

**DENEY TASARIMI YÖNTEMİ
KULLANILARAK OKSİT
ORANLARININ YER KAROSU
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Ahu ÇELEBİ
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Nisan-2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 090210**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ahu ÇELEBİ'nin “Deney Tasarımı Yöntemi Kullanılarak Oksit Oranlarının Yer Karosu Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Ana Bilim Dalındaki, Doktora Tezi 28.04.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisans Üstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza	
Üye (Tez Danışmanı): Doç. Dr. GÜRSOY ARSLAN		
Üye : Prof. Dr. NURAN AY		
Üye : Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI		
Üye : Yard. Doç. Dr. NURŞEN KOÇ		
Üye : Yard. Doç. Dr. AYŞE KALEMTAŞ		

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

DENEY TASARIMI YÖNTEMİ KULLANILARAK OKSİT ORANLARININ YER KAROSU ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ahu ÇELEBİ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN

2015, 128 sayfa

Seramik sektörünün üretim maliyetleri içinde enerjinin payı, pişirim ve kurutma işlemlerindeki enerji tüketimi dikkate alındığında diğer sektörlere oranla oldukça yüksektir. Seramik üretim sürecinde pek çok değişken mevcuttur. Kompozisyon ve tasarımının, yer karosu bünyelerinin sinterleme davranışı ve mekanizmaları üzerine olan etkilerini bilmek endüstriyel, bilimsel, teknolojik ve ekonomik açıdan düşük sıcaklık ve/veya daha kısa zamanlarda sinterlenen yer karo bünye kompozisyonlarının hazırlanmasında faydalı olacaktır. Ancak ilgili değişkenlerin fazla sayıda olması her bir değişkenin istenen sınırlar içinde tutulmasını güçleştirmektedir. Bu çalışmada, çok faktörlü deney tasarımı kullanılarak Seger formulasyonundaki bileşenlerin çeşitli oranlarının ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO) yer karosu hızlı pişiriminde yapı özellik ilişkileri araştırılmıştır. $2^{13}3^2$ faktöriyel deney tasarımı uygulanarak 3 ana faktörün ve birbirleriyle etkileşimlerinin yer karosu reçetelerinden üretilen numunelerde; % su emme, % toplam küçülme, ham mukavemet ve pişmiş mukavemet üzerine etkileri incelenmiştir. Örneklerin minerolojik ve faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD) ve Rietveld faz analiz metodu kullanılarak, mikroyapı incelemesi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Sonuçlar MINITAB 13.20 istatistiksel paket programı ile analiz edilmiştir. Nihai özellikler üzerinde etkili olan faktörlerin ana faktörler olduğu, etkileşim faktörlerinin çok fazla etkili olmadığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yer Karosu, Deney Tasarımı, Seger Oranları, Hızlı Pişirim

ABSTRACT

PhD Dissertation

INVESTIGATION OF OXIDE RATIO EFFECTS ON TILE CHARACTERISTICS BY USING EXPERIMENTAL DESIGN METHOD

Ahu ÇELEBİ

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN

2015, 128 pages

Seramic sector is one of the leading energy consuming industry for which of production factors primarily on firing and drying. Industry needs to reduce costs in order to gain competitive advantages to survive so this important necessity enforced numerous research and development efforts especially focused on fast firing. To investigation of the effects of composition and design of receipt using in floor tile production especially on the mechanism of sintering behaviour of ceramic body are very essential issues to regenerate new inovative receipt on fast firing. Because there are large number of variables forming the recipe, it would become very hard to stabilize these related variables in decisive constraint. In this study, the influence of Seger ratio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO) on the floor tile properties were investigated. Experiments were designed as $2^{13}2$ multi-level factorial design and individual effects of main factors and their interactions were determined. Shrinkage %, water absorbtion %, green and sintered strength measurements of the specimens were determined. Minerological and phase analysis of the representative samples were analysed by X-ray diffraction (XRD), microstructure analysis was carried out by scanning electron microscope (SEM). Results were analysed with MINITAB 13.20 statistical software program. It has been found that main factors affect final properties of floor tile rather than interaction factors.

Keywords: Floor Tiles, Experimental Design, Seger Ratio, Fast Firing

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteklerini hep yanımda bulduğum, kendileri ile çalışmaktan onur duyduğum değerli danışmanım Doç.Dr.Gürsoy ARSLAN'a en derin şükranlarımı sunarım. Tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde bana yol gösterici olan tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Nuran Ay ve Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya teşekkürlerimi sunarım. Sadece lisans öğrenimim boyunca değil, hayatım boyunca öğrencisi olduğum ve olacağım Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a tüm özverileri için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Seramik Araştırma Merkezi ve Uşak Seramik San. ve Tic. A.Ş. bünyesinde yer alan ve bu çalışmada emeği geçen büyüklerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yardımları ve dostluğu için Dr. Aslı ÇAKIR, Yard. Doç. Dr. Özgür CENGİZ, Yard. Doç. Dr. Elif EREN, Dr. Müge TARHAN, Yard. Doç. Dr. Selvin YEŞİLAY KAYA, Emel OYTAÇ, Pervin GENÇOĞLU ve Endüstriyel Doktora Programında yer alıp sayamadığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan annem Hamide KODA, babam Nejat KODA ve kardeşim Süleyman Arif KODA'ya çok teşekkür ederim.

Hayatımda huzur bulduğum, kendisinde sükûnet ve süruru yakaladığım sevgili eşim Ali Murat ÇELEBİ'ye her konuda desteği için çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere çocukluğumdan hazırlayan, hayatımın en güzel günlerini onunla yaşadığım Sevgili Babaannem Fatma KODA'ya üzerimdeki tüm emekleri için teşekkür ederim.

Ahu ÇELEBİ

Nisan – 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ	3
2.1. Seramik Hammaddeler	3
2.1.1. Kil ve kaolen grubu	3
2.1.2. Feldispatlar	5
2.1.3. Kuvars	6
2.2. Kaplama Malzemeleri Üretim Süreci	7
2.2.1. Bünye hazırlama.....	8
2.2.2. Granül hazırlama	9
2.2.3. Şekillendirme	10
2.2.4. Kurutma	11
2.2.5. Sırlama	12
2.2.6. Pişirim	12
2.2.7. Kalite ayırım	14
2.3. Yer Karosu Hızlı Pişirim.....	14
2.3.1. Yer karosunda sinterleme değişkenleri	16
2.3.2. Na ₂ O/K ₂ O oranının sinterleme üzerine etkisi	18
2.3.3. MgO/CaO oranının sinterleme üzerine etkisi	22
2.3.4. SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranının sinterleme üzerine etkisi	26

3. DENEY TASARIMI	29
3.1. Deney Tasarımı için Dikkat Edilmesi Gerekenler	29
3.1.1. Problemin durumu ve fark edilmesi	30
3.1.2. Faktörlerin, düzeylerin ve aralıkların seçilmesi	30
3.1.3. Yanıt değişkeninin seçilmesi	31
3.1.4. Deney tasarımının seçilmesi	31
3.1.5. Deneylerin yapılması	32
3.1.6. Verilerin istatistiksel analizi	32
3.1.7. Sonuçlar ve öneriler	32
3.2. Hipotez Testleri	32
3.3. Faktoriyel Dizayn	33
3.3.1. Faktör etkilerinin hesaplanması	34
3.3.2. Faktöriyel düzenin fayda ve zararları	36
3.3.3. Deney tasarımının seramiklerde kullanımı	37
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
4.1. Deney Tasarımı	39
4.2. Kullanılan Hammaddeler	43
4.3. Kullanılan Cihazlar	44
4.4. Numunelerin Hazırlanması	44
4.5. Numunelere Yapılan Testler	45
4.5.1. Tane boyut ve dağılımının ölçümü	45
4.5.2. Küçülme değerinin belirlenmesi	45
4.5.3. Su emme	45
4.5.4. Mukavemet ölçümleri	46
4.5.5. Sinterleme davranışının belirlenmesi	46
4.5.6. X ışınları difraktometresi ile karakterizasyon	47
4.5.7. Kantitatif Faz Analizi (Rietveld Yöntemi)	47
4.5.8. X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) ile kimyasal analiz	48
4.5.9. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri	48
4.5.10. Görüntü analizi yöntemiyle gözeneklilik tayini	49

5. DENEYSEL SONUÇLAR	50
5.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu	50
5.1.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi	50
5.1.2. Kullanılan hammaddelerin ısı davranışları ile tane boyut ve dağılımlarının incelenmesi	50
5.2. Numunelerin Tane Boyut ve Dağılımı	56
5.3. Deney Tasarımı Sonuçları	57
5.3.1. Ham mukavemet için deney sonuçları	60
5.3.2. Pişme mukavemeti için deney sonuçları	66
5.3.3. Toplam pişme küçülmesi (%) için deney sonuçları	81
5.3.4. Su emme (%) için deney sonuçları	95
5.4. Mineralojik Faz Analizi	109
5.5. Mikroyapı Analiz Sonuçları	112
5.6. Gözeneklilik Analizi	119
 6. GENEL DEĞERLENDİRME	 123
 KAYNAKLAR	 129

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Kuvarsın dönüşümleri.....	6
2.2. Karolar için fırın rejimi	13
2.3. Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi.....	16
2.4. (a) SiO_4 ve SiO_6 yapıları (b) Si katyonunun oksijen koordinasyonlu tetrahedrası ile diğer katyonun (M) oktahedranı arasındaki bağlantı.....	19
2.5. Sodyum iyonu ve silika tetrahedraları arasında gerçekleşen bağlanma	20
2.6. K_2O , Na_2O , Li_2O ve $(\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ içeren camların akışkansızlıklarının sıcaklıkla değişimi.....	21
2.7. (a) Na_2O - SiO_2 ikili sisteminde Na_2O oksit miktarıyla aktivasyon entalpisinin değişimi (b) Na_2O - SiO_2 ikili sisteminde Na_2O oksit miktarıyla akışkansızlığın değişimi	21
2.8. Kalsiyum iyonu ve silika tetrahedraları arasında gerçekleşen bağlanma	22
2.9. Alümina silikat sistemlerinde cam oluşum bölgeleri.....	23
2.10. % 75 SiO_2 -15 Na_2O -x CaO -(10-x) MgO sisteminde CaO/MgO oranının artması ile birlikte karışık toprak alkali etkisi.....	24
2.11. a) 1000 °C deki iyonların aktivasyon katsayısı b) difüzyon için aktivasyon enerjileri	25
2.12. T-Köprü oluşturan oksijen (BO) mesafe değişimi	27
2.13. a) NaAlO_2 - SiO_2 sisteminde $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ oranına bağlı olarak viskoz akış entalpisinin değişim garifiği, b) Na_2O - AlO_2 - SiO_2 sisteminde sabit SiO_2 miktarında $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Si})$ oranına bağlı olarak akışkansızlık değişimi	28
3.1. 2 ² Tasarım kombinasyonları	34
4.1. SiO_2 -Na-Feldispat-K-Feldispat sistemine ait denge diyagramı	40
4.2. Deney tasarımı yöntemine göre yer karosu üretim sisteminde girdi ve çıktılar	42
5.1. Eti 40 kiline ait TG-DTA analizi	51
5.2. Buldan feldispata ait TG-DTA analizi	52
5.3. Ulupınar feldispata ait TG-DTA analizi	52
5.4. Eskişehir kiline ait TG-DTA analizi	53
5.5. Afyon kiline ait TG-DTA analizi.....	53
5.6. Mermer Tozuna ait TG ve DTA analizi.....	54

5.7. Hallaçlar Silise ait TG ve DTA analizi	54
5.8. Hallaçlar Kaolene ait TG ve DTA analizi.....	55
5.9. Ham mukavemet için normal olasılık dağılımı grafiği	60
5.10. Ham mukavemet için artık değer-gözlem sırası grafiği.....	61
5.11. Ham mukavemet için artık değer-tahmin edilen değer grafiği	61
5.12. Ham mukavemet için pasta grafiği	62
5.13. Ham mukavemet için $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının etkisi grafiği.....	63
5.14. Ham mukavemet için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının etkileşim grafiği.....	64
5.15. Ham mukavemet için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının ikili etkileşim grafiği	65
5.16. Pişme mukavemeti için normal olasılık dağılımı grafiği.....	66
5.17. Pişme mukavemeti için artık değer-gözlem sırası grafiği	67
5.18. Pişme mukavemeti için artık değer-tahmin edilen değer grafiği.....	67
5.19. Pişme mukavemeti için pasta grafiği.....	68
5.20. Pişme mukavemet için $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının etkileşim grafiği.....	69
5.21. a) Kuvars tanesinin etrafında oluşan basma ve çekme gerilmeleri, T: Çekme gerilmesi, C: Basma gerilmesi, α_{Kuvars} (23×10^{-6}), α_{Amorf} Faz (3×10^{-6}) b) $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 5 olan A-10 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü.....	72
5.22. Pişme mukavemet için MgO/CaO oranının etkileşim grafiği	76
5.23. $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ üçlü faz diyagramı	77
5.24. Pişme mukavemeti için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının etkileşim grafiği	78
5.25. Pişme mukavemet değerleri için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve MgO/CaO oranının ikili etkileşim grafiği.....	79
5.26. Pişme mukavemet için MgO/CaO ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının ikili etkileşim grafiği.....	80
5.27. Toplam pişme küçülme (%) için normal olasılık dağılımı grafiği	81
5.28. Toplam pişme küçülme (%) için artık değer-gözlem sırası grafiği	82
5.29. Toplam pişme küçülme (%) için artık değer-tahmin edilen değer grafiği.....	83
5.30. Toplam pişme küçülme (%) için pasta grafiği.....	84
5.31. Toplam pişme küçülme (%) için $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının etkileşim grafiği	84

5.32. Presleme aşamasında granüllerin şekil değiştirmesinin sematik gösterimi; (a): kalıbı dolduran granüllerin paketlenmesi, (b): basınç altında granüllerin deformasyonu, (c): preslenmiş parça	86
5.33. Katyonların kristal yapı üzerindeki etkisi	87
5.34. Soda-kireç camı ve camsı silikanın akma direncinin sıcaklıkla değişimi	88
5.35. Toplam pişme küçülmesi (%) için MgO/CaO oranının etkileşim grafiği	89
5.36. a) A-4, b) A-5 numuneleri	90
5.37. Toplam pişme küçülme (%) için SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranının etkileşim grafiği.....	92
5.38. Toplam pişme küçülmesi (%) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ve Na ₂ O/K ₂ O oranının ikili etkileşim grafiği	93
5.39. Toplam pişme küçülmesi (%) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ve MgO/CaO oranının ikili etkileşim grafiği	94
5.40. Su emme (%) için normal olasılık dağılımı grafiği	95
5.41. Su emme (%) için artık değer-gözlem sırası grafiği.....	96
5.42. Su emme (%) için artık değer-uydurulan değer grafiği	96
5.43. Su emme (%) için pasta grafiği	97
5.44. Su emme (%) için Na ₂ O/K ₂ O oranının etkileşim grafiği	99
5.45. Pişirim sonrası a) A-4 ve b) standart numune	99
5.46. A-4 numunesine ait flex noktasını veren sinterleme eğrisi	101
5.47. Farklı Na ₂ O/K ₂ O oranlarındaki camsı fazın yumusama sıcaklıkları.....	102
5.48. Su emme (%) için MgO/CaO oranının etkileşim grafiği.....	103
5.49. Su emme (%) için SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranının etkileşim grafiği.....	105
5.50. Su emme (%) değerleri için SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ve Na ₂ O/K ₂ O oranının ikili etkileşim grafiği	107
5.51. Su emme (%) değerleri için SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ve MgO/CaO oranının ikili etkileşim grafiği	108
5.52. Numunelerin sabit Na ₂ O/K ₂ O oranında (2,5), MgO/CaO ve SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranlarına göre XRD kırınım desenleri	110
5.53. Numunelerin sabit Na ₂ O/K ₂ O oranında (5), MgO/CaO ve SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranlarına göre XRD kırınım desenleri	110
5.54. a) A-7 numunesinin SEM görüntüsü b) birinci noktanın c) ikinci noktanın EDX analizleri	113
5.55. A-18 numunesinin SEM görüntüsü	114

5.56. A-17 numunesinin SEM görüntüsü	114
5.57. a) A-10 numunesinde çatlak oluşumu ve ilerlemesi b) Anortit kristalleri SEM görüntüleri c) 2. bölgenin EDX analiz sonucu d) Anortit kristalinin EDX analiz sonucu	115
5.58. . a) A-18 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü b) A-9 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü c) A-18 numunesinin enstatit kristallerine ait EDX analizi sonucu d) A-9 numunesinin enstatit kristallerine ait EDX analizi sonucu	116
5.59. a) Standart yer karo bünyesi ikincil elektron görüntüsü b) A-4 kodlu reçetenin ikincil elektron görüntüsü	117
5.60. A-4 numunesinin ikincil elektron görüntüsü	118
5.61. a) A-3; b) A-8; c) A-10; d) A-18 numunelerinin çeşitli büyütmelelerde ikincil elektron görüntü analizleri	119
5.62. a) A-2; b) A-1; c) A-4; d) Standart numunelerinin gözenek boyut ve dağılım analiz görüntüleri	120
5.63. a) A-9; b) A-18 numunelerinin gözenek boyut ve dağılım analiz görüntüleri	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Seramik bünyeler için kullanılan en önemli mineraller.....	5
2.2. Tek pişirim karonun sinterlenmesi esnasında meydana gelen kimyasal ve fiziksel olaylar.....	14
2.3. Malzemenin mikro yapısını ve yoğunlaşabilirliğini etkileyen değişkenler.....	17
2.4. Toprak alkali oksitlerin iyon yarı çapları ve bağ mukavemetleri.....	24
3.1. 2 faktörlü deney için ANOVA tablosu.....	35
4.1. Seger oranı ile ilgili yapılan çalışmalar.....	40
4.2. İncelenen faktörler ve seviyeleri.....	41
4.3. Faktörler ve seviyelerine göre numune kodları.....	42
4.4. Standart olarak kullanılan yer karosu granüllerinin kimyasal analizi.....	43
4.5. Standart olarak kullanılan yer karosu granüllerinin Seger oranları.....	43
4.6. Sinterlenmiş yer karo bünyelerinin parlatılmasında kullanılan program.....	48
5.1. Kullanılan hammaddeler ve kimyasal analizleri.....	50
5.2. Hammaddelerin ısı analiz sonuçları.....	55
5.3. Hammaddelerin tane boyut ve değerleri.....	56
5.4. Numune kodlarına göre tane boyut değerleri.....	56
5.5. Seger hesaplama tablosuna göre istenen Seger formulasyon oranlarının sağlandığı reçete formulasyonları.....	58
5.6. Numunelerin deney sonuçları.....	59
5.7. Ham mukavemet için Anova tablosu.....	62
5.8. Pişme mukavemet için Anova tablosu.....	68
5.9. Numunelerin Müllit miktarına bağlı pişme mukavemeti değerleri.....	71
5.10. Numunelerin pişme mukavemeti değerlerinin kuvars miktarı ve Seger oranlarına bağlı olarak değişimi.....	74
5.11. Enstatit kristallerinin faz diyagramında oluşum aralıkları ile EDX analizi karşılaştırılması.....	77
5.12. Toplam pişme küçülme (%) için Anova tablosu.....	83
5.13. Toplam pişme küçülme değerleri ile özsüz hammadde miktarları, Na ₂ O/K ₂ O oranı ve toplam alkali miktarlarının kıyaslanması.....	86

5.14. Toplam pişme küçülme (%) değerleri ile, MgO/CaO oranı ve Eskişehir kili miktarlarının kıyaslanması	91
5.15. Toplam pişme küçülme (%) değerleri ile, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı ve Hallaçlar silis miktarlarının kıyaslanması	92
5.16. Su emme (%) için Anova tablosu	97
5.17. Numunelerin azalan camı faz miktarına göre Na ₂ O/K ₂ O oranı su emme değeri	100
5.18. Numunelerin azalan su emme (%) değerine göre MgO/CaO oranı ve gözenek miktarı	104
5.19. Numunelerin Rietveld Faz Analiz Sonuçları	111
5.20. Azalan gözenek değerlerine (%) göre, Na ₂ O/K ₂ O, MgO/CaO, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranları ve su emme (%) miktarı	122
6.1. Numunelerin, ham mukavemet, pişme mukavemeti, pişme küçülmesi, su emme, fleks noktası, Na ₂ O/K ₂ O, MgO/CaO, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranlarına göre kıyaslanarak değerlendirilmesi	128

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Dünya enerji ihtiyacı ekonomik gelişmeye bağlı olarak sürekli artış göstermektedir. Gelişmiş ülkelerin yıllık enerji ihtiyaçları % 1–2 seviyesinde artarken, Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde bu oran % 10'lara ulaşmaktadır. Ülkemizde güncelliğini sürekli koruyan en önemli sorunlardan biri tasarruftur. Endüstri kaynakları yönünden zengin sayılabilen ülkemiz için petrol, doğalgaz gibi enerji kaynakları hakkında aynı sözleri söylemek pek mümkün değildir. Bu açıdan üretimde özellikle yakıttan tasarruf büyük önem taşımaktadır (Anonim 2008).

Yatırım, işçilik ve enerji giderlerinin azaltılmasına duyulan gereksinim nedeniyle yapılan araştırma ve geliştirme faaliyetleri sonucu karo üretiminde hızlı pişirim oldukça önem kazanmıştır. Bu açıdan bakıldığında kompozisyonlar ile birlikte değişen, belirlenen Seger oranlarının ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), yer karosu bünyelerinin % toplam pişme küçülme, ham ve pişmiş mukavemet, % su emme değerleri üzerine olan etkilerini bilmek endüstriyel, bilimsel, teknolojik ve ekonomik açıdan düşük sıcaklık ve/veya daha kısa zamanlarda sinterlenen yer karo bünye kompozisyonlarının tasarlanmasında faydalı olacaktır. Bu nedenle yer karosu üretim hızlarını artırmak ve/veya sinterleme sıcaklıklarını düşürmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılarak, yapı özellik ilişkilerinin araştırılması ihtiyacı doğmaktadır. Sinterleme sıcaklığının ve zamanının düşürülmesi verimliliği artırarak enerji tasarrufunu mümkün kılacağından seramik sektörü için stratejik bir öneme sahiptir.

Seramik üretimi sürecinde pek çok değişken mevcuttur. Herhangi bir değişken iyileştirilmeye çalışılırken istatistiksel olmayan uygulamalara ve bireysel tecrübeye dayanan teknikler sıklıkla kullanılır. Faktöriyel tasarım, faktörler arasındaki etkileşimlerin tahminine izin verdiği için bir ya da daha fazla faktörün, bir ya da daha fazla özelliğe olan etkisini değerlendirmede çok işe yarayan bir araçtır. Diğer bir deyişle faktöriyel tasarım, rutin olarak kullanılan, aynı özellikleri gösteren bileşimlere benzemeyen ve aynı zamanda üretim süresini ya da maliyetlerini düşüren faktörlerin bileşimlerinin keşfedilmesine izin vermektedir. (Montgomery 2001).

Bu çalışmada yer karosu sistemlerinde, $2^1 3^2$ tam faktörlü deney tasarımı yöntemi ile 3 ana faktör etkisi ve faktörlerin birbirleriyle olan etkileşimleri iki tekrar yapılarak incelenmiştir. Çizelge 4.1’de incelenen faktörler ve seviyeleri görülmektedir. Faktör ve seviyelerinin belirlenme aşamaları ilgili faktörlerin alt başlıklarında ayrıntılı anlatılmıştır (Bkz 2.3.3 - 2.3.4 - 2.3.5). Faktöriyel deney tasarım yöntemiyle belirlenen esaslara göre (yapılış sırası ve tekrar sayıları kurallara bağlıdır) deneyler yapılmıştır. Faktörlerin etkilerini daha iyi görebilmek için standart reçete değerleri ile aynı değerlerde; R_2O/RO (alkali/toprak alkali) oranı (0,4) ve $Al_2O_3+SiO_2$ miktarı (8,06) sabit alınmıştır. Faktörlerden Na_2O/K_2O iki; MgO/CaO , SiO_2/Al_2O_3 ise üç seviyelidir. Hazırlanan numunelerin % toplam pişme küçülme, ham ve pişme mukavemeti, % su emme değerleri ölçülerek, belirlenen faktörlerin % toplam pişme küçülme, ham ve pişme mukavemeti, % su emme değerleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneylerin analizi, bu veriler doğrultusunda Minitab 13.20 paket programıyla yapılmıştır.

2. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ

2.1. Seramik Hammaddeleri

Seramik hammaddeleri özlü ve özsüz olmak üzere iki gruba ayrılırlar (Arcasoy 1983, Vari 2000, Kibici 2002).

1- Özlü Seramik Hammaddeleri

Su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurudukları zaman verilen şekli koruyabilen hammaddelere özlü (plastik) seramik hammaddeler denir. Killerin plastikliği veya plastiklik suyu miktarı, ihtiva ettiği kil mineralleri ve kil olmayan maddelerin miktarına, kil minerallerinin cinsine, kil minerallerinin tane boyutu ve kristallenme derecesine, iyon değiştirme kapasitesine, değişebilir iyonların cinsine, tuz ve organik madde miktarına göre değişir (Arcasoy 1983, Vari 2000, Kibici 2002).

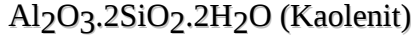
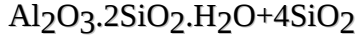
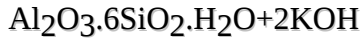
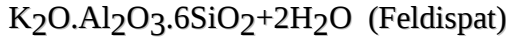
2- Özsüz veya Plastik Özelliği Taşımayan Seramik Hammaddeleri

Su ile karıştırıldıklarında kolayca şekil verilemeyen, şekil verilse bile bir dış etken ile şekillerini kaybedip dağılan hammaddelere özsüz seramik hammaddeleri denir. Kuvars, feldispatlar, kireçtaşı, magnezit ve dolomit.. vb. bu grubu oluşturan hammaddelerdir (Arcasoy 1983, Vari 2000, Kibici 2002).

2.1.1 Kil ve kaolen grubu

Kil çok ince taneli bir ikincil mineral olup, tane boyutu genelde 2μ 'dan küçük olan hidrate alümina silikat olarak tarif edilir. Kili oluşturan ana bileşen alüminyum içeriği yüksek olan mineraller veya kayalardır (Grim 1968, Grimshaw 1971).

Kil ve kaolen feldispatların parçalanması, dağılmaları ve ayrışması sonucunda oluşmuştur. Yani karmaşık alümina silikatlardan oluşmaktadır. Bu alümina silikatlar ise aşınma sırasında hidroliz olmaktadır. Hidroliz olayı aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir (Grim 1968).



Alkali ve toprak alkali iyonlar çözünür tuzları oluşturarak çözünüp uzaklaşırlar. Geri kalan madde, alüminyum silikat ve silisyum dioksittir. Feldispat ve kuvars gibi ayrışmamış olan kayaç artıkları da kaolenin bünyesinde kalırlar (Grim 1968).

Killer zaman içinde oluşum yerlerinden su veya rüzgar etkisi ile başka yerlere taşınarak değişik yerlerde ikincil kaynak olarak birikirler. Genelde oldukça uzun sayılabilen bu yer değişimi sırasında da çeşitli maddelerle karışarak kirlenirler; pişirim sonrası kahverengi veya kırmızı renkler alırlar. Killer tabiatta 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. Killere pişme sırasında renk veren, içerdikleri yabancı maddelerdir. Bu yabancı maddelerin başını demir bileşikler çeker (Worrall 1982, Vari 2000). Kaolenler ise oluşum yerlerinde kalır ve ayrıştıkları feldispatlı minerallerin veya taşın kalıntılarını ihtiva ederler. Bu yüzden kaolen kilden daha az plastiklik özelliği göstermektedir. Kaolenin yoğunluğu 2,2-2,6 g/cm³, ergime sıcaklığı 1850 °C dir. Kaolenler genellikle açık renkli, beyaz veya kremi bir renktedirler. Pişme sonrası da uçuk sarı, grimsi, beyaz veya beyaz bir renk alırlar (Grim 1968, Grimshaw 1971). Kaolenlerin tane büyüklüğü ve saflığı ise ateşe dayanım kabiliyetini artırır. Bu nedenle killer daha çabuk sinterleşir. Kaolenler ise ateşe dayanıklıdır ve pişme çekmeleri daha azdır (Grim 1968).

Kilin plastik ve kolloidal özelliği

- Yaş bünyeye mukavemet sağlamak,
- Şekil vermede kolaylık sağlamak,

- Verilen şeklin korunmasını sağlamak,
- Özellikle sırlama esnasında bünyeye su tutma özellikleri kazandırdığı için tercih edilir.

2.1.2.Feldispatlar

Kil, kaolen ve kuvars bileşimini dengeleyip çamurda ergiticiliği sağlayan feldispatlardır. Esas itibari ile susuz alüminyum silikatlar ya da içerisinde belli miktarda alkali bulunduran alümina silikatlar olarak tanımlanabilirler. Alüminyum silikatlar alüminyum atomlarının kristal yapı içerisinde yer alan silisyum atomlarının yerini alması ile oluşur. Fakat alüminyum atomlarının silisyum atomlarının yerini alması yük dengesizliklerine yol açar. Bu dengesizlik periyodik tablonun birinci ve ikinci sütununda yer alan alkaliler ve toprak alkaliler (sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum) ile giderilir. Bunlardan seramik bünyeler için kullanılan en önemli feldispat mineralleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Kibici 2002, Vari 2000)

Çizelge 2.1. Seramik bünyeler için kullanılan en önemli mineraller (Kibici 2002)

	Kimyasal Formülü	Özgül ağırlığı (g/cm ³)	Sertliği (Mohs)
K-Feldispat (Ortoklas)	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,56	6
Na-Feldispat (Albit)	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,61	6,0-6,5
Ca-Feldispat (Anortit)	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2,70	6,0-6,5

Feldispatlarda iyonik bağlar oluşturan alkali atomların varlığı ergime kabiliyetini artırmakta ve pişme sıcaklığını düşürmektedir. Feldispat oranının yüksek olması halinde pişmiş ürünlerde deformasyonun arttığı görülmektedir (Vari 2000, Zanelli ve ark. 2004).

