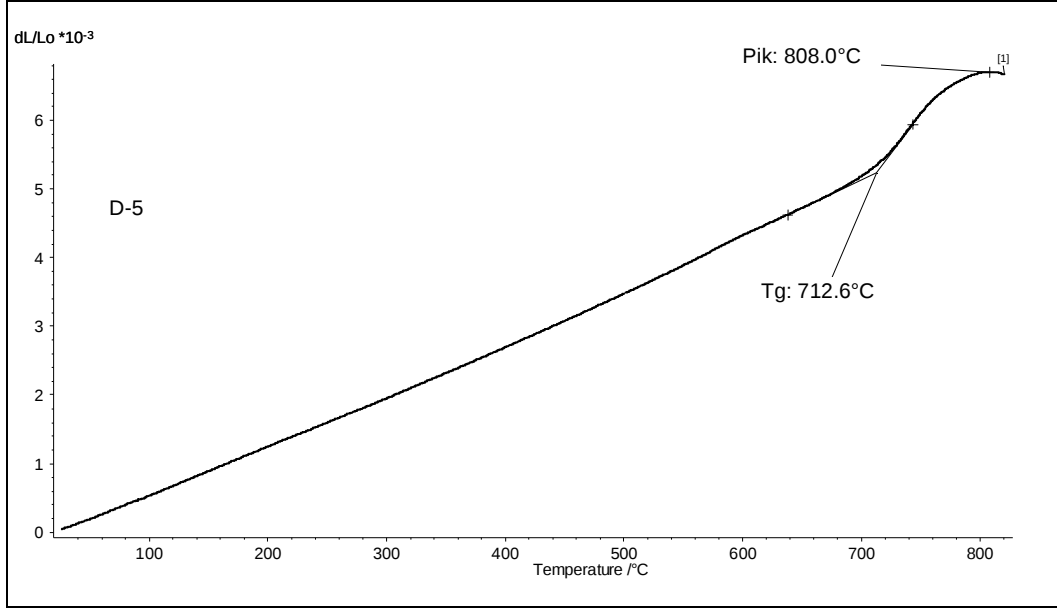
kompozisyonlarının ısı özellikleri standart bünyenin camsı faz özellikleri ile birlikte Çizelge 4.38’ de verilmiştir.

Çizelge 4.38. Standart bünye ile D-5, D-7 kodlu bünyelerin camsı fazlarının özellikleri

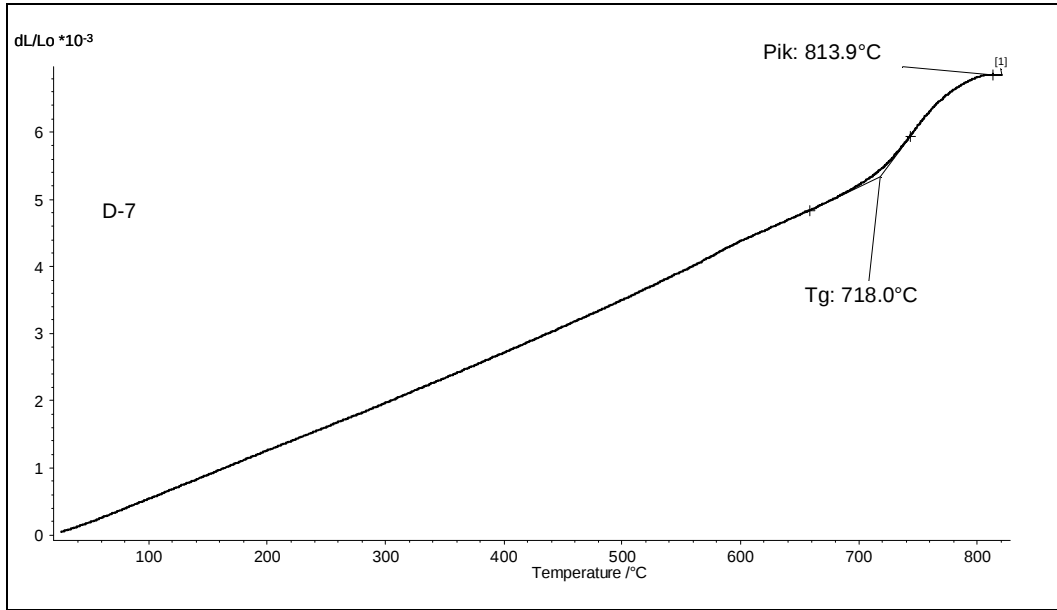
	Yüzey Gerilim (dyn/cm)*	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	Viskozite (dPa’s)
Stn	353,363	1194	785,2	8,14
D-5	364,160	1066	712,6	7,55
D-7	364,631	1068	718,0	7,59

D-5 ve D-7 bünyelerinde, sırasıyla Şekil 4.120 ve Şekil 4.121’ de belirlendiği gibi sinterleme sürecinde gelişen camsı fazın yumuşama sıcaklıkları, cam geçiş sıcaklıkları standart bünyede gelişen camsı faza göre önemli oranda düşürülmüştür. Bununla birlikte her iki bünyede de oluşan camsı fazın viskozitesi standarda göre daha düşüktür. Bünyelerde gelişen camsı faz kompozisyonlarının viskozite eğrileri Şekil 4.122 ve 4.123’ te verilmiştir.

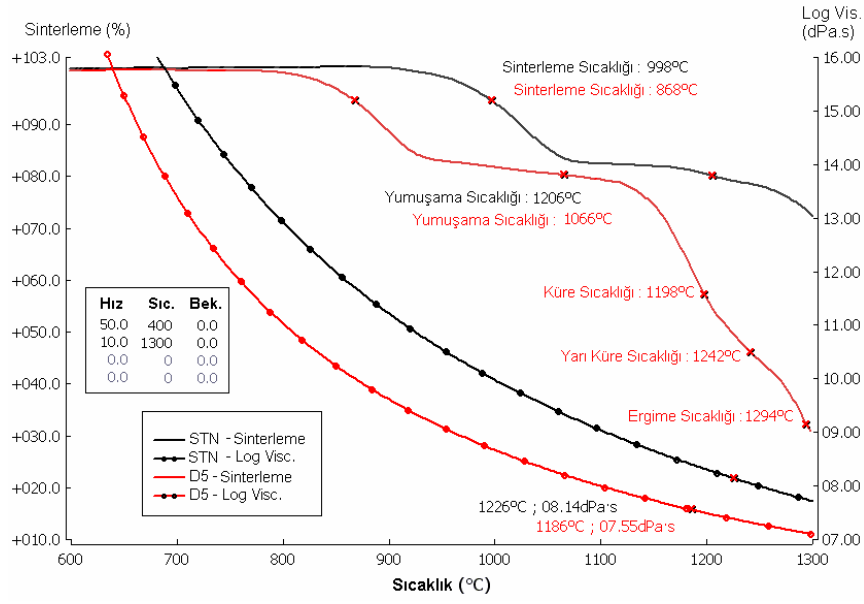
Yürütülen tezde yapılan reçete geliştirme çalışmalarında sinterleme sürecinde en düşük viskozite ve yumuşama sıcaklığına sahip camsı fazın geliştiği bünyeler, reçetelerde toplam alkali oranının arttırılması ile geliştirilen D-5 ve D-7 kodlu bünyeler olmuştur. Bünye reçetelerinde belirlenen optimum alkali ve toprak alkali oranları ile birlikte toplam alkali oranının da arttırılması bünyelerde camsı faz oluşumunu daha da geliştirmiştir. Camsı faz kompozisyonlarında toplam alkali oranının arttırılmasının camsı fazın ısı özellikleri üzerine olan etkisi Bölüm 4.2.5’ te yapılan camsı faz kompozisyon çalışmalarıyla açıklanmıştır.



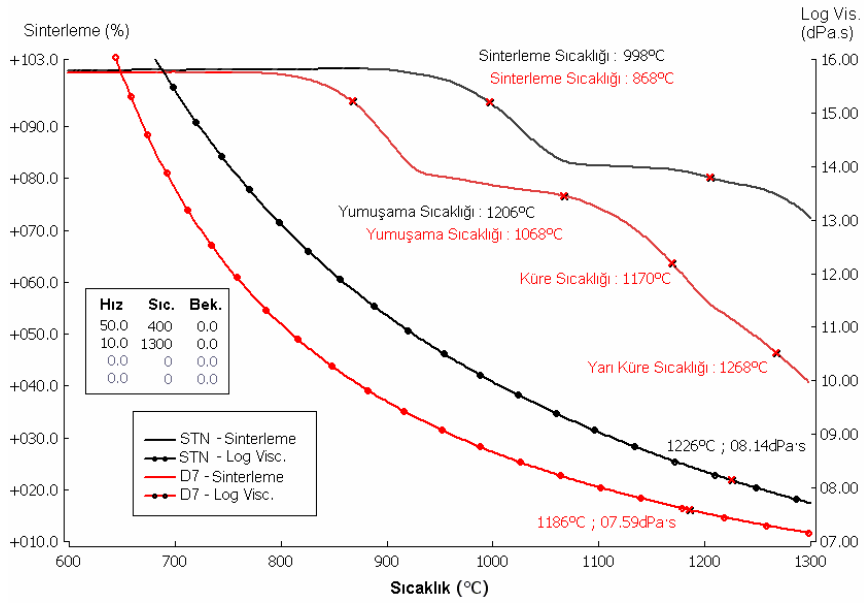
Şekil 4.120. D-5 kodlu bünyenin camsı fazına ait dilatometre eğrisi.



Şekil 4.121. D-7 kodlu bünyenin camsı fazına ait dilatometre eğrisi.



Şekil 4.122. D-5 kodlu bünyenin camısı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.



Şekil 4.123. D-7 kodlu bünyenin camısı fazına ait ısı mikroskobu analizi ve sıcaklığa bağlı olarak camısı faz viskozite değişimi.

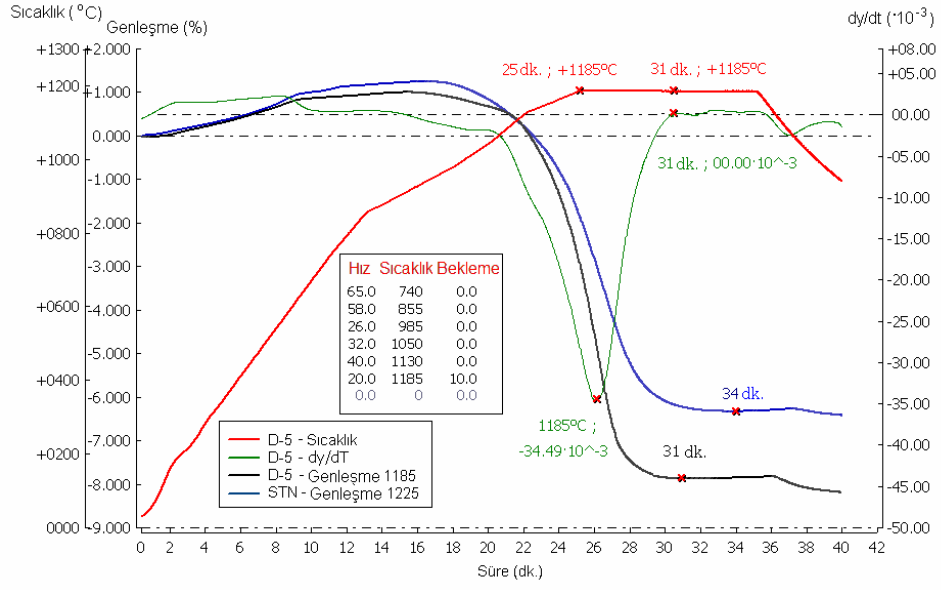
Sinterleme davranışı

D-5 ve D-7 bünyelerinin optimum sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresindeki sinterleme davranışını gösteren grafikler standart bünyenin sinterlenme eğrisi ile birlikte Şekil 4.124 ve 4.125 'te, bünyelerin sinterlenme özellikleri Çizelge 4.39' da verilmiştir. D-5 kodlu bünyenin 1185°C'de 6 dk., D-7 kodlu bünyenin ise 1185°C'de 5 dk. bekleme zamanının uygulanması halinde sinterlenmenin tamamlandığı ve geniş sinterleme aralığına sahip olduğu Şekil 4.124 ve 4.125' te verilen grafikte görülmektedir. Her iki bünye için de belirlenen optimum sinterleme sıcaklığı standart bünyeye göre 40°C düşürülmüştür. Bununla birlikte sinterleme eğrisi üzerinde gösterilen ve Çizelge 4.39' da verilen bünyelerin sinterleme hızları da standart bünyeye göre daha yüksektir.

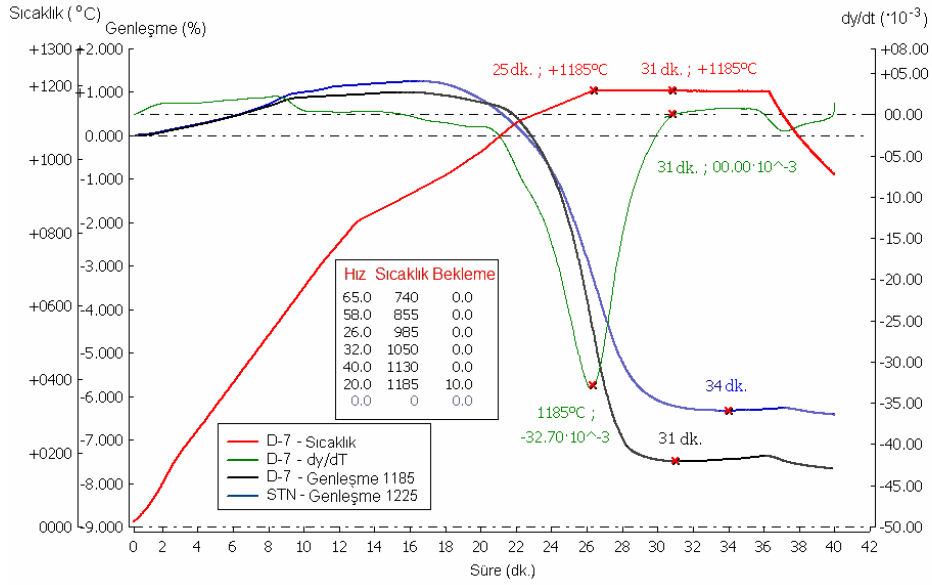
Çizelge 4.39. Standart bünye ile D-5, D-7 kodlu bünyelerin ısı özellikleri

	Fleks noktası sıcaklığı (°C)	Optimum sinterleme sıcaklığı (°C)	Sinterleme Hızı (dy/dT) x10⁻³
Stn	1226	1225	21,23
D-5	1195	1185	34,49
D-7	1195	1185	32,70

Geliştirilen bünye reçetelerinde toplam alkali miktarının artırılması ile birlikte bünyelerin sinterlenme sıcaklıklarının düşürülebileceği ve sinterlenme hızlarının artırılabilceği görülmektedir. Porselen karo bünye kompozisyonlarında toplam alkali miktarının fazla olması durumunda camsı faz oluşumu kolaylaşmakta ve viskozitesi düşmektedir. Bünyelerde daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük viskozitede camsı fazın oluşmasıyla, bünyelerin daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürede sinterlenmesi sağlanmıştır. Porselen karo bünyelerinin sinterlenme mekanizması, bünyelerde camsı faz oluşumu ve sinterleme ile olan ilişkisi Bölüm 2.3'te açıklanmıştır.



Şekil 4.124. D-5 kodlu bünyenin bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.