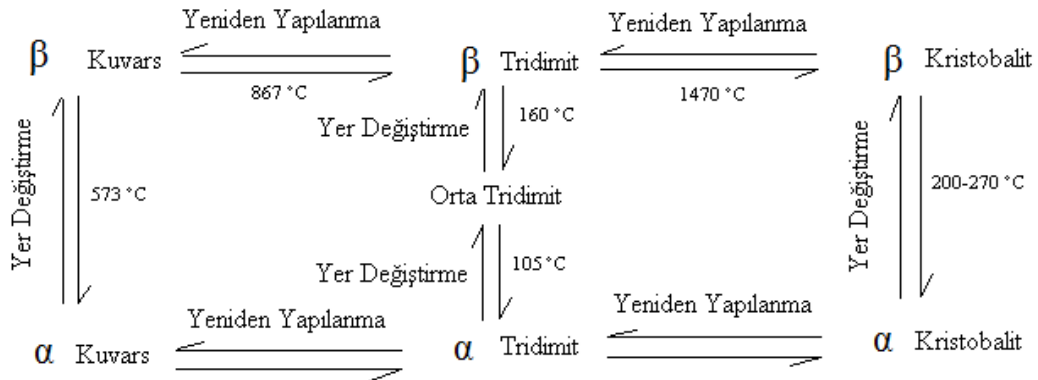
Feldispat ergiyerek kil ve kuvarsı katı halde ıslatır ve gözenekler arasında dereceli olarak dağıldıkça, yüzey gerilimi ile taneleri birbirine çekerek bünynin sinterlenmesini gerçekleştirir (Worrall 1982, Vari 2000).

Kullanılan feldispatın türü ve miktarı, pişme sırasında seramik bünynin camlaşma derecesini kontrol eder (Kibici 2002, Vari 2000).

2.1.3. Kuvars

Kuvars yeryüzünün bilinen kısmının % 25'ini oluşturur. Dünya yüzeyinde en bol bulunan bileşik silisyum dioksittir. Kimyasal formülü SiO_2 olup mol ağırlığı 60 g/mol'dür. Sertlik derecesi Mohs sıkalasına göre 7'dir. SiO_2 'in üç farklı kristal yapısı bulunmaktadır: Kuvars, tridimit ve kristobalittir (Şekil 2.1). Bu üç kristalden yalnızca kuvars doğada bulunmaktadır. Tridimit ve kristobalit polimorfizm sonucu oluşur (Kibici 2002).

Seramik endüstrisinde SiO_2 'nin en çok kuvars kumu ve kaya kuvarısı şeklinde olan türleri kullanılır. Doğada bol ve yaygın olarak kullanılan ince taneli kumlar, demir ve diğer zararlı katkıları içermiyorlar ise, büyük kırma ve öğütme masraflarına gerek olmaksızın seramik endüstrisinde öncelikle kullanılır (Kibici 2002).



Şekil 2.1. Kuvarsın Dönüşümleri (Kibici 2002).

SiO_2 'nin oda sıcaklığında değişmez yapısı α kuvarstır. α kuvarsın 573°C ye kadar ısıtılması ile bu sıcaklıkta β -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 -kristobolite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi 1713 °C de erime ile son bulur (Kibici 2002, Vari 2000).

Silisyum dioksitin yüksek sıcaklıktaki yapılarından olan tridimit ve kristobalit, soğuma sırasında birden düşük sıcaklık yapılarına dönüşürler. Bu yapılardan olan β -tridimit 163°C de, γ -tridimit 117°C de ve β -kristobolit de 230°C de oluşur (Kibici 2002, Vari 2000).

SiO₂'nin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan yapıların hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptirler. Dönüşümler dizisindeki tepkimelerin belirtilen özellikleri göstermesi ve her birinin geri dönüşümlü olması çeşitli etmenlerden etkilenir (Kibici 2002, Vari 2000).

Bir seramik bünyede kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan maddelerin yanı sıra kuvars gibi plastik olmayan ve bünyeyi pişme sıcaklığında ayakta tutacak bir maddeye gereksinim vardır. Bu iskelet görevini bünyede kuvars üstlenir. Kuvars mineraller içinde en güçlü olanıdır. Bu, karbonun altında bulunan dördüncü grup elementi silisyumun periyodik cetveldeki yeri ile alakalıdır. Bunun anlamı silisyumun çok güçlü bağlar oluşturabileceğidir. Kuvars öğütülmesi en zor mineraldir. Karbon gibi silisyumda 4 bağ yapar, eşit güce sahip bağlardan oluşan üç boyutlu bir yapı oluşturur (Kibici 2002, Vari 2000).

Kuvars,

- Bünyenin en kaba partikül boyutlu kısmını oluşturur. Geniş tane boyutu kurutma sırasında çatlaklara karşı direnç sağlar ve pişirme sırasında iskelet ağı oluşturarak pyroplastik deformasyonu engeller.
- Pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir.
- Plastikliği düzenlemeye yardımcı olur.
- Bünyenin kuru çekmelerini azaltarak ısı genleşmesini kontrol eder.
- Eriyiğin yüksek sıcaklıklarda akışkansızlığını kontrol eder.
- Bünyenin kuruma ve pişme küçülmesini azaltır, hatta katkı oranının çok artması ile birlikte küçülme yerine büyüme görülebilir.
- Yüksek sıcaklıklarda bozunduğu için kullanıldığı malzemeye yüksek sıcaklık dayanımı verir. Bünyenin kimyasal maddelere karşı direncini artırır Bünyenin gözenekliliğini ve su emmesini artırır (Villegas ve ark 1996).

2.2. Kaplama Malzemeleri Üretim Süreci

Kaplama malzemeleri üretimi kısaca bünye hazırlama, granül hazırlama, şekillendirme, sırlama, kurutma ve pişirim aşamalarından oluşmaktadır (Vari 2000, Anonim 2002a, Anonim 2002b).

2.2.1. Bünye hazırlama

Kırma ve öğütme işlemlerinin reolojiye, üretim davranışına, sinterleme davranışına, mikro yapının iyileşmesine önemli bir etkisi vardır. Bu yüzden sürecin en önemli aşamalarından sayılır. Öğütmede kullanılacak değirmenler; maliyet, kapasite, öğütme döngüsünün hızı, tane boyut dağılımı ve malzemenin özellikleri bir bütün halinde göz önünde bulundurularak seçilir. Tanelerin kırılma olasılığı istatistiksel olarak çarpışma frekansının daha büyük olmasıyla artar. Birim hacimdeki çarpışma sayısı ortamın büyüklüğünün azalmasıyla, öğütme ortamının artmasıyla, hızlı bir şekilde artar. Bu özellikler atritor ve titreşimli değirmenlerde en üst düzeydedir. Bilyalı değirmenlerde darbelerin frekansı, değirmenin limit hızı, bilyaların şekli ayrıca değirmenin belirli bir oranda doldurulmasından dolayı sınırlıdır (Vari 2000, Anonim 2002b).

Silindirik şekle sahip bilya kullanımının küresel bilya kullanımı üzerine tane darbe frekansı açısından belirli avantajlarının olduğu, silindirik bilyaların çarpışma esnasında daha fazla yakalayıp öğütmeyi arttırabildikleri belirtilmektedir. Darbeler öğütücü ortam yüzeyindeki tane konsantrasyonu ile ve tanelerin tek biçimli olmalarıyla artar. Aglomerasyonun artmasıyla darbe frekansı azalır. Ayrıca ıslak öğütme için, akışkansızlığın tane hareketini engelliyecek ve taneleri darbe bölgesinde tutacak kadar çok olması gerekir. Titreşimli ve atritör değirmenler, bilyalı değirmenlere göre daha ince taneli, daha dar tane büyüklüğü dağılımlı öğütmeyi daha kısa zamanda sağlar. Bilyalı değirmenler ise daha fazla kapasiteli, daha geniş tane büyüklüğü dağılımlı ve aglomerelerin olmadığı öğütmeler için kullanılır (Vari 2000, Anonim 2002b).

Yer karosu bünyesinin üretiminde reçeteye göre hammaddeler % 36-40 su ve % 0,4-0,6 elektrolitler yardımıyla bilyalı değirmenlerde değişik öğütme sürelerinde yaş öğütme metoduna göre öğütülürler. Öğütme 63 mikron elekte yaş sistemle elenerek % 5-8 bakiye verecek tane iriliğine kadar devam eder. Harman hazırlamada kuru yöntem de kullanılabilir. Reçetede ki maddelere ek olarak % 0,34 oranında sodyum silikat ile % 0,17 oranında sodyum karbonat kullanılmaktadır. Bu iki maddeden başka katkı maddeleri de kullanılabilir. Değirmenlerde seramik hammaddelerini öğütmek için ton başına 4 kg flint, astar

malzemesi olarak aynı miktarda sleks kullanılmaktadır. Değirmenlerde astar ve öğütücü ortam farklı olabilir (Anonim 1985).

2.2.2. Granül hazırlama

Öğütmeden gelen bünyeye ait çamur püskürtmeli kurutucu ile granül haline getirilerek, kontrol edilebilen nem miktarına ve şekillendirme için ideal olan tane boyut dağılımına sahip hale gelir. Püskürtmeli kurutucu bünye çamuru ile sıcak hava arasında ısı alışverişini hızlandıracak şekilde tasarlanmış kapalı bir koni olarak basitçe tanımlanabilir. Seramik sektöründe en çok kullanılan püskürtmeli kurutucu çeşidi karışık akışlı olandır. Bu tip püskürtmeli kurutucularda ısıtılmış hava üst taraftan aşağı doğru verilirken çamur alt taraftan nozüller yardımıyla yukarı doğru püskürtülür. Böyle bir tasarım ile çamurun püskürtmeli kurutucuda kalma süresi arttırılarak daha homojen olarak kuruması sağlanır (Reed 1995, Biffi 1999, Anonim 2002b).

Çamur, yüksek basınçla (25-30 bar) kurutma odası içine püskürtülür. Burada 500-600 °C'deki hava ile temasa geçer. Türbülanslı hareket nedeniyle oluşan ısıl değişim katsayısı, damlacıkların yüksek spesifik yüzey alanı, çamur ve hava arasındaki yüksek sıcaklık farkı suyun neredeyse anında buharlaşmasına yol açar. Sonuç olarak presleme için uygun nem miktarı ve tane boyut dağılımına sahip yuvarlak şekilli granüller kurutma odasının altında toplanır (Reed 1995, Biffi 1999, Anonim 2002b).

Damlacığın boyutu ve buharlaşan su miktarı arasında bir ilişki vardır. Damlacık büyüdükçe içerdiği su miktarı artar. Damlacık ağır olduğundan püskürtmeli kurutucunun dibine daha çabuk ulaşır, su daha az buharlaştığından granül fazla nemli kalır (Reed 1995, Anonim 2002b).

Granül büyüklüğü sıvı yüzdesinin artması ile artarken kurutma sıcaklığının artmasıyla azalır. Püskürtmeli kurutucularla üretilen granüller yoğun ve yuvarlak granüllerdir. Püskürtmeli kurutuculara beslenen çamurun katı yüzdesinin fazla olması beklenir. Bunun teknik sebeplerinin yanında enerji ve kurutma verimini arttırmak gibi sebepleri de vardır. Ayrıca çamurun hava kabarcıkları içermemesi

gerekir, bunun sebebi ise hava kabarcıklarının hem çamurun hem de granüllerin yoğunluğunu düşürmesidir (Vari 2000, 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. Damlacık fazla nemliyken püskürtmeli kurutucunun duvarlarıyla temas ederse duvara yapışır ve kabuk oluşturur. Zamanla kalınlaşan kabuk püskürtmeli kurutucunun verimini düşürür. Yer karosu masse nem oranları her işletmeye göre farklı olmakla beraber genel olarak % 5,5-6,5 arasında değişir (Reed 1995).

Püskürtmeli kurutucudaki granüllerin homojenliği ve akış kabiliyetlerinin iyi olması için küre şeklinde olması istenir. Her zaman tam küre şeklinde taneler oluşmaz ve çoğunun üzerinde delikler mevcuttur. Bunun oluşma sebebi ise; nozülünden çıkan çamur damlaları yukarı doğru çıkarken yörüngelerindeki yönleri değişmez. Isı alışverişi tek taraftan daha hızlı olur ve içeride kalış süresi yetersiz ise sert ve geçirimsiz bir tabaka oluşur. Tane bu yüzden büzölmeye başlar ve ortasında delik oluşmaya başlar (Vari 2000, Anonim 2002b).

Püskürtmeli kurutucudan çıkan granüller silolarda dinlendirilirler. Yaşlandırma da denilen bu işlem ile nem oranı ve sıcaklığı daha homojen hale gelir (Vari 2000, Anonim 2002b).

2.2.3. Şekillendirme

Hidrolik preslerle kuru presleme en yaygın karo şekillendirme yöntemidir. Kuru preslemede şekillendirme kalıp içinde granüllerin mekanik olarak sıkıştırılması ile meydana gelir ve düzgün geometrili seramik üretmek için en verimli şekillendirme yöntemlerinden 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 değerin tanımlanabilmesi için karo kalınlığı önemle dikkate alınmalıdır. Çünkü pişirme sürecindeki preslenmiş karoda organik malzemelerin

yanmasına 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).

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 (Anonim 2002a, Anonim 2002b).

2.2.4. Kurutma

Seramikte pişirme işleminden önce yapılacak en önemli işlem kurutmadır. Kurutma fiziksel bir süreçtir ve rutubetli bir malzemede şekillendirme suyunun uzaklaştırılıp kurutulması işlemidir (Arcasoy 1983).

Şekillendirme sırasında çamurdaki su, kuruma sırasında tersine bir yol izleyerek çamurdan uzaklaşır. İlk kuruma yüzeyde başlar, gözeneklerden gelen su yüzeyden buharlaşarak uzaklaşır. Bu sırada kurutma sıcaklığının artması sakıncalı olabilir. Bu sakınca yüzeyin çok önce kuruyup, içeriden gelen suyun geçmesine engel olacak kadar küçülmesidir. Bu durumda oluşan gerilimler, kuruma çatlaklarına ve deformasyona yol açar. Çamurdaki gözeneklerden su uzaklaştıkça küçülme sürer. Küçülmenin nedeni, taneciklerin birbirlerine yaklaşmasıdır. Gözeneklerden suyun uzaklaşmasını yüzey ve emme suyunun uzaklaşması izler (Tomsuk 2001, Anonim 2002a, Anonim 2002b).

Kurutma prosesi sırasında çevredeki ısı enerjisi karoya geçer ve suda ters yönde çevreye geçer. Isı enerjisi konveksiyon, radyasyon ve temas ile karoya geçer. Normal şartlarda bu üç şekilde de ısı iletimi gerçekleşir ama en baskın olanı sıcak hava ile konveksiyondur (Tomsuk 2001, Anonim 2002a, Anonim 2002b).

Karonun yüzeyindeki sıvının buharlaşmasıyla iç taraftaki su molekülleri kapiler kuvvetle yüzeye doğru gelerek buharlaşma devam eder. Kurutma hızı; karonun iç kısmından suyun kapiler difüzyonuna büyük ölçüde bağlıdır (Anonim 2002a, Anonim 2002b).

2.2.5. Sırlama

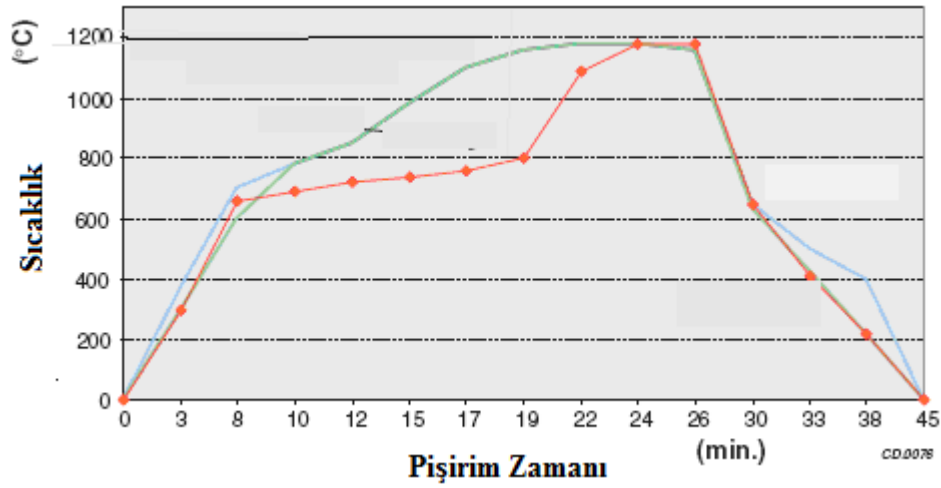
Seramikte “sır” olarak adlandırılan madde, seramik bünyeyi ince bir tabaka şeklinde kaplayarak onun üzerinde eriyen cam veya camsı bir oluşumdur. Seramik sırlarında aranan en büyük özellik, üzerine uygulandığı bünye ile normal koşullarda fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır (Arcasoy 1983).

Sırlanarak kullanılan seramik ürünlerde sırn görevlerinden en önemlileri şunlardır:

- a) Bünyeyi sıvılardan ve gazlardan koruyup yalıtmaq,
 - b) Bünyeye etki eden çeşitli mekanik güçlere karşı koyma gücünü arttırmak,
 - c) Bünye üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturmak,
 - d) Renkli pişme gösteren bünye üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmak,
 - e) Yüzeye renk ve doku özellikleri getirerek estetik değerini arttırmak,
 - f) Sır altına uygulanan dekorasyonu koruyup, dış etkilerden yalıtmaq
- (Arcasoy 1983, Kibici 2002).

2.2.6. Pişirim

Karolar hızlı tek pişirimle, 60 dakikadan daha kısa zamanlarda maksimum ~1200 °C sıcaklıktan hızlı soğutmayla ve 5-10 dakikalık bekleme zamanlarıyla sinterlenir (Şekil 2.2). Mikroyapı; müllit, artık faz olan kuvars ve feldispattan oluşur. Hızlı pişirim sürecinde en etkili olgu sıvı faz kaynağı olan feldispattın ergime davranışıdır. Feldispattın ergimesiyle kil ve kuvarsla reaksiyona girerek oluşturduğu camsı fazın akışkansızlığı sinterleme hızını kontrol eder. (Biffi 1999, Anonim 2002a, Anonim 2002b).



Şekil 2.2. Karolar için fırın rejimi (Anonim 2002a)

Piştirme esnasında porselen bünyede oluşan kimyasal reaksiyonlar bünye içindeki hammaddelerin tipine bağlıdır. Çizelge 2.2 tek piştirim karonun sinterlenmesi esnasında meydana gelen kimyasal ve fiziksel olayları göstermektedir (Arcasoy 1983, Vari 2000).

Seramik çamurunu oluşturan minerallerinin türüne, mineralin konsantrasyonuna ve bunlara etki eden sıcaklığa göre, farklı kristal değişimleri ortaya çıkar. Kaolenit içeren kil 500–600 °C’de metakaolenite dönüşür. Oluşan metakaolenit, reaksiyonlara karşı ilgili bir bileşik olduğundan, 830 °C’nin üzerinde kuvvetli bir ekzotermik reaksiyon sonucu müllit ve kristobalite dönüşür. Müllit aracılığı ile seramik bünyenin mukavemet artışı ortaya çıkar. Müllit kristalleri sert olup iğne şeklindedir (Arcasoy 1983, Vari 2000).

Silikatlardan oluşan erimeler camsı oluşumlara dönüşürler. Cam faz adı verilen bu oluşumlar, seramik bünyede erimemiş mineralleri birbirine bağlayarak pekişmeyi sağlar. Cam fazı oluşumunun artması ile orantılı olarak, gözeneklerin azalması ve pekişme hızlanır (Arcasoy 1983, Vari 2000).

Çizelge 2.2.Tek pişirim karonun sinterlenmesi esnasında meydana gelen kimyasal ve fiziksel olaylar (Arcasoy 1983).

Sıcaklık	Meydana gelen reaksiyonlar
< 200 °C	Kalan nemin buharlaşması
350-650 °C	Organik maddelerin yanması
350-550 °C	Piritlerin oksidasyonu
450-650 °C	Kristal yapının bozulması Kimyasal suyun uzaklaşması
500-600 °C	Kuvars dönüşümü
600-800 °C	Demir sülfat oksidasyonu
800-900 °C	Karbonatların kalsinasyonu
900-1000 °C	Silikatlar ve alümina arasındaki reaksiyonların başlaması Spinel oluşumları Cam oluşumunun başlaması
> 1000 °C	Ötektiklerin oluşumu Cam oluşumunun artması

2.2.7. Kalite ayırım

Kalite ayırım, karoların pazarın kalite ihtiyaçlarına göre seçilmesi ve alt gruplara ayrılmasıdır. Bitmiş ürünün karakteristiklerine etki etmesede, 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).

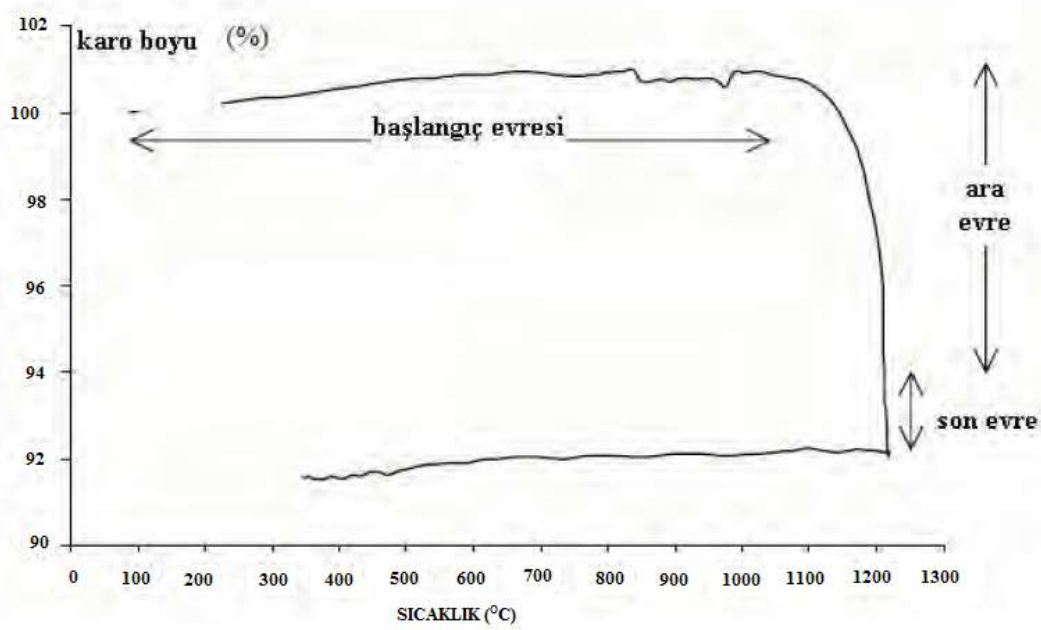
2.3. Yer Karosu Hızlı Pişirim

Yer karo bünyelerinin sinterlenmesi viskoz akış sinterleme mekanizması ile gerçekleşmektedir. Viskoz sinterleme işlemi genel olarak fazla miktarda silikat içeren klasik seramik sistemlerinde gözlenir. Viskoz akış sinterleme mekanizmasında itici güç oluşan sıvı fazın yüzey gerilimidir ve sürecin hızı camsı fazın akışkansızlık kontrolü ile sağlanmaktadır. Bu yüzden kompozisyondaki bileşenlerin düşük ergime sıcaklığına sahip olması önemlidir (Paganelli 2002).

Sıcaklığın artışı camısı faz miktarındaki artışa ve camısı fazın akışkansızlığının düşüşüne neden olmaktadır. Bu sayede camısı faz bünyedeki gözeneklerin ortadan kaldırılmasını sağlar (Lu ve ark 2001, Sallam ve ark 1985). Sinterlemenin ara evresinde başlangıçtaki gözenek miktarının büyük bir çoğunluğu ortadan kaldırılır. Kalan gözenekler bünyede kapalı gözenek olarak kalırlar. Gözeneklerin ortadan kalkması ham bünyedeki gözenek boyutuna bağlıdır. Eğer ham bünyedeki gözenek boyutları küçük ise gözeneklerin ortadan kalkması daha kolay olur. Sıcaklık daha da artacak olursa kapalı gözenek içerisindeki hava basıncı artar ve gözenek kabalaşması gözlenir. Gözenek kabalaşmasından dolayı bünyeler genişir ve yoğunluk değerleri düşer (Vilches 2002, Amoros ve ark 2007, Mukhopadhyay ve ark 2006).

Yapılan bir çalışmada, porselen karo bünyesinin sinterleme evre ve mekanizmaları incelenmiştir. Yer karolarında baskın sinterleme mekanizması ile porselen karoda meydana gelen sinterleme mekanizması birbirine benzerdir. Şekil 2.3’de gösterildiği gibi, porselen karo bünyelerinin pişirme davranışı üç ana aşamayla karakterize edilmektedir. Başlangıç evresi; düşük boyutta değişiklikler gözlenir, 1050-1100 °C’ye kadar oluşur. Buradaki temel dönüşüm kil minerallerinin ayrışması ile amorf bileşenlerinin oluşumunu kapsar. Bu amorf bileşenlerin oluşumu yaklaşık 1000 °C civarında baslar ve müllit ile viskoz sıvı fazın oluşumunu sağlar. Ara evre; kompozisyondaki kuvars–feldispat ötektiği ile camısı fazın oluşması ile birlikte yoğunlaşmanın en yüksek olduğu evredir, genellikle 1100-1200 °C arasında gerçekleşir. Son evre; bu evrede kabalaşma etkisinden dolayı karo boyutlarında belirgin bir şekilde çok ya da az miktarda genişleme meydana gelebilir (Zanelli ve ark. 2004).

Bunun yanı sıra sıvı fazın akışkansızlığının düşürülmesi ile pişirme sırasında mukavemet kaybından dolayı deformasyon başlaması gibi bazı problemler yaşanmaktadır. Porselen karolarda pişirme rejimi belirlenirken piroplastik deformasyon olmadan yeterli yoğunlaşmanın sağlanması dikkate alınır (Marquez ve ark 2008, Paganelli 2002, Vilches 2002, Bernardin ve ark. 2006). Deformasyonlar, ürünün pişirim sırasında asıl şeklini kaybetmesi olarak tanımlanır ve ısı işlem sırasında oluşan camısı faz ile birlikte malzemenin yer çekiminden etkilenecek eğilmesiyle oluşur (Bernardin ve ark. 2006).



Şekil 2.3. Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi (Zanelli ve ark. 2004).

2.3.2. Yer karosunda sinterleme değişkenleri

Yer karosu, ince öğütülmüş tozlardan oluşan karışımın şekillendirilmesi ile üretilir. Sıkıştırılmış tozların mikro yapısını ve yoğunlaşabilirliğini etkileyen değişkenler, malzemeye bağlı (hammadde) değişkenler ve sürece bağlı değişkenler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Malzemeye bağlı değişkenler, tozların kimyasal bileşimi, boyutu, şekli, boyut dağılımıdır. Sürece bağlı değişkenler, sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç, ısıtma ve soğutma hızlarıdır (Suk-Joong ve L.Kang, 2005). Çizelge 2.3' de sinterleme değişkenleri kısaca özetlenmiştir.

Yer karosunda kullanılan tozların toplam yüzey alanının % 96'sını plaka şekilli killer ve kaolenler oluşturur. Sert hammaddeler olan feldispat ve kuvars taneleri kil plakaları arasına dağılmışlardır ve sinterleme tanelerin temas noktalarında başlar. Tanelerin temas noktalarında oluşan tepkimelerin hızı tane boyutuna ve dağılımına bağlıdır. Kingery, tane boyutu arttıkça iyonların yayınma mesafesinin arttığını söylemiştir (Kingery ve ark. 1976).

Çizelge 2.3. Malzemenin mikro yapısını ve yoğunlaşabilirliğini etkileyen değişkenler (Suk-Joong ve L.Kang, 2005).

Malzemeye bağlı değişkenler	
Tozların fiziksel özellikleri	• Şekil
	• Boyut
	• Boyut dağılımı
	• Topaklanma (aglomerasyon)
Tozların kimyasal özellikleri	• Kimyasal bileşim
	• Safsızlık oranı
Sürece bağlı değişkenler	
	• Sıcaklık
	• Zaman
	• Basınç
	• Atmosfer
	• Isıtma ve soğutma hızı

Funk ve Dinger, taneler arası temas noktalarının artması ile farklı kimyasal bileşime sahip tozların birbirleri ile tepkimeye girme olasılığının arttığını belirtmişlerdir (Dinger ve ark. 1996). Tane boyutu küçüldükçe taneler arasında oluşan tepkimeler daha düşük sıcaklıklarda oluşmaya başlar. Scheckler ve Dinger, tane boyutunu küçülterek silika-soda-kireç camını 50 °C daha düşük sıcaklıkta sinterlemeyi başarmışlardır (Dinger ve ark. 1996).

Çalışılan bünye kompozisyonlarından 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. Düşük ergime sıcaklıklarını sağlayan ötektik kompozisyonların oluşturulması toprak alkali oksitlerin (CaO ve MgO gibi) kullanılmasıyla sağlanır (Becker ve ark. 1999, Sanchez 2002).

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 yapılı 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 mollerine dönüştürülür. Bu nedenle Al_2O_3 ve SiO_2 seviyeleri ergiticiye olan mol oranına göre gösterilir (Rambaldi ve ark. 2007).

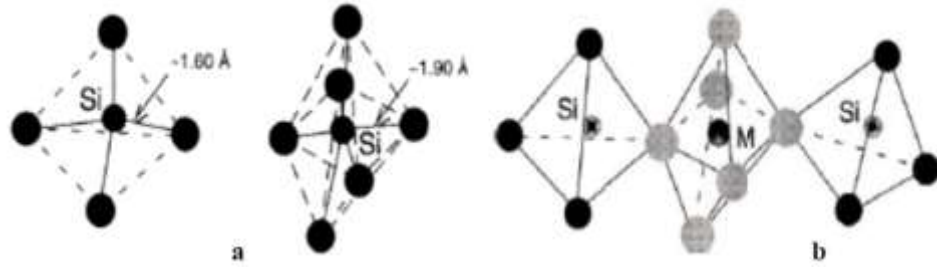
2.3.3. Na_2O/K_2O oranının sinterleme üzerine etkisi

Geleneksel seramik bünyelerde oluşan mikro yapı yaklaşık olarak % 65–80 cam, % 1–25 müllit, % 5–25 kuvars ve % 6–8 gözeneklilik içerir ve yüksek oranda amorf faz içermelerinden dolayı viskoz akış mekanizması ile sinterlenir (Schorr ve Fronk 1995). Genel olarak camlar, düzenli olarak kendini tekrar eden kristal yapısına sahip değildir ve bu nedenle kristal yapısı amorf yapı olarak tanımlanır (Shelby 1997b). Viskoz akış sinterlemesinde sinterleme hızı, amorf fazın akışkansızlığına ve akışkansızlıkta amorf fazın kimyasal bileşimine bağlıdır (Kingery 1960a).

“Shen ve Gren yaptıkları çalışmada Na_2O/K_2O oranının camsı fazın fiziksel ve reolojik özellikler üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmaya göre, kompozisyona ilave edilen K_2O ilavesiyle orantılı olarak cam geçiş sıcaklık değeri (T_g) düşmeye başlamıştır. En düşük T_g değeri Na_2O/K_2O mol oranı 2,52 olduğunda elde edilmiştir (Shen ve Gren 2004).

Cam fazın oluşmaya başladığı sıcaklık değerlerinin, farklı Na_2O/K_2O oranları ile değişme eğiliminde olduğu Mysen ve Richet'in yaptıkları çalışmada görülmektedir. Seramik karolarda oluşan camsı faz silikat yapıdadır. Silikat formlar temelde iyonik karakterli olup bir anyonun (oksijen) farklı boyutlarda ve elektrik yüklerinde katyonlar ile bağ yapmasına dayanmaktadır. Oksijen,

silikatların temel bileşenidir. O^{2-} anyonunun iyonik yarıçapı birçok katyonun yarıçapından fazladır. Temelde silikat yapılarını tanımlamak katyonların oksijen iyonları arasındaki boşluklara nasıl yerleştiğini açıklamakla eşdeğerdir. Şekil 2.4’de oksijen koordinasyonlu polihedraların nasıl oluştuğu görülmektedir. Bütün şartların eşit olduğu düşünülüğünde atom yarıçapı küçük (r) katyonlar, oksijen ile daha kolay bağ oluştururlar. Küçük yarıçapa ve yüksek elektrik yükü (+4) sahip Si, bu elementler içerisinde en etkili olanıdır. Düşük basınç altında optimum koordinasyona, Si-O arasındaki bağ mesafesinin 1,60 Å olan SiO_4 tetrahedralarıyla ulaşılır. Yüksek basınç altında ise SiO_4 yerine Si-O arasındaki bağ mesafesinin 1,90 Å olan SiO_6 oktahedrası oluşur (Şekil 2.4 a). Oksijen koordinasyonlu polihedraların oluşumuyla diğer katyonlar, düşük basınçta SiO_4 tetrahedraları ya da yüksek basınçta SiO_6 oktahedraları ile oksijen paylaşır (Şekil 2.4 b) (Mysen ve Richet 2005).

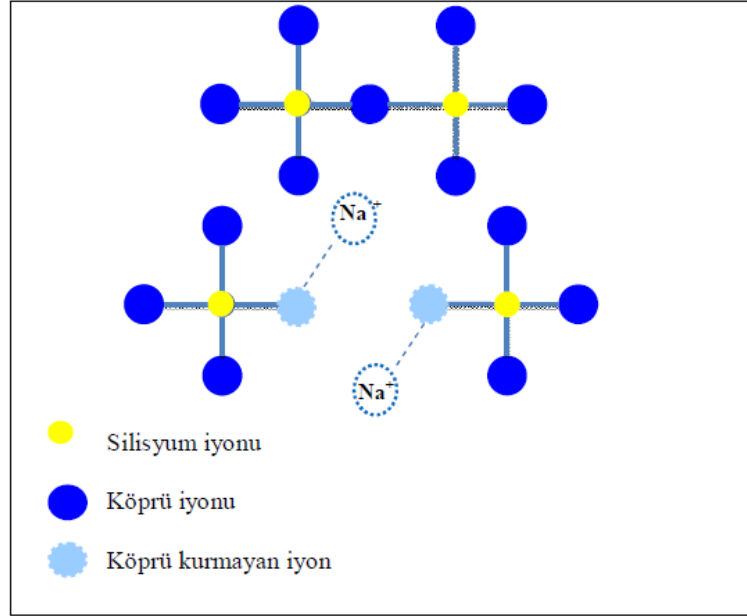


Şekil 2.4. (a) SiO_4 ve SiO_6 yapıları (b) Si katyonunun oksijen koordinasyonlu tetrahedrası ile diğer katyonun (M) oktahedranı arasındaki bağlantı (Mysen ve Richet 2005).

Si^{+4} iyonunun oksijen ile oluşturduğu tetrahedra anyonik ağı, oksijenlerin birbiri ile bağlanma çeşitliliğine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Örneğin, saf silika yapısında SiO_4 tetrahedraları, her bir oksijenin iki tetrahedrayı birbirine bağlamak için köprü görevi gördüğü üç boyutlu bir ağ oluşturur. Köprü oluşturmeyen oksijenler ile bağ yapan alkali ve toprak alkali oksitler ise ağ düzenleyici oksit sınıfına girerler. Dolayısıyla oluşan silikat yapılarının bağlantı şekilleri de kompozisyonla yakın ilişkilidir (Mysen ve Richet 2005).

Na_2O ve K_2O gibi alkali oksitlerde silika yapısındaki köprü oluşturmeyen oksijenler ile bağ kurarak oksijen bağlantılarında kopukluk oluştururlar. $\equiv Si-O-Si$ bağı, $\equiv Si-O-(Na, K)$ ve $(Na, K)-O-Si\equiv$ olarak yeniden düzenlenir

(Şekil 2.5). Bu durumda elektrostatik denge sağlanmış olmasına rağmen yapıda sürekli oksijen köprüleri oluşmayacağı için süreksizlikler oluşur. Oluşan süreksizlikler ise silikat yapının akışkansızlığında düşüşe sebebiyet verir (Taylor ve Bull 1986, Yıldız 2010).

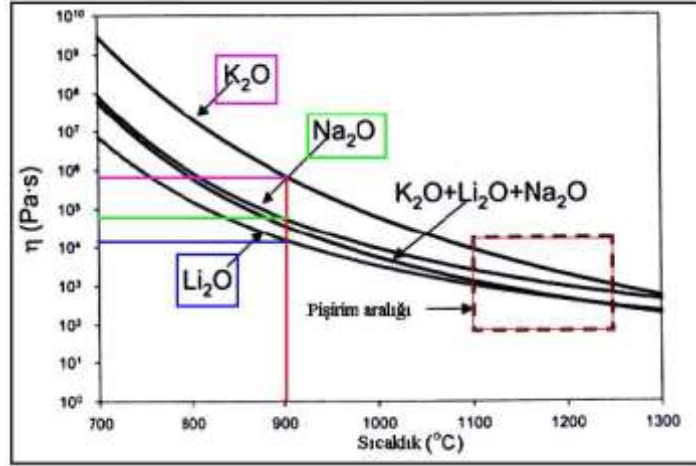


Şekil 2.5. Sodyum iyonu ve silika tetrahedraları arasında gerçekleşen bağlanma (Taylor 1986)

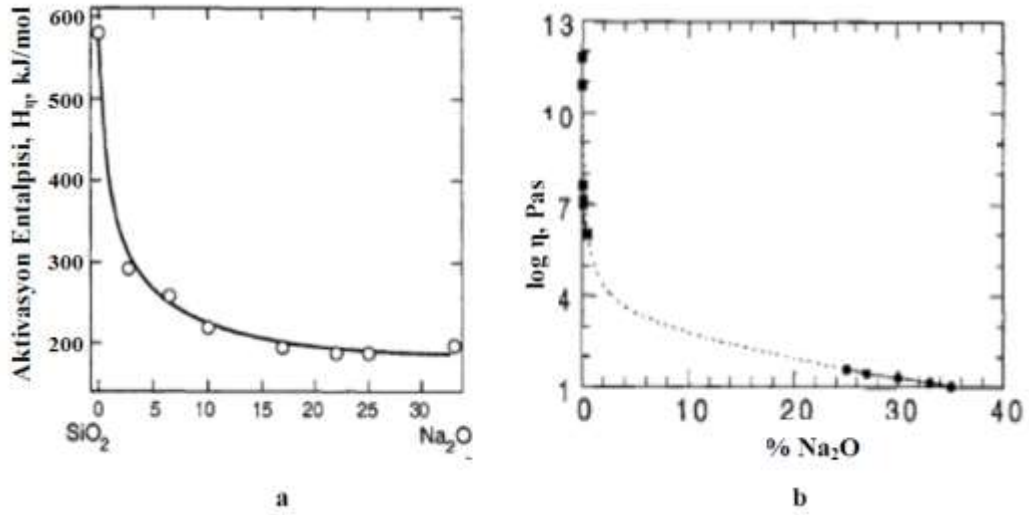
Eş sıcaklık değerlerinde akışkansızlık $K^+ > Na^+$ sırasına göre düşmektedir. Bu sıraya göre akma direncindeki akışkansızlık en fazla azalma Na^+ iyonu ile sağlanmaktadır (Shelby 1997b). İki ya da daha fazla alkali oksitin bulunduğu sistemlerde akma direnci daha düşüktür ve buna ‘karışık alkali etkisi’ adı verilmektedir (Eppler 2000). Şekil 2.6’da 1100 °C ve 1200 °C arasında $K_2O+Li_2O+Na_2O$ içeren cam ile Li_2O içeren cam aynı akma direnç değerini vermektedir (David ve Ahmed 2003).

Bağ kuvvetleri, silikat camların akış özelliklerini etkileyen diğer önemli bir parametredir. Oksijen bağlarının kırılarak viskoz akışın başlaması için gerekli minimum enerji ‘aktivasyon entalpisi’ olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.7’de Na_2O oksit miktarı ile Na_2O-SiO_2 ikili sisteminde oluşan eriyiğin akışkansızlığı ve viskoz akışın aktivasyon entalpi değişimi gösterilmiştir. Na_2O içeren silikat sistemin akışkansızlığı, K_2O-SiO_2 sisteminden daha düşük olacaktır

(Mysen ve Richet 2005). Sonuç olarak Si-O-Si bağlarının kırılması ve alkali oksijen bağlarının oluşumu, cam geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda camın viskoz akış kontrolünü etkilemektedir.



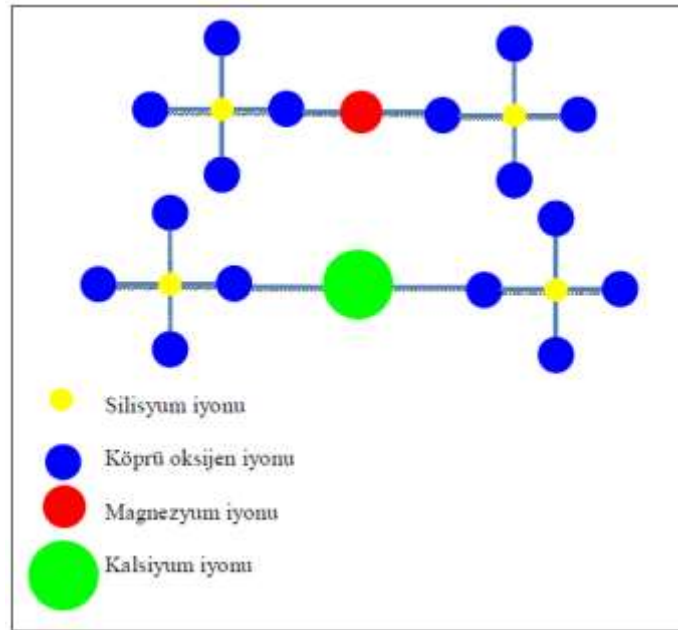
Şekil 2.6. K_2O , Na_2O , Li_2O ve $(K_2O+Li_2O+Na_2O)$ içeren camların akışkansızlıklarının sıcaklıkla değişimi (David ve Ahmed 2003)



Şekil 2.7. (a) Na_2O-SiO_2 ikili sisteminde Na_2O oksit miktarıyla aktivasyon entalpisinin değişimi (b) Na_2O-SiO_2 ikili sisteminde Na_2O oksit miktarıyla akışkansızlığın değişimi (Mysen ve Richet 2005)

2.3.4. MgO/CaO oranının sinterleme üzerine etkisi

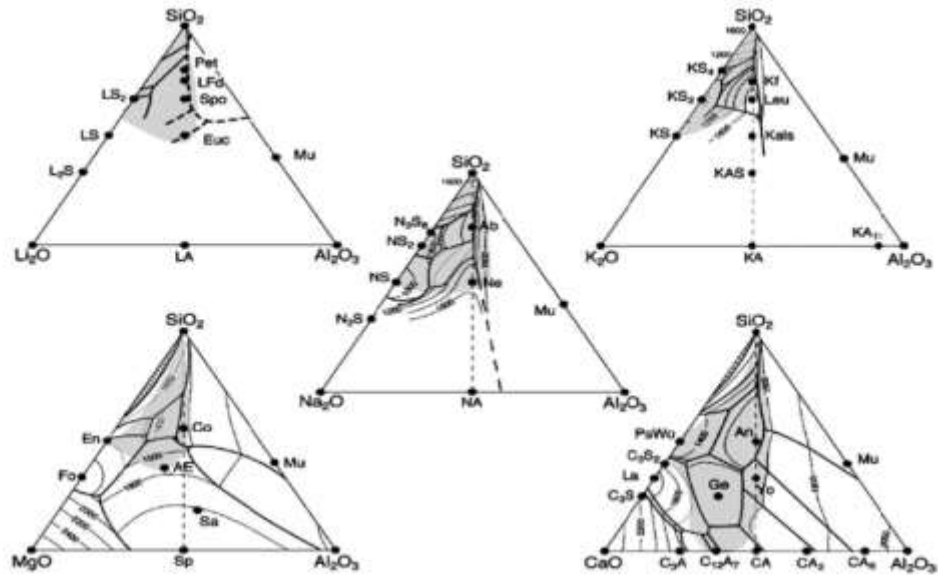
Toprak alkali oksitler de alkali oksitler gibi yapıda ağ düzenleyici rol üstlenirler ve köprü oluşturmayan oksijen ile bağ kurarlar (Yıldız 2010). Katyonların yapıya girmesiyle $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bağı $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ olarak yeniden düzenlenir (Şekil 2.8). Alkali metal oksitlerden farklı olarak M^{+2} katyonlar, boşluklara girerek köprüyü tamamlar. Bu etkileri dolayısıyla akışkansızlık üzerindeki etkileri, alkali oksitler kadar güçlü değildir (Yıldız 2010). Akışkansızlık üzerine etkileri için $\text{MgO}<\text{CaO}<\text{K}_2\text{O}<\text{Na}_2\text{O}<\text{Li}_2\text{O}$ sıralaması yapılabilir. Sıralama, cam kompozisyonuna bağlı olarak biraz değişiklik gösterse de temelde atomik kütlesi yüksek olan toprak alkali oksitlerin, atomik kütlesi düşük olanlara göre akışkansızlığı daha fazla düşürdüğü görülmektedir. Bu durum alkali oksitler için ise tamamen terstir (Fluegel ve ark 2007).



Şekil 2.8. Kalsiyum iyonu ve silika tetrahedraları arasında gerçekleşen bağlanma (Taylor 1986)

Kil içerikli seramik bünyelerde alkali (Na, K) ve özellikle toprak alkali (Mg, Ca) ergiticilerinin davranışları farklı olabilmektedir (Aras ve Demirhan 2007). Pişmiş bünyelerde alkali oksitler daha çok 1000 °C civarında sıvı faz oluşumunu tetiklerken toprak alkali oksitler 850 °C’de başlayan

tepkimler ile yüksek sıcaklıklarda yeni bileşikler oluşturma eğiliminde olduklarından vitrifikasyonu sınırlandırabilirler (Aras ve Demirhan 2007). CaO'ın bileşik oluşturma eğilimi MgO'den daha fazladır. Şekil 2.9'da alkali ve toprak alkali oksitler için cam oluşum bölgeleri gösterilmiştir (Richet ve ark 2006). Şartlı cam yapıcı oksit olarak Al_2O_3 , cam oluşumunu geliştirmektedir. Metal katyon çeşidine göre alümina silikat camlarının oluşum aralıkları değişmektedir. Al içermeyen ikili metal oksit-silika eriyiklerinin cam oluşturma aralığı alkali oksitlerde toprak alkalilere göre daha geniştir (Richet, Roskosz 2006). CaO sistemi incelendiğinde diğer alkali oksitler ve MgO'e göre daha geniş kompozisyon aralığında cam oluşturabilmektedir. Ancak diğer sistemlerle karşılaştırıldığında CaO-SiO₂ ve CaO-Al₂O₃ ikili sistemlerinde oluşan eriyikten kristalleşebilecek kararlı birçok bileşik meydana getirebilmektedir (Richet, Roskosz 2006). Literatürde yapılan çalışmalarda da MgO'in daha düşük akışkansızlıkta, daha fazla miktarda sıvı faz oluşturarak yoğunlaşma sıcaklıklarını düşürdüğü belirtilmiştir (Mukhopadhyay 2003, Dondi ve ark 2002).



Şekil 2.9. Alümina silikat sistemlerinde cam oluşum bölgeleri (Richet ve ark 2006).

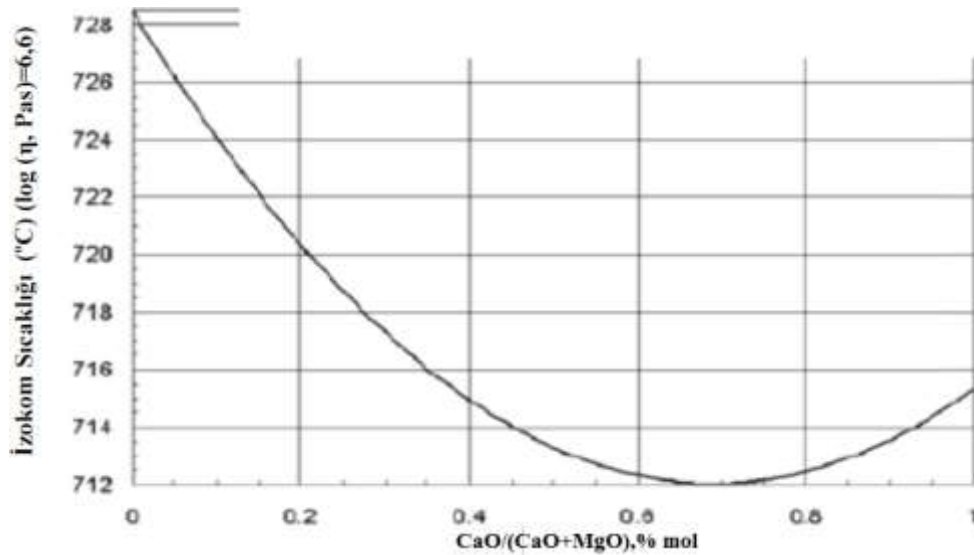
Toprak alkali oksitler, Çizelge 2.4'de verilen Ca^{+} ve Mg^{+} iyonlarının yarı çapı ve bağ mukavemetleri nedeni ile tetrahedralar arasındaki bağı koparmaz bunun yerine yapıyı genişleterek cam akışkansızlığını düşürür (Şekil 2.8). Bu

nedenle toprak alkali oksitlerde alkali oksitlerin aksine katyon yarıçapı büyüdükçe yapı genişler ve akışkansızlık daha çok düşer (Taylor 1986).

Çizelge 2.4 Toprak alkali oksitlerin iyon yarı çapları ve bağ mukavemetleri (Kingery 1960b)

İyon türü		İyon Yarıçapı (Å)	Bağ mukavemeti (Valans num./ Eşgüdüm num.)
RO	Magnezyum (Mg^{+2})	0,51	1/3
	Kalsiyum (Ca^{+2})	0,71	1/4

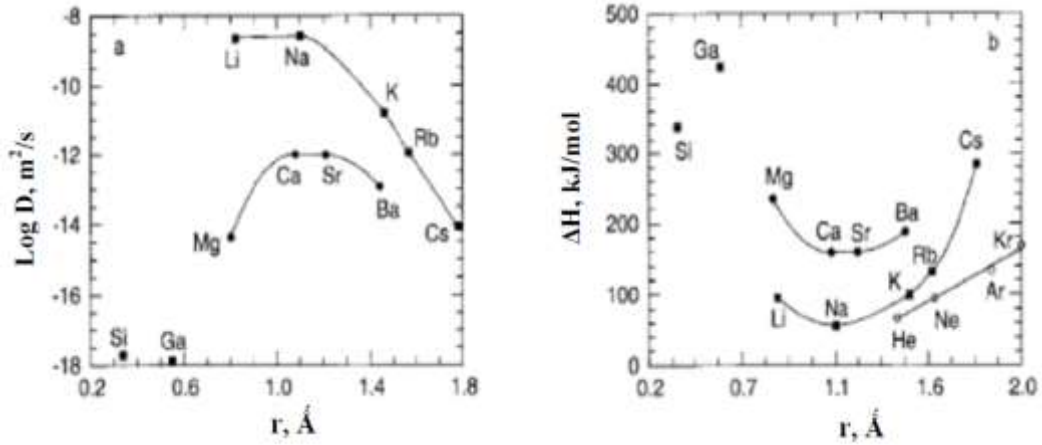
Alkali oksitlerde olduğu gibi toprak alkali oksitler arasında da kritik bir değer aralığı olduğu görülmektedir. MgO veya CaO oksitin fazla olduğu kompozisyonlara göre birlikte dengeli bir oranda bulunduğu reçetelerde ilk sıvı oluşum sıcaklıkları daha düşüktür. Alkali oksitlerde olduğu gibi toprak alkali oksitler içinde kompozisyon-akışkansızlık ilişkisinin doğrusal olmadığı belirlenmiştir. Karışık toprak alkali etkisinin gözlemlendiği sistemde CaO/MgO oranının artmasıyla akışkansızlık düşmekte ve minimum bir değer yakaladıktan sonra tekrar artmaktadır (Şekil 2.10) (Fluegel 2007).



Şekil 2.10. % 75 SiO₂-15 Na₂O-x CaO-(10-x) MgO sisteminde CaO/MgO oranının artması ile birlikte karışık toprak alkali etkisi (Fluegel 2007)

Aktivasyon enerjisi, viskoz akışı etkileyen önemli bir parametredir. Toprak alkali katyonlar arasında iyon çapı büyük olan Ca^{+2} iyonunun difüzyon katsayısı Mg^{+2} iyonundan daha yüksek ve difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi ise daha düşüktür (Şekil 2.11). Dolayısıyla ikili metal oksit silika sistemleri karşılaştırıldığında CaO içeren sistemler, MgO içeren sistemlerden daha düşük akışkansızlığa sahiptir. Alkali ve toprak alkali oksitler karşılaştırıldığında ise alkalilerin toprak alkalilerden daha yüksek aktivasyon katsayısına ve düşük enerjiye sahip oldukları görülmektedir. M-O bağ kuvveti daha büyük olan toprak alkali oksitlerin akışkansızlıkları alkali oksit sistemlerine göre daha yüksektir (Mysen, 2005).

Toprak alkali miktarının daha fazla artışı ise yumuşama sıcaklıklarını ve akışkansızlığın artışına sebebiyet vermiştir. Karışık alkali ve toprak alkali etkisi ile toprak alkali oksitlerin bir miktar artması yapıda kırılmaları arttırmış, ilk sıvı oluşum sıcaklığının ve akışkansızlığın düşmesini sağlamıştır. Ancak toprak alkali oksitlerin daha fazla artmasıyla (alkali oksitlerin azalmasıyla) daha kuvvetli bağ oluşturan toprak alkaliler, alkali oksitlerin yerini almış ve bağ mukavemeti artan ağ örgüsünün akışkansızlığı da yükselmiştir (Mysen 2005).



Şekil 2.11. a) 1000 °C deki iyonların aktivasyon katsayısı b) difüzyon için aktivasyon enerjileri (Mysen 2005)

Camsı faz çalışmalarında CaO akışkansızlığı MgO'e göre daha fazla düşürürken bünye üzerinde aynı etkiyi göstermemiş ve MgO'in CaO ile yer

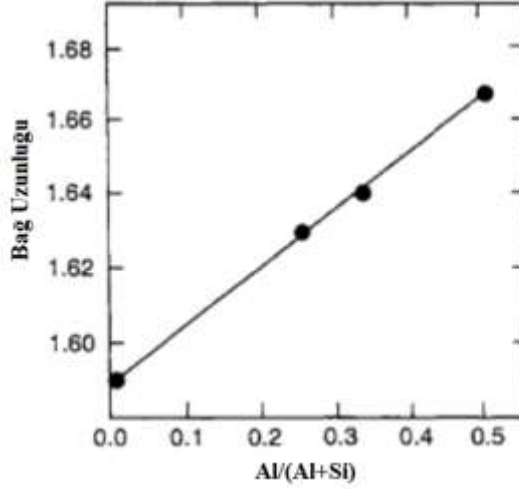
değişimi yoğunlaşma sıcaklıklarını arttırmıştır. CaO bünyenin yoğunlaşma davranışlarını olumsuz yönde etkilemiştir (Tarhan 2010).

2.3.5. SiO₂/Al₂O₃ oranının sinterleme üzerine etkisi

Alümina silikat yapıdaki camlara Al₂O₃, şartlı cam yapıcı oksit olarak katılır. Al⁺³ iyonu Si⁺⁴ iyonunun yerini alarak AlO₄ tetrahedralarını oluştururken sistemde yük dengesizliği ortaya çıkar. Yük dengesini sağlayan katyonlar, bir alkali metal olabileceği gibi iki komşu AlO₄ tetrahedraları arasında paylaşılan bir toprak alkali iyon da olabilmektedir (Yıldız 2010). Eğer Al tetrahedral koordinasyonu sonucunda oluşan yük dengesizliğini sağlayacak alkali veya toprak alkali iyondan fazlası yapıda bulunuyorsa, sistem peralkalin (peralkaline) olarak adlandırılır. Bunun yanında tam olarak yük dengesizliğini karşılayacak kadar alkali veya toprak alkali varlığında meta-alümina (meta-aluminous) ve eksikliğinde ise per-alümina (per-aluminous) tanımlaması yapılır (Mysen 2005). Al₂O₃ oksite karşı SiO₂ miktarının artışı, yumuşama sıcaklıklarının ve akışkansızlığın artmasına sebep olmuştur. Silikat ve alüminasilikat camların akışkansızlıkları, bağ yapısıyla yakından ilişkilidir. Bağ uzunlukları ve kuvvetleri sadece sıcaklık ve basınç faktörleri etkisi altında değişmez. Büyük ölçüde tetrahedra koordinasyonlu katyonların varlığından etkilenir. Silikat yapılarda Si-O bağ uzunluğu yaklaşık 1,60 °Å iken alüminasilikat yapılarda oluşan AlO₄ tetrahedralarındaki Al-O bağ uzunluğu yaklaşık 1,71 °Å boyutundadır. Al⁺³ miktarının artması bağ uzunluklarının artmasına ve paralel olarak bağ kuvvetinin düşmesine neden olmaktadır (Şekil 2.12) (Taylor 1986). Bağlanmayı azaltan bu değişiklikler akışkansızlığı düşürür (Sarı 2012).

Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonlarının yer değiştirmesiyle oluşan yük dengesizliği alkali veya toprak alkali iyonlar ile dengelenmektedir. Bunun yanında bu iyonlar köprü oluşturmeyen oksijenler ile bağ kurarak silika yapısında kırılmalar oluşturup akışkansızlığı düşürücü rol oynamaktadır. Al₂O₃ miktarının artması ile ağ düzenleyici iyonlar, yük dengesini sağlamak için kullanılır. Ağ düzenleyici iyon sayısının azalmasıyla ise akışkansızlık artar (Richet ve Stebbins). Al₂O₃

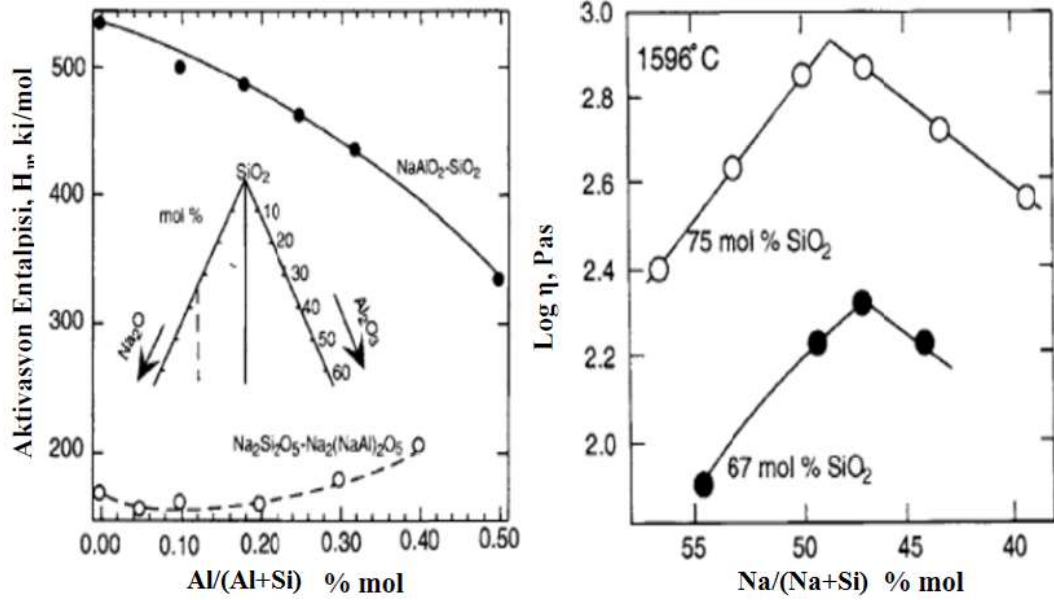
miktarının belirli bir seviyeden sonra daha fazla artması yapıdaki ağ düzenleyici iyonların etkisinin azalmasına yol açmaktadır (Sarı 2012).



Şekil 2.12. T-Köprü oluşturan oksijen (BO) mesafe değişimi (Taylor, J.R)

Yapının peralkalin veya meta-alümina olması durumunda Al_2O_3 miktarı sisteme farklı etkilerde bulunur. Şekil 2.13 a) incelendiğinde meta-alümina sisteminde sabit alkali miktarında artan $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ oranında aktivasyon enerjisinin düştüğü görülmektedir (Toplis 1997). Bu durumda artan Al^{+3} miktarıyla viskoz akış kolaylaşmaktadır. Meta-alümina yapısında Al^{+3} ve Si^{+4} yük dengesizliğini dengeleyebilecek kadar iyon yapıda bulunduğu için Al_2O_3 miktarının artması veya azalması bağ kuvvetini etkilemektedir (Sabit alkali miktarı için). Peralkalin sistemi için ise durum meta-alüminaya göre farklıdır. $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ oranının artması parabolik bir etki göstermektedir. Bir miktar düşen aktivasyon entalpisi belirli bir seviyeden sonra tekrar artmaktadır. Entalpi, öncelikle meta-alüminada görüldüğü gibi bağ kuvvetinin azalmasıyla düşüş yaşar. Al_2O_3 miktarının daha fazla artması halinde ise ortamda bulunan fazla katyonlar, yük dengeleyici olarak AlO_4 tetrahedralarına bağlanır ve ağ düzenleyici etkileri azalır. Dolayısıyla aktivasyon enerjisi ve akışkansızlık artış gösterir. Sabit alkali miktarında bu değişimler gözlenirken alkali miktarının değişimiyle de sistem meta-alüminadan peralkaliye veya per-alüminaya dönüşebilir (Şekil 2.13 b) (Toplis 1997). Toplam SiO_2 miktarının sabit olduğu durumda yapıda alümina

miktarı arttığı görülmektedir (Şekil 2.13 b). Meta-alümina noktasında yüksek SiO_2 miktarındaki akışkansızlık, düşük SiO_2 miktarına göre daha fazladır. Meta-alümina kompozisyonundan per-alümina bölgesine doğru ise akışkansızlık hızla düşmektedir (Toplis 1997).



Şekil 2.13 a) $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ sisteminde $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ oranına bağlı olarak viskoz akış entalpisinin değişim garifiği (Toplis, 1997), b) $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde sabit SiO_2 miktarında $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Si})$ oranına bağlı olarak akışkansızlık değişimi (Toplis, 1997)

3. DENEY TASARIMI

Herhangi bir deneyde araştırmacının amacı kesin çıkarsamalarda bulunmak ya da üzerinde çalışılan konuya ilişkin bazı hipotezler hakkında karar vermektir. Herhangi bir kararda kişi, kararı az sayıda veriye dayandığında, kararın yanlış olabileceği riskini göze almalıdır. İstatistiksel yöntemler deney yapımında kullanıldığında, kişi belirli bir karar verirken, göze alınacak riskin büyüklüğünü belirleyebilir (Hicks 1994).

Karar verme, istatistiksel yöntemlerin kullanımına dayandığında her zaman veri toplamayı gerektirir. Bir deneyin düzenlenmesi, basit olarak deneyde izlenecek sıra (yol, düzen) olarak tanımlanır. Deneysel düzenler veri toplamadaki deneysel hatayı azaltmaya yardım ederler (Hicks 1994).

Deney çözülecek problemin tanımını içerir. Üzerinde çalışılacak bağımlı değişken ya da değişkenlerin seçimi de yapılmalıdır. Bağımlı ya da yanıt değişkenine etki edecek bağımsız değişkenlerin ya da etkenlerin tanımlanması gereklidir. Deneyde izlenecek sıranın rasgele olması önemlidir. Test için rasgele sıra, zaman içindeki değişimin etkisini kaldırmayı amaçlamaktadır. Rasgeleleştirme aynı zamanda araştırmacıya ölçüm hataları bağımsızmış gibi düşünme olanağı sağlar. Deney üzerinde ve rasgeleleştirme süreci üzerinde karara varıldıktan sonra deneyi tanımlayan bir matematiksel model kurulabilir (Hicks 1994).

Son adım olan çözümleme, veri toplama işlemini, deneyin çeşitli durumları hakkında karar vermede kullanılacak test istatistiklerinin hesaplanmasını ve matematiksel model hakkındaki hipotezleri test etmek için bunlara karşılık gelen karar kurallarını içerir (Hicks 1994).

3.1. Deney Tasarımında Dikkat Edilmesi Gerekenler

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

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

İkinci ve üçüncü basamaklar genelde eş zamanlı yapılmaktadır ya da sıraları değişebilir (Montgomery 2001).

3.1.1. Problemin durumu ve problemin fark edilmesi

Problem açık olarak görülebilir, fakat problemin net ve kabul edilebilir bir durum olduğunu anlamak genellikle basit değildir. Problemin çözümü için deney hakkında bütün fikirleri olgunlaştırmak gereklidir. Genelde bütün ilgili bölümlerden bilgi talep etmek önemlidir (Montgomery 2001).

Deneye özgü problem ya da soruların listesini yapmak yararlı olur. Problemin açık bir şekilde ifade edilmesiyle çalışılacak konular ve problemin sonuç çözümlerinin daha iyi anlaşılması sağlanabilir (Montgomery 2001).

3.1.2. Faktörlerin, düzeylerin ve aralıkların seçilmesi

Bir sürecin ya da sistemin performansını etkileyebilen faktörler hesaba katıldığında, deneyi yapan kişi genellikle bu faktörleri, potansiyel deney faktörleri ya da sıkıntı verici faktörler olarak sınıflandırabilir (Montgomery 2001).

Bu faktörlerden potansiyel deney faktörleri, deney yapan kişinin deneyde değiştirebileceği faktörlerdir. Bazı sınıflandırmaları; tasarım faktörleri, sabit tutulan faktörler ve değiştirilebilir faktörler şeklindedir. Tasarım faktörleri, deneyde çalışmak için seçilen faktörlerdir. Sabit tutulan faktörler; yanıt üzerinde biraz etkisi olan, fakat yapılacak deneyde ilgilenilmeyen, bu nedenle sabit düzeyde tutulacak faktörlerdir (Montgomery 2001).

Sıkıntı verici faktörler, sayılamayacak düzeyde büyük etkiye sahip faktörlerdir. Biz onlarla yapılacak deney için henüz ilgilenmemiş olabiliriz. Sıkıntı verici faktörler; kontrol edilebilen, kontrol edilemeyen ya da gürültü faktörleridir. Kontrol edilebilen sıkıntı verici faktörler, düzeyleri deney yapan kişi tarafından ayarlanabilen faktörlerdir. Eğer sıkıntı verici faktör kontrol edilemiyorsa, fakat ölçülebiliyorsa bu faktörün etkisini göstermek için sıklıkla kullanılan analiz prosedürüne “ANOVA tablosu” denir. Eğer süreçte, bir faktör doğal bir şekilde ve kontrolsüz olarak değiştiğinde, deneyin amaçları için kontrol edildiyse buna gürültü faktörü denir (Montgomery 2001).

3.1.3. Yanıt değişkeninin seçilmesi

Yanıt değişkeni seçiminde, deney yapan kişi bu değişkenin incelenen süreç hakkında gerçekten gerekli bilgiyi sağlayacağından emin olmalıdır. Çoğunlukla, ölçülebilen ortalama ya da özelliğin standart sapması (ya da her ikisi de) yanıt değişkeni olacaktır. Çoklu yanıtlar yaygın değildir (Montgomery 2001).

Yanıt değişkeninin hem doğru, hem duyarlı olarak ölçülebilmesi, ayrıca veri çözümleme modelinin varsayımlarına uygunluk gösteren bir dağılıma sahip olması gerekir (Çömlekçi 2003).

3.1.4. Deney tasarımının seçilmesi

Eğer ön deneysel planlama doğru yapılmışsa bu basamak göreceli olarak daha kolay tamamlanır. Tasarımın seçimi; örnek büyüklüğünü (tekrar sayısı), deneyde yapılacak deneylerin sırasının belirlenmesini, blok oluşturulup oluşturulmayacağını ya da deneyin rasgele yapılıp yapılmayacağı sınırlamalarını içerir (Montgomery 2001).

3.1.5. Deneylerin yapılması

Deneyin gerçekleştirilmesi, gerçek veri derleme sürecidir; bu süreçte deneyin tasarlanan biçimiyle gerçekleştirilmesine çalışılmalıdır. Deneyin gerçekleştirilmesi aşamasında özellikle rassallaştırma, ölçüm doğruluğu ve olabildiğince değişmez deney koşullarının sağlanmasına özen gösterilmelidir (Çömlekçi 2003).

3.1.6. Verilerin istatistiksel analizi

İstatistiksel metotlar verilerin sonuç ve yorumlarını objektif biçimde analiz etmek için kullanılır. Eğer deney düzgün tasarlanmış ve tasarıma uygun işlenmişse, istatistiksel metotların itina ile yapılmasına ihtiyaç yoktur. Veri analizini yapacak paket programlar bulunmaktadır. Bu basit grafiksel metotlar, veri analizinde ve yorumlanmasında önemli role sahiptir. Çünkü deney yapan kişinin bir çok sorusu; hipotez testi, güven aralığını tahmin prosedürleri ve deney tasarımından elde edilen verilerin analizi ile cevaplanacaktır. Bunlar aynı zamanda yanıt ve önemli tasarım faktörleri arasındaki ilişkiyi verilerden elde edilen bir eşitlik şeklinde göstermeyi sağlar. Bir çok deneyin sonuçlarını ifade etmemizi sağlayan bu eşitlik, deney modelidir (Montgomery 2001).

3.1.7. Sonuçlar ve Öneriler

Veriler analiz edildikten sonra sonuçlara ilişkin çıkarsamada bulunulabilir. Deneyisel verinin istatistiksel çözümlemesi sonucu elde edilen bulgulara ilişkin önerilerde bulunulmalıdır. Grafiksel metotlar sık sık bu aşamada sonuçları kıyaslamak için kullanılırlar (Montgomery 2001).

3.2. Hipotez Testleri

İstatistiksel hipotez örneklenen kitle hakkında bir varsayımdır. Bir hipotezin testi, basit olarak hipotezin kabul ya da reddedilmesine ilişkin bir

karardır. Böyle bir karar genellikle, hipotezi test etmek için kullanıldığında test istatistiği adını alan örneklem istatistiklerine dayanır (Hicks 1994).

Hipotez testleri, n tane gözlemden hesaplanan örneklem istatistiklerine dayandığından karar, her zaman bazı hatalar içerir. Hipotez gerçekten doğru ise ve örnek sonuçları ile reddediliyorsa I. tür hata ortaya çıkar. I. tür hata olasılığı α ile gösterilir. Hipotezin doğru olmadığı kabul edilirse, yani seçenек hipotez doğru ise II. tür hata söz konusudur ve bunun olasılığı da β ile gösterilir. Bu α ve β hata olasılıkları genellikle yanlış karar verme riskleri olarak adlandırılır ve hipotez testlerinin amaçlarından biri de α ve β risklerinin her ikisinin küçük olduğu testler düzenlemektir. Bunun gibi bir çok test işlemlerinde α önceden belirlenen bir düzeyde tutulur ve karar kuralı, diğer yanılığ β 'yı en küçük yapacak şekilde oluşturulur (Hicks 1994).

Hipotez testinde adımlar:

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

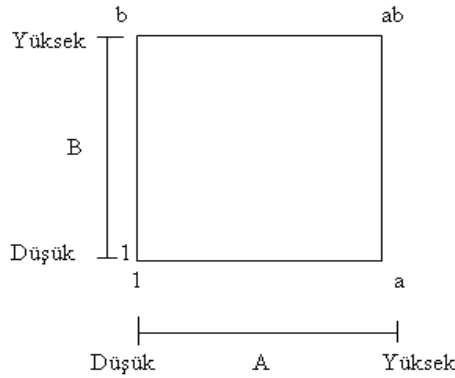
3.3. Faktöriyel Tasarım

Çoğı deneyler, iki ya da daha fazla faktörün etkisi üzerine çalışmayı içerir. Genelde bu tip deneyler için en etkili olan faktörlü tasarımıdır. Faktörlü tasarımıla, deneyin bütün deneme ya da tekrarlarının her biri için incelenen faktörlerin bütün kombinasyonları araştırılır. Örneğın faktör A'nın a seviyesi ve faktör B'nin b seviyesi varsa, her bir tekrar ab durumunun kombinasyonlarını içerir. Faktörler, faktöriyel bir tasarımıla düzenlendiğinde, buna çaprazlama denir (Montgomery 2001).

Çok faktörlü deney, verilen bir faktörün her seviyesinin geri kalan bütün faktörlerin her seviyesi ile denendiği bir deneydir. Bir faktördeki değişiklik, diğer faktörün bir seviyesindeki yanıt değişkeninin değerinde, aynı faktörün diğer seviyesine göre farklı bir değişim oluşturuyorsa bu iki faktör arasında bir etkileşim vardır (Hicks 1994).

3.3.1. Faktör etkilerinin hesaplanması

A ve B faktörlerinin her birinin 2 seviyeden oluştuğu 2^2 ($2^1 \times 2^1$) faktörlü tasarımı; a, b ve ab sembolleri ile n tekrarın bütün kombinasyonlarındaki toplamı gösterilmektedir. Şekil 3.1’de 2^2 faktörlü tasarım kombinasyonları görülmektedir (Montgomery 2001).



Şekil 3.1. 2^2 Tasarım kombinasyonları (Montgomery 2001).

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

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{[ab-b] + [a-(1)]}{2n} \\
 &= \frac{ab + a - b - (1)}{2n}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

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

$$B = \frac{[ab - a] - [b - (1)]}{2n}$$

$$= \frac{ab + b - a - (1)}{2n} \quad (3.2)$$

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

$$AB = \frac{[ab - b] - [a - (1)]}{2n}$$

$$= \frac{ab + (1) - a - b}{2n} \quad (3.3)$$

Alternatif olarak AB'yi; B'nin, A'nın yüksek düzeyi ve B'nin, A'nın düşük düzeyi arasındaki ortalamaları farkı olarak da tanımlayabiliriz (Montgomery 2001).

Faktörlerin seviyelerindeki bir değişme ile yanıtta oluşan bir değişme faktörün etkisi olarak tanımlanır. Buna ana etki denir. Çünkü deneyde ilgilenilen esas faktörler kastedilmektedir. Test prosedürü ANOVA Tablosunda özetlenir. Çizelge 3.1'de 2 faktörlü deney için ANOVA Tablosu görülmektedir.

Çizelge 3.1. 2 faktörlü deney için ANOVA Tablosu (Montgomery 2001).

Faktörler (Değişkenlik kaynakları)	Serbestlik derecesi (DF)	Hata kareler toplamı (Seq SS)	Hata kareler ortalaması (MS)	F ₀ , F değeri
A	a-1	SS _A	$MS_A = \frac{SS_A}{a-1}$	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$
B	b-1	SS _B	$MS_B = \frac{SS_B}{b-1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
Etkileşim	(a-1)(b-1)	SS _{AB}	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a-1)(b-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
Hata	ab(n-1)	SS _E	$MS_E = \frac{SS_E}{ab(n-1)}$	
Toplam	abn-1	SS _T		

n: Tekrar sayısı

a: A faktörünün seviyesi

b: B faktörünün seviyesi

ANOVA (varyans analizi) çeşitli popülasyonların ortalamaları arasındaki farkları tanımlamak için kullanılan istatistiksel metottur. Değişik davranışları temsil eden popülasyonların ortalamaları arasındaki farkları belirlemek için tasarlanmıştır. Çeşitli sayıda popülasyonun ortalamalarının eşitliği eş zamanlı olarak ya da birlikte test edilir. ANOVA çeşitli sayıda popülasyonun ortalamalarının eşit olup olmadığını popülasyon varyansının iki tahmincisine bakarak test eder (Aczel ve ark. 2002).

3.3.2. Faktöriyel düzenin fayda ve zararları

Tek faktörün göz önünde tutulduğu deneyler sadece yetersiz olmakla kalmayıp, yanlış bazı tahminlerde bulunulmasına yol açmaktadır (Çömlekçi 1978).

Araştırma konusu bir faktörün tek başına ele alınması halinde ortaya çıkan belirli bir yöndeki etkisi ikinci bir faktörün varlığıyla yok olabilir veya yön değiştirebilir. Faktörler arasındaki söz konusu etki, uygun bir faktöriyel tasarımla yürütülecek deney sonucunda açıklığa kavuşturulabilir. Halbuki tek faktörün esas alındığı bir deney tasarımıyla ulaşılabilecek sonuç yanıltıcı veya fayda sağlamaktan uzak olabilir (Çömlekçi 1978).

Diğer taraftan bir faktöriyel deney hem istatistiki açıdan hem de maddi bakımdan genellikle ekonomik olmaktadır; $2 \times 2 \times 2$ şeklindeki bir faktöriyel tasarımda 3 tekrar sağlandığında, örneğin A faktörünün esas etkisi bu faktörü içeren 12 gözlem ile, içermeyen 12 gözlem arasındaki farka dayandırılmaktadır. Böylelikle 24 gözlemden her birinin söz konusu etkinin değerlendirilmesinde payı olmaktadır (Çömlekçi 1978).

Faktöriyel tasarımın yukarıda açıklanan faydaları yanında bazı sakıncaları da vardır. Bir tek deneyde çok fazla faktörün göz önünde bulundurulması, denemenin çok geniş tutulmasını gerektirecektir. Çok sayıdaki faktörler arası etkinin yorumlanması genellikle zor olmaktadır (Çömlekçi 1978).

3.3.3. Deney tasarımının seramiklerde kullanımı

Seramik üretim sürecinde son yıllarda istatistiksel teknikler başarıyla uygulanmaktadır. Zauberas ve Boschi'nin çalışmasında, porselen karo üretimi için presleme basıncının, maksimum pişme sıcaklığının ve fırın rejiminin 2^3 faktörlü deney tasarımı ile pişme küçülmesi, su emme, kırılma tokluğu ve deformasyona olan etkisi araştırılmıştır. Pratik durumlarda, bilinen ve istenilen hedefe ulaşmak için değiştirilecek en uygun faktör ve etkinin büyüklüğü belirlenmiştir.

Bondioli ve arkadaşlarının çalışmasında porselen karo üretimi için presleme basıncının, maksimum pişme sıcaklığının ve pişme süresinin; pişme küçülmesi üzerindeki etkisi iki seviyeli çok faktörlü deney tasarımı ile araştırılmıştır. Sonuçlar sınırlı sayıdaki testler ile pişme küçülmesine değişik faktörlerin etkisini tanımlamanın mümkün olduğunu göstermiştir. Aynı deneysel sonuçları kullanarak matematiksel model elde edilmiştir. Sonuçta iki seviyeli çok faktörlü deney tasarımının porselen karo gibi seramik sistemlerin çalışılmasında etkin bir yöntem olduğu ortaya konmuştur.

Rocak ve arkadaşlarının çalışmasında, organik fazların (bağlayıcı ve iki plastikleştirici) ZnO çamur akışkansızlığı ve yaş şerit özellikleri üzerindeki etkisi 2^3 faktörlü deney tasarımı kullanılarak araştırılmıştır. Analizler sonucunda bağlayıcı (PVB) ve plastikleştiricilerin (PEG ve DEHP) çamur akışkansızlığı ve yaş şerit yoğunluğuna önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bağlayıcı PVB ve plastikleştirici PEG'in ikili etkileşiminin şerit yapışması üzerinde etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Şerit taşıyıcısından yaş şeridin kolay ayrılmasını sağlamak için PEG konsantrasyonunun bağlayıcı miktarının minimum ve maksimumu kullanılmasıyla optimize edilmesi gerekmektedir.

Seramik sektöründe kullanılan bir başka istatistiksel yaklaşım olan karışım deney tasarımı, en iyi hammadde bileşimini belirlemek için yapılmaktadır. Bu prosedür, kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Cam ve seramik alanlarında da gün geçtikçe kullanımı artmaktadır. Bütün durumlarda etkili ve güvenli sonuçlar elde edilmekte, malzeme ve insan kaynaklarında zaman kaybı azalmaktadır (Correia ve ark. 2004).

Poyraz ve arkadaşları, Isparta pomzasının şeffaf kiremit sırtı bileşiminde kullanılmasıyla ilgili karışım deney tasarımı yapmışlardır. Çalışmalarında, pişmiş numunelerde parlaklık, kırmızılık, sertlik değerleri ölçülmüş, analiz edilen sonuçlara göre incelenen özelliklerin hepsi için kuadratik modelin uygun olduğu belirlenmiştir (Poyraz ve ark. 2005).

Göncü ve arkadaşları ise Nevşehir pomzasının yer karosu şeffaf ve mat sırlarında alternatif ergitici olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Deneyler, karışım deneyleri olarak tasarlanmıştır. Nevşehir pomzasının yarı şeffaf ve mat sırlara etkisinin incelenmesi için standart reçetede firit yerine %20, %40, %60, %80 ve %100 oranlarında pomza ilave edilmiştir. 1185 °C’de pişirilen karoların parlaklık, renk ve sertlik değerleri ölçülmüştür. Yarı şeffaf sırlarda parlaklığın %42 pomza ilavesine kadar yarı şeffaf özelliğini koruduğu, mat sırların parlaklığına pomzanın etkisinin dikkate alınmayacak ölçüde küçük olduğu, pomzada bulunan Fe₂O₃’in yarı şeffaf ve mat sırlarda beyazlık değerini (L*) olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Ayrıca, yarı şeffaf sırlarda pomza artışının sertliği arttırdığı, mat sırlarda ise pomzanın sertliğe önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Göncü ve ark. 2005).

Eren ve arkadaşları, 2⁴3¹ çok faktörlü deney tasarımı kullanarak farklı seviyelerde kil, kaolen, feldispat, ZnO ve pişme sıcaklığının porselenin rengine etkisini incelemişlerdir. L* değeri için, ana faktörler içinde en önemli faktörün %74,5 değeri ile ZnO miktarı olduğu tespit edilmiştir. Porselende b* değerinin düşük olması istendiğine göre sıcaklık 1200 °C ve ZnO 5 seviyesinde olmalıdır. Ana etkilerden en önemli faktör %48,5 ile fırın sıcaklığı olarak bulunmuştur (Eren ve ark. 2006)

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deney Tasarımı

Bu çalışmada $2^1 3^2$ tam faktörlü deney tasarımı yöntemi ile 3 ana faktör etkisi ve faktörlerin birbirleriyle olan etkileşimleri iki tekrar yapılarak incelenmiştir.

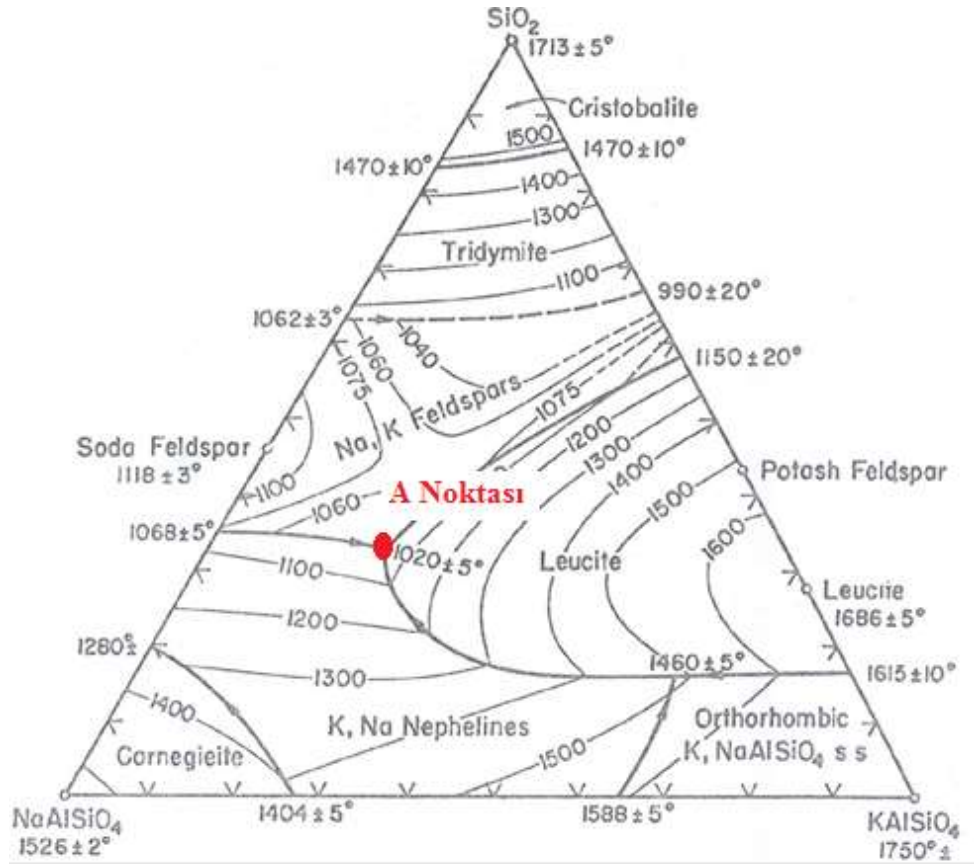
Alkali ve toprak alkali dengesi sağlanarak gerek yer karosu gerekse porselen karo bünyelerinde sinterleme kinetiklerinin artırılması üzerine bir çok araştırma yapılmıştır. Alkali ve toprak alkali dengesi üzerine yapılan çalışmada $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı üzerinde durulmuştur. Yoğunlaşma hızı, farklı alkali ve toprak alkali miktarlarına ve oranlarına göre değişkenlik göstermektedir. Oluşan amorf fazın kompozisyonu ve akışkansızlığı çeşitli feldispatlar ile ayarlanmaktadır (Sarı 2012, Tarhan 2010, Tayçu 2009, Dağ 2009, Çiğdemir 2005, Shen ve Gren 2004, Das, S.K. ve Dana 2003, Chatterjee ve Kaviraj 2001, Catherine ve William 2000, Becker ve Schillinger 1999, Toplis ve Lenci 1997, Maekawa ve Yokokawa 1991). Bu nedenle deney tasarımı yöntemi ile hazırlanan numunelerde, faktörlerin $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı olmasına karar verilmiştir.

Faktörlerin ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) seviyelerinin belirlenmesinde literatür çalışmalarında (Çizelge 4.1) ve SiO_2 -Na-Feldispat-K-Feldispat sistemine ait denge diyagramı göz önünde bulundurulmuştur (Şekil 4.1). Faz diyagramı incelendiğinde, sodyum feldispat ve potasyum feldispat sistemde beraber bulunduklarında camsı faz ötektik sıcaklık olan 1020 ± 5 °C’de oluşmaktadır. Camsı faz kompozisyonları için belirlenen yumuşama sıcaklık değerlerine göre en düşük yumuşama sıcaklık değerine sahip reçetede $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ değeri 2,51(mol) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1. A noktası). Çizelge 4.1’de özetlenen çalışmalarda, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının en uygun çalışma aralığı 2,5-5 arası, MgO/CaO oranının en uygun çalışma aralığı 1 – 6 arası ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranında 6-10 arası olduğu ortaya konulmuştur (Sarı 2012, Tarhan 2010, Tayçu 2009). $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ faktörünün seviyelerinin 2,5 ve 5 olmak üzere 2 faktörlü, MgO/CaO

faktörünün seviyelerinin 1, 3,5 ve 6 olmak üzere 3 faktörlü, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6, 8, 10 olmak üzere 3 faktörlü olmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.1. Seger oranı ile ilgili yapılan çalışmalar

Sistem	Faktör	Deneme Çalışmaları Oran Aralığı (Mol)	Kaynak
Sağlık Gereçleri	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	6,5-7,5	Sarı 2012
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	1,67-4,27	
	MgO/CaO	0,5-1,5	
Porselen Karo	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	0,86-8,59	Tarhan 2010
	MgO/CaO	1,15- 10,42	
Sağlık Gereçleri	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,59-4,66(Ağırlıkça)	Tayçu 2009
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	1,96-9,75(Ağırlıkça)	
	CaO/MgO	0,65-1,44(Ağırlıkça)	



Şekil 4.1. SiO_2 -Na-Feldispat-K-Feldispat sistemine ait denge diyagramı (Scharer ve Geol 1950).