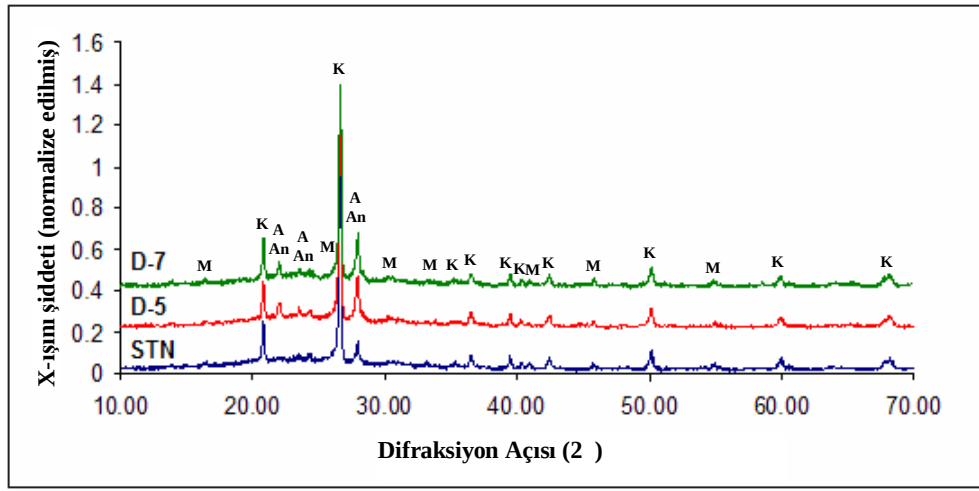


Şekil 4.125. D-7 kodlu bünyenin bünyenin optimum pişme sıcaklığındaki sinterleme davranışı ve sinterleme hızı.

İç yapı karakterizasyonu

D-5 ve D-7 kodlu bünyelere ait XRD paternleri Şekil 4.126' da verilmiştir. Yapılan XRD analizi sonucunda her iki bünyede bulunan fazlar

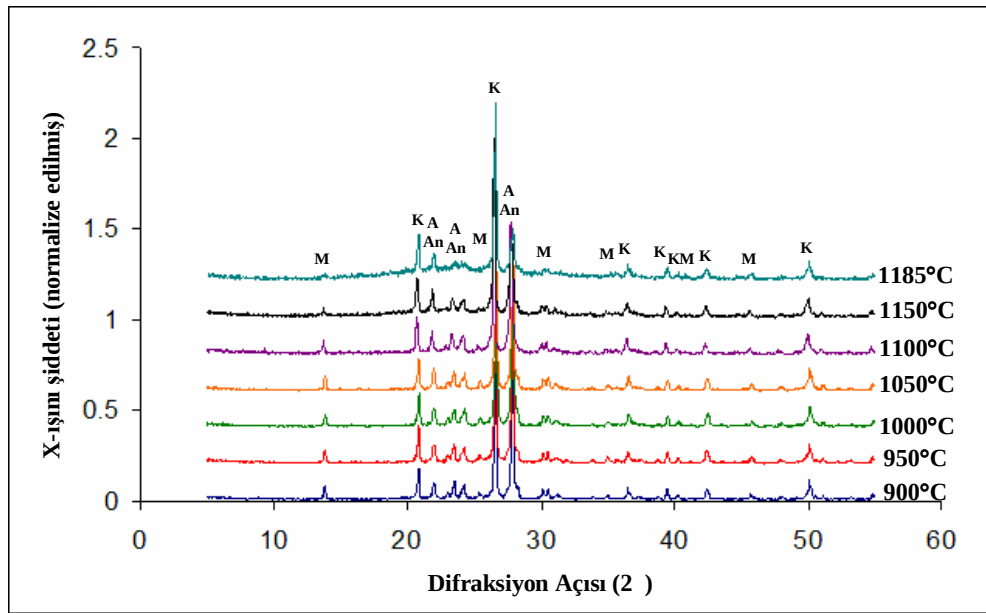
kuvars, müllit, anortit ve albit olarak belirlenmiştir. Reçete kompozisyonlarında toplam alkali miktarındaki artışla paralel olarak anortit piklerindeki artış dikkati çekmektedir. Toplam alkali miktarındaki artışla birlikte bünyelerde pişirim sürecinde gelişen camsı fazın viskozitesi düşmüş ve kompozisyonda daha fazla miktarda olan toprak alkalilerin kristallenmesini sağlayarak anortit pik şiddetlerinde artışa neden olmuştur. Geliştirilen reçetelerde toplam alkali miktarının arttırılması bünyelerde oluşan müllit fazının ve kalıntı albitin pik şiddetlerini değiştirmemiştir.



Şekil 4.126. D-5, D-7 bünyelerine ve standart bünyeye ait XRD paterni (K:Kuvars,A:Albit, An:Anortit, M:Müllit).

Geliştirilen tüm reçeteler için yapılan karakterizasyon çalışmalarında albit ve anortit piklerinin XRD paterninde üst üste gelmesi nedeniyle ayırt edilmesi oldukça zordur. Yapılan SEM incelemeleri ile bu fazların varlığı desteklenmiştir. Bünyelerde anortit fazının gelişimini doğrulamak açısından D-5 bünyesinin farklı pişirim sıcaklıklarında XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.127’ de verilen analiz sonuçlarına göre $23,5^{\circ}$ ve $24,3^{\circ}$ 2θ değerlerindeki albit pik şiddet değerlerinde azalma gözlenirken $22,0^{\circ}$ 2θ değerindeki pik şiddetinde herhangi bir azalma görülmemektedir. Albit ve anortit fazları için belirleyici olan bu pik, bünyelerde anortit fazının geliştiğini göstermektedir. Bunun yanı sıra bünyede oluşan fazlar için sıcaklığın artmasıyla birlikte pik kaymalarının olup olmadığı incelenmiştir. Yapıda ergimeden kalan kuvars fazının en şiddetli pikleri her

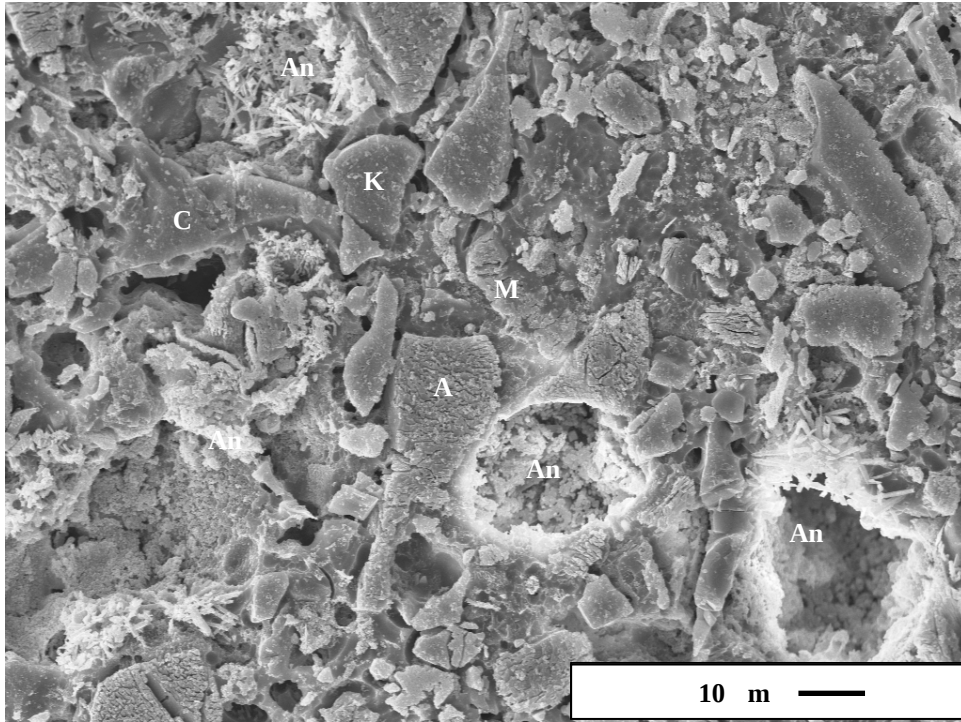
sıcaklık için yapılan analizlerde 26,62 2 değeri elde edilmiştir. Ancak albit ve anortit fazlarına ait pikler, en düşük pişirim sıcaklığı olan 900 °C’de 20,84 ve 27,90 2 değerlerinde gözlenirken, 1185 °C’de 0,02 2 ’lık bir kayma ile 20,86 ve 27,92 2 değerlerinde elde edilmiştir. Albit fazına ait PDF kartı incelendiğinde en şiddetli albit piki 27,893 2 değeri elde edilmektedir. Anortit fazının en şiddetli piki ise 28,031 2 değeri elde edilmektedir. Fazın albitten anortite dönüşmesiyle pik sağa kaymaktadır. D-5 bünyesine farklı pişirim sıcaklıklarında yapılan faz analizi verileri de sıcaklığın artmasıyla birlikte albit ve anortit fazlarına ait piklerin sağa doğru kaydığını göstermektedir. Bu da bünyede artan sıcaklıkla birlikte anortit fazının göstermektedir. Geliştirilen bünyelere yapılan SEM analizleri ile de bünyelerde gelişen anortit fazı belirlenmiştir.



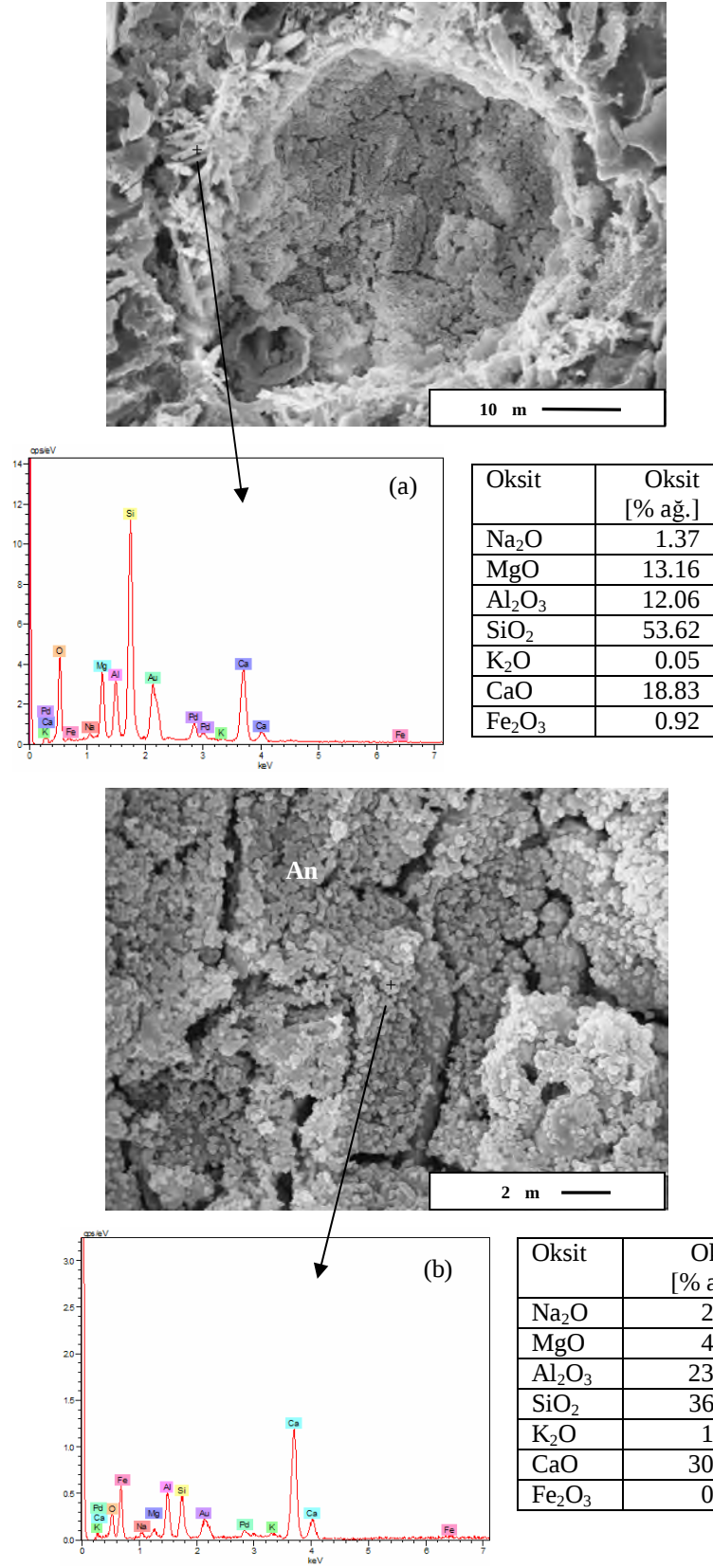
Şekil 4.127. D-5 kodlu reçetenin farklı pişirim sıcaklıklarındaki XRD paterni (K :Kuvars, A:Albit, An: Anortit, M:Müllit).

Şekil 4.128’ de D-5 kodlu bünyenin ikincil elektron görüntüsü verilmiştir. Bünyenin mikroyapısı incelendiğinde ilk olarak küresel anortit kristalleri bölgeleri ve çevresinde yer alan çubuksu kristaller dikkati çekmektedir. D-5 ve D-7 mikroyapılarının daha yüksek büyütmelede incelendiği ikincil elektron görüntüleri, EDX analizleri ile birlikte, sırasıyla Şekil 4.129 ve Şekil

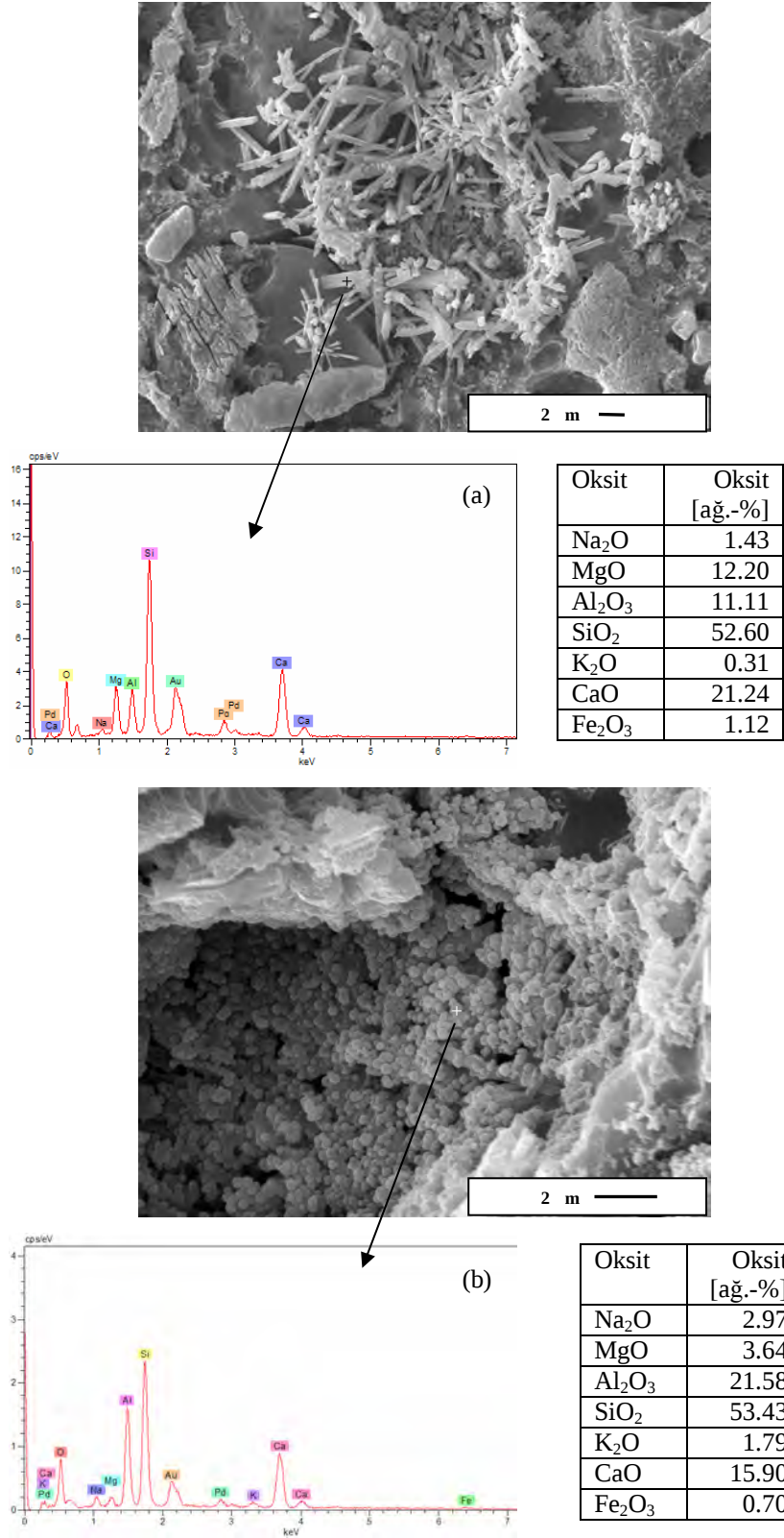
4.130' da verilmiştir. Yapılan EDX analizi sonucunda küresel kristallerin kalsiyum alüminyum silikattan oluşan anortit kristalleri olduğu tespit edilmiştir. Yapılan mikroyapı incelemelerinde bünye kompozisyonlarında toplam alkali miktarındaki artışla birlikte anortit kristallerinin miktarının arttığı belirlenmiştir. Bu, bünyelerin XRD analizleri üzerine yapılan yorumları desteklemektedir. Genellikle küresel anortit kristal bölgelerinin çevresinde gelişen çubuksu kristallere ait EDX verileri incelendiğinde Ca ve Mg'dan oluşan alüminasilikatlar olduğu görülmektedir. Ancak yapılan XRD analizlerinde bu şekilde oluşan bir faza rastlanmamıştır. Çubuksu şekilde görülen bu fazın diğer fazlara oranla daha düşük oranlarda olması nedeniyle XRD verilerinde bu faza ait piklerin gözlenemediği düşünülmektedir.