Çizelge 4.2' de incelenen faktörler ve seviyeleri görülmektedir. Faktöriyel deney tasarım yöntemiyle belirlenen esaslara göre deneyler yapılmıştır. Faktörlerin etkilerini daha iyi görebilmek için standart reçete değerleri ile aynı değerlerde; R_2O/RO (alkali/toprak alkali) oranı (0,4) ve $Al_2O_3+SiO_2$ miktarı (8,06) sabit alınmıştır. Faktörlerden Na_2O/K_2O oranı 2; MgO/CaO oranı ve SiO_2/Al_2O_3 oranı 3 seviyelidir. Hazırlanan numunelerin toplam pişme küçülme (%), ham ve pişme mukavemeti, su emme (%) değerleri ölçülmüştür. Deneylerin analizi, elde edilen veriler doğrultusunda Minitab 13.20 paket programıyla yapılmıştır.

Çizelge 4.2. İncelenen faktörler ve seviyeleri

Ana Faktörler	Kod	Seviyeler		
		I	II	III
Na_2O/K_2O	A	2,5	5	-
MgO/CaO	B	1	3,5	6
SiO_2/Al_2O_3	C	6	8	10

Etkileşim faktörleri ana faktörler kullanılarak ifade edilmiştir.

AB: $Na_2O/K_2O * MgO/CaO$

AC: $Na_2O/K_2O * SiO_2/Al_2O_3$

BC: $MgO/CaO * SiO_2/Al_2O_3$

ABC: $Na_2O/K_2O * MgO/CaO * SiO_2/Al_2O_3$

Hipotezler, tüm ana faktörler ve etkileşimlerinin seviyeleri arasında fark olup olmadığı hipotezi üzerine kurulmuştur. Anova Tablosu, incelenen çıktı değerine göre anlamlı derecede etkin olan faktörleri içermektedir. Etkisi anlamsız olan ana faktörler ve etkileşim faktörleri Anova Tablosu hata terimine eklenmiştir. Hipotezlerin anlamlılık testleri, $\alpha = 0,05$ anlam seviyesine göre yapılmıştır.

Uygulanan deney tasarımı modelinin yeterliliği; normal olasılık grafiği, artık değerlerin tahmin edilen değer ve gözlem sırasına göre elde edilen grafikleri ile doğrulanmıştır.

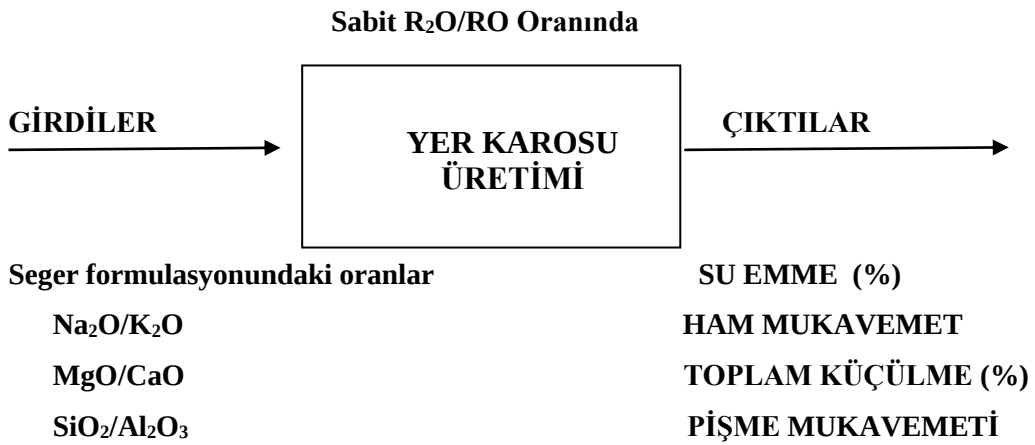
Bu çalışmada yer alan denemelerde kullanılan hammaddeler, çamurların hazırlanması, sinterlenmesi ve ilgili tüm testlerin yapılması Anadolu Üniversitesi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ile Seramik Araştırma Merkezi tedarikinde ve laboratuvar şartlarında yapılmıştır.

İncelenecek olan Seger oranlarındaki oksitlerin ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) çeşitli değerleri Çizelge 4.3’ de görülmektedir. İki tekrarlı olarak hazırlanacak numunelerin sayısı 18’dir. Deney tasarımı yöntemine göre yer karosu üretim sisteminde girdi ve çıktı olarak incelenen parametreler Şekil 4.2’de dir.

Çizelge 4.3. Faktörler ve seviyelerine göre numune kodları

Numune Kodu	$\text{R}_2\text{O}/\text{RO}$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	MgO/CaO	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
A1	0,4	2,5	1	6
A2	0,4	2,5	1	8
A3	0,4	2,5	1	10
A4	0,4	2,5	3,5	6
A5	0,4	2,5	3,5	8
A6	0,4	2,5	3,5	10
A7	0,4	2,5	6	6
A8	0,4	2,5	6	8
A9	0,4	2,5	6	10
A10	0,4	5	1	6
A11	0,4	5	1	8
A12	0,4	5	1	10
A13	0,4	5	3,5	6
A14	0,4	5	3,5	8
A15	0,4	5	3,5	10
A16	0,4	5	6	6
A17	0,4	5	6	8
A18	0,4	5	6	10



Şekil 4.2. Deney tasarımı yöntemine göre yer karosu üretim sisteminde girdi ve çıktılar.

4.2. Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler Uşak Seramik San. A.Ş firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Rigaku Rint 2200-H marka X-ışınları spektrometresi (XRF) ile yapılmıştır.

Yapılan çalışmada karşılaştırmalar için Uşak Seramik A.Ş.'nin kullandığı yer karosu granüllerinden üretilen standart karo temel alınmıştır. Granüllerin XRF ile yapılan kimyasal analizi Çizelge 4.4'de görülmektedir.

Standart karo granüllerinin kimyasal analizleri sonucu elde edilen Seger oranları Çizelge 4.5'de verilmiştir.

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. Tane boyutu 63 µm altına öğütülen hammaddelerin ısı analizi için Netzsch STA 409 PC marka DTA cihazı kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. Standart olarak kullanılan yer karosu granüllerinin kimyasal analizi

Oksit	Standart Yer Karo Reçetesi (% ağırlıkça)
SiO ₂	66,19
Al ₂ O ₃	17,30
Na ₂ O	5,18
K ₂ O	3,33
MgO	1,18
CaO	0,39
TiO ₂	0,56
Fe ₂ O ₃	2,47
A.Z.	3,86

A.Z.: Ateş Zaiyatı

Çizelge 4.5. Standart olarak kullanılan yer karosu granüllerinin Seger oranları

Seger Oranları	% Mol
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6,50
Na ₂ O/K ₂ O	2,36
MgO/CaO	4,29

4.3. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde tartımlar Sartorius marka terazide, öğütme işlemleri 2 kg'lık Kale marka değirmende, tane boyut ölçümleri Mastersizer 2000 G marka lazerli tane boyut cihazında, öğütülen çamur ve şekillendirilen numunelerin kurutma işlemleri Memmert marka etüvde, hammaddelerin ve kurutulan çamurların kırma işlemleri Ünal Mühendislik marka halkalı kırıcıda, nem ölçümleri Sartorius marka nem ölçer cihazında, şekillendirme işlemi Gabrielli marka tek yönlü kuru preste, sinterleme Nabertherm fırında, mukavemet ölçümleri Gabrielli marka mukavemet cihazlarında, sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazında, faz analizi Rigaku Rint 2200-H serisi x-ışınları difraktometresinde (XRD), mikroyapıların incelenmesi Zeiss marka taramalı elektron mikroskopunda (SEM) ve EDX analizi yapılmıştır.

4.4. Numunelerin Hazırlanması

Kullanılacak hammaddelerin kimyasal analizleri yapılmıştır. Yapılan kimyasal analizlerin sonuçları Seger oranlarına göre, deney tasarımı yöntemi ile R_2O/RO (alkali/toprak alkali) 0,4 oranında ve $Al_2O_3+SiO_2$ miktarı 8,06 değerinde sabit tutularak, Çizelge 4.2 de ayrıntılı Seger oranları verilen Na_2O/K_2O , MgO/CaO , SiO_2/Al_2O_3 oranlarının sağlanması çalışmaları yapılmıştır. Her oranın sağlanabilmesi için bu Seger hesaplama tablosunda hammadde miktarları değiştirilerek en son reçete formülasyonları elde edilmiştir. Hangi Seger oranının, hangi hammaddelerden ne kadar gerekli olduğunu gösteren 18 farklı numune çalışması yapılmıştır. Belirlenen Seger oranlarını sağlayan 18 farklı numune Çizelge 5.4'de verilmiştir. Oranları belirlenen numunelerin tartımları, toplam reçete ağırlığı 500 g üzerinden hesaplanarak yapılmıştır. Hammaddelerin öğütme işlemleri yaş öğütme ile 63 μm üzeri elek bakiyesi % 4'ün altında oluncaya kadar, 5-6 saat süre ile alümina bilyeli değirmenlerde öğütülmüşlerdir. Hazırlanan ve öğütülen çamurlar etüvde kurutulup halkalı kırıcıda toz haline getirildikten sonra % 5,5-6,5 oranında nemlendirilmiştir. Nem homojenliği için 1

gece bekletilen granüller, tek yönlü kuru preste 520 kg/cm² basınçla 110 mm x 55 mm boyutunda şekillendirilmiştir. Şekillendirilen karolar gece boyunca etüvde kurutulmuştur. Deney tasarımıyla belirlenen her bir reçete için beş adet numune hazırlanmış; bu numunelerden iki tanesi ham mukavemet için, diğer üç tanesi ise sinterleme için kullanılmıştır. Şekillendirilen ürünler endüstriyel fırın rejiminde 1200 °C’de 33 dakika süreyle sinterlenmiştir. En yüksek sıcaklıkta bekleme süreleri ise 6 dakikadır.

4.5. Yapılan Testler

4.5.1. Tane boyut ve dağılımının ölçümü

Hammaddelerin ve bünye çamurlarının tane boyut dağılımı Malvern marka Hydro 2000G model lazer kırınım cihazında ölçülmüştür.

4.5.2. Boyutça küçülme değerinin belirlenmesi

Hazırlanan 50 mm x 100 mm ebatlarındaki karoların ham, kuru ve pişmiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş, % toplam pişme küçülme değerleri Eşitlik 4.1 ile hesaplanmıştır.

$$\%TK=[(YB-PB)/YB] \times 100 \quad (4.1)$$

TK: % toplam pişme küçülme

YB: Yaş numune boyu

PB: Pişmiş numune boyu

4.5.3. Su emme

Sinterlenen karolardan kesilen numunelere su emme testi TS EN 1217 deney metodu B’ye göre; numunelerin cam bir behere saf su koyularak 4 saat kaynatılması ve 1 gece bekletilmesi sonrası gerçekleştirilmiş ve Eşitlik 4.2 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ su emme} = [(W-D)/D] \times 100 \quad (4.2)$$

D: Kuru ağırlık

W: Su emdirilmiş ağırlık

4.5.4. Mukavemet ölçümleri

Kurutulan numunelerin ham mukavemeti ve sinterlenen numunelerin pişme mukavemeti üç noktalı eğme cihazlarında ölçülmüş ve Eşitlik 4.3 ile hesaplanmıştır.

$$\sigma = (3 \times P \times L) / (2 \times b \times d^2) \text{ N/mm}^2 \quad (4.3)$$

P: Kırılma mukavemeti (N)

L: Destekler arası uzaklık (mm)

b: Numunenin kırılan yüzeyinin eni (mm)

d: Numunenin kırılan yüzeyindeki yükseklik (mm)

4.5.5. Sinterleme davranışının belirlenmesi

Bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Cihaz 80°C/dak 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 pişme rejimleri kullanılmıştır. İlk olarak numunelere 50 °C/dak ısıtma hızı ile 1250 °C'ye kadar sürekli pişirim periyodu uygulanmıştır ve numunelerin sinterleme davranışı hakkında bilgi edinilerek maksimum sinterleme sıcaklığı ve flex noktası tespit edilmiştir.

4.5.6. X ışınları difraktometresi ile karakterizasyon

Hazırlanan ve sinterlenen karolardan seçilen numunelerden halkalı öğütücüde 5 dak süreyle öğütülerek, malzemenin tamamının 63 μm 'nin altına geçmesi sağlanmıştır. XRD analizleri (Rigaku RINT 2000) Cu K α radyasyonu ile 2 θ , 5°'den 60°'ye ve çekim hızı 2°/dak'dır. Faz tayininde JADE programı kullanılmıştır.

4.5.7. Kantitatif Faz Analizi (Rietveld Yöntemi)

Rietveld metodu, karmaşık malzemelerin direkt olarak kantitatif faz analizlerinin elde edilmesi açısından çok kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntemin avantajı geleneksel seramiklerin mineralojik karakterizasyon uygulamalarını arttırmıştır. Bu yöntem standart içermez. Ancak örnekte bulunan her kristal fazın, kristal yapısı bilinmek zorundadır. Rietveld yöntemi ile hem kristal faz miktarları hem de camsı faz miktarı hesaplanabilmektedir. Sinterlemenin başlangıç basamaklarından, ergiticilerle oluşan camsı faz ve yeni fazların oluşumlarına kadar bütün basamaklarındaki mineralojik faz oluşumlarının bilinmesi, hızlı pişirim sağlanması ve karoların teknolojik özelliklerinin anlaşılması açısından büyük önem taşımaktadır. Hızlı pişirim prosesi kullanılarak bütün sıcaklıklarda numunelerde oluşan kantitatif mineralojik karakterizasyon yapılması sinterleme kinetiği hakkında bize çok önemli ipuçları verecektir (SACMI 2002).

Sinterlenen 18 farklı numunenin XRD çekim sonuçları kaydedilmiştir. Bu veriler TOPAS bilgisayar yazılımına tanıtılarak kristal haldeki mineraller ve bunların miktarları belirlenmiştir.

Numunelerde varlığı tahmin edilen her bir mineral fazı için Rietveld formatında XRD veri dosyaları hazırlandıktan sonra elde edilen kristal formdaki minerallerin ağırlıkça yüzdeleri elde edilmiştir. TOPAS her fazın toplam kristal formdaki mineraller içerisindeki ağırlıkça oranını, yine her faz için Rietveld ölçek faktörüne göre standart sapmasını ve orijinal XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluk değerini vermektedir (Khodabakhsh 2013).

4.5.8. X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) ile kimyasal analiz

XRF analizinin gerçekleştirilebilmesi için numunelerin eritilişi yapılmıştır. Bu yöntemde 0,6 g numuneye 6 g ergitici (lityum tetraborat) ilave edilerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım platin kroze alınmış ve XRF eritiş cihazına yerleştirilerek 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Eriyik haldeki karışım standart boyutlardaki platin kroze kapaklara dökülerek soğutulmuştur. Kapak içerisinden çıkarılan camlaştırılmış numuneler XRF cihazına yerleştirilerek analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.5.9. Mikroyapı incelemeleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karoların kırılma yüzeylerinin topografyası üzerinde çalışmalar yaparak mikroyapıyı incelemek için ideal bir tekniktir. Mikroyapı görüntülerini elde etmek için numunelerin parlatılmış ve kırık yüzeyleri incelenmiştir. Parlatma işlemi Çizelge 4.6'da belirlenen programa göre Struers marka TegraPoll-25 model otomatik numune parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.6. Sinterlenmiş yer karo bünyelerinin parlatılmasında kullanılan program

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

30 saniye süreyle %5 HF solüsyonuna batırılarak dağlanan ve parlatılmış numunelerin yüzey iletkenliğini sağlamak, böylece elektronların yüzeye sarjını engellemek amacıyla tüm numuneler vakum ortamı altında altınpaladyum karışımı ince bir tabakayla kaplanmıştır. Bu kaplama sonrasında SEM (ZEISS EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP) ile 20 kV hızlandırma voltajı ve 8-10 mm aralığında çalışma mesafesinde numunelerin mikroyapıları incelenmiştir.

SEM araştırmaları elemental analiz sağlayan enerji sağılımlı X-ışınları spektrometre (EDX) analizleri ile de desteklenmiştir.

4.5.10. Görüntü analizi yöntemiyle gözeneklilik tayini

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

Seramiklerin fiziksel özelliklerinden olan ve mekanik özellikleri etkileyen önemli faktörlerden biri de gözenekliliktir ve seramiklerin karakterizasyonunda gözenek hesabı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sinterlenmiş karoların parlatılmış yüzeyinden geri yansıyan elektronlarla elde edilen elektron mikroskobu görüntülerinden % gözenek miktarı görüntü analiz programı (ImageJ) ile incelenmiştir. Programda hesaplanan gözeneklilik yüzdesi Eşitlik 4.4'de gösterilmiştir:

$$\% \text{ Gözenek} = (A_{\text{gözenek}} / A_{\text{toplam}}) \times 100 \quad (4.4)$$

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

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

5.1.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi

Deneyisel çalışmalarda yer karosu bünye reçetelerinde kullanılan hammaddelerin XRF cihazı ile yapılan kimyasal analizleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kullanılan hammaddeler ve kimyasal analizleri

Reçete Hammaddeleri	Kimyasal Analiz (% Ağırlıkça)									
	K.K.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Toplam
Eti 40 Kili	9,13	58,88	22,75	3,07	1,21	0,29	0,85	1,09	2,15	99,42
Buldan Feldispat	1,10	72,45	14,66	0,69	0,27	1,20	0,47	8,43	0,55	99,81
Ulupınar Feldispat	1,68	70,07	14,73	1,93	0,21	0,13	0,80	4,77	5,21	99,53
Eskişehir Kili	43,45	9,42	1,58	0,62	0,06	2,16	41,81	0,42	0,18	99,70
Afyon Kili	4,93	71,30	11,89	3,40	0,92	0,13	0,56	3,84	1,71	98,68
Mermer Tozu	40,50	1,12	-	0,15	-	57,74	0,42	-	0,06	99,99
Hallaçlar Silis	3,82	82,90	9,20	0,45	1,74	0,29	0,05	-	0,50	98,71
Hallaçlar Kaolen	10,45	56,85	27,02	0,90	0,94	0,57	0,28	0,36	0,67	98,04

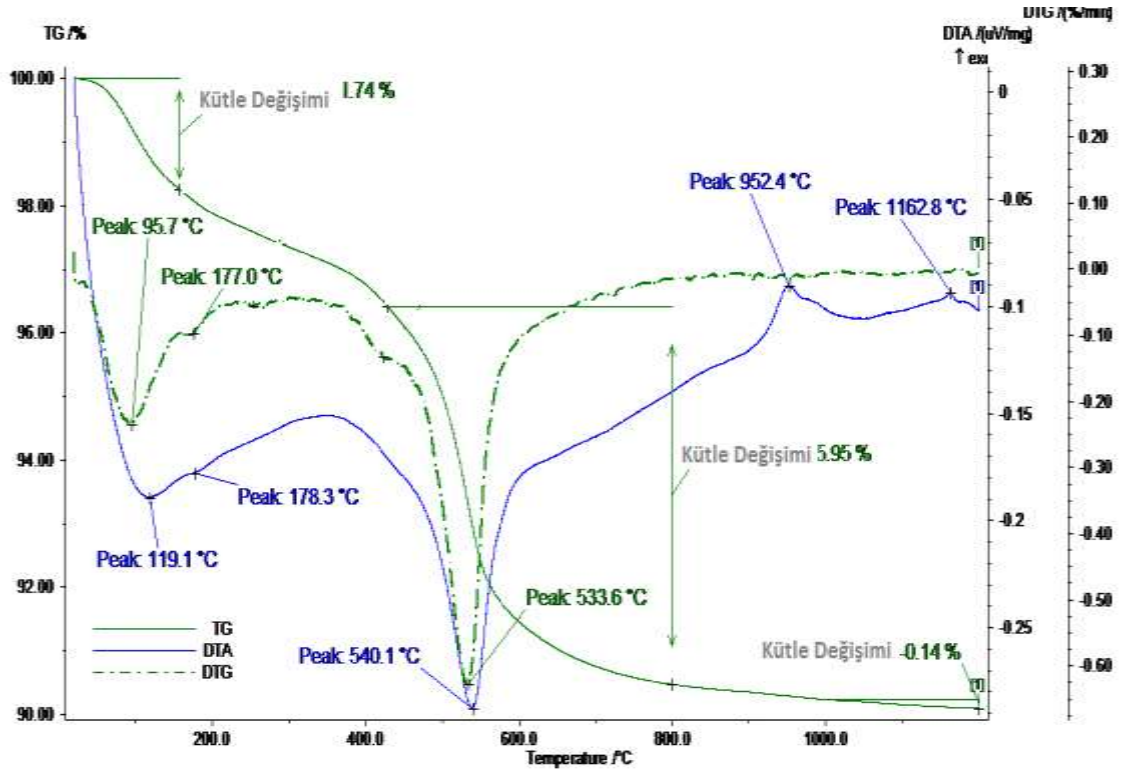
KK: Kızdırma Kaybı

5.1.2. Kullanılan hammaddelerin ısı davranışları ile tane boyut ve dağılımlarının incelenmesi

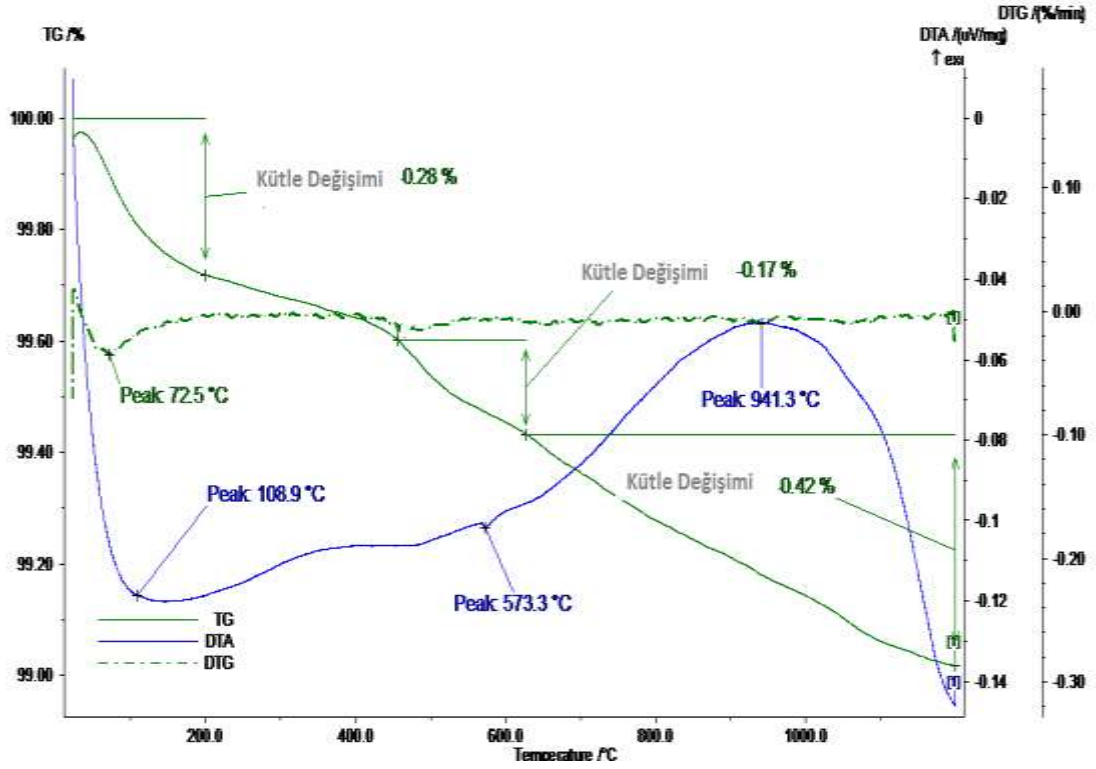
Kullanılan hammaddelerin TG-DTA analizlerine ait sonuçlar Şekil 5.1-5.8 verilmiştir.

Eti 40 kiline ait TG-DTA analizi Şekil 5.1’de verilmiştir. TG-DTA analizi incelendiğinde, TG eğrisinin türevinde belirlenen 95,7 °C ve 177 °C’deki doruk ve TG eğrisinde gözlemlenen kütle kaybı, kaolenit ve illit fazlarının yapısındaki

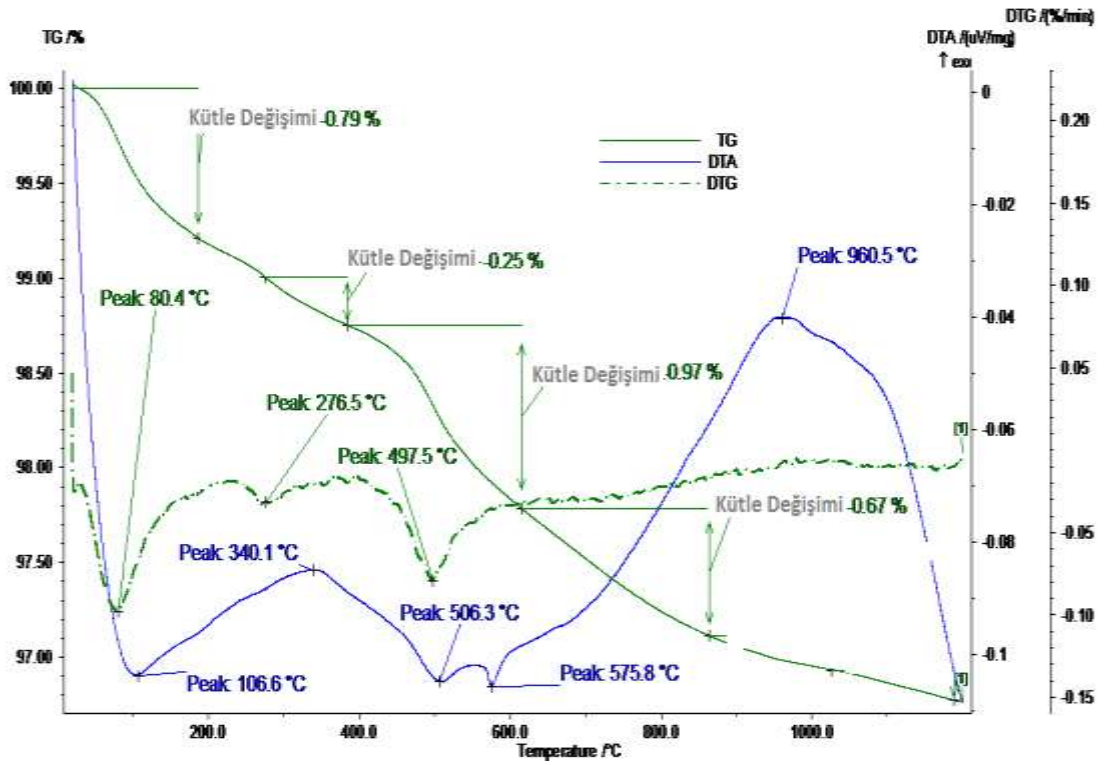
tabakalar arasındaki fiziksel su kaybından dolayıdır. DTA eğrisinde 119,1 ve 178,3 °C’de gözlemlenen ısıçeken doruk da fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Kaolenit, ünitelerinin düzenlenmesindeki düzensizlikler sonucu tabakalar arasına giren az miktarda suyu 105 °C’de kaybederken; illit, tabakaları arasında bulunan suyu 100 °C’de kaybeder. DTA eğrisinde 540,1 °C’deki ısıçeken doruk kaolenit ve illitin yapısındaki kristal suyun uzaklaşmasından dolayıdır. Buna bağlı olarak, DTG eğrisinde bu sıcaklığa yakın olarak 533,6 °C’de doruk görülmektedir. Kristal suyundan dolayı toplam % 5,95’lik bir kütle kaybı belirlenmiştir. 952,4 °C’de görülen keskin ısıveren doruk da kaolenit fazından kaynaklanan metakaolenin örütsüz silika ve Al₂O₃ spinel fazına dönüşümünden dolayıdır. 1162,8 C’de görülen pik ise kaolen/müllit dönüşümünün oluştuğunu göstermektedir. Çalışmalarda kullanılan diğer hammaddelere yapılan ısıl analiz sonuçları benzer şekilde değerlendirilerek Çizelge 5.2’de özetlenmiştir.



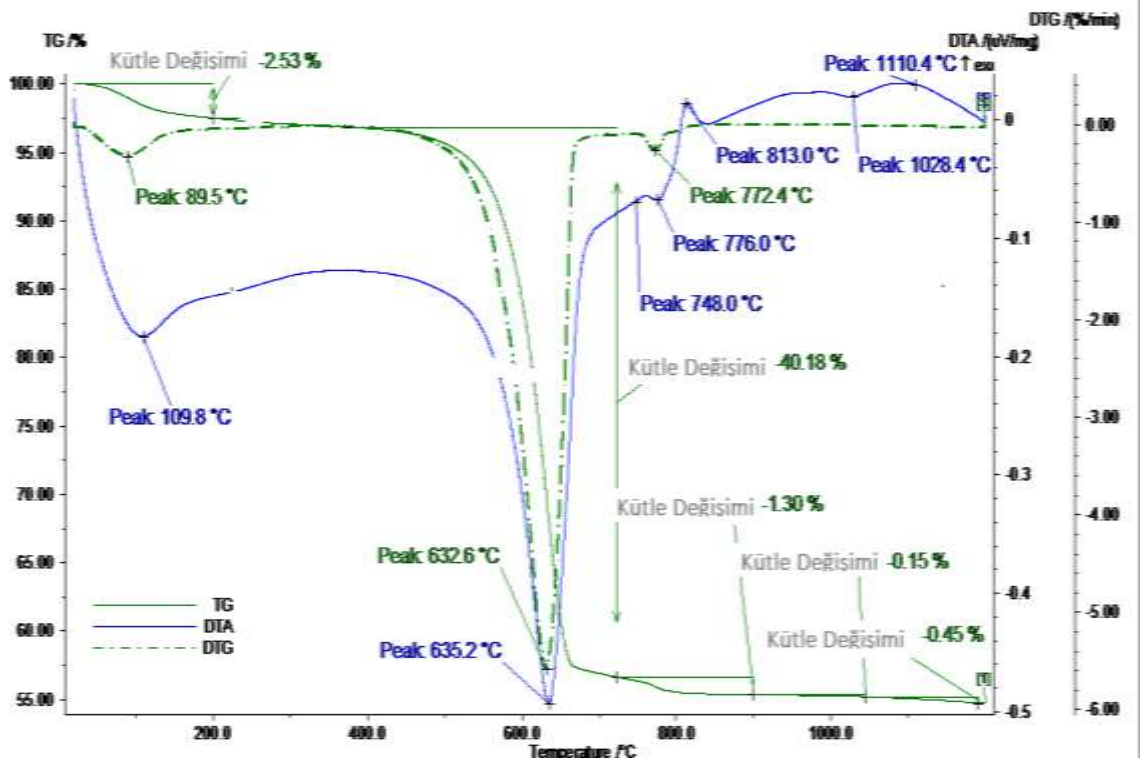
Şekil 5.1. Eti 40 kiline ait TG-DTA analizi.



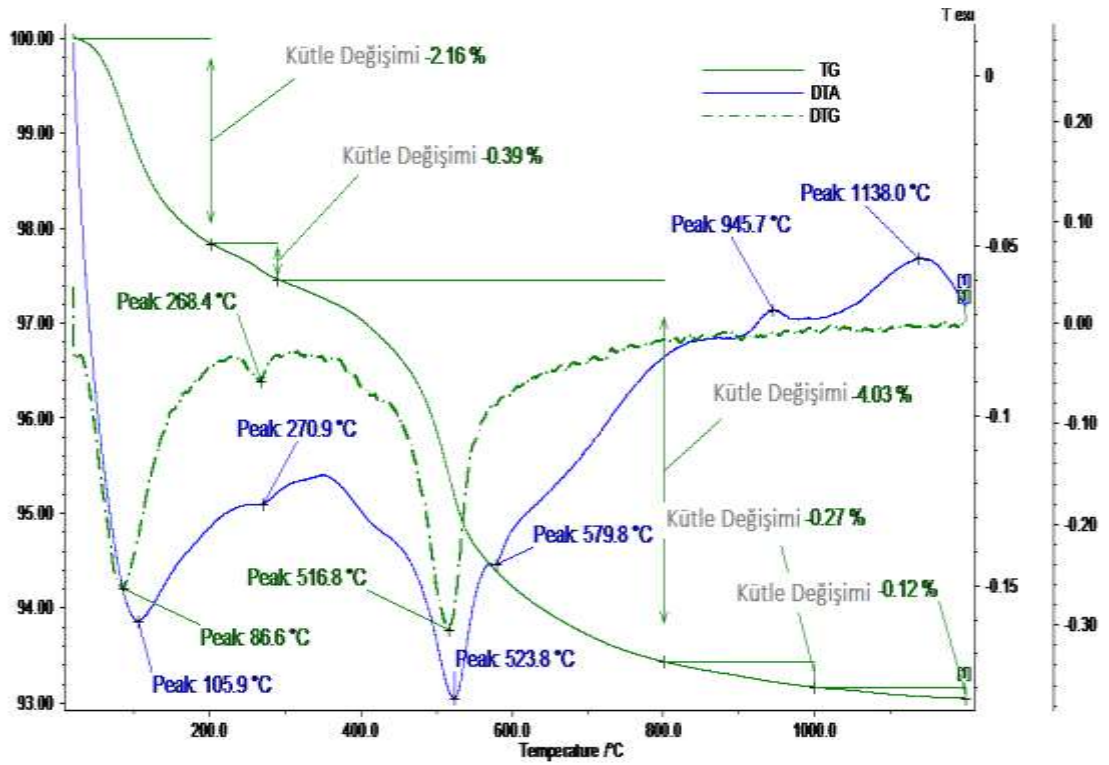
Şekil 5.2. Buldan feldispata ait TG-DTA analizi



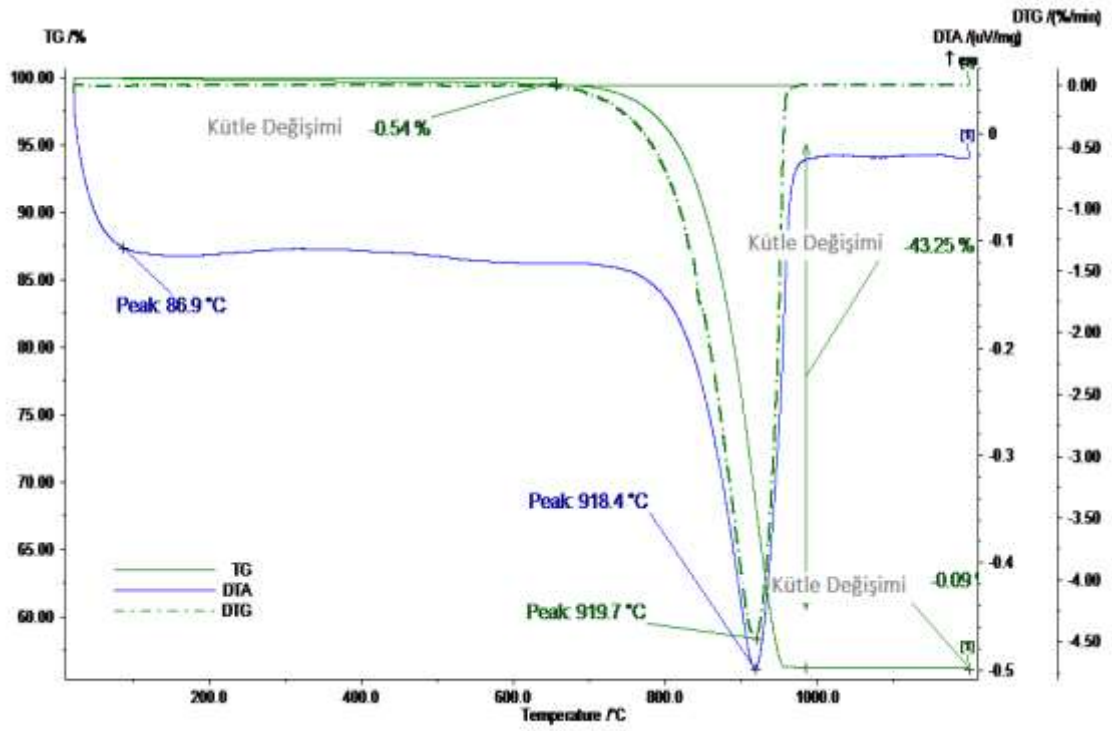
Şekil 5.3. Ulupınar feldispata ait TG-DTA analizi



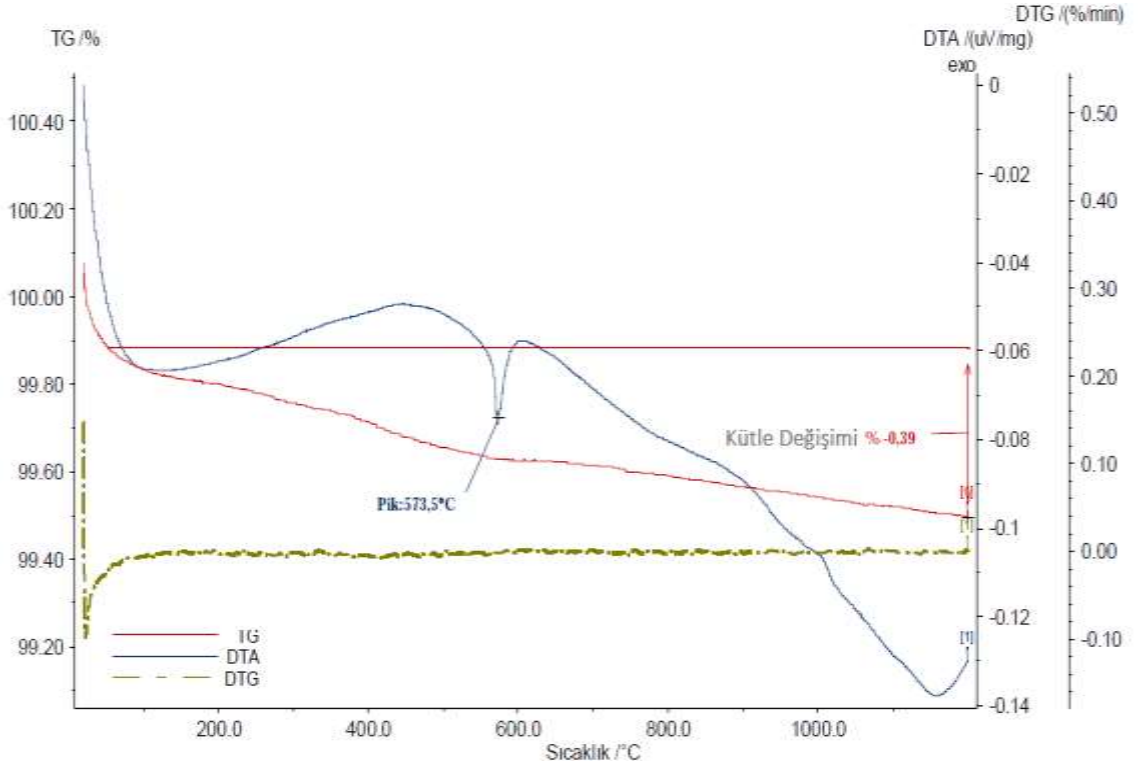
Şekil 5.4. Eskişehir kiline ait TG-DTA analizi



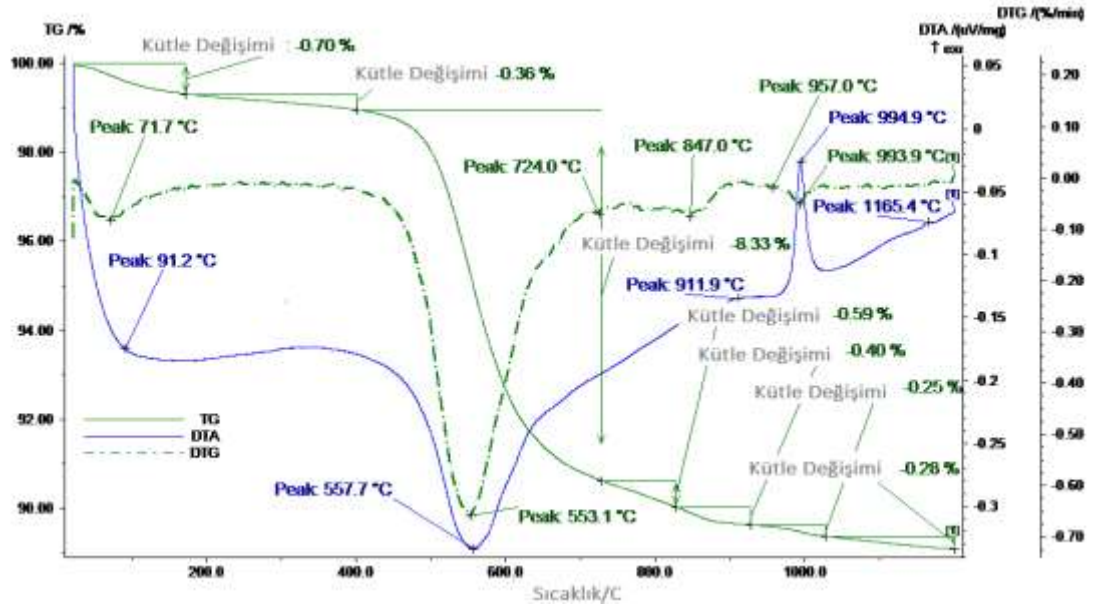
Şekil 5.5. Afyon kiline ait TG-DTA analizi



Şekil 5.6. Mermer tozuna ait TG-DTA analizi



Şekil 5.7. Hallaçlar silise ait TG-DTA analizi



Şekil 5.8. Hallaçlar kaolenine ait TG-DTA analizi

Çizelge 5.2. Hammaddelerin ısı analiz sonuçları

Hammaddeler	Isışken Doruk Sıcaklığı/Açıklama	Isıveren Doruk Sıcaklığı/Açıklama
Eti 40 Kili	95,7 °C ve 177 °C / Fiziksel su kaybı 533,6 °C / Kaolinit ve illit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (kaolen – metakaolen dönüşümü)	952,4 °C / metakaolenin örütsüz silika ve Al ₂ O ₃ spinel fazına dönüşümü 1162,8 °C/ kaolin/müllit dönüşümü
Buldan Feldispat	72,5 °C ve 108,9°C / Fiziksel su kaybı 573,3 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	941,3°C / metakaolenin örütsüz silika ve Al ₂ O ₃ spinel fazına dönüşümü
Ulupınar Feldispat	80,4 °C ve 276,5 °C / Fiziksel su kaybı 497,5 °C / Kaolinit ve illit yapılarındaki kristal suyun kaybı 575,8 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	960,5°C / metakaolenin örütsüz silika ve Al ₂ O ₃ spinel fazına dönüşümü
Eskişehir Kili	109,8 °C / Fiziksel su kaybı 632,6 °C / MgCO ₃ 'ün bozunumu 748 °C ve 772,4 °C / Montmorillonit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması	813 °C / MgSiO ₂ veya Mg-Al silikat Kristalizasyonu 1110,4°C/ kaolin/müllit dönüşümü
Afyon Kili	86,6 °C ve 268°C / Fiziksel su kaybı 516,8°C / İllit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması 579,8 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	
Mermer Tozu	919,7 °C / CaCO ₃ 'ün bozunumu	
Hallaçlar Silis	573,5 °C / $\alpha - \beta$ kuvars dönüşümü	
Hallaçlar Kaolen	71,7 °C / Fiziksel suyun kaybı 553 °C ve 724 °C / Kaolinit ve illit yapılarındaki kristal suyun kaybı	994,9°C / metakaolenin örütsüz silika ve g Al ₂ O ₃ spinel fazına dönüşümü

Çalışmalarda kullanılan hammaddelere ait tane boyut d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Hammaddelerin tane boyut değerleri

Hammaddeler	Kümülatif Elek Altı (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Eti 40 Kili	0,18	1,70	40,21
Buldan Feldispat	1,05	9,62	40,20
Ulupınar Feldispat	1,29	10,74	47,71
Eskişehir Kili	0,20	3,20	39,15
Afyon Kili	0,19	2,55	20,35
Mermer Tozu	0,85	11,30	46,50
Hallaçlar Silis	2,59	22,32	48,55
Hallaçlar Kaolen	0,10	1,85	20,25

5.2. Numunelerin Tane Boyut ve Dağılımı

Deneyssel çalışmalarda hazırlanan numunelerin tane boyut dağılımı, Çizelge 5.4'de verilmektedir. Ortalama tane boyutu (d_{50}) incelendiğinde, değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Sinterlemeyi etkileyen etmenlerden biri de tane boyutu olduğuna göre (Vari 2000), ortalama tane boyut değerlerinin yakın çıkması deney sonuçlarının değerlendirmesi açısından çok önemlidir.

Çizelge 5.4. Numune kodlarına göre tane boyut değerleri

Numune Kodları	Kümülatif Elek Altı (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Standart Numune	0,98	9,98	39,75
A1	0,97	8,68	36,21
A2	1,05	9,62	40,20
A3	1,29	10,74	47,71
A4	1,01	8,52	37,15
A5	1,64	10,33	38,21
A6	0,85	8,30	36,92
A7	0,92	8,70	37,73
A8	0,90	8,83	38,41
A9	1,01	10,10	44,43
A10	0,96	8,34	36,70
A11	0,88	8,04	37,99
A12	1,05	10,56	40,60
A13	0,82	8,16	36,61
A14	0,64	6,97	39,34
A15	1,35	11,26	44,38
A16	1,04	9,04	35,24
A17	0,85	9,07	40,43
A18	0,83	8,27	39,54

5.3. Deney Tasarımı Sonuçları

Belirlenen Seger oranlarında, Seger hesaplama çizelgesinde hammadde miktarları ile ayarlama yapılarak, en son reçete hammadde miktarları elde edilmiştir. Hangi Seger formülasyon oranının, hangi hammaddelerden ne kadar gerekli olduğunu gösteren 18 farklı numunenin reçeteleri hazırlanmış ve Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Deney tasarımı yöntemine göre yapılan deneyler sonucu elde edilen ham mukavemet, pişme mukavemeti, toplam pişme küçülmesi (%), su emme (%) sonuçları ile birlikte Rietveld faz analizleri de Çizelge 5.6’da verilmektedir.

Anova tablosu incelenen çıktı değerine göre anlamlı derecede etkin olan faktörleri içermektedir. Etkisi anlamsız olan ana faktörler ve etkileşim faktörleri Anova Tablosu hata terimine eklenmiştir. Hipotezlerin anlamlılık testleri, $\alpha=0,05$ anlam seviyesine göre yapılmıştır. H_0 red bölgesinin oranı P değeri ile belirtilmektedir. Faktör ana etki ve etkileşimlerinin P değeri 0,05’den büyük ise bu etkileşim ve etkiler hata terimine eklenir. P değeri 0,05’den küçük olan faktör ana etki ve etkileşimlerinden F değeri en büyük olan en etkindir (Bkz Bölüm 3).

Çizelge 5.5. Seger hesaplama çizelgesine göre istenen Seger oranlarının sağlandığı reçete formülasyonları

Grup	Hammaddeler	Standart Numune	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18
Kil	Eti 40 Kili	22	11,31	14,43	-	18,24	16,24	-	21,13	18,25	-	5,42	3,77	-	-	-	5,82	-	-	-
	Ukrayna Kili	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eskişehir Kili	-	3,96	4,04	4,50	6,38	6,82	7,02	7,39	7,53	8,35	3,77	4,05	4,48	6,93	7,29	7,40	7,46	7,86	8,49
	Afyon Kili	15	34,79	41,27	33,11	21,89	40,84	37,61	26,41	22,82	32,70	21,71	33,96	35,49	28,74	30,20	22,14	27,6	36,96	35,88
Kaolen	Hallaçlar Kaolen	18	25,46	-	-	22,81	-	-	21,13	4,56	-	31,48	9,43	-	34,68	14,58	-	33,58	11,77	-
Feldispat	Buldan Feldispat	15	18,67	21,64	17,68	20,52	20,89	17,50	20,07	18,25	18,19	28,50	30,18	26,51	28,74	26,04	26,80	28,38	29,09	27,07
	Ulupınar Feldispat	10	1,69	5,77	11,25	9,12	4,64	9,02	3,69	5,47	11,26	-	-	-	-	-	1,74	-	-	-
Mermer Tozu	Mermer Tozu	-	4,10	4,18	4,50	1,00	1,25	1,25	0,15	0,27	0,43	3,93	3,86	4,28	0,89	1,04	1,10	-	0,11	0,29
Silis	Hallaçlar Silis	8	-	8,65	28,93	-	9,28	27,58	-	22,82	29,07	5,15	14,71	29,22	-	20,88	34,96	2,98	14,15	28,32

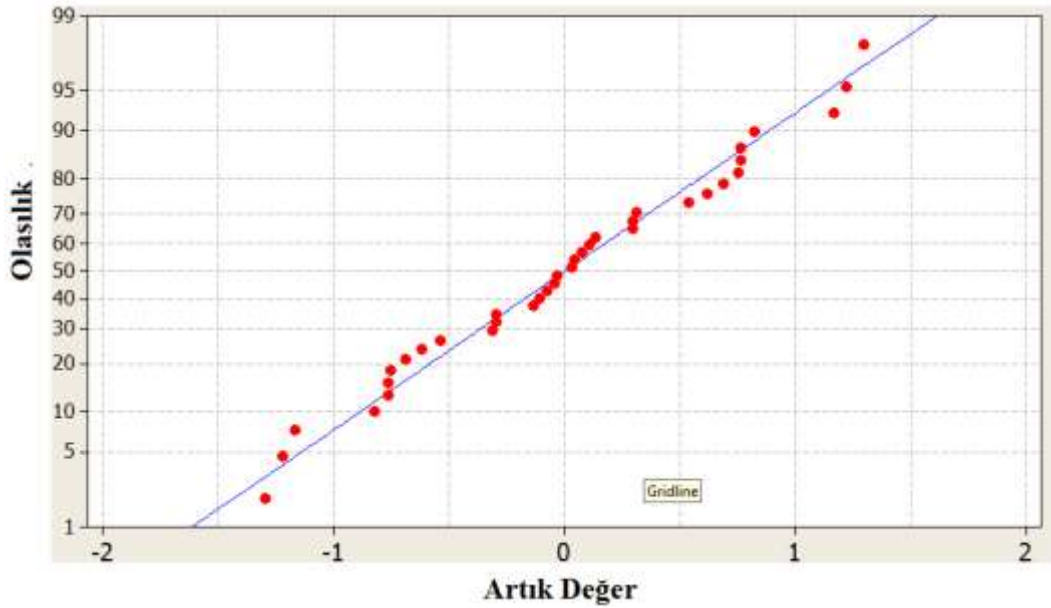
Çizelge 5.6. Numunelerin deney sonuçları

Numune	Pişme Küçülmesi (%)	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	Ham Mukavemet (kg/cm ²)	Su Emme (%)	Rietveld Faz Analiz Sonuçları					
					Kuvars (%)	Müllit (%)	Albit (%)	Anortite (%)	Camsı faz (%)	Enstatit (%)
Standart Numune	~7,0	(Asgari 270) 345	(Asgari 8) 18	(< 3) 1,3	28,2±0,1	16,7±0,4	6,2±0,2	---	49,3±0,4	---
A1 (2,5-1-6)*	7,0	448	24	1,70	35,4±0,4	7,7±0,4	4,5±0,4	8,2±0,7	44,2±0,8	---
A2 (2,5-1-8)	3,5	338	24	4,02	36,9±0,3	2,1±0,3	7,9±0,5	1,0±0,2	48,6±0,8	---
A3 (2,5-1-10)	7,9	442	15	0,05	39,9±0,3	5,0±0,1	2,3±0,2	9,1±0,3	43,1±0,6	0,6±0,1
A4 (2,5-3,5-6)	4,5	351	24	8,14	36,8±0,3	9,8±0,4	2,6±0,2	---	50,8±0,8	---
A5 (2,5-3,5-8)	4,5	358	25	4,85	40,5±0,6	5,0±0,2	3,1±0,3	---	49,6±0,9	1,9±0,1
A6 (2,5-3,5-10)	8,6	658	19	0,02	49,3±0,5	3,1±0,2	1,3±0,3	2,5±0,3	43,7±0,9	2,8±0,1
A7 (2,5-6-6)	4,9	353	17	5,48	38,9±0,5	11,7±0,4	2,0±0,2	---	47,4±0,9	---
A8 (2,5-6-8)	7,3	471	16	0,04	48,7±0,3	4,3±0,1	1,4±0,4	1,3±0,3	43,2±0,7	1,1±0,2
A9 (2,5-6-10)	9,8	442	16	0,06	48,6±0,3	3,4±0,3	2,6±0,2	---	41,9±0,6	3,5±0,2
A10 (5-1-6)	8,7	415	14	0,16	40,1±0,3	7,0±0,3	13,8±0,6	3,8±0,4	34,7±0,7	0,7±0,1
A11 (5-1-8)	6,6	442	13	2,92	41,6±0,3	3,1±0,3	14,9±0,6	2,7±0,3	37,6±0,7	---
A12 (5-1-10)	8,1	579	14	0,14	44,7±0,4	0,8±0,1	14,9±0,5	3,6±0,3	36,6±0,9	0,4±0,1
A13 (5-3,5-6)	5,6	355	17	7,59	46,6±0,6	5,8±0,4	5,0±0,3	---	42,3±0,8	0,4±0,1
A14 (5-3,5-8)	8,1	452	11	0,10	48,4±0,6	3,0±0,3	9,5±0,5	---	38,1±0,9	---
A15 (5-3,5-10)	8,8	542	10	0,76	49,7±0,3	1,8±0,1	3,3±0,3	2,9±0,2	40,4±0,6	1,9±0,2
A16 (5-6-6)	8,8	527	14	0,61	49,4±0,4	1,5±0,1	2,3±0,3	3,9±0,3	39,9±0,8	3,0±0,1
A17 (5-6-8)	9,3	599	21	0,05	50,6±0,4	4,4±0,2	2,2±0,3	---	41,2±0,8	1,6±0,3
A18 (5-6-10)	9,7	697	16	0,03	51,2±0,5	2,9±0,2	4,0±0,3	---	38,0±0,9	3,9±0,4

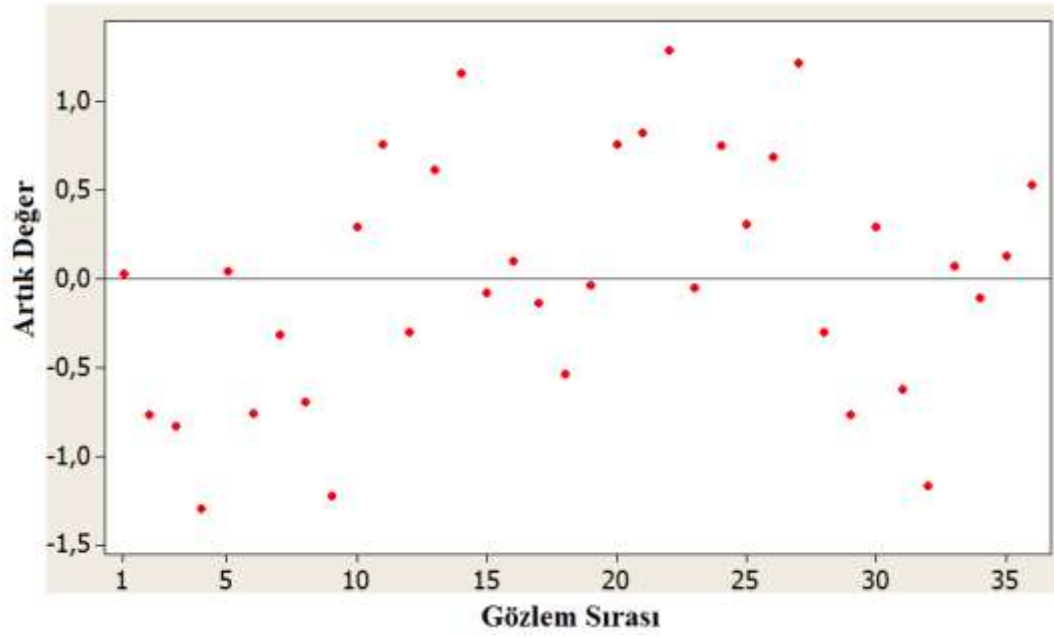
* Her reçetenin Seger oran değerleri parantez içinde verilmiştir.
(Na₂O/K₂O, MgO/CaO, SiO₂/Al₂O₃)

5.3.1. Ham Mukavemet için Deney Sonuçları

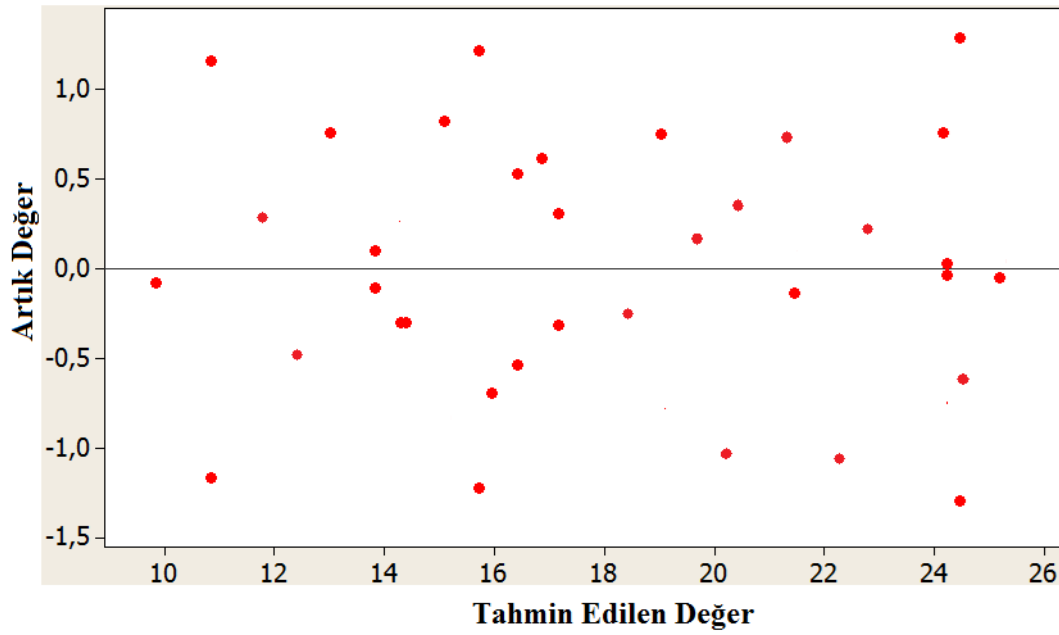
Ham mukavemet için normal olasılık dağılımı grafiği Şekil 5.9’da görülmektedir. Grafikteki artık değerler yaklaşık olarak aynı doğru üzerinde olduğundan normal dağılım varsayımı doğrulanmıştır (Şekil 5.9). Şekil 5.10’da ham mukavemet için artık değer- gözlem sırası grafiği verilmektedir. Grafikte ardı ardına 6-8’den fazla sıfırın altında ya da üstünde artık değer olmadığından ve artık değerlerinin büyüklüğünün ± 3 aralığında kalması sonucunda bağımsızlık varsayımı doğrulanmıştır. Şekil 5.11’de ham mukavemet için artık değer-tahmin edilen değer grafiği verilmektedir. Grafik incelendiğinde artık değerlerin rasgele dağıldığı, herhangi belirgin bir desenin oluşmadığı görülmektedir. Belirgin bir desenin oluşmaması, varyansların eşit olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre, ham mukavemet için oluşturulan model varsayımlarının karşılanmadığını gösteren bir işaret bulunmamaktadır (Şekil 5.9, 5.10, 5.11).