Şekil 4.128. D-5 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü.(A: albit, An: anortit, C: camsı faz, M: müllit, K: kuvars).



Şekil 4.129. D-5 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, çubuksu kristal faza (a) ve An: anortit kristal fazına (b) ait EDX analizi sonuçları.

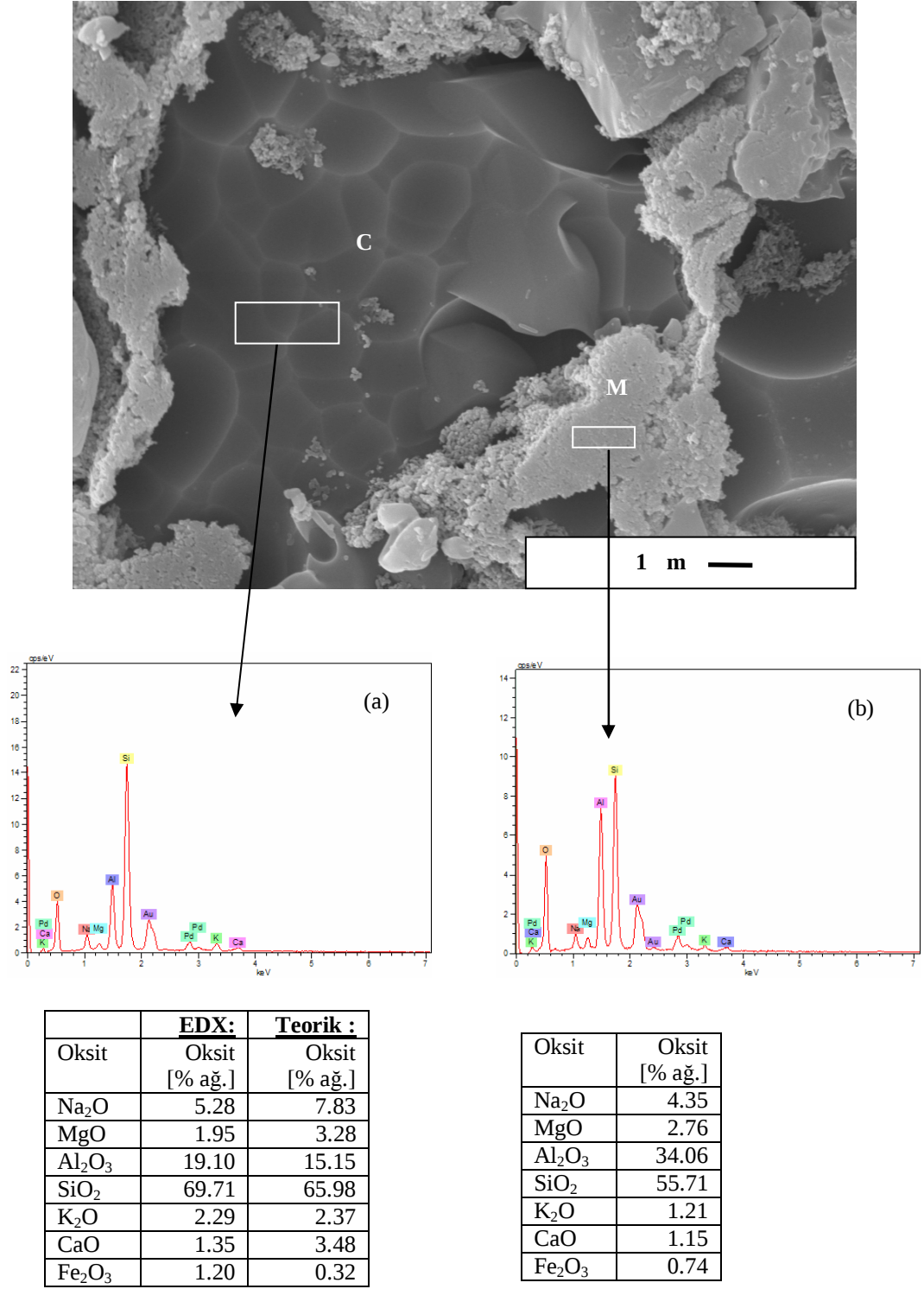


Şekil 4.130. D-7 kodlu bün-yeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, çubuksu kristal faza (a) ve anortit kristal fazına (b) ait EDX analizi sonuçları.

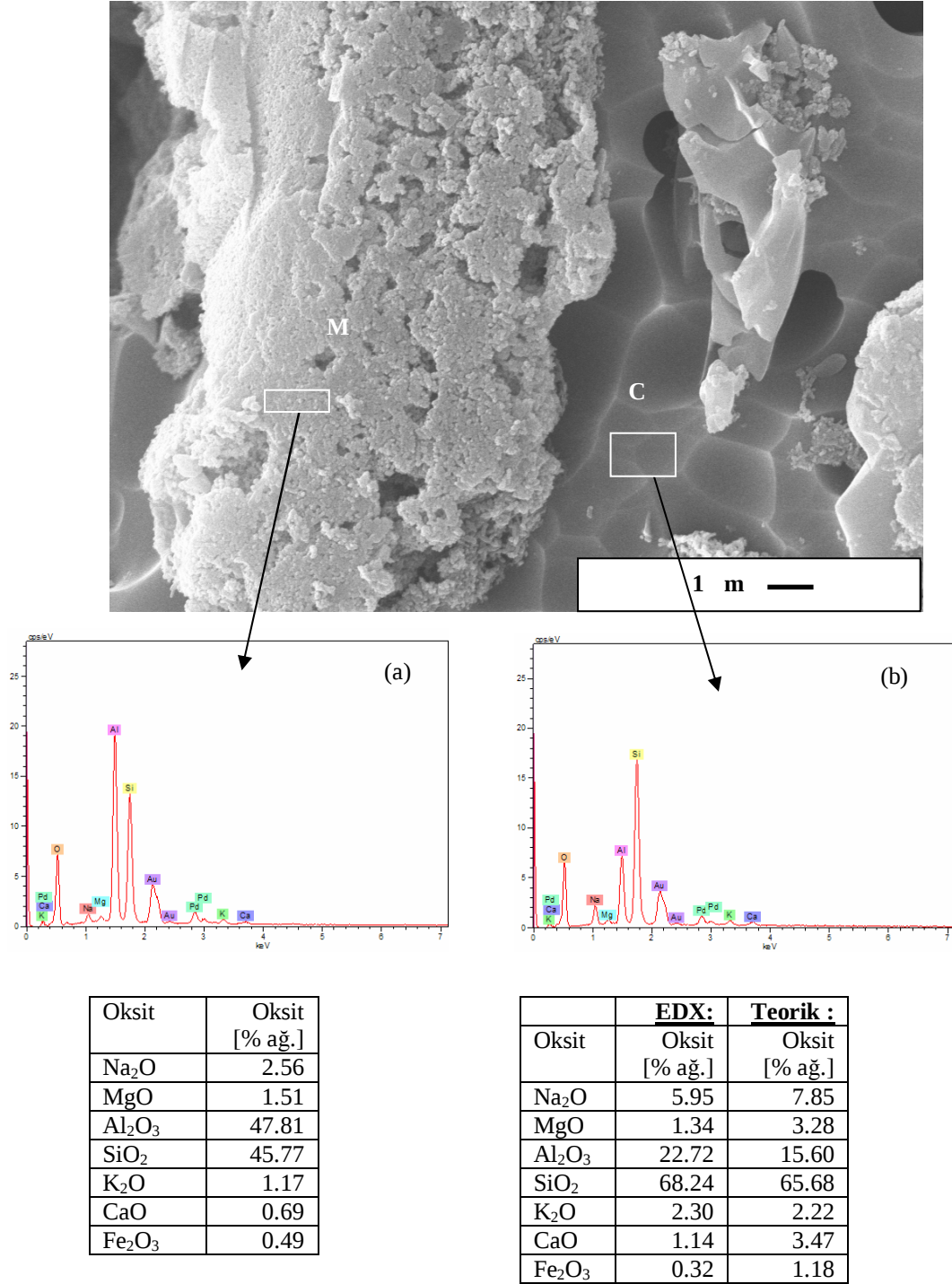
Çizelge 4.37' de bünyelerin sahip olduğu beyazlık değerleri, reçetelerde Ukrayna kilinin önemli derecede azaltılmış olmasına rağmen standart bünyeye göre daha yüksek olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni bünyelerde gelişen yeni kristallerle birlikte kristal faz miktarının artmasıdır. Önceki bölümlerde açıklandığı gibi, bünye yapısında bulunan kristal fazlar yüksek opaklaştırıcı etkisiyle bünyelerin beyazlık değerini artırır.

Bünyelerin teknik değerlerinde dikkat çekici bir diğer nokta da pişme mukavemeti değerleridir. Toplam alkali oranının arttırılması yönünde geliştirilen reçetelerde mukavemet değerleri önemli derecede artmıştır. Bunun nedeni de bünyede gelişen müllit, anortit ve diğer kristallerdir. Camsı matris içerisinde yer alan kristaller yüksek sertlik ve tokluk özelliklerinden dolayı çevreledikleri camsı matrisi güçlendirirler ve mekanik mukavemet sağlarlar. Bundan dolayı bünyede bulunan müllit kristallerinin yanı sıra anortit kristallerin varlığı bünyelerin pişme mukavemetini daha da arttırmıştır.

Bünyelerin camsı faz ve eş eksenli kristal faz bölgelerinde yapılan EDX analizi verileri ikincil elektron görüntüleri ile birlikte D-5 ve D-7 bünyeleri için sırasıyla Şekil 4.131 ve 4.132' de verilmiştir. Eş eksenli kristallere yapılan EDX analizi sonucunda alüminyum ve silisyumca zengin müllit kristalleri olduğu tespit edilmiştir. Her iki bünyenin camsı faz bölgelerine yapılan EDX analizi sonucu teorik yaklaşımla oluşturulan camsı faz kompozisyonları ile karşılaştırıldığında Na_2O , CaO ve MgO değerlerinin daha düşük olduğu göze çarpmaktadır. XRD analizi sonuçları ve mikroyapı incelemelerine göre sinterleme sürecinde albitin tamamen ergimemesi nedeniyle Na_2O ve yeni kristal fazların oluşumu nedeniyle de CaO ve MgO yüzdelerinde teorik değere göre daha düşük değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.131. D-5 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, C: camsı faz kompozisyonuna(a) ve M: müllit kristal fazına (b) ait EDX analizi sonuçları.



Şekil 4.132. D-7 kodlu bünyeden alınmış ikincil elektron görüntüsü, M: müllit kristal fazına (a) ve C: camı faz kompozisyonuna (b) ait EDX analizi sonuçları.

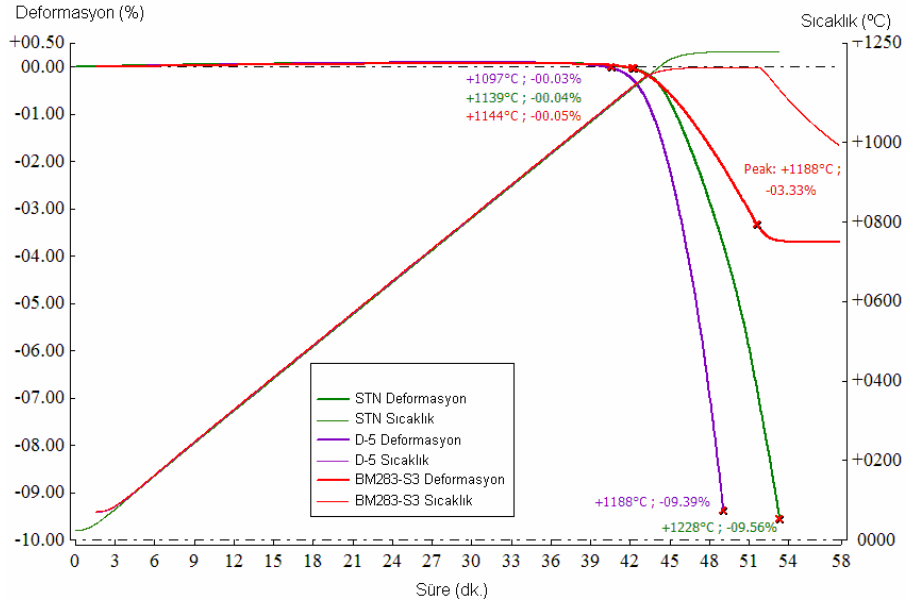
4.3.2.5. Değerlendirme ve tartışma

Viskoz akışla sinterlenen porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı camsı fazın viskozitesi ile kontrol edilmektedir. Yapılan çalışmada, daha düşük yumuşama sıcaklıklarına sahip ve daha düşük viskozitede olan camsı faz kompozisyonları üzerinden porselen karo reçeteleri oluşturulmuştur. Bünye kompozisyonlarında özellikle Li_2O ve toplam alkali miktarının arttırılması ve optimum MgO/CaO oranının sağlanması halinde sinterleme sırasında gelişen camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesi belirgin bir şekilde düşerek bünyelerin sinterleme hızını arttırmış, böylece bünyelerin daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde pişirilmesi mümkün olmuştur.

Porselen karo bünyelerinde pişirim sürecinde gelişen camsı fazın düşük viskozitesi, pişirim sırasında mukavemet kaybından dolayı oluşan camsı faz ile birlikte yer çekiminden etkilenerek deformasyona neden olabilmektedir. Özellikle porselen karo üretiminde, karolar fırın içerisinde rulolar üzerinde ilerlerken yerçekimi kuvvetinden dolayı deformasyon gözlemlenebilir (Bernardin ve ark. 2006, Paganelli 2002, Martin-Marquez ve ark. 2008). Ancak yapılan çalışmada sinterleme sırasında bünyelerde gelişen camsı fazın standarda göre daha düşük viskozitesine rağmen bünyelerde herhangi bir deformasyon gözlenmemiştir. Bu nedenle bünyelerin deformasyon davranışları incelenmiş ve yapılan kantitatif faz analizleri ile birlikte değerlendirilmiştir.