Şekil 5.9. Ham mukavemet için normal olasılık dağılımı grafiği



Şekil 5.10. Ham mukavemet için artık değer-gözlem sırası grafiği



Şekil 5.11. Ham mukavemet için artık değer-tahmin edilen değer grafiği

Ham mukavemet için Anova Tablosu Çizelge 5.7’de, pasta grafiği de Şekil 5.12’de verilmektedir. Ana etmenlerden önemli faktör % 35,4 ile $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranıdır. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO}/\text{CaO}$ ikili etkileşimi % 26,2 ile ham

mukavemeti etkileyen ikinci en önemli faktördür. Ham mukavemet için hata oranı % 2,1 olarak bulunmuştur (Şekil 5.12). $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ve ikili etkileşimlerin ham mukavemet üzerine olan etkileri ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Ancak Minitab deney tasarımı sonuçlarına göre MgO/CaO oranı ana etmenler arasında yer almadığından, ilgili grafikler de sunulmamıştır.

Çizelge 5.7. Ham mukavemet için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	MS	F ₀	P
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	1	278,61	278,61	298,57	0,00
desi	2	6,17	3,08	3,31	0,06
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	91,27	45,63	48,90	0,00
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{MgO}/\text{CaO}$	2	205,92	102,96	110,34	0,00
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	27,99	13,99	15,00	0,00
$\text{MgO}/\text{CaO} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4	58,16	14,54	15,58	0,00
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{MgO}/\text{CaO} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4	101,19	25,29	27,11	0,00
Hata	18	16,79	0,93		
Toplam	35	786,13			

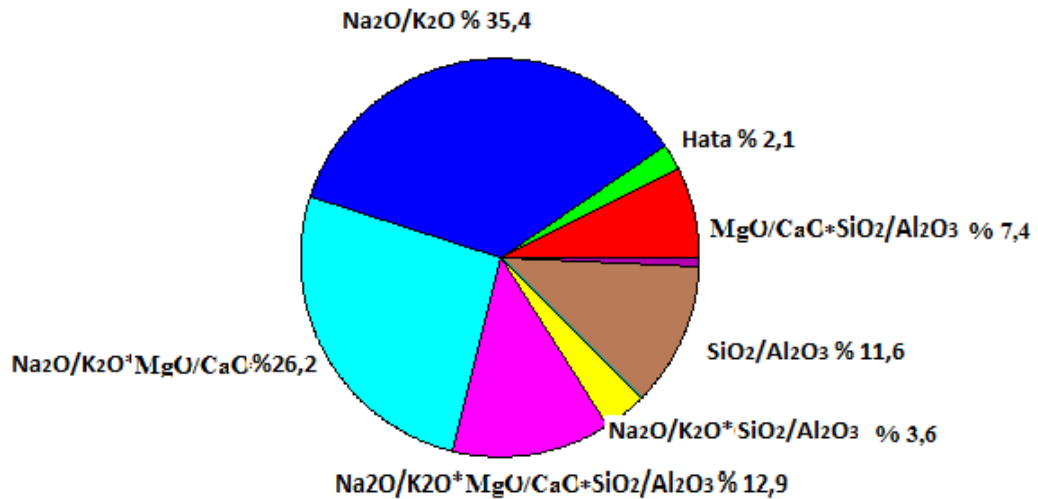
DF: serbestlik derecesi,

Seq SS: hata kareler toplamı,

MS: hata kareler ortalaması,

F₀: bu değerin büyük olması, ilgili faktörün/etkileşimin etkin olduğunu gösterir,

P: P değeri kabul edilmeyen bölgenin (red bölgesinin) oranıdır. (Ayrıntılı bilgi için bkz. Çizelge 3.1. 2 faktörlü deney için ANOVA Tablosu)



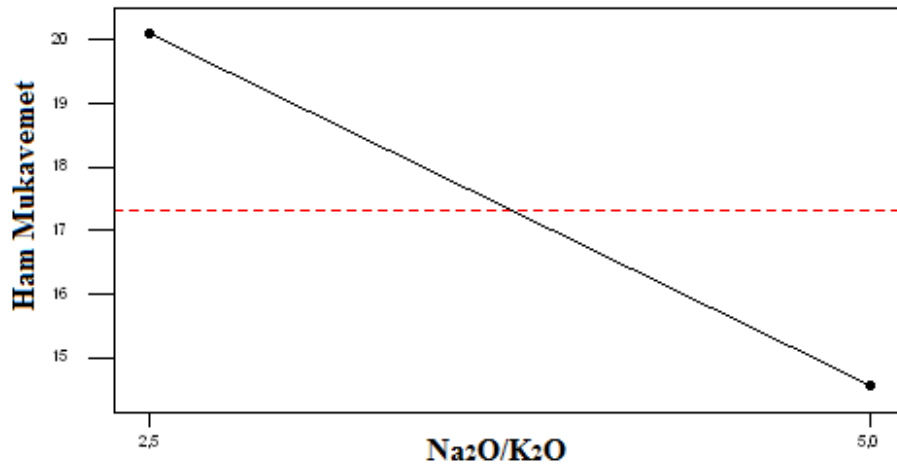
Şekil 5.12. Ham mukavemet için pasta grafiği

Ham mukavemeti etkileyen etmenlerin modellenmesinde deneyimsel doğrusal regresyon kullanılmıştır. Deney sonuçlarından elde edilen matematiksel model Eşitlik (5.1)'de verilmiştir.

$$\text{Ham Mukavemet} = 29,6 - 2,23 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} - 0,680 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,114 \text{ MgO}/\text{CaO} - 0,129 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{MgO}/\text{CaO} + 0,0924 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{MgO}/\text{CaO} \quad (5.1)$$

Na₂O/K₂O oranı;

Deney sonuçlarına göre, ham mukavemet için Na₂O/K₂O oranının etkileşim grafiği Şekil 5.13'de verilmiştir. Na₂O/K₂O oranı 2,5 dan 5 değerine arttığında, ham mukavemet değerlerinin düştüğü görülmektedir.



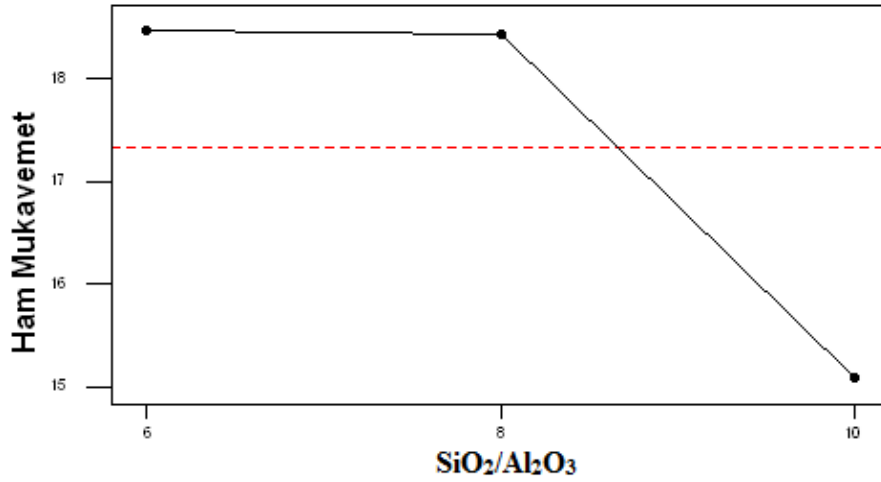
Şekil 5.13. Ham mukavemet için Na₂O/K₂O oranının etkisi grafiği

Reçete hammadde kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde (Çizelge 5.1), Na₂O/K₂O oranını arttırmak için Buldan Feldispat hammaddesinin, diğer kil ve kaolenlerin Na₂O/K₂O oranları oldukça düşük olduğundan çok fazla miktarda reçeteye ilave edilmesi gerekmiştir. Plastik killer presleme aşamasında daha kolay akış göstererek bünyede kalan boşlukları daha iyi doldurduğundan daha yüksek paketleme yoğunluğuna ve düşük pişme küçülmesine neden olmaktadır (Vari 2000). Reçeteye ilave edilen Buldan Feldispatın artması ile presle şekillendirme esnasında plastikleştirici görevi yapan ve daha kolay akış göstererek bünyede kalan boşlukları daha iyi doldurmasından kaynaklı ham mukavemet

üzerinde olumlu etkisi olan kil ve kaolenlerin oranları azalmıştır (Çizelge 5.5). Böylelikle artan $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı ile ham mukavemet değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 5.13).

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı;

Ham mukavemet için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı etkileşim grafiği Şekil 5.14’de verilmiştir.



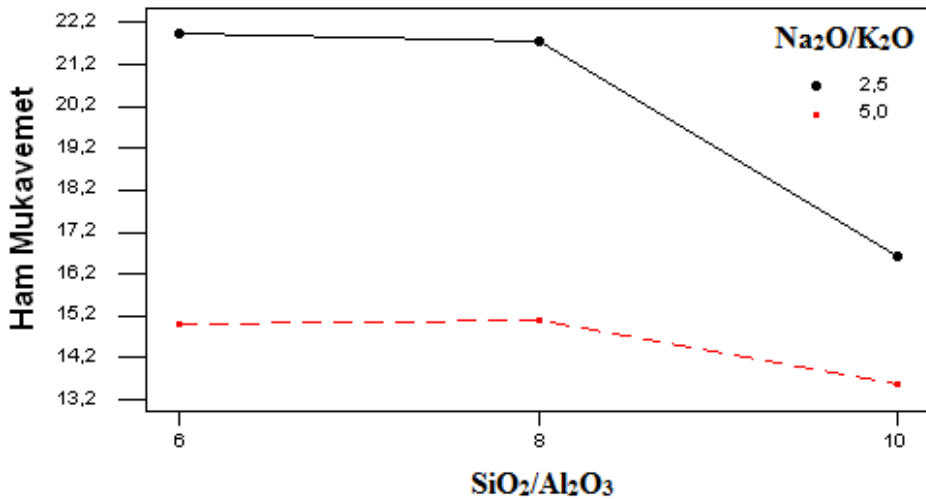
Şekil 5.14. Ham mukavemet için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının etkileşim grafiği

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 değerinden 8 değerine arttırıldığında ham mukavemet değeri çok küçük bir miktarda azalma gösterirken, 8 değerinden 10 değerine arttırıldığında çok keskin bir azalma görülmektedir (Şekil 5.14). Reçete hammaddeleri incelediğinde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranını arttırmak için, Hallaçlar silis ve silika miktarı yüksek olan hammaddelerin çok fazla miktarda reçeteye ilave edilmesi gerekmektedir. Örneğin, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 olan; A-3, A-6, A-9, A-12, A-15, A-18 reçetelerinde Hallaçlar silis miktarı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 ve 8 olan reçetelere göre oldukça yüksektir (Çizelge 5.5). Reçeteye ilave edilen Hallaçlar silis miktarının artması ile presle şekillendirme esnasında plastikleştirici görevi yapan ve ham mukavemet üzerinde olumlu etkisi olan kil ve kaolenlerin oranları azalmıştır (Çizelge 5.5). Örneğin; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 olan A-1 reçetesinin, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8 (A-2) ve 10 (A-3) olan reçetelere göre kil ve kaolen miktarı daha fazladır. Aynı şekilde; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 olan diğer

reçetelerin, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8 ve 10 olan reçetelere göre, kil ve kaolen miktarı daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 5.5). Böylelikle artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile ham mukavemet değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 5.14).

İkili etkileşim grafikleri;

Deney sonuçlarına göre ham mukavemet için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranlarının ikili etkileşim grafiği Şekil 5.15’de verilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 değerinden 8 değerine arttırıldığında ham mukavemet değerlerinde az bir düşüş, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8 değerinden 10 değerine arttırıldığında ise ham mukavemet değerinde daha keskin bir düşüş görülmektedir. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 olan numuneler, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 5 olan numunelere göre daha yüksek ham mukavemet değerlerine sahiptir.



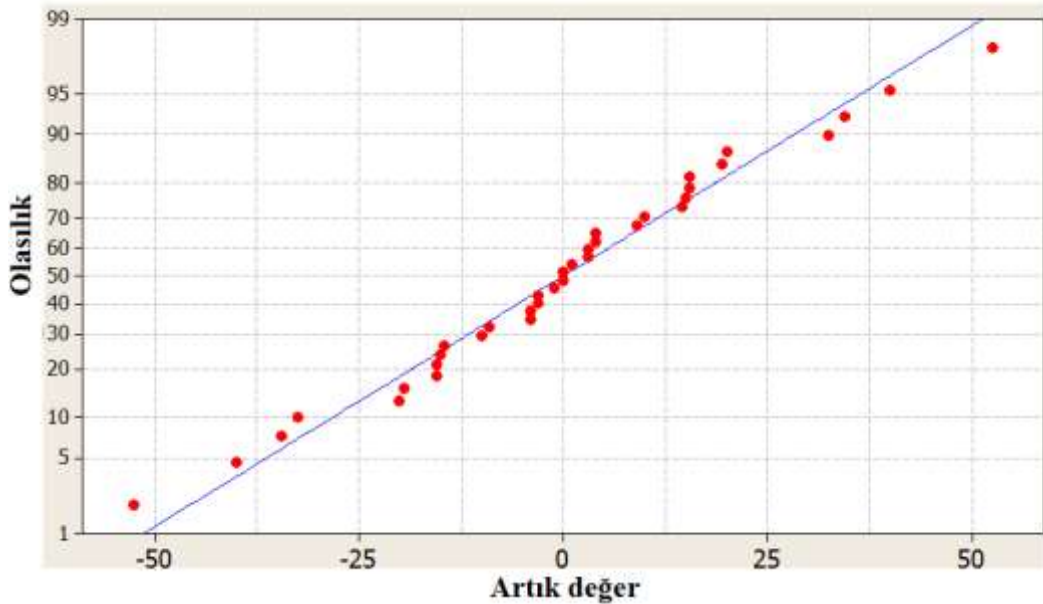
Şekil 5.15. Ham mukavemet için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının ikili etkileşim grafiği

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 olduğunda, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 değerindeyken ham mukavemet değerleri yaklaşık 22 kg/cm^2 iken, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 5 olduğunda bu değer 15 kg/cm^2 değerine kadar düşmektedir (Çizelge 5.6). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8 olan numunelerin ham mukavemet değerleri, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 olan numunelerin ham mukavemet değerlerine yakın çıkmıştır (Şekil 5.15). Bu ikili etkileşim grafiğinde $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına göre daha baskın olduğu görülmektedir. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının % 35,4'lük oranı ile ham mukavemet

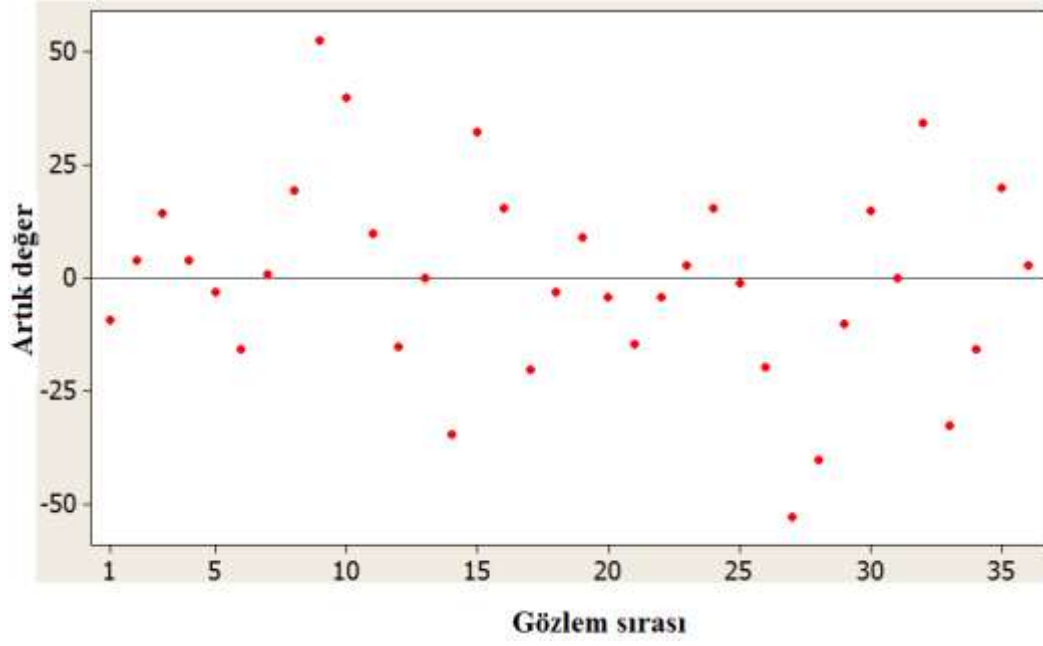
üzerinde ile en önemli çarpan olduğu pasta grafiklerinden de elde edilmiştir (Şekil 5.12).

5.3.2. Pişme Mukavemet için Deney Sonuçları

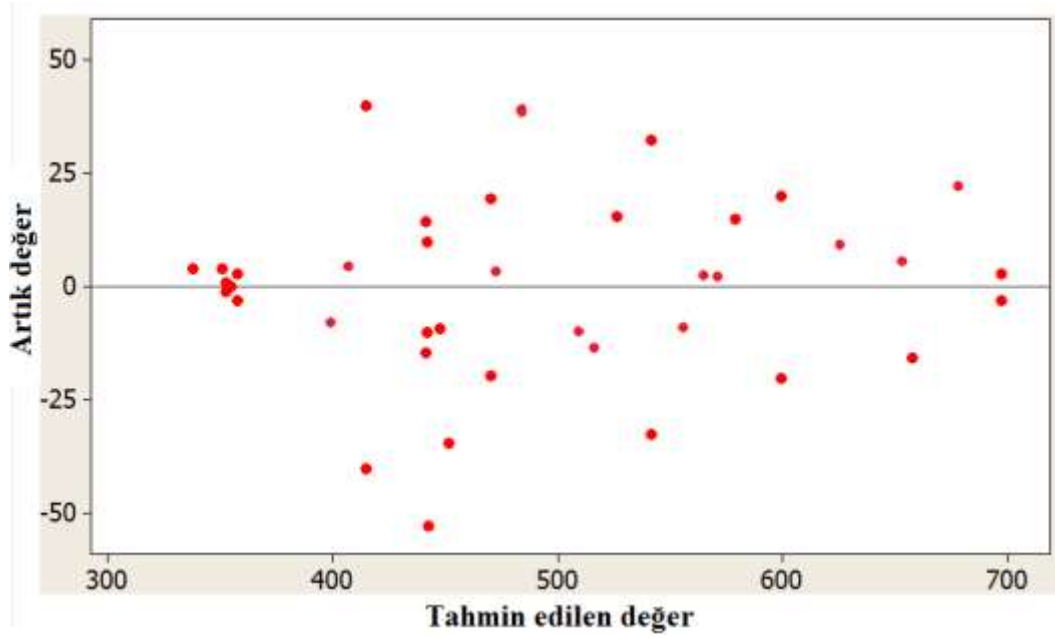
Pişme mukavemet için normal olasılık dağılımı grafiği Şekil 5.16'da, artık değer-gözlem sırası grafiği Şekil 5.17'de ve artık değer-tahmin edilen değer grafiği Şekil 5.18'de görülmektedir. normal olasılık dağılım grafiğindeki artık değerler yaklaşık olarak aynı doğru üzerinde olduğundan normal dağılım varsayımı doğrulanmıştır (Şekil 5.16). Artık değer-gözlem sırası grafiğinde, ardı ardına 6-8'den fazla sıfırın altında ya da üstünde artık değer olmaması ve belirgin bir desenin gözlenmemesi sonucu bağımsızlık varsayımı doğrulanmıştır (Şekil 5.17). Artık değer-tahmin edilen değer grafiği incelendiğinde belirli bir desen oluşturmaksızın artık değerlerin rasgele dağıldığı görülmektedir (Şekil 5.18). Belirgin bir desenin oluşmaması varyansların eşit olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, oluşturulan tasarım modelinin ham mukavemet için varsayımları karşıladığı söylenebilmektedir (Şekil 5.16, 5.17, 5.18).



Şekil 5.16. Pişme mukavemeti için normal olasılık dağılımı grafiği



Şekil 5.17. Pişme mukavemeti için artık değer-gözlem sırası grafiği



Şekil 5.18. Pişme mukavemeti için artık değer-tahmin edilen değer grafiği

Pişme mukavemet için Anova tablosu Çizelge 5.8’de, pişme mukavemet için pasta grafiği de Şekil 5.19’da verilmektedir. Ana faktörlerden en önemli etmen % 36,2 ile $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranıdır. Pişme mukavemet pasta grafiğinde, hata

oranı 5,5 olarak bulunmuştur. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı % 14,8 ile pişme mukavemeti etkileyen ikinci en önemli ana etmendir (Şekil 5.19).

Şekillendirme işleminde, yoğunluk farklılıkları kalıp duvarı sürtünmesine bağlı oluşmakta ve merkezde düşük yoğunluk şeklinde gözlemlenmektedir. Bu durumda yüksek yaş yoğunluğa sahip bölgelerin yoğunluk sınırına ulaşması için daha az süre gerekmekte, sonra da küçülmeleri durmaktadır (Coble 1961). Deney numuneleri pres esnasında şekillendirilirken oluşan pres basıncı, pres dolum oranı ve kalıptan kaynaklanan hatalar, Anova tablosundaki % 5,5'lik hata payının önemli bir sebebi olabilir.

Çizelge 5.8. Pişme mukavemet için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	MS	F ₀	P
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	1	61,91	61,91	54,02	0,00
MgO/CaO	2	35,90	17,95	15,66	0,00
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	151,48	75,74	66,09	0,00
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{MgO}/\text{CaO}$	2	55,91	27,95	24,39	0,00
$\text{MgO}/\text{CaO} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4	49,72	12,43	10,84	0,00
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{MgO}/\text{CaO} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4	40,71	10,17	8,88	0,00
Hata	20	22,92	11,46		
Toplam	35	418,57			

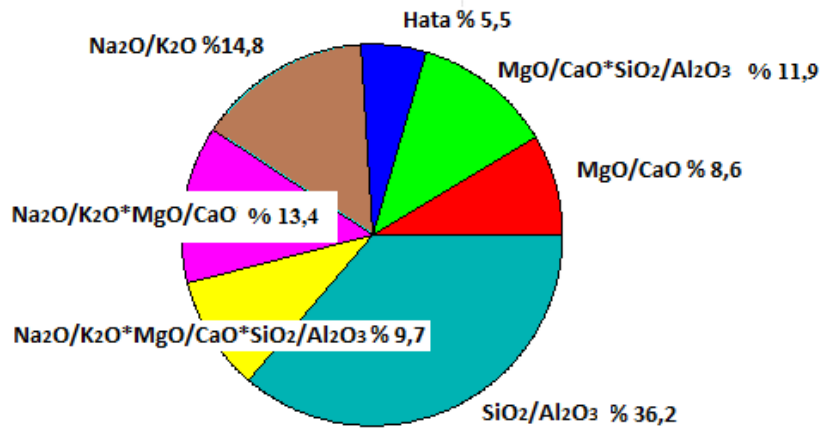
DF: Serbestlik derecesi,

Seq SS: Hata kareler toplamı,

MS: Hata kareler ortalaması,

F₀: bu değerin büyük olması, ilgili faktörün/etkileşimin etkin olduğunu gösterir,

P: P değeri kabul edilmeyen bölgenin (red bölgesinin) oranıdır. (Ayrıntılı bilgi için bkz. Çizelge 3.1. 2 faktörlü deney için ANOVA Tablosu)



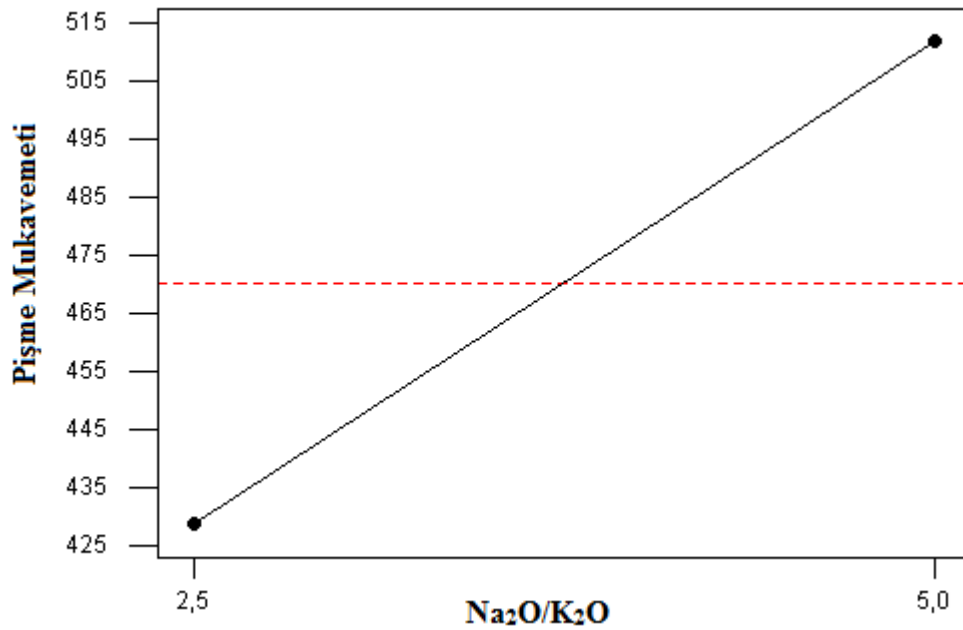
Şekil 5.19. Pişme mukavemeti için pasta grafiği

Pişme mukavemetini etkileyen faktörlerin modellenmesinde deneyimsel doğrusal regresyon kullanılmıştır. Deney sonuçlarından bulunan veriler kullanılarak elde edilen matematiksel model Eşitlik (5.2)'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Pişme Mukavemeti} = & 98,1 + 30,4 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} + 33,2 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + 17,7 \text{ MgO}/\text{CaO} \\ & + 1,18 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{MgO}/\text{CaO} + 1,02 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{MgO}/\text{CaO} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Na₂O/K₂O oranı;

Pişme mukavemeti için Na₂O/K₂O oranının etkileşim grafiği Şekil 5.20'de verilmiştir. Na₂O/K₂O oranının 2,5 dan 5 değerine arttırılması, pişme mukavemet değerini arttırmıştır.



Şekil 5.20. Pişme mukavemet için Na₂O/K₂O oranının etkileşim grafiği

Numunelerin mukavemeti gözenek oranı dışında, kristal tipine, kristal boyutu ve şekline ve kristal/örütsüz faz oranına bağlıdır (Rado 1969). Numunelerin mukavemetlerinin artmasının açıklanmasında literatürde bahsedilen üç kuram bulunmaktadır. Bunlar müllit hipotezi, homojen dağıtılmış faz ile mukavemet artış hipotezi ve matris güçlendirme hipotezidir (Carty ve Senapati 1998).

Müllit hipotezi:

Bu kurumların en eski olanı, Zoellner tarafından ortaya konulan müllit hipotezidir. Zoellner, bünyelerin mukavemetinin çubuksu müllit kristallerinin birbiri içerisinde yapmış olduğu dizilime bağlı olduğunu öne sürmektedir. Bu kuramın sonraki yorumlarında, mukavemetin artan müllit miktarıyla arttığı belirtilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda müllit kristalleri büyüyerek az sayıda kalın kristaller oluştururlar. Böylelikle, kaba kristaller ince olanlar kadar sıkışık bir paket oluşturmadığından mukavemet değerlerinde düşme görülmektedir. Bu yüzden arzu edilen mukavemet değerini yakalamak için yeterli sayıda ve boyutta müllit kristallerinin oluşması sağlanmalıdır. Çubuksu yapılarından dolayı ikincil müllitler birincil müllitlere oranla daha fazla mukavemet kazandırır (Rado 1969).