Yapılan işletme denemeleri sonucunda en düşük sıcaklık ve en kısa sürede sinterlenebilen, teknik özellikleri en iyi olan bünyeler D-5 ve BM283-S3'dür. Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerinin zamana bağlı deformasyon eğrileri Şekil 4.133'te verilmiştir. Yapılan analizlerde, bünyeler için optik dilatometre çalışmaları ile belirlenen optimum pişirim sıcaklığına kadar numune davranışları izlenmiştir. Bu sıcaklık değeri standart bünye için 1225 °C, BM283-S3 ve D-5 bünyeleri için 1185 °C'dir. Grafik incelendiğinde her üç bünye için de yaklaşık 1150 °C'den itibaren, bünyede (-) yönde deformasyonun başladığı görülmektedir. Uygulanan tepe sıcaklıklarına kadar bünyelerde meydana gelen toplam deformasyon standart bünye için % 9,56, BM283-S3 bünyesi için % 3,40 ve D-5 bünyesi için % 9,39'dur. Geliştirilen bünyeler standart bünye ile karşılaştırıldığında; D-5 bünyesinin deformasyon hızının ve tepe sıcaklığındaki

deformasyon miktarının standart bünye ile benzer olduğu ancak deformasyonun daha düşük sıcaklıkta başladığı görülmektedir. BM283-S3 bünyesi ise standart bünyeye göre oldukça az deformasyon eğilimi göstermektedir ve deformasyon hızı daha düşüktür. Bu sonuçlar, laboratuvar ve işletme denemelerinde bünyelerde deformasyon gözlenmemesini desteklemektedir.



Şekil 4.133. Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait deformasyon eğrileri.

Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerinin ısı genleşme davranışları Şekil 4.134'te, 400 °C'deki ısı genleşme katsayısı değerleri Çizelge 4.40'ta verilmiştir. Bütün bünyeler kuvarsın allotropik dönüşüme uğradığı sıcaklığa kadar sıcaklık artışından dolayı genleşme davranışı göstermektedir. Geliştirilen her iki bünyenin de ısı genleşme değeri standart bünyeye göre daha düşüktür. Bünyelerin kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddetleri de standarda göre düşük olarak elde edilmiştir (Şekil 4.134). Dilatometre analiz sonuçlarına benzer şekilde, bünyelerde bulunan faz miktarları incelendiğinde her iki bünyenin de standarda göre daha az kuvars içerdiği görülmektedir. Bünyelerin kantitatif faz analiz sonuçları Çizelge 4.41'de verilmiştir. D-5 reçetesi toplam alkali miktarı artırılarak hazırlandığı için başlangıçta kompozisyonda bulunan kuvars miktarı standarda göre daha düşüktür. Bu nedenle standart bünyeye göre D-5 bünyesinin kuvars çözünürlüğü hakkında net bir şey söylemek zordur. Ancak

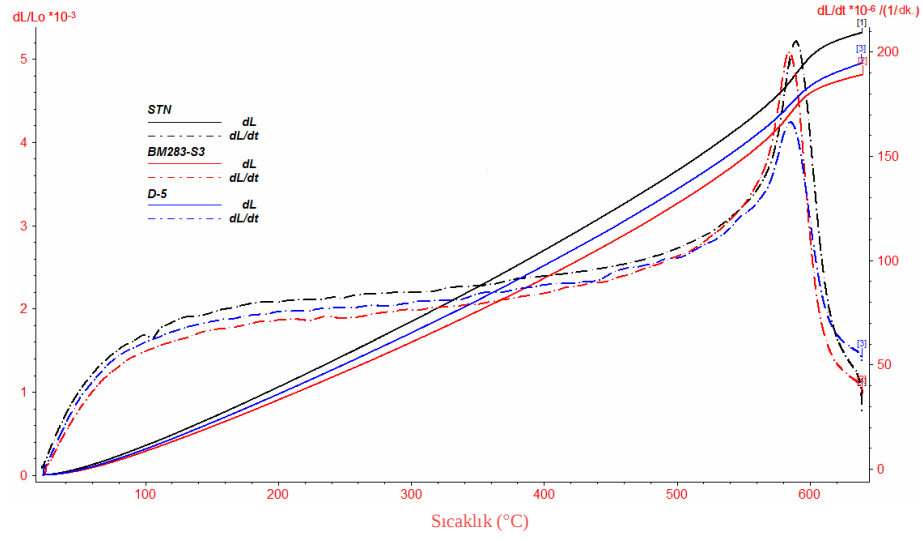
BM283-S3 bünyesi standart bünye ile aynı SiO_2 oranında hazırlanmıştır. Buna rağmen bünyedeki kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddetinin standarda göre daha düşük olması ve yapılan kantitatif faz analizinde belirlenen kuvars miktarının daha az olması BM283-S3 bünyesinin kuvars çözünürlüğünün daha fazla olduğunu göstermektedir.

Kantitatif faz analizi sonuçlarına göre dikkati çeken bir diğer nokta BM283-S3 ve D-5 bünyelerinde gelişen anortit kristalleri ve özellikle BM283-S3 bünyesinde gelişen müllit miktarıdır. Standart bünyeden farklı olarak geliştirilen her iki bünyede de anortit kristallerinin oluşmuştur. Bunun dışında, Li_2O ilavesi ile oluşturulan BM283-S3 bünyesinde standart bünyeye göre daha fazla miktarda müllit oluşmuştur. Reçeteye yapılan az miktardaki Li_2O ilavesi camsı fazın viskozitesini belirgin şekilde düşürerek müllit kristallerinin gelişimini desteklemiş ayrıca müllit kristallerinin daha büyük aspekt oranında olmalarını sağlamıştır. Bünyelerde Li_2O ilavesinin müllit kristalizasyonu üzerine olan etkilerini gösteren çalışmalar literatürde yer almaktadır (Iqbal ve Lee 1999, Iqbal ve ark. 2000, Lu ve ark. 2004, Tucci ve ark. 2007).

Bünyelerin göstermiş olduğu deformasyon davranışları bünyelerde pişirim sürecinde gelişen camsı fazın viskozitesi ve miktarının yanı sıra kalıntı olarak bulunan faz miktarları ile de yakından ilişkilidir. Ürünün pişirim sırasındaki deformasyon direncinin artırılması camsı faz viskozitesindeki artışla mümkündür. Camsı fazın viskozitesini, çözünen kuvars miktarı ile sinterleme sırasında gelişen ve kalıntı olarak bulunan kristal faz miktarı etkilemektedir. Porselen karo bünyelerinde sinterlemenin son evresinde kuvarsın bir kısmı gelişen camsı faz içerisinde çözünür. Kuvarsın çözünmesi camsı fazdaki silika miktarını ve dolayısıyla camın viskozitesini artırır. Özellikle BM283-S3 bünyesinde kuvars çözünürlüğünün daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte geliştirilen her iki bünyede de gelişen anortit kristalleri ve BM283-S3 bünyesinde gelişen fazla miktardaki müllit kristalleri özellikle BM283-S3 bünyesinin deformasyon direncini artırmış, bu nedenle deformasyon hızı daha düşük ve toplam deformasyon miktarı standart bünyeye göre daha azdır.

Çizelge 4.40. Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait ısı genleşme katsayısı değerleri

	CTE, $10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20-400°C)
STN	77,6
BM283-S3	68,7
D-5	72,8



Şekil 4.134. Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait dilatometre eğrileri.

Çizelge 4.41. Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerinin sahip oldukları faz miktarları

	STN	BM283-S3	D-5
Albit	13	9	19,5
Anortit	-	1	2,5
Müllit	6	8,5	4
Kuvars	26,5	24,5	20,5
Camsı faz	54,5	57	53,5

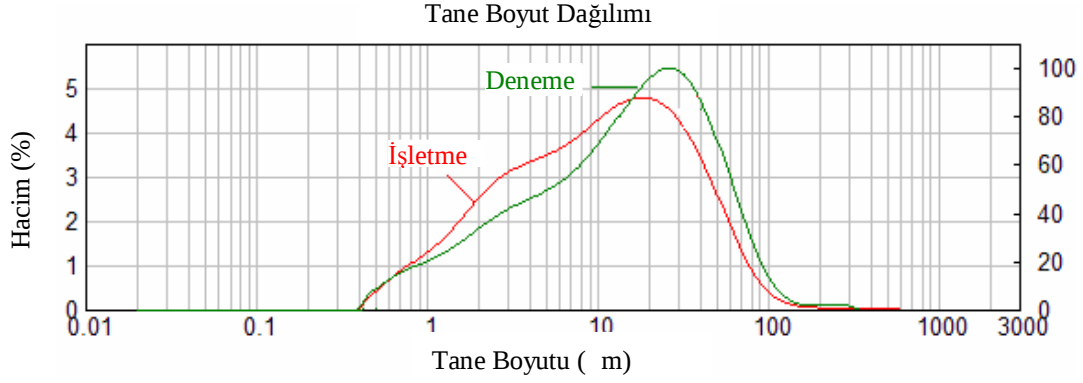
4.4. Tane Boyut ve Dağılımının Bünyelerin Sinterlenebilirliğine Etkisi

Yürütülen tezde geliştirilen bünye reçeteleri ile teknik porselen karo bünyelerinin düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde üretilmesi mümkün olmuştur. Ancak Toprak Seramik porselen karo fabrikasının üretim kapasitesi açısından bakıldığında mevcut işletme koşullarında daha kısa sürelerde pişen bünyeleri porselen karo fırınlarında üretmek mümkün değildir. Hedeflenen üretim hızlarında pişirim yapabilmek için, çamur hazırlama ve pres kapasitelerinin de artırılması gerekmektedir. Bunun için ek bir yatırımın yapılması ya da bununla birlikte öğütme kapasitelerinin artırılması, üretimin hızlandırılması için olası çözüm önerileridir. Bu amaçla öğütme sürelerinde yapılacak iyileştirmelerle elde edilecek kapasite artışının yanı sıra daha düşük enerji tüketimi sağlanacak dolayısıyla öğütme maliyetlerinin de düşürülmesi mümkün olacaktır. Bunun dışında öğütme süresinin dolayısıyla çamur tane boyut ve dağılımının, pişirim sürecine ve nihai ürünün teknik özellikleri üzerine olan tüm etkileri belirlenmiş olacaktır. Bu açıdan, hem öğütme süresi ile birlikte tane boyut ve dağılımının porselen karo bünyelerinin pişirim süreci üzerine olan etkilerini belirlemek hem de geliştirilen reçeteleri porselen karo fırınlarına uyarlamak ve öğütme enerji maliyetlerini düşürmek için tane boyut çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada, farklı öğütme sürelerindeki tane boyut ve dağılımlarının porselen karo pişirim süresine ve tüm nihai ürün özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir.

4.4.1. Mevcut öğütme süresi ile tane boyut ve dağılımının incelenmesi

Toprak Seramik A.Ş. firmasında teknik porselen karo bünye çamuru hazırlanması için işletme standardı; 45 µm üzeri elek bakiye değeri %2,5 dur. Bu nedenle yapılan reçete geliştirme çalışmalarında çamurun 45 µm üzeri elek bakiyesi % 2,5 olana kadar devam eden bir öğütme uygulanmış ve denemeler bu şekilde yapılmıştır. Bu denemelerde öğütme süresi de yaklaşık olarak 6 saat olarak belirlenmiştir. Aynı elek bakiyesinde elde edilen reçete deneme çalışmalarında çalışılan çamur ile üretimde çalışılan işletme çamurunun tane boyut ve dağılımı karşılaştırması yapılmıştır. Çamurların tane boyut dağılımı

grafikleri ile elek bakiye ve tane boyut değerleri Şekil 4.135 ile Çizelge 4.42’de verilmiştir.



Şekil 4.135. Deneme çamuru ve işletme çamurunun tane boyut dağılımı grafiği.

Çizelge 4.42. Deneme çamuru ve işletme çamurunun tane boyut ve elek bakiye değerleri

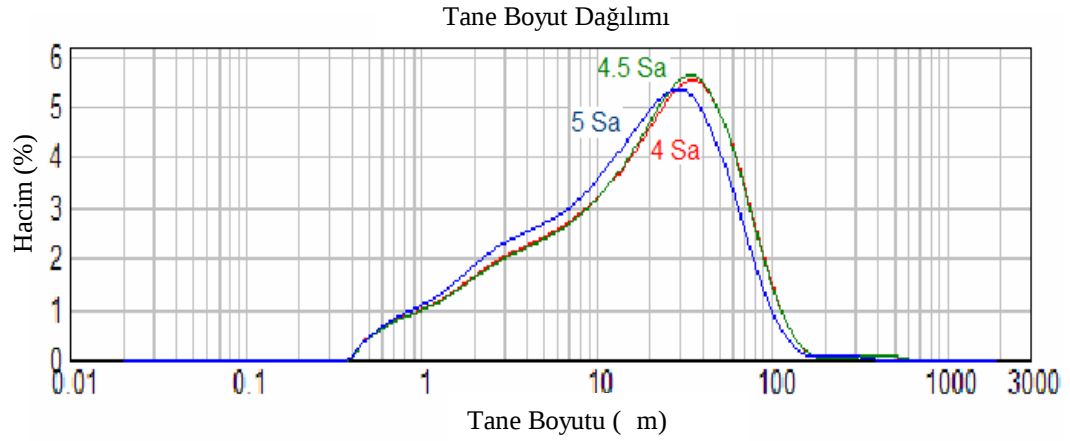
	Elek Bakiye (45 μ m)	d10	d50	d90
Deneme çamuru	2,74	1,94	15,56	53,4
İşletme çamuru	2,50-3,00	1,10	8	35

Çamurlara ait tane boyut dağılımları incelendiğinde işletme çamurunun daha geniş tane boyut dağılımına sahip olduğu ve ortalama tane boyutunun deneme çamurlarının tane boyutundan daha küçük olduğu görülmektedir. Bu nedenle yapılan reçete denemeleri, üretim denemesi olarak uygulamaya alındığında ürünlerin teknik özelliklerinde farklı değerlerin elde edilebileceği öngörülmektedir. Çamurun tane boyut ve dağılımı geleneksel olarak bünyenin şekillendirilmesini ve sinterlenmesini kontrol eden parametre olarak kullanılmaktadır. Çalışılan tane boyut dağılımı ve üretilen tozların spesifik yüzey alanları, bünyelerin sinterlenmesi sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar açısından çok önemlidir. Tane boyutunun azaltılması ile elde edilen yüksek yüzey alanına sahip tozlar yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler. Buna bağlı olarak seramik bünyelerin sinterlenme davranışı, pişmiş ürünün homojenliği ve teknik özellikleri gelişir (Richerson 1982, Villegas-Palacio ve Dinger 1996, Vari 2000, Reed 1995). Bu nedenle, laboratuvar denemelerinden üretim denemelerine geçildiğinde aynı elek bakiyesinde daha ince öğütme

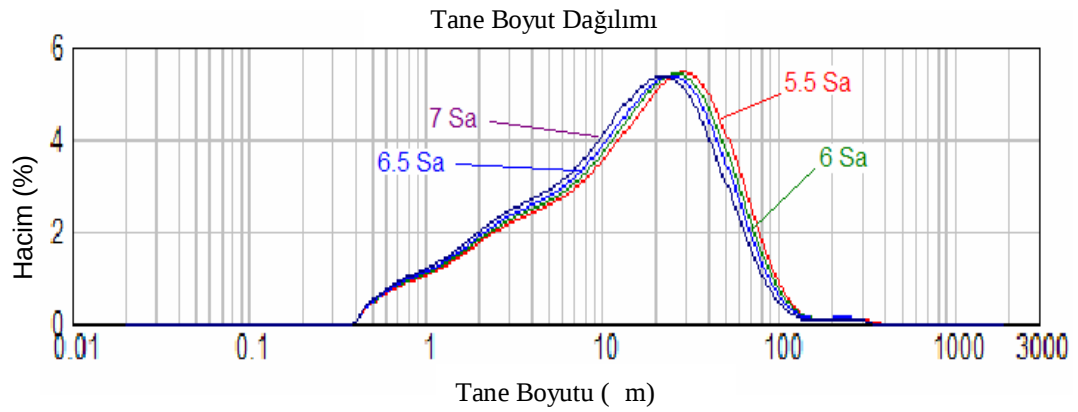
yapılacağından dolayı, bünyelerin daha iyi sinterleneceği, buna bağlı olarak pişme küçülme değerlerinde artış, su emme değerlerinde düşüş olabileceği ya da reçeteler için belirlenen pişirim sıcaklık ve/veya sürelerinin reçetelere fazla gelebileceği düşünülmektedir. Literatürde tane boyutunun geleneksel seramik bünyelerin sinterlenme davranışları ile bünyelerin teknik özellikleri üzerine olan etkilerini inceleyen çalışmalar bulunmaktadır (Dondi ve ark. 2003, Sanchez ve ark. 2004, Stathis ve ark. 2004, Souza ve ark. 2006, Taşkiran ve ark. 2006).

4.4.2. Tane boyutu ve dağılımı çalışmaları

Tane boyut ve dağılımı çalışmalarında, öğütme süresine bağlı çamurun elek bakiye, tane boyutu ve dağılım özellikleri incelenmiştir. Öncelikle standart deneme çamurunun öğütme süresine bağlı olarak tane boyutu ve dağılımları ölçülmüş, 45 m üzeri elek bakiye değerleri belirlenmiştir. Elde edilen tane boyut dağılımı grafikleri Şekil 4.136 ve Şekil 4.137’de, tane boyut ve elek bakiye değerleri Çizelge 4.43’te verilmiştir. Görüldüğü üzere öğütme süresinin artmasıyla birlikte tane boyutunda başlangıçta hızlı bir düşüş olmasına rağmen daha sonra tane boyutundaki bu düşüş hızı azalmaktadır. Bunun nedeni, bilyalı değirmenlerde öğütme gerçekleşirken partikül boyutunun zamanla küçülmesi sonucunda mukavemetlerinin artması ve sabit boyuttaki öğütücü ortamın yeterli darbe, basma, kayma ve yuvarlanma gibi öğütücü mekanizmaları sağlayamamasıdır. Öğütmenin ilerlemesi ile öğütülecek partikül sayısı ve partikül mukavemeti artarken öğütücü ortam sabit miktarda kalır ve değirmenin her dönüşünde sabit sayıda bilya –partikül etkileşimi gerçekleşir. Bundan dolayı öğütme zamanı tane boyutu küçüldükçe artmaktadır. Bu nedenle de, partiküllerin belirli boyut altına düşürülmesi, daha ince tane boyut ve dağılımı elde edilmesi mevcut işletme koşullarında uzun süreler almaktadır (Vari 2000, Anonim 2002a, Anonim 2002b, Klein ve ark. 2005) .



Şekil 4.136. Deneme çamurunun 4, 4.5 ve 5 saatlik öğütme süreleri için tane boyut dağılımı grafiği.



Şekil 4.137. Deneme çamurunun 5.5, 6, 6.5 ve 7 saatlik öğütme süreleri için tane boyut dağılımı grafiği.

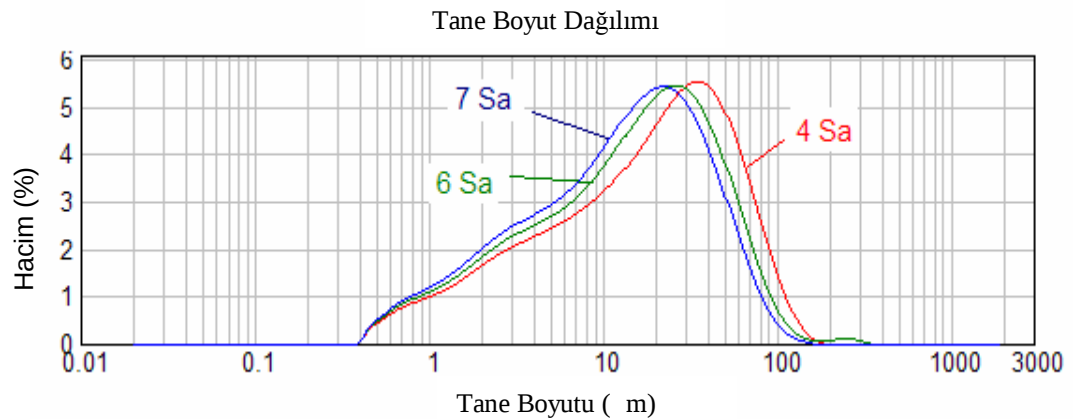
Çizelge 4.43. Öğütme süresine bağlı olarak çamurun tane boyut ve elek bakiye değerleri

Öğütme Süresi (saat)	Elek Bakiye (45 µm)	d10	d50	d90
4	8,18	2,16	19,22	65,18
4,5	6,98	2,15	19,50	64,73
5	4,96	2,06	17,75	59,31
5,5	3,77	2,01	16,63	56,47
6	2,74	1,94	15,56	53,43
6,5	1,30	1,88	14,62	50,57
7	0,96	1,80	13,44	46,70

Reçete geliştirme çalışmalarında deneme çamurları 6 saatlik öğütme süreleri ile 45 m üzeri elek bakiye değeri yaklaşık % 2,5 olarak hazırlanmıştır. Tane boyut ve dağılımının teknik porselen karo bünyelerinin sinterleme karakteristikleri ve teknik özellikleri üzerine olan etkilerinin belirlenmesi için daha uzun ve daha kısa öğütme sürelerinde, daha küçük ve daha büyük tane boyutunda denemeler yapılmıştır. Çizelge 4.43'te verilen standart reçete üzerinden öğütme süresine bağlı olarak yapılan elek bakiye ve tane boyut ve dağılımı sonuçlarına göre 4 ve 7 saatlik öğütme süreleri tane boyut ve dağılımı çalışmaları için belirlenmiştir. Denemeler, reçete geliştirme çalışma sonuçlarına göre en düşük sıcaklık ve en kısa sürede sinterlenen D5 ve BM283-S3 kodlu reçeteler üzerinden yapılmıştır. Reçetelere ait Seger oranları Çizelge 4.44'te verilmiştir. Belirlenen 4 ve 7 saatlik öğütme sürelerinde hazırlanan bünye çamurlarının tane boyut dağılım grafikleri ve elek bakiye değerleri Şekil 4.138-4.139 ve Çizelge 4.45 ve 4.46'da verilmiştir.

Çizelge 4.44. Standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 kodlu bünyelerin Seger oranları

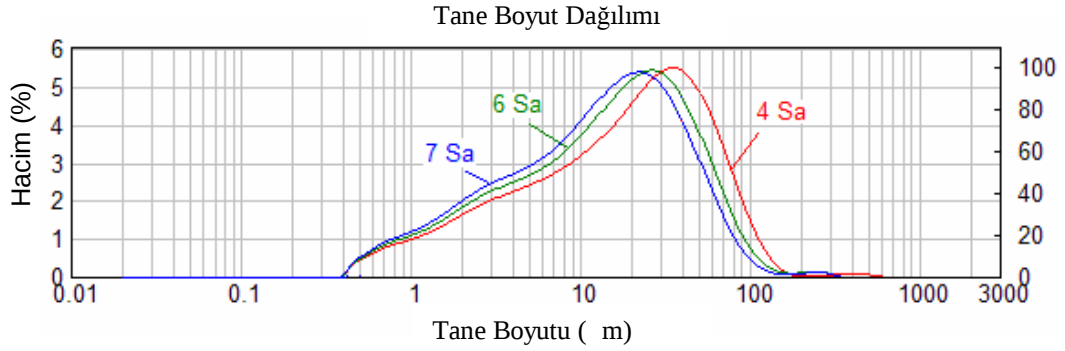
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	MgO/CaO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}+\text{CaO}$	$\text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$
STN	3,666	0,802	0,87	0,13	10,231	-
BM283-S3	2,499	0,736	0,51	0,49	10,228	6,36
D-5	5,020	1,319	0,51	0,49	7,851	-



Şekil 4.138. Farklı öğütme sürelerinde hazırlanan BM283-3 bünyesine ait tane boyut dağılım grafikleri.

Çizelge 4.45. Öğütme süresine bağlı olarak BM283-3 bünye çamurunun tane boyut ve elek bakiye değerleri

Öğütme Süresi (saat)	Elek Bakiye (45 µm)	d10	d50	d90
4	11,15	2,10	18,95	63,73
6	2,53	1,93	15,42	52,62
7	1,12	1,79	13,31	45,58



Şekil 4.139. Farklı öğütme sürelerinde hazırlanan D-5 bünyesine ait tane boyut dağılım grafikleri.

Çizelge 4.46. Öğütme süresine bağlı olarak D-5 bünye çamurunun tane boyut ve elek bakiye değerleri

Öğütme Süresi (saat)	Elek Bakiye (45 µm)	d10	d50	d90
4	11,61	2,11	19,05	64,18
6	2,58	1,93	15,51	53,07
7	1,32	1,81	13,49	47,17

4.4.2.1. Teknik özellikler

Farklı öğütme sürelerinde hazırlanan bünyelerin pişirim sıcaklıkları ve teknik özellikleri Çizelge 4.47 ve 4.48’de verilmiştir. Denemelerin yapıldığı her iki reçete için de 6 ve 7 saatlik öğütmenin yapıldığı denemeler yer karosu fırınlarında, 4 saatlik öğütmenin yapıldığı denemeler porselen karo fırınında pişirilmiştir. Uygulanan testler sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde daha küçük tane boyutunda hazırlanan bünyelerin daha büyük tane boyutunda hazırlanan bünyelere oranla daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde

sinterlenebildiği tespit edilmiştir. Tüm bünyelerin pişirildiği rejimdeki su emme değerleri standartlar dahilindedir.

Çizelge 4.47. Standart bünye ile BM283-3 reçetesinden farklı öğütme sürelerinde hazırlanan bünyelerin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri

Teknik PK	BM283-3			STN
Öğütme süresi (Saat)	4	6	7	6
Piştirim Sıcaklık (°C) ve Süresi (dk.)	1198 - 50	1188 - 35	1185 - 34	1200 -55
Elek bakiye (45µ)	11,15	2,53	0,93	2,79
Su Emme (%)	0,076	0,084	0,010	0,090
Pişme Küçülme (%)	5,05	6,10	6,40	6,08
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	2,29	2,56	2,39	2,11
Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	42,85	55,61	59,65	52,05
Kapalı Por (%)	11,01	9,52	8,88	6,18
Renk Değerleri	L: 80,49 a: -4,21 b: +13,36	L: 77,40 a: +0,83 b: +8,31	L: 79,64 a: -3,51 b: +14,07	L: 75,90 a: +1,18 b: +8,81

Çizelge 4.48. Standart bünye ile D-5 reçetesinden farklı öğütme sürelerinde hazırlanan bünyelerin işletme koşullarındaki pişirim sıcaklıkları ve fiziksel özellikleri

Teknik PK	D-5			STN
Öğütme süresi (saat)	4	6	7	6
Piştirim Sıcaklık (°C) ve Süresi (dk.)	1198 - 50	1188 - 35	1185 - 34	1200 -55
Elek bakiye (45µ)	11,61	2,18	1,32	2,79
Su Emme (%)	0,052	0,022	0,009	0,090
Pişme Küçülme (%)	5,45	7,33	7,49	6,08
Kuru Mukavemet (N/mm ²)	1,89	1,84	1,99	2,11
Pişme Mukavemeti (N/mm ²)	47,27	60,57	61,87	52,05
Kapalı Por (%)	10,75	8,27	7,86	6,18
Renk Değerleri	L: 79,20 a: -4,30 b: +12,49	L: 77,07 a: +0,23 b: +7,71	L: 78,84 a: -3,70 b: +13,14	L: 75,90 a: +1,18 b: +8,81

Bünyelerde öğütme zamanında dolayısıyla tane boyutunda yapılan değişiklikler bünyelerin kuru mukavemet değerlerinde belirgin bir farklılık yaratmamıştır. Bünyelerin kuru mukavemet değerleri tane ve granül özelliklerinden, granüllerin nem miktarından ve tane boyut ve dağılımından, presleme basıncından etkilenmektedir. Bunun yanı sıra bünye kompozisyonuna

göre de bünyelerin kuru mukavemet değerleri değişiklik gösterebilir. Artan pres basıncı ve granüllerin nem miktarı ve başlangıç kompozisyonlarında daha plastik hammaddelerin kullanılması ile bünyelerin kuru mukavemet değerleri artmaktadır (Novaes ve Manfredini 1996, Marchetti ve Revel 2002, Vilches 2002). Farklı öğütme zamanlarında çalışılması ham bünye yapısını doğrudan etkilemektedir. Öğütme derecesinin artırılması ince partikülleri (kil mineralleri) değiştirmeksizin kaba partikül fraksiyonunu azaltır. Bu durum tane boyut dağılımını daraltarak daha poroz olan paketlenmeye neden olmaktadır. Por boyut dağılımı grafiğinde eğri altında kalan alan yapının porozluğu hakkında bilgi verebilir. Eğri altında kalan alanın küçük olması, tane boyut dağılımının dar olduğunu gösterir buradan yola çıkılarak da yapının daha poroz olduğunu söylenebilir. Şekil 4.136 ve Şekil 4.137 'de farklı öğütme sürelerinde hazırlanan D5 ve BM283-3 bünyelerine ait tane boyut dağılım grafikleri incelendiğinde ortalama tane boyutunun düşmesine rağmen tane boyut dağılımında herhangi bir daralma görülmemektedir. Yani farklı öğütme zamanlarında hazırlanan ham bünyelerin benzer porozluğa sahip olduğu söylenilebilir. Aynı zamanda yapılan denemeler sürecinde hazırlanan granüllerin nem değerleri arasında belirgin bir fark bulunmamakta ve bünyeler aynı pres ve pres basıncında şekillendirilmişlerdir. Bu nedenle de bünyelerin kuru mukavemet değerleri birbirine yakın olarak elde edilmiştir.

Farklı tane boyutunda çalışılan bünyelerdeki en belirgin kapalı porozite ve pişmiş mukavemet değerlerinde göze çarpmaktadır. Çamurun artan tane boyutuyla birlikte bünyelerin sahip olduğu kapalı porozite miktarları belirgin bir şekilde artmıştır. Öğütme derecesinin artırılması sonucu ortalama tane boyutunun düşmesi ile yapıdaki porlar boyutları da daha küçüktür. Sinterleme sırasında camsı fazın oluşmasıyla porlar boyut sıralarına göre elimine edilirler. Bu yüzden başlangıç porozitesi daha yüksek olsa bile porlar küçük olduğunda daha düşük sıcaklıklarda elimine edileceklerdir (Amoros ve ark. 2007). Bu nedenle artan öğütme zamanları ve buna bağlı olarak tane boyutunun azalmasıyla bünyelerdeki kapalı porozite miktarı azalır ve bununla ilişkili olarak bünyelerin pişme küçülme değerlerinin de azalan tane boyutuyla birlikte arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar endüstriyel porselen karo üretiminde neden uzun zamanlarda öğütme yapıldığını açıklamaktadır.

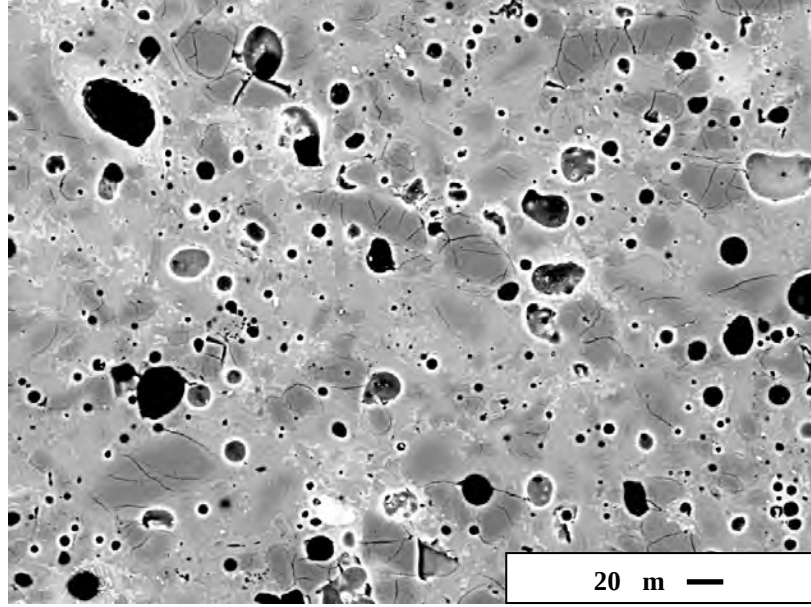
Pişmiş bünyenin sahip olduğu porozite karakteristikleri parlatıldığı zaman göze çarpar. Porselen karo bünyelerinin üretiminde öğütme sürelerinin azaltılması ve buna bağlı olarak büyük tane boyutunda çamurla çalışılması durumunda, bünyelerde artan kapalı porozite boyut ve miktarı parlatılarak da üretilebilen teknik porselen karo bünyelerinin lekelenme dayanımını olumsuz yönde etkileyecektir. Oldukça sert olan teknik porselen karo yüzeylerinin yüksek sertlikteki aşındırıcılarla parlatılması sonucunda yüksek kalitede ayna benzeri yüzeyler elde edilir. Parlatma başlangıçta kapalı bazı porların yüzeyde açılmasına neden olur. Porların şekil ve boyutları porselen karoların lekelenme direncini belirler. Bu nedenle bünyenin çok az pora sahip olması ve bu porların da yeterince küçük elde edilmesi lekelenmenin engellenmesi için önemlidir. Bünyelerde por boyut ve miktarlarının artması ve düzensiz şekilli olan porlar porselen karo bünyelerinin lekelenme direncini kötüleştirir. Teknik porselen karo bünyelerinde çalışılan tane boyutunun bünyelerde mikroyapı gelişimi ve lekelenme dayanımı üzerine olan etkilerini inceleyen çalışmalar literatürde mevcuttur.

Ortalama tane boyutundaki artışla birlikte pişmiş mukavemet değerlerinde belirgin bir düşüş tespit edilmiştir. Bunun nedeni ortalama tane boyutundaki artışla birlikte artan kapalı porozite boyut ve miktarıdır. Seramik bünyelerde mikroyapıdaki kalan porlar, kaba taneler, yüzey hataları ve safsızlıklar çatlak başlangıcını kolaylaştırarak seramik bünyelerin kırılma özelliklerini değiştirirler. Bünyelerde kırılma mukavemetine etki eden önemli parametrelerden biri mikroyapılarında bulunan porozitedir. Porselen bünyelerin mukavemeti porozite düştükçe ve yoğunluk arttıkça yükselmektedir. Teorik olarak maksimum kırılma mukavemeti mikroyapıdaki tüm porların elimine edilmesiyle sağlanabilir. (Leonelli ve ark. 2001, Das ve Dana 2003, Stathis ve ark. 2004, Gil ve ark. 2006, Sivaldo ve ark. 2008).

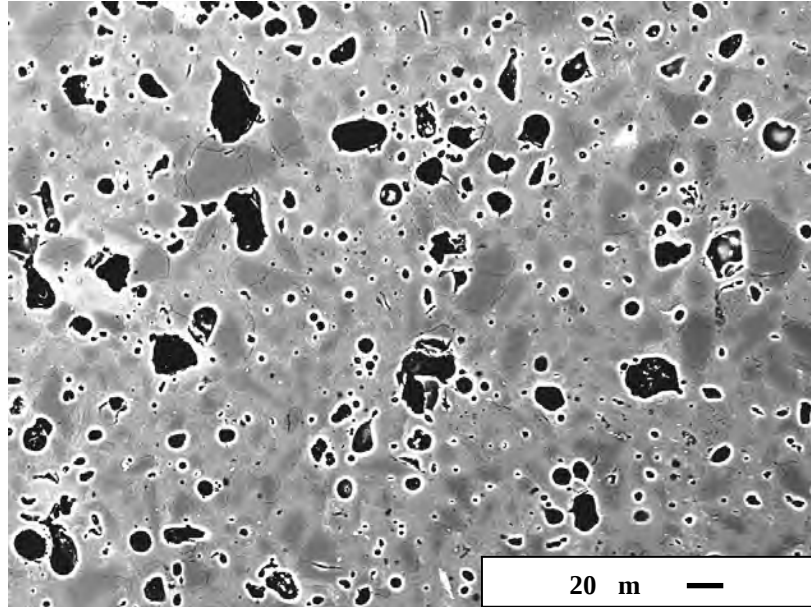
4.4.2.2. Mikroyapı analizi

Farklı tane boyut ve dağılımlarında çalışılan bünyelere ait numunelerin parlatılmış yüzeylerinden alınan geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.140-4.145 'te verilmiştir. Geri yansıyan elektron görüntülerinde ağır elementler diğer elementlere göre daha beyaz görünmektedir. Mikroyapı görüntülerinde koyu gri

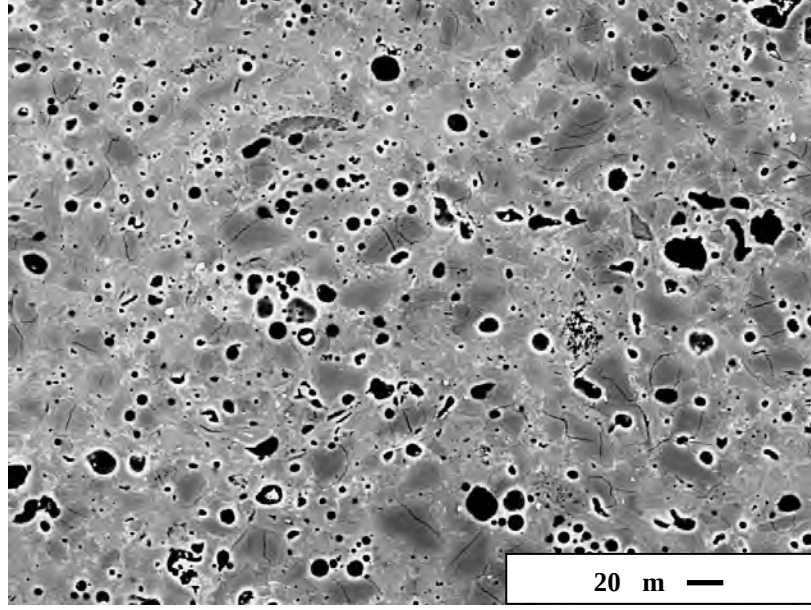
ton ile görülen kısımlar kuvars tanelerini, siyah renkli kısımlar poroziteleri göstermektedir.



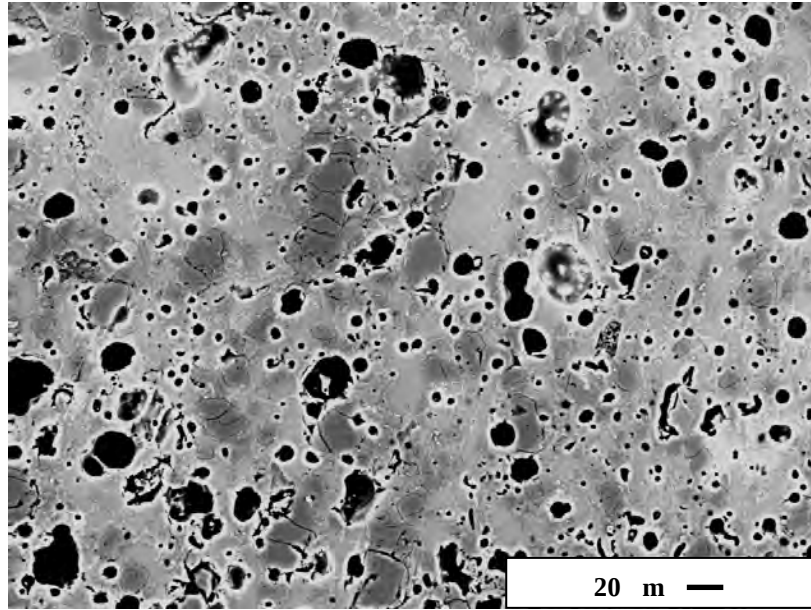
Şekil 4.140. 4 saat öğütme süresi ile hazırlanan D-5 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.



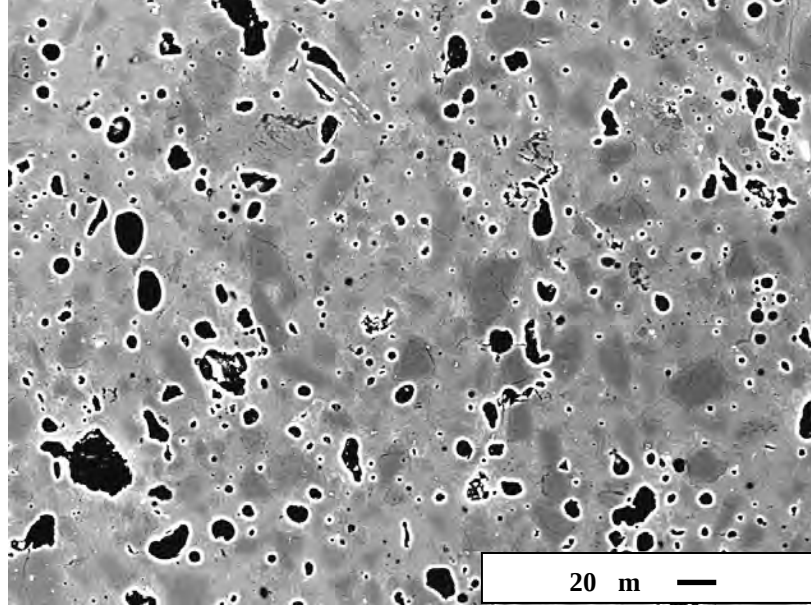
Şekil 4.141. 6 saat öğütme süresi ile hazırlanan D-5 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.



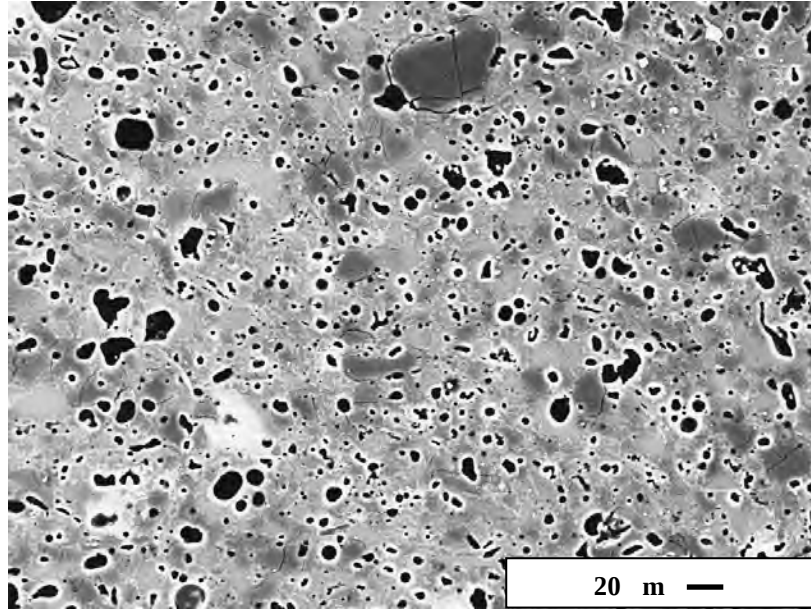
Şekil 4.142. 7 saat öğütme süresi ile hazırlanan D-5 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.



Şekil 4.143. 4 saat öğütme süresi ile hazırlanan BM283-3 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.



Şekil 4.144. 6 saat öğütme süresi ile hazırlanan BM283-3 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.



Şekil 4.145. 7 saat öğütme süresi ile hazırlanan BM283-3 kodlu bünyeden alınmış geri yansıyan elektron görüntüsü.

Farklı tane boyut ve dağılımında hazırlanan bünyelerin mikroyapı görüntülerinde dikkat çeken noktalardan biri porların boyut, şekil ve

miktarlarındaki farklılıktır. Her iki bünye için de öğütme süresinin artması ve buna bağlı olarak çamurun tane boyutunun düşmesi ile birlikte por boyutları küçülmüş, por şekilleri daha küresel hale gelmiştir. Tane boyutunun bünyelerin sinterleme özellikleri üzerine olan etkisine dair bilgiler Bölüm 2.3.2.1’de verilmiştir. Bunun yanı sıra bünye mikroyapılarındaki kalıntı kuvars tane boyutlarındaki farklılık dikkat çekicidir. Artan öğütme süresi ve çamurun tane boyutundaki küçülmeye birlikte kalıntı kuvars tane boyutlarındaki küçülme yapılan mikroyapı analizlerinde görülmektedir. Buna bağlı olarak kuvars taneleri içerisinde ve etrafında oluşan mikro çatlakların sayısında azalma görülmektedir. Bünyelerin mikroyapı incelemeleri göstermektedir ki; çamurun tane boyutunun düşmesiyle bünyelerin sinterlenebilirliği artar, kapalı porozite miktarı azalır, kalıntı kuvars tanelerinin boyutu düşer. Başlangıç kompozisyonunda kullanılan kuvars tanelerinin boyutlarının düşürülmesi ile bünye mikroyapılarında por boyutlarının, kalıntı kuvars boyutlarının ve mikro çatlakların azaldığını gösteren çalışmalar literatürde yer almaktadır (Hutchings ve ark. 2006, Stubna ve ark. 2007, Junior ve ark. 2008).

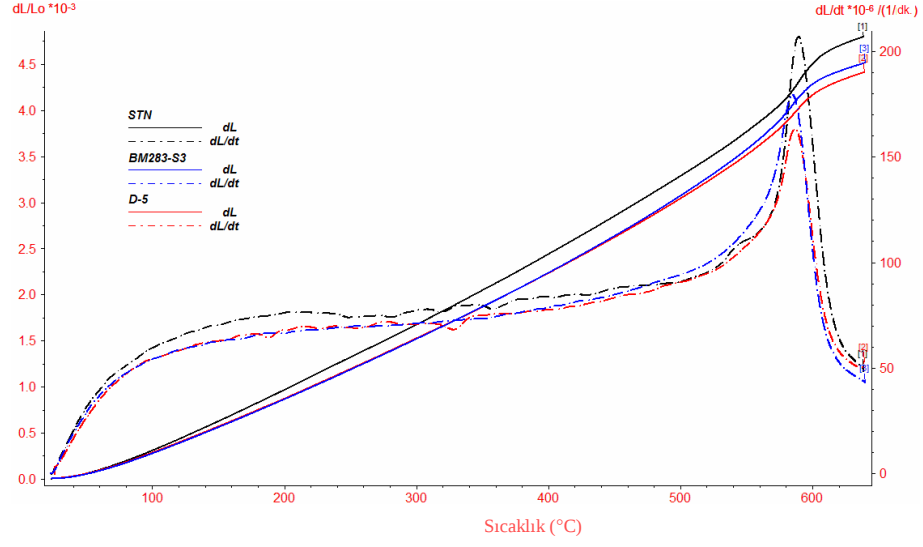
Bölüm 4.4.2.1’de belirtildiği gibi bünyelerin teknik özellikleri incelendiğinde ortalama tane boyutundaki artışla birlikte pişmiş mukavemet değerlerinde belirgin bir düşüş tespit elde edilmiştir. Bunun nedeni ortalama tane boyutundaki artışla birlikte artan kapalı porozite boyut ve miktarıdır. Seramik bünyelerde pişme mukavemeti üzerine etki eden bir diğer parametre sinterleme sırasında bünye mikroyapısında artık bir faz olarak kalan kuvarsın tane boyutudur. Porselen bünyelerde kullanılan kuvarsın tane boyutu düştükçe bünyelerde oluşan mikro çatlakların sayısı ve miktarı azalmakta, daha az sayıda kapalı porozite oluşmaktadır (Stathis ve ark. 2004). Bu veriler bünyelerin kırılma mukavemetinin kapalı por şekil ve miktarı ve kalıntı kuvarsın tane boyutu ile olan ilişkisini desteklemektedir.

Farklı öğütme sürelerinde hazırlanan bünyelerin ısı genleşme davranışları Şekil 4.146 ve Şekil 4.147’de, 400 °C’deki ısı genleşme katsayısı değerleri Çizelge 4.49’da verilmiştir. BM283-S3 ve D-5 bünyelerinin standart öğütme süresindeki (6 saat) ısı genleşme değerine benzer şekilde 4 ve 7 saatlik öğütme sürelerinde de her iki bünyenin ısı genleşme değeri standart bünyeye göre

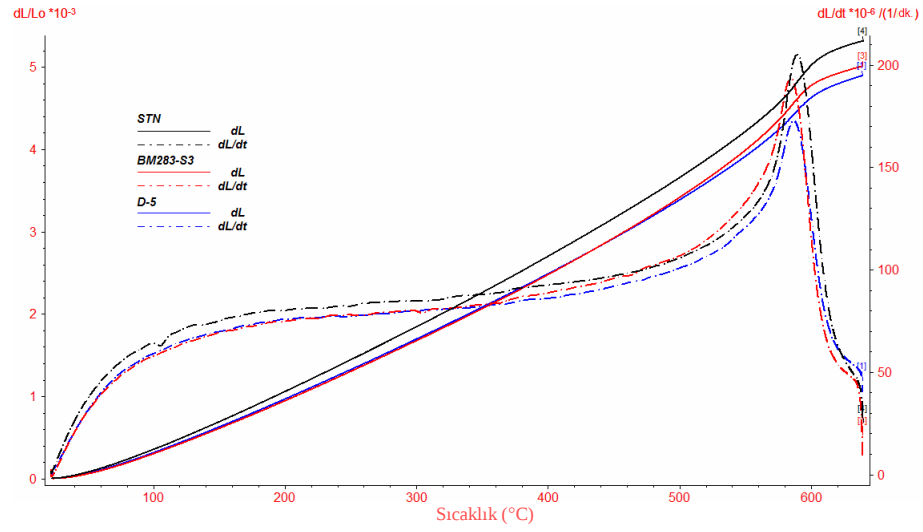
daha düşüktür. Bunun yanı sıra, yine bünyelerin kalıntı kuvars miktarına bağlı olarak değişen pik şiddetleri de standarda göre düşük olarak elde edilmiştir. Ancak bünyelerin ısı genleşme davranışları incelendiğinde, öğütme süresinin artması ile birlikte ısı genleşme değerlerindeki artış dikkat çekmektedir. Porselen karo bünyelerinde tane boyutunun düşmesiyle birlikte bünyelerdeki kuvars tanelerinin çözünürlüğü artmakta ve kalıntı kuvars miktarı azalmakta, buna bağlı olarak da bünyelerin ısı genleşme değerlerinin düşmesi beklenmektedir. Çünkü kristal yapıdaki kuvarsın ısı genleşme katsayısı amorf yapıdaki kuvarstan oldukça yüksektir. Bu yüzden kuvarsın çözünerek camsı faz yapısına dahil olması bünyelerin ısı genleşme katsayısı değerlerini düşürmektedir. Bünyelerin ısı genleşme katsayısı değerlerini etkileyen diğer parametreler bünye yoğunluğu ve mikroyapısıdır. Bünye yoğunluğunun azalması ve mikroyapıda çatlaklardaki artış bünyelerin ısı genleşme katsayısı değerini düşürmektedir. Farklı öğütme sürelerinde hazırlanan BM283-S3 ve D-5 bünyelerinde öğütme süresindeki artışla birlikte kapalı por miktarları azalmakta ve buna bağlı olarak bünye yoğunlukları da artmaktadır (Çizelge 4.47 ve Çizelge 4.48). Ayrıca artan öğütme süresi ile azalan kuvars tane boyutuna bağlı olarak oluşan mikro çatlakların boyutu ve miktarındaki azalma yapılan mikroyapı incelemelerinde görülmektedir. Bu nedenle artan öğütme süresi ile bünyelerde azalan kalıntı kuvars boyut ve miktarına rağmen bünyelerin ısı genleşme katsayıları artan öğütme süresi ile birlikte artmıştır.

Çizelge 4.49. Farklı öğütme sürelerinde standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait ısı genleşme katsayısı değerleri

	CTE, $10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20-400°C)		
	4 saat öğütme	6 saat öğütme	7 saat öğütme
STN	70,7	77,6	78,6
BM283-S3	65,3	68,7	71,7
D-5	65,5	72,8	73,6



Şekil 4.146. 4 saat öğütülme sonucunda oluşturulan standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait dilatometre eğrileri.



Şekil 4.147. 7 saat öğütülme sonucunda oluşturulan standart bünye ile BM283-S3 ve D-5 bünyelerine ait dilatometre eğrileri.

5. GENEL SONUÇLAR

Porselen karo bünyelerinin sinterleme davranış ve mekanizmalarının kompozisyona ve tane boyutuna bağlı olarak incelendiği ve yeni porselen karo reçetelerinin geliştirilerek, porselen karo bünyelerinin sinterleme hızlarının arttırılması ve/veya sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi, bununla birlikte öğütme maliyetlerinin azaltılması amaçlanarak yapılan bu çalışmada aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

1. Porselen karo bünyelerinde, sinterleme sırasında gelişen camsı fazın yumuşama sıcaklıklarının ve viskozitelerinin düşürülmesi ile bünyelerin sinterleme süre ve sıcaklıkları düşürülebilmektedir.
2. Camsı faz kompozisyonlarında aşağıdaki oksit oranlarının oluşturulması halinde en düşük yumuşama sıcaklığı ve en düşük viskozite elde edilmiştir.
 - $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O} \cong 2,5$
 - $\text{MgO} / \text{CaO} \cong < 1$
 - $\text{Na}_2\text{O} / \text{Li}_2\text{O} \cong 4,30$
 - $\text{R}_2\text{O} / \text{RO} \cong 0,55-0,40 / 0,45-0,60$
 - $\Sigma\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cong 5,0$
3. Camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesini düşürmedeki en etkin parametre kompozisyona yapılan Li_2O ilavesidir. Bunun dışında kompozisyonda özellikle toplam alkali miktarının arttırılması ve bununla birlikte uygun oranlarda alkali ve toprak alkali oksit oranlarının oluşturulması camsı fazın yumuşama sıcaklık ve viskozitesini belirgin şekilde düşürmektedir.
4. Düşük yumuşama sıcaklıklarına sahip ve düşük viskozitede olan camsı faz kompozisyonları üzerinden geliştirilen bünye reçeteleri ile porselen karo bünyelerinin pişirim sıcaklığının $1185\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürülmesi mümkün olmuştur. Oluşturulan kompozisyonlarla bünyelerin sinterleme hızı arttırılmış ($34,49 \times 10^{-3}$) böylece pişirim süreleri 55 dakikadan 35 dakikalara kadar düşmüştür.

5. Düşük yumuşama sıcaklığına ve viskozitesine sahip camsı faz kompozisyonları üzerinden geliştirilen bünye kompozisyonlarında özellikle artan Li_2O ve toplam alkali miktarı ile optimum MgO/CaO oranının sağlanması halinde sinterleme sırasında gelişen camsı fazın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesi belirgin bir şekilde düşerek bünyelerin sinterleme hızının artırmış, böylece bünyelerin daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde pişirilmesi mümkün olmuştur.
6. Camsı faz çalışmalarında, azalan MgO/CaO oranı ile birlikte camsı fazın oluşum sıcaklığı ve viskozitesi düşmektedir. Ancak bünye reçete çalışmalarında kompozisyona giren CaO bünyenin sinterlenebilirliğini olumsuz yönde etkilemekte, bünye sinterleme sıcaklıkları artan MgO/CaO oranı ile birlikte düşmektedir. Bünye reçete çalışmalarında artan CaO miktarı ile birlikte sinterleme sıcaklıklarının artmasının nedeni; CaO 'in sinterleme sürecinde camsı yapı içerisine girmeyip anortit kristallerini oluşturması ile vitrifikasyonu sınırlandırmasıdır.
7. Pişirim sürecinde bünyelerde gelişen camsı fazın viskozitesi bünyelerdeki kalıntı ve yeni gelişen faz miktarlarını etkilemektedir. Geliştirilen bünyelerde camsı fazın düşük viskozitesi daha fazla miktarda albitin çözünmesini sağlamıştır. Bunun yanı sıra, özellikle Li_2O ilavesi ile geliştirilen bünyede düşük viskozitedeki camsı faz oluşumu müllit kristalizasyonunu artırarak kristalizasyonun daha uzun iğnemsî kristaller şeklinde gerçekleşmesini sağlamıştır.
8. Bünyelerde sinterleme sırasında gelişen iğnemsî şekilli müllit ve anortit kristalleri bünyenin mekanik özelliklerini geliştirmekte, bünyelerin pişmiş mukavemetinde artışa neden olmaktadır. Bunun dışında artan kristal faz miktarı, camsı matris içindeki kristal fazların yüksek opaklaştırıcı etkisiyle bünyelerin L değerlerini artırmaktadır.
9. Bünyeye yapılan Li_2O ilavesi, bünyenin kuvars çözünürlüğünü artırmış aynı zamanda anortit fazının yanında özellikle müllit fazının miktarının ve kristal boyutunun artması deformasyon direncini artırmış, deformasyon hızı ve toplam deformasyon miktarını düşürmüştür.

10. Geliştirilen reçeteler üzerinde yapılan öğütme çalışmaları, bünyelerin daha düşük sıcaklık ve/veya daha kısa sürelerde sinterlenebilmesinin yanı sıra daha kısa öğütme sürelerinde, daha yüksek elek bakiyelerde çalışılarak da bünyelerin sinterlenmesinin mümkün olduğunu göstermiştir. Bu şekilde öğütme aşamasında tüketilen enerjinin düşürülmesi ve de üretim kapasitelerinin arttırılması mümkün olabilecektir.
11. Çalışmalarda öğütme süresinin artması, tane boyut ve dağılımının incelmesi ile birlikte bünyelerin mikroyapılarındaki porozite boyut ve miktarı ile kalıntı kuvars boyutu düşmüştür. Bu nedenle tane boyutunun düşmesiyle bünyelerin mukavemet değerleri artmıştır.

6. ÖNERİLER

Yapılan doktora çalışmasında yeni geliştirilen porselen karo bünye kompozisyonları ile porselen karo bünyelerinin sinterlenme süre ve sıcaklıkları düşürülmüştür. Bunun yanı sıra bünyelerin mukavemet ve deformasyon değerlerinin standarttan yüksek olması porselen karo bünyelerinin daha ince üretilmesini mümkün kılmaktadır. Bünyelerin kalınlık değerlerinin düşürülmesi; kullanılan hammadde miktarının ve nakliye maliyetlerinin düşürülmesi gibi avantajları da beraberinde getirecektir.

Bünyelerin hızlı sinterlenmesinden dolayı artan kapalı por miktarları, yapılacak uygun ilavelerle daha da arttırılarak ısı iletkenliği düşük porselen karo kompozisyonları geliştirilebilir. Geliştirilen bünyelerin düşük camsı faz viskozitesi ve düşük sinterleme sıcaklığı, uygun ilavelerin kullanım alanını genişleterek avantaj sağlayacaktır.

Yapılan öğütme çalışmaları, standartlara göre daha yüksek elek bakiye değerlerinde çalışılması halinde standart porselen karo süre ve sıcaklığında bünyelerin sinterlenmesinin mümkün olduğunu göstermektedir. Bünyelerin genel olarak teknik özellikleri standart değerlere uygunken, kapalı por % lerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Hızlı sinterlemeden kaynaklanan yüksek oranlardaki kapalı porlar, parlatılarak da kullanılan teknik porselen karo bünyelerinin lekelenme dayanımını olumsuz yönde etkileyebilecektir. Bu yönde, sinterleme tepe sıcaklığındaki bekleme zamanlarında yapılacak yeni düzenlemeler ve fırın rejim çalışmaları yapılarak lekelenme dayanımının iyileştirilebileceği düşünülmektedir. Diğer yandan, bünyelerde lekelenme dayanımını iyileştirecek yönde düşük sıcaklıkta olgunlaşan üst sır kompozisyonlarının geliştirme çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Amoros, J.L., Orts, M.J., Garcia-Ten, J., Gozalbo, A. (2007), Sanchez, E., *Effect of geen porous texture on porcelain tile properties*. Jour. of Eur. Ceram. Soc., 27, 2295-2301.
- Anonim (2001), *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Taş ve toprağa dayalı sanayii özel ihtisas komisyonu raporu (Seramik kaplama malzemeleri, seramik sağlık gereçleri, teknik seramik)*, Ankara
www.dpt.gov.tr/DocObjects/Download/3302/oik568.pdf
- Anonim (2002a), *Applied ceramic technology*, Volume I, SACMI IMOLA s.c. a r.l., Italy.
- Anonim (2002b), *Applied ceramic technology*, Volume II, SACMI IMOLA s.c. a r.l., Italy.
- Anonim (2005), *Porselen karo bünyelerine borik asit ilavelerinin etkileri*,
<http://bren.gov.tr/proje.ozet.php?id=1265>
- Anonim (2006), *Borates in ceramic tile bodies*,
<http://www.borax.com/pdfs/EUF.Borates.BoratesInCeramicTileBodies.pdf>
- Anonim (2008), *T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı 2007-2013 Taş ve toprağa dayalı sanayiler özel ihtisas komisyonu raporu*, Cilt 2, Ankara
<http://www.dpt.gov.tr/PortalDesign/PortalControls/WebContentGosterim.aspx?DokumanRef=1166>
- Badger, W.B. ve Hummel F.A. (1985), *Phase equilibrium in system LiAlSiO₄-NaAlSiO₄-SiO₂*, J. Am. Ceram. Soc., 68[2], C-46–C-47.
- Becker, C. R., Carty, W.M., Schillinger, E. (1999), *The effect of sodium/potassium ratio on melting in triaxial porcelains*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 20[2].
- Becker, C.R., Misture, S.T., Carty, W.M. (2000), *The role of flux choice in triaxial whiteware bodies*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 21, [2], 15-29.
- Bernardin, A.M., Medeiros, D.S. ve Riella, H.G. (2006), *Pyroplasticity in porcelain tiles*, Materials Science and Engineering, 427, 316-319.

- Biffi, G. (1999), *Porcelain stoneware - production manual and methods of use*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza.
- Bockris, J., Mackenzie O'M., Kitchener J.A. (1955), *Viscous flow in silica and binary liquid silicates*, Trans. Faraday Soc., 51, 1734-1748.
- Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M.A., Fernandez, J.F. (2007), *Properties related phase evolution in porcelain ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issues 13-15, 4065-4069.
- Carty, W.M. ve Senapati, U. (1998), *Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour*, J. Am. Ceram. Soc., 81(1), 3-20.
- Cavalante, T. ve Dondi, P.M. (2004), *The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware*, Ceram. Int., 30, 953-963.
- Ceylan, A., Ebeoğlu, M.F., Küçük, A. (2005), *Farklı tür feldspat ilavelerinin yer karosu bünyesine etkilerinin incelenmesi*, Seramik Türkiye, No.7, 131-137.
- Chandra, N., Agnihotri, N., Bhasin S., Khan A.F. (2005), *Effect of talc addition on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles*, Jour. Euro. Ceram. Soc., 25(1), 81-88.
- Chatterjee A., Chitwadgi, S., Kulkarni, M., Kaviraj A.K. (2001), *Effect of sodium and potassium feldspar ratio on the phase development and microstructure of fired porcelain tiles*, Tile & Brick International, Vol. 17, 104-107.
- Correia, S.L., Hotza D., Segadaes, A.M. (2004), *Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water absorption of triaxial ceramic bodies using experiments design*, Ceram. International, Volume 30, Issue 6, 917-922.
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M.J. (2001), *Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing*, Eur. J. Mineral, Volume 13, 621-634.
- Çapoglu, A. ve Taskiran M.U. (2004), *Processing of ultra white porcelainized stoneware based on anorthite*, Key Engineering Materials Vols. 264-268, 1495-1498

- Çiğdemir, G., Kara, A., Kara, F. (2005), *Porselen karo bünyelerinin kompozisyon-sinterleme davranışı ilişkilerin incelenmesi*, SERES III. Uluslararası Katılımlı Sermaik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri, 570-581
- Dana K., Das S., Swapan, K.D. (2004), *Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system*, J. of Eur. Ceram. Soc., Volume 24, Issues 10-11, 3169.
- Das, S., Kr. ve Dana, K. (2003), *Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar containing porcelain bodies*, Thermochimica Acta, 406, 199-206.
- Dondi, M., Ercolani, G., Melandri, C., Mingazzini, C., Marsigli, M. (1999), *The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties*, Interceram, Vol. 48 No.2, 75-83
- Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimondo, M., Argani, A., Di Primio, S. (2002), *The influence of magnesium silicates on technological behaviour of porcelain stoneware tiles*, Key Engineering Materials Vols. 206-213, 1795-1798.
- Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M. Ve Salucci, F. (2003), *Influence of mineralogy and particle size on the technological properties of ball clays for porcelainized stoneware tiles*, Tile & Brick Int., 19, 76-85.
- Earl, D.A. ve Ahmed M. (2003), *Characterization of glaze melting behaviour with hot stage microscopy*, Ceram. Eng. Proc., 24 [2], 3-12.
- Eppler, R. A. ve Eppler, D. R. (2000), *Glazes and glass coatings*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio.
- Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A., Jazayeri, S.H. (2005), *The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles*, Ceramics International, 31, 233-240.
- Eyring, H. (1935 a), *The activated complex in chemical reactions*, J. Chem. Phys., 3, 107-115.
- Eyring, H. (1935 b), *The activated complex and the absolute rate of chemical reactions*, Chem. Rev., 3, 65-77.

- Ferrari, S., Gualtieri, A.F., Bellarmi, T., Pasquali, C. (2004), *The use of talc in super-white porcelain tile bodies: mineralogy, chemistry and microstructure*, Materials and Processes, 69-83.
- Gao, Y. ve Cramer, C. (2005), *Mixed cation effects in glasses with three types of alkali ions*, Solid State Ionics, 176, 2279-2284.
- German, R.M. (1996), *Sintering theory and practice*, A Wiley-interscience publication, New York.
- German, R.M., *Fundamentals of sintering*, Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook, Vol. 4, 260-269.
- Giacomini P. (2008), *World production and consumption of ceramic tiles*, Ceramic World Review, N. 78, Ağustos-Ekim, 56-74.
- Gil, C., Peiro, M.C., Gomez, J.J., Chiva, L., Cersueleo, E. Ve Carda, J.B. (2006), *Study of porosity in porcelain tile bodies*, Qualicer 2006, Castellon, Spain, Pos 43-48
- Gines, F., Orenge, A., Sheth, A., Thiery, D. (2004), *Use of spodumene in fabricating technological porcelain tile bodies*, Qualicer, 229-232
- Haigh, M. (1997), *Spodumene : a source of the versatile element lithium*, J. Am. Ceram. Soc., 76 (4), 75-78
- Hackley, V. A., Lum, L.S., Gintautas, V., Ferraris, C. F. (2004), *Particle size analysis by laser diffraction spectrometry: application to cementitious powders*, National Institute of Standards and Technology, Department of Commerce, USA.
- Hogg, R. ve Cho, H. (2000), *A review of breakage behaviour in fine grinding by stirred media milling*, Powder Science and Thecnology in Japan, KONA, 18, 9-19.
- Hutchings, I.M., Xu, Y., Sanchez, E., Ibanez, M.J. ve Quereda, M.F. (2006), *Porcelain tile microstructure: implications for polishability*, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 1035-1042.
- Iqbal, Y. ve Lee, W.E. (1999), *Fired porcelain microstructures revisited*, J. Am. Ceram. Soc., 82 (121), 3584–3590.
- Iqbal, Y., Messer, P.F., Lee, W.E. (2000), *Microstructural evolution in triaxial porcelain*, J. Am. Ceram. Soc. 83 (12), 3121–3127.

- Jagota, A. ve Dawson, P.R. (1990), *Simulation of the viscous sintering of two particles*, J. Am. Ceram. Soc., 73, (1), 173-177.
- Junior, A.D.N., Hotza, D., Soler, V.C. ve Vilches, E.S. (2008), *Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile*, Jour. Euro. Ceram. Soc., 28, 2629-2637.
- Kara, A., Özer, F., Kayacı, K., Özer, P. (2006), *Development of a multipurpose tile body: phase and microstructural development*, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 3769.
- Kim, H.S. ve So, J.Y. (2000), *Microstructural control of sintered glass-ceramics in silicate system*, J. Cer. Pross., 1, (2), 96-101.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. (1976), *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons., Inc., Canada.
- Kirchheim, R. (2003), *On the mobility of alkaline earth ions in mixed alkali alkaline earth silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 328, 157-163.
- Klein, G., Schulze, G., Gerl, S. Ve Sachweh, J. (2005), *optimization of the Maxmill for wet grinding of ceramic slips*, Interceram, 54, 320-327.
- Kocabaş, M.S. (2007), *Porselen karo ve anortit minerali ile geliştirilen kompozisyona magnezyumlu kil ve/veya handit ilavesinin teknolojik özellikler üzerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- Küçük, A.S. (2009), *Porselen karo üretiminde öğütme verimliliği ve üretim süreçlerine etkileri*, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- Lakatos, T., Johanson, L.G., Simmingsköld, B. (1972), *The effect of some glass components on the viscosity of glass*, 27 (2), 25-28
- Laughlin W.T. ve Uhlmann D.R. (1972), *Viscous flow in simple organic liquids*, J. Pyhs. Chem. 76, 2317-2325
- Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T. ve Iqbal, Y. (2008), *Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., 28, 465-471.

- Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G.C. ve Cannillo, V. (2001), *Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: as a microstructural approach*, J. Eur. Ceram. Soc., 21, 785-793.
- Levin, E.M., Robbins, C.R., McMurdie H.F. (1964), *Phase diagrams for ceramists/Compiled at The National Bureau of Standards*, The American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio, U.S.A.
- Levin, E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. ve Reser, M.E., *Phase diagrams for ceramists*, Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, A.B.D., 265-285.
- Lu, H.Y., Wang, W.L., Tuan, W.H., Lin, M.H. (2004), *Acicular mullite in vitrified kaolin*, J. Am. Ceram. Soc., 87 (10), 1843-1847.
- Manfredini, T., Pellacani, G.C., Romagnoli, M. (1995), *Porcelainized stoneware tile*, Am. Ceram. Soc. Bull., 74,76-79
- Marchetti, B. ve Revel, G.M. (2002), *On line density measurement on green ceramic tiles uncertainty analysis*, Qualicer 2002, Castellon, Spain, P. GI-11-23.
- Martín-Márquez, J., Rincón J.M., Romero, M. (2008), *Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles*, Ceramics International, Vol. 34, 8, 1867-1873.
- Martín-Márquez, J., Rincón J.M., Romero, M. (2010), *Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies*, Journal of the European Ceramic Society, Basımda.
- Matteucci, F., Dondi, M., Guarini, G. (2002), *Effect of soda-lime glass on sintering end technological properties of porcelain stoneware tiles*, International Ceramics, 873-880
- Matusita, K., Sakka, S., Miyanishi, K. (1975), *Viscosity of mixed-alkali glass*, J. Non-Cryst. Solids, 17, 436-439.
- Mcconville, J. ve Lee, W. E. (2005), *Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite*, J. Am. Ceram. Soc., 88 (8), 2267.
- Merivale, C. (2003), *Lithium in ceramics*, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 82, No.4.

- Moreno, A., Garcia-Ten, J., Sanz, V., Gozalbo, A. (2000), *Feasibility of using frits as raw materials in porcelain tile compositions*, Qualicer, 237-251.
- Moreno, A., Garcia-Ten, J., Bou, E., Gozalbo, A. (2000), *Using boron as an auxiliary flux in porcelain tile compositions*, Qualicer, 77-91.
- Mostafa, A.A., El-Maghraby, A., Naga, S.M., Ibrahim, D.M. (2002), *Role of borate frit as co-flux in tile bodies*, British Ceramic Transactions, Vol. 101 No.3, 120-123.
- Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S., Ghatak, S. (2003), *Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay*, Ceramics International, 29, 587-597.
- Mysen, B.O. ve Richet, P. (2005), *Silicate glasses and melts – properties and structure*, Elseiver, Amsterdam.
- Nassetti, G. ve Hessling, G. (2003), *New developments in porcelain tile body grinding*, Ceramic World Review, 50, 124-134.
- Natrup, F., Bracht H., Martiny C., Murugavel S. ve Roling B. (2002), Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 3225.
- Nemilov, S.V. (1969), *J.Appl. Chem. USSR*, Eng. Trans. 42, 46
- Neuville D.R. ve Richet P. (1991), *Viscosity and mixing in molten (Ca,Mg) pyroxenes and garnets*, Geochim. Cosmochim. Acta 55, 1011-1020.
- Noaves O.A.P., Manfredini, T. (1996), *A model to predict the mechanical strength of a green ceramic body*, Qualicer 96, Castellon, Spain, 149-168.
- Paganelli, M. (2002), *Using the optical dilatometer*, Am. Ceram. Soc. Bull., 81, 25-30.
- Paganelli, M. ve Sighinolfi, D. (2008), *Understanding the behaviour of glazes with the automatic heating microscope*, cfi/Ber. DKG, 85, No. 5, 63-67.
- Pabst, W., Kunes, K., Havrda, J., Gregorov, E. (2000), *A note on particle size analyses of kaolins and clays*, J. Eur. Ceram. Soc., 20, 1429-1437.
- Poole, J.P. (1949), *Low-temperature viscosity of alkali silicate glasses*, J. Am. Ceram. Soc., 32 (7), 230-233.
- Rahaman, M.N. (2003), *Ceramic processing and sintering*, Taylor and Francis Group, U.S.A.

- Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A., Esposito, L. (2007), *Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body*, Ceramics International, Vol. 33, Issue 5, Pages 727-733.
- Rawson, A.H. (1980), *Properties and applications of glass*, 34, Elsevier Science, Amsterdam.
- Reed, J. S. (1995), *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Richerson, D.W. (1982), *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use In Design*, New York.
- Sabrina, M. ve Albers, A.P. (2002), *The effects of borates on the vitrification behaviour of a porcelain body*, Qualicer, 133-137.
- Salem, A., Jazayeri, S.H., Rastelli, E., Timellini, G. (2008), *Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite*, Journal of Materials Processing Technology, Yayında.
- Salam, E.H., Naga S.M., İbrahim D.M. (1984), *Mode of Talc addition and its effect on the properties of ceramic bodies*, Ceramics International, 10 (3), 87-92. MG
- Sanchez, E., Orts, M.J., Garcia-Ten, K., Cantavella, V. (2001), *Porcelain tile composition effect on phase formation and end product*, Am. Ceram. Soc. Bull. 80 (6), 43-49.
- Sanchez, E. (2002), *Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process*, Qualicer, 57-83.
- Sanchez, E.C., Torres, E.M., Diaz, C. ve Saito, F. (2004), *Effects of grinding of the feldspar in the sintering using a planetary ball mill*, J. Mat. Process. Tech., 152, 284-290.
- Savorani, G. ve Biffi, G. (2002), *The production of porcelain stoneware: economic & marketing considerations*, International Ceramics Journal, June 52-57.
- Scherer, G.W. (1987), *Viscous Sintering of Inorganic Gels*, Surface and Colloid Science, Vol. 14, E. Matijevic (Plenum Publ. Corp., New York), 265-

Scharrer, J. F., Geol. J. (1950), 58, No.5, 514

Scholes, S.R. (1952), *Modern Glass Practice*, Department of Glass Technology, New York State College of Ceramics Alfred, New York, Industrial Publications, Inc., Chicago.

Scholze, H. (1991), *Glass : Nature, structure and properties*, Springer-Verlag, New York.

Shartsis, L., Spinner, S., Capps, W. (1952), *Density, expansivity and viscosity of molten alkali silicates*, J. Am. Ceram. Soc., 35 (6), 155-160.

Shelby, J.E. (2005), *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Shen, J. ve Gren, D.J. (2004), *Effec of K/Na Ratio in mixed alkali lime silicate glasses on the rheological and physical proprties*, Journal of Non-Crtystalline Solids, 344, 66-72.

Singer, F. Ve Singer, S.S. (1971), *Industrial Ceramics*, Chapman and Hall, London. MG

Sivaldo, L.C., Hotza, D. ve Segadaes, A.M. (2008), *Predicting porosity content intriaxial porcelain bodies as a function of raw materials contents*, J. Mater. Sci., 43, 696-701.

Souza, G.P., Messer, P.F. ve Lee, W.E. (2006), *Effect of varying quartz particle size and firing atmosphere on densification of Brazilian clay based stoneware*, J. Am. Ceram. Soc., 89, 1993-2002.

Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J. ve Ftikosa, C. (2004), *Effet of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain*, Jour. Euro. Ceram. Soc., 24, 2357-2366

Stebbins, J. F. (1998), *Cation sites in mixed-alkali oxide glasses: correlations of NMR chemical shift data with site size and bond distance*, Solid State Ionics, 112, 137-141.

Stubna, I., Trnik, A. Ve Vozar, L. (2007), *Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles*, Ceram. Int., 33, 1287-1291.

- Swapan, D. ve Kausik, D. (2003), *Differences in densification behaviour of K and Na-feldspar- containing porcelain bodies*, Thermochemica Acta, 406 (1-2), 199.
- Taskiran, M.U., Demirkol, N., Capoglu, A. (2005), *A new porcelainised stoneware material based on anorthite*, Journal of the European Ceramic Society 25, 293-300
- Taskiran, M.U., Demirkol N., Capoglu, A. (2006), *Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelainised stoneware*, Ceram. Int., 32, 325-330
- Todorovic, M. Ve Radonjic, L. (1989), *Study of the mixed alkali effect in glasses and its relation to glass structure and alkali earth ion content*, Ceramics International, 15, 383-388.
- Töre İ. (1999), *Siyenit hammaddesinin seramik bünyelere etkilerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., Rambaldi, E. (2007), *New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics*, Journal of The European Ceramic Society, 27, 1875-1881.
- Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R., Ferreira, J.M.F. (2006), *Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies*, J. Eur. Ceram. Soc., 26 (7), 1131-1139.
- Uchino, T. ve Yoko, T. (1999), *Sodium and lithium environments in single – and mixed – alkali silicate glasses*, Journal of Physical Chemistry B, 103 (11), 1854-1858.
- Vari, A. (2000), *Raw material preparation and forming of ceramic tiles*, S.A.L.A., Modena, Italy.
- Varshneya, A.K. (1994), *Fundamentals of inorganic glasses*, New York State College of Ceramics, Alfred University, Academic Pres, Inc., An Imprint of Elsevier, Alfred New York.
- Vilches, E.S. (2002), *Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process*, Qualicer 2002, Castellon, Spain, con-57-83.
- Villegas-Palacio, S. ve Dinger, D.R. (1996), *PSD effects on firing properties of porcelains I-II*, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 75, n. 7, 71-83.

- Viola, C. ve Kovic, B.T. (1994), *Vitrified stoneware or porcelain? Development and improvements in the ceramic technology of the high sintering floor tiles*, Fine porcelain stoneware tiles technology, production, marketing
- Volf, M.B. (1990), *Technical Approach to Glass*, Glass Science and Technology 10, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo.
- Worrall, W. E. (1982), *Ceramic raw materials*.
- Zanelli, C., Dondi, M., Raimondo, M. (2003), *Phase transformations during liquid phase sintering: A petrological approach*, CNR-ISTEC, Italy
- Zanelli, C., Raimondo, M., Dondi, M., Guarini, G., Tenorio Cavalcante, P.M. (2004), *Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles*, Qualicer, 247-259.