Tüm numunelerin müllit miktarına bağlı olarak pişme mukavemet değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir. Bu bağlamda, bu kuram göz önünde bulundurulduğunda, numuneler arasında en fazla müllit (% 11,7) kristallerine sahip olan A-7 numunesinin SEM görüntüsünde birincil ve ikincil müllit kristalleri Şekil 5.53'de görülmektedir. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 olan A-7 numunesinin pişme mukavemet değeri (353 kg/cm^2), standart yer karosu mukavemet değerine (asgari 270 kg/cm^2) göre daha yüksek bir değer olsa dahi, numuneler arasında en düşük mukavemet değerlerinden biridir (Çizelge 5.9). Çizelge 5.9. incelendiğinde artan müllit miktarı ile pişme mukavemeti değerleri arasında bir bağlantı olmadığı açıkça görülmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda, müllit miktarı ve boyutunun mukavemet üzerindeki etkisi incelenmiş ve müllit miktarının mukavemet üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı vurgulanmıştır (Kobayashi ve ark. 1992; Leonelli ve ark. 2001; Ece ve Nakagawa 2002; Stathis ve ark. 2004). Dolayısıyla, müllit hipotezinin tüm numunelerdeki mukavemet artışını açıklamak ve daha etkin mekanizmaları belirtmek için yeterli olmadığını ifade edebiliriz.

Çizelge 5.9. Numunelerin Müllit miktarına bağlı pişme mukavemeti değerleri

Azalan Müllit miktarına göre numune sırası	Müllit Miktarı	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)
Standart Numune	16,7	345
A-7	11,7	353
A-4	9,8	351
A-1	7,7	448
A-10	7,0	415
A-13	5,8	355
A-5	5,0	358
A-3	5,0	442
A-17	4,5	599
A-8	4,3	470
A-9	3,4	442
A-6	3,2	658
A-11	3,1	442
A-14	3,0	452
A-18	3,0	697
A-2	2,2	338
A-15	1,8	542
A-16	1,5	526
A-12	0,8	579

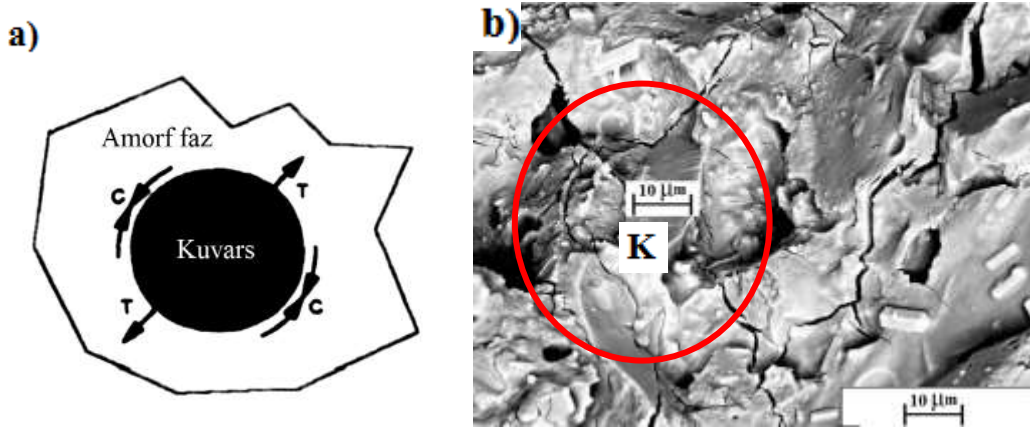
Matris güçlendirme hipotezi:

Yer karosu bünyelerindeki matris faz olan camsız faz ile camsız faz içerisinde dağılmış olan kuvars ve alümina gibi partiküller, ya da pişirme sırasında oluşan müllit gibi kristaller arasındaki ısı genleşme katsayısı farkından dolayı, camsız faz üzerinde basma gerilmeleri oluşur. Isıl genleşme katsayısı farkından dolayı oluşan basma gerilmeleri yer karosu bünyelerinin mukavemetini artırır (Carty ve Senapati 1998).

Yer karosu bünyeleri soğumaya başladığında, deformasyon ve camsız fazın akışkansızlığı cam geçiş sıcaklığına (≈ 850 °C) kadar kalıntı gerilmelerin oluşumunu engeller (Carty ve Senapati 1998). Cam geçiş sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 573 °C civarında $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümü gerçekleşir ve kuvars tanesinin hacminde yaklaşık % 2 oranında bir azalma meydana gelir

(Carty ve Senepati 1998). Kuvars tanelerinin hacmindeki ani azalma sonucu örütsüz fazda çekme gerilmeleri oluşurken, kuvars tanesi içerisinde basma gerilmesi oluşur. Bunun sonucunda kuvars tanesi amorf fazdan ayrılır ve kuvars tanelerinin etrafında küresel çatlaklar oluşturur (Şekil 5.21, Carty ve Senepati 1998).

Şekil 5.61. a'da A-3, b'de A-8, c'de A-10 d'de A-18 numunelerinin karşılaştırmalı görüntüleri verilmektedir. Tüm numunelerin mikroyapıları incelendiğinde, yalnızca A-10 numunesinde mikroçatlakların olduğu görüldüğünden bu kuram için A-10 numunesinin irdelenmesine karar verilmiştir. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 5 olan A-10 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü Şekil 5.21.b'de ve mekanizması Şekil 5.21.a'da görülmektedir. A-10 numunesinin pişme mukavemet değeri (415 kg/cm^2), standart yer karosu pişme mukavemet değerine (asgari 270 kg/cm^2) göre oldukça yüksektir. Ancak, diğer deneme reçeteleri arasında en yüksek pişme mukavemet değerlerinden biri değildir (Çizelge 5.6). Matris güçlendirme hipotezine göre tüm numuneler göz önünde bulundurulduğunda daha etkin mekanizmaların olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.21. a) Kuvars tanesinin etrafında oluşan basma ve çekme gerilmeleri, T: Çekme gerilmesi, C: Basma gerilmesi, α_{Kuvars} (23×10^{-6}), $\alpha_{\text{Amorf Faz}}$ (3×10^{-6}) (Carty ve Pinto 2002)
b) $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 5 olan A-10 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü

Homojen dağıtılmış faz ile mukavemet hipotezi:

Camsı faz içinde dağılmış parçacıklar kırılmayı engelleyerek mukavemeti artırır. Burada önemli olan matris içerisine dağılmış parçacık miktarı ve parçacık boyutudur (Carty ve Pinto 2002). $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 5 olan ve 697 kg/cm^2 ile en yüksek pişme mukavemet değerine sahip A-18 ve A-17 numunesinin ikincil elektron görüntüleri Şekil 5.55 ve 5.56'da verilmiştir. Mikroyapıda, homojen dağıtılmış faz olarak kuvars tanelerinin, yaklaşık 10-30 μm arasında olduğu görülmektedir (Şekil 5.55, 5.56). Şekil 5.55'de % 35,5'i 30 μm , % 28,5'i 20 μm , % 28,5'i 10 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.56'da % 20 si 30 μm , % 14'ü 20 μm , % 66,5'i 10 μm olarak ölçülmüştür.

Daha önceden yapılmış çalışmalarda ortalama 10–30 μm tane boyutuna sahip kuvars tanelerinin bünyeye azamî mukavemet değerini kazandırdığı belirtilmiştir (Mattyasovszky ve Zsonay 1950; Kobayashi ve ark. 1992; Leonelli ve ark. 2001; Ece ve Nakagawa 2002; Carty ve Pinto 2002; Stathis ve ark. 2004; Bragança ve ark. 2006).

Leonelli ve arkadaşları (Leonelli ve ark 2001), mikroyapıda oluşan çatlakların feldispat taneleri çevresinden geçip kuvars tanesine gelince durduğunu ve bunun nedeni olarak, kuvars içerisinde oluşan basma gerilmelerinin çatlakların ilerlemesi için gereken enerjiyi sönümlendiğini belirtmişlerdir. Aynı şekilde Stathis ve arkadaşları (Stathis ve ark 2004), 5–20 μm boyut dağılımına sahip kuvars tanelerinde, < 5 μm ve 20–40 μm boyut dağılımına sahip kuvars tanelerine göre daha yüksek basma gerilmesi oluştuğunu ve bu nedenle mukavemet değerinin arttığını belirtmişlerdir. Öte yandan, Carty ve Pinto (Carty ve Pinto 2002), kuvars ve alümina içeren bünyelerde kuvars tane boyutuna bağlı olarak oluşan gerinme ve gerilme değerlerini incelemişlerdir. Buna göre kuvars tane boyutu azaldıkça kuvars tanesi içerisinde daha az kalıntı gerilme oluşmakta ve malzeme yüzeyine uygulanan yük ana faz tarafından karşılanarak kırılma için gereken süre uzamaktadır.

Zanelli ve arkadaşları (Zanelli ve ark. 2004b), mukavemetin müllit faz miktarından bağımsız olduğunu ve gözeneklilik değerinin; mikroyapısal hataların; büyük tanelerin mukavemet üzerinde daha baskın olduğunu belirtmişlerdir.

Na₂O/K₂O oranı 2,5 ve 5 olan numunelerde kristal faz miktarları hesaplanmış, ancak mukavemet ile bir bağlantısı kurulamamıştır (Çizelge 5.6)

Oral ve arkadaşları (Oral ve ark. 1983) tarafından kuvars tane boyutu ve müllit fazından başka şekillendirme ve sinterleme esnasında oluşan gözenekler, mukavemeti etkileyen ikinci mekanizma olarak incelenmiştir. Oral ve arkadaşları (Oral ve ark. 1983), düşük oranda örütsüz faz içeren bünyede (< % 50 ağı.) kuvars miktarının mukavemet üzerinde baskın değişken olduğunu, yüksek oranda örütsüz faz içeren (>% 50 ağı.) bünyede ise kuvars tanesi etrafında oluşan çatlaklar ile gözeneklerin birleşiminin baskın değişken olduğunu belirlemişlerdir. Dolayısıyla, numunelerde oluşan camsı faz miktarları (< % 50 ağı.) (Çizelge 5.6) düşük oranda bulunduğundan, mukavemet üzerindeki baskın mekanizmanın kuvars miktarı olduğu ileri sürülebilir.

Çizelge 5.10. Numunelerin pişme mukavemeti değerlerinin kuvars miktarı ve Seger oranlarına bağlı olarak değişimi

Azalan kuvars miktarına göre numune sırası	Kuvars miktarı	Pişme mukavemeti (kg/cm ²)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı	Na ₂ O/K ₂ O oranı	MgO/CaO oranı
A-18	51,2	697	10	5	6
A-17	50,6	599	10	2,5	3,5
A-15	49,7	542	8	5	6
A-16	49,4	526	10	5	1
A-6	49,3	658	10	5	3,5
A-8	48,7	470	6	5	6
A-9	48,6	442	8	2,5	6
A-14	48,4	452	8	5	3,5
A-13	46,6	355	6	2,5	1
A-12	44,7	579	10	2,5	6
A-11	41,6	442	8	5	1
A-5	40,5	358	10	2,5	1
A-10	40,1	415	6	5	1
A-3	39,9	442	8	2,5	3,5
A-7	38,9	353	6	5	3,5
A-2	36,9	338	6	2,5	6
A-4	36,8	351	6	2,5	3,5
A-1	35,4	448	8	2,5	1

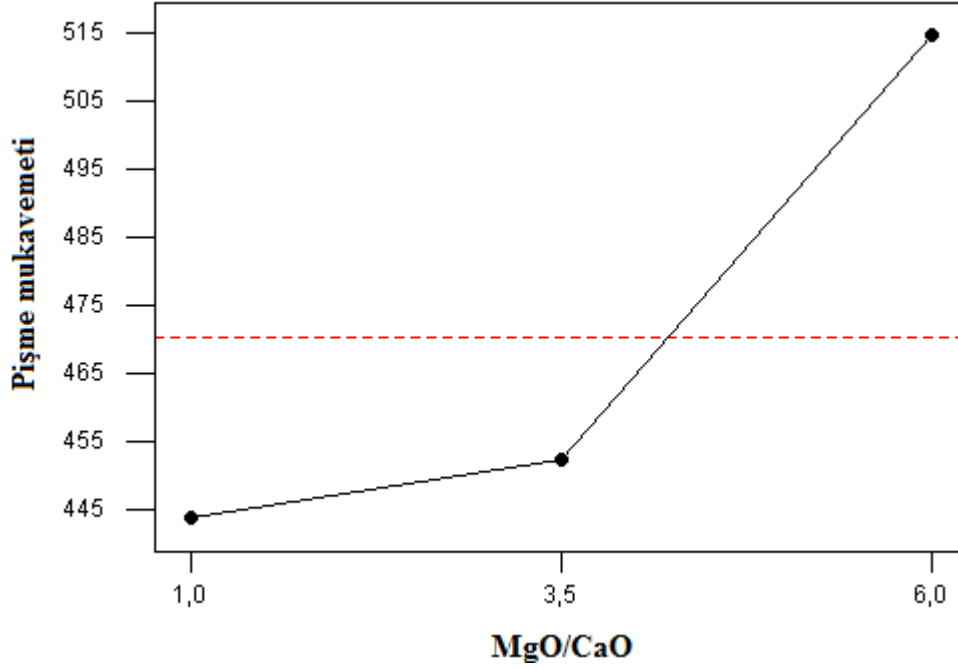
MgO/CaO oranı;

Deney sonuçlarına göre pişme mukavemeti için MgO/CaO oranı etkileşim grafiği Şekil 5.22’de verilmiştir. MgO/CaO oranı 1’den 3,5 değerine arttırıldığında, pişme mukavemeti yavaş bir şekilde artarken, 3,5 değerinden 6 değerine arttırıldığında, daha keskin bir artış gerçekleşmiştir (Şekil 5.22). En yüksek pişme mukavemet değerine MgO/CaO oranı 6 olduğunda ulaşılmıştır. En düşük pişme mukavemet değerine ise MgO/CaO oranı 1 olduğunda ulaşılmıştır (Şekil 5.22).

Seramiklerin mekanik özellikleri mikroyapılarıyla kontrol edilmektedir. Seramik bünyelerde son ürünün mukavemeti kompozisyonu oluşturan malzemelere, bu malzemelerin karıştırılması ve şekillendirilmesine ve fırın rejimi gibi sinterleme sürecinin ayrıntılarına bağlıdır. Bu etmenler bünynin mikroyapısını ve sinterleme sırasında oluşacak yeni fazların miktarını ve boyutunu belirlemektedir (Küçüker 2009).

MgO/CaO oranının 6 olduğu numunelerde mukavemet değerleri önemli derecede artmıştır (Çizelge 5.6, Çizelge 5.10). MgO/CaO oranı 1 olan ve pişme mukavemet değeri en düşük olan numunelerden, A-10 numunesinin (Çizelge 5.6) ikincil elektron görüntüsü ve EDX analiz sonuçları Şekil 5.57’de verilmiştir. Çatlak oluşumu ve ilerlemesi (Şekil 5.57. a), bünyede bulunan Anortit kristalleri (Şekil 5.57. b), SEM görüntü analizinde görülmektedir. SEM görüntü ve EDX analiz sonuçları (Şekil 5.57. c ve d) incelenerek; XRD (Şekil 5.52, 5.53), Rietveld analiz sonuçları (Çizelge 5.6) ile birleştirildiğinde çubuk seklinde görülen kristallerin anortit olduğu anlaşılmaktadır. Çok az miktardaki MgO varlığından dolayı kristal etrafındaki camsı fazdan da sinyal alma ihtimali olduğu düşünülmüştür. A-10 numunesine ait SEM görüntü analizlerinden; Anortit kristal miktarının (% 3,8), çatlak ilerlemesini tümüyle durdurmak için yetersiz olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.57). A-10 numunesinin pişme mukavemet değeri (415 kg/cm^2), standart yer karosu mukavemet değerinden (asgari 270 kg/cm^2) daha yüksek olmasına rağmen, hazırlanan numuneler arasında en düşük pişme mukavemet değerine sahiptir (Çizelge 5.6). Camsı matris içerisinde yer alan kristaller yüksek sertlik ve tokluk özelliklerinden dolayı çevreledikleri camsı matrisi güçlendirirler ve mekanik mukavemet sağlarlar (Tarhan 2010).

Dolayısıyla, A-10 numunesinin standart bünyeye göre yüksek pişme mukavemet değerlerine sahip olmasının nedeni, bünyede bulunan müllit kristallerinin yanı sıra anortit ve enstatit kristallerin varlığına (Çizelge 5.6) dayandırılmaktadır.

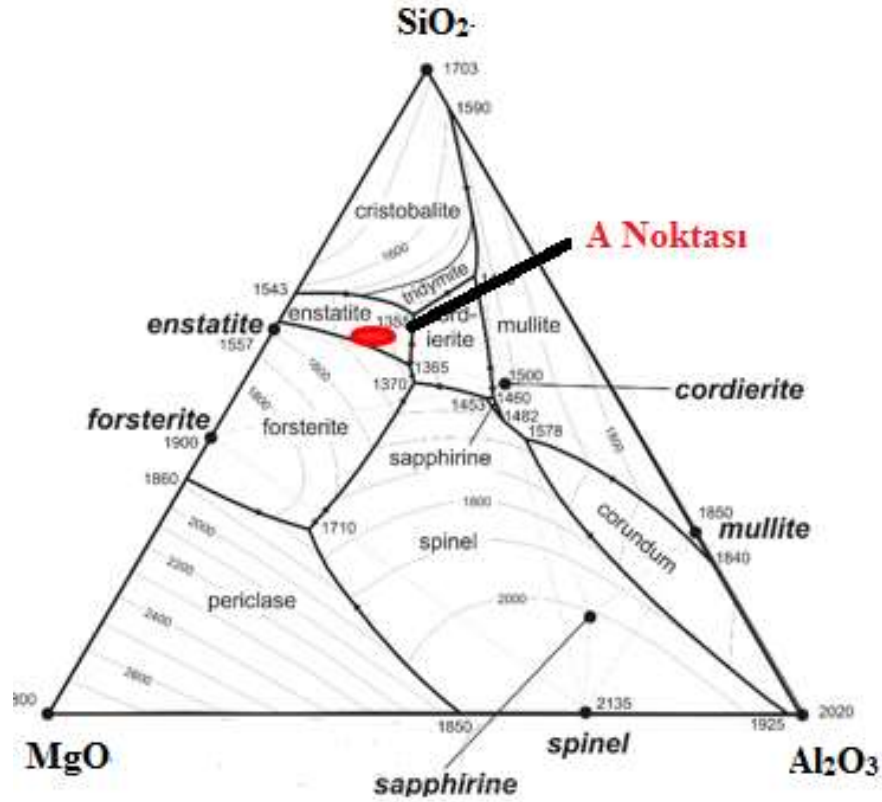


Şekil 5.22. Pişme mukavemet için MgO/CaO oranının etkileşim grafiği

Eskişehir kili MgO içeren bir kil (Çizelge 5.5) olduğu için MgO/CaO oranı 6 olan numunelerde (A-8, A-9, A-16, A-17, A-18) serbest silika magnezyumla birleşerek, enstatit (MgSiO_3) fazı oluşturmuş (Çizelge 5.6), bağlı silikanın ise camsı fazda yer aldığı EDX analizlerinden tesbit edilmiştir (Şekil 5.58). SiO_2 -MgO- Al_2O_3 üçlü faz diyagramı Şekil 5.23’de verilmektedir. Faz diyagramında, enstatit oluşum bölgesinin (A noktası), % 20-30 MgO, % 20-30 Al_2O_3 , % 50-60 SiO_2 oranlarına denk geldiği görülmektedir. Enstatit kristallerinin faz diyagramında oluşum aralıkları ile EDX analizi karşılaştırılması Çizelge 5.11’de verilmiştir. Yapılan EDX analiz sonuçlarında, faz diyagramında bulunan enstatit bölgesine ait yüzdelere yakın oranların, tesbit edildiği görülmektedir (Çizelge 5.11, Şekil 5.58).

Çizelge 5.11. Enstatit kristallerinin faz diyagramında oluşum aralıkları ile EDX analizi karşılaştırılması

Oksit	Faz diyagramında Enstatit bölgesi oranları	Enstatit kristalinin EDX analiz sonucu (Şekil 5.56)
MgO	20-30	15,8
Al ₂ O ₃	20-30	21,1
SiO ₂	50-60	58,9

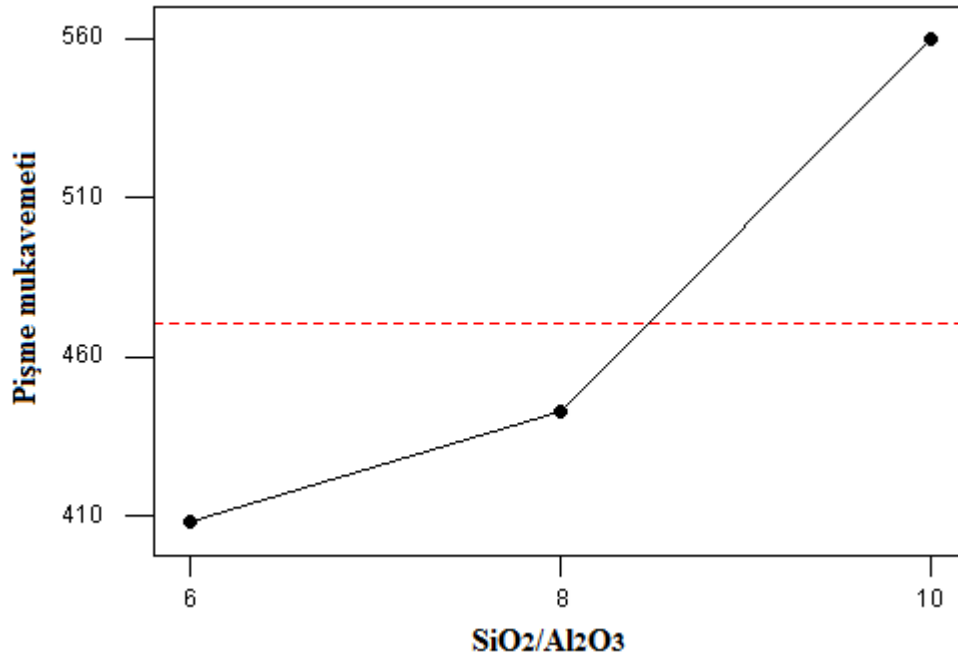


Şekil 5.23. SiO₂-MgO-Al₂O₃ üçlü faz diyagramı (A noktası-enstatit oluşum bölgesi)

Numunelerde yapılan Rietveld faz ve mikroyapı analizleri bünye kompozisyonlarında önemli miktarlarda var olan MgO'nun enstatit oluşumuna neden olduğunu gösterirken, CaO miktarının artmasıyla bu oksitin anortit kristallerini oluşturduğu saptanmıştır (Çizelge 5.6). Dolayısıyla, artan MgO/CaO oranı ile A-8, A-9, A-16, A-17, A-18 numunelerinin diğer numunelere göre pişme mukavemetlerindeki kısmi artışın enstatit ve anortit kristallerinden kaynaklandığı söylenebilir.

SiO₂/Al₂O₃ oranı;

Deney sonuçlarına göre pişme mukavemeti için SiO₂/Al₂O₃ oranı etkileşim grafiği Şekil 5.24’de verilmiştir. SiO₂/Al₂O₃ oranının 6’dan 8 değerine arttırıldığı numunelerde pişme mukavemeti değerleri daha yavaş artarken, SiO₂/Al₂O₃ oranı 8 değerinden 10 değerine arttırıldığı numunelerde, pişme mukavemetlerinde daha keskin bir artış görülmektedir (Şekil 5.24). SiO₂/Al₂O₃ oranı artan numunelerde pişme mukavemeti değerleri önemli derecede artmıştır (Çizelge 5.6).



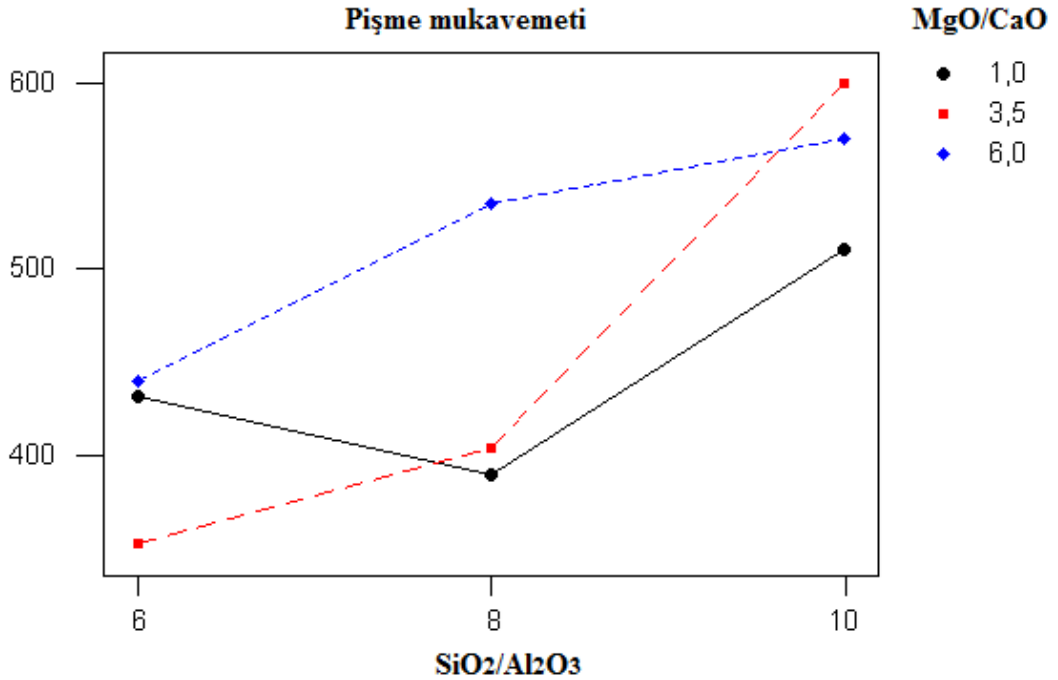
Şekil 5.24. Pişme mukavemeti için SiO₂/Al₂O₃ oranının etkileşim grafiği

Rietveld faz analiz sonuçlarında, oluşan camlı faz miktarları düşük oranda (< % 50 ağırlık) bulunduğundan (Çizelge 5.6), mukavemet üzerindeki baskın mekanizmanın kuvars miktarı olduğu, Na₂O/K₂O oranı bölümünde açıklanmıştır (Çizelge 5.10). Bu bağlamda, SiO₂/Al₂O₃ oranı 10 olan numunelerden en fazla kuvars miktarına sahip A-18 numunesinin pişme mukavemeti 697 kg/cm² olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.6). Aynı şekilde SiO₂/Al₂O₃ oranı 10 olan A-15, A-12, A-9, A-6, A-3 numunelerinde, diğer tüm numunelere göre oldukça yüksek pişme mukavemet değerlerine ulaşılmıştır (Çizelge 5.6, Çizelge 5.10).

İkili etkileşim grafikleri;

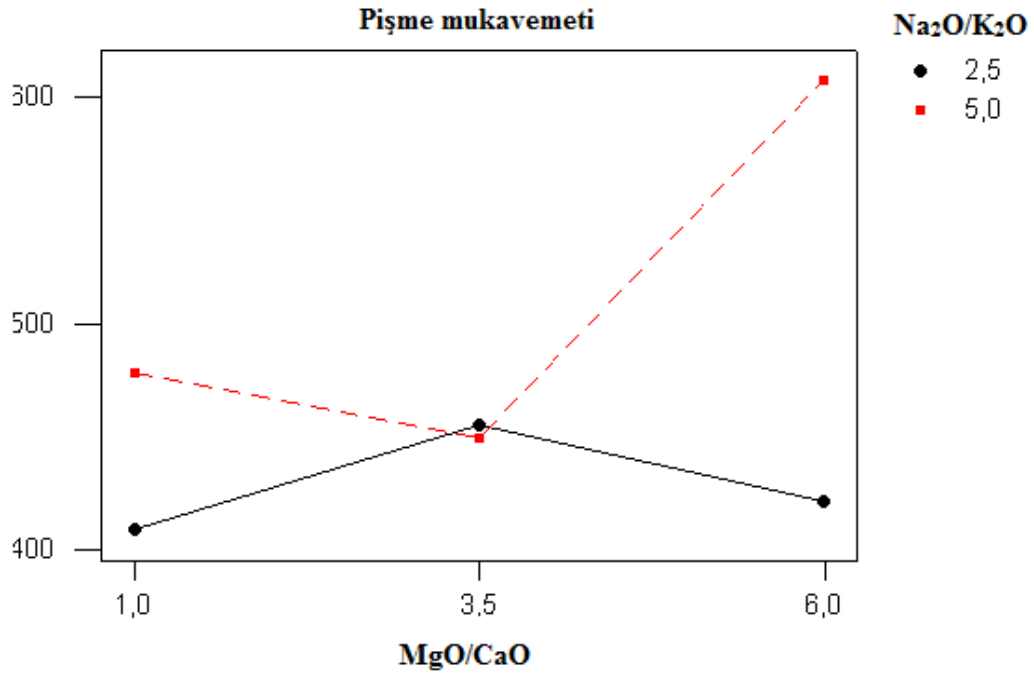
Pişme mukavemeti değerleri için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve MgO/CaO oranlarının ikili etkileşim grafiği Şekil 5.25’de verilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 için pişme mukavemeti değerleri; MgO/CaO 6 ve 1 olduğu değer ile aynı iken, MgO/CaO 3,5 olan değeri için en düşük pişme mukavemeti değerine ulaşmıştır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8 için, MgO/CaO oranı 3,5 ve 1 değerleri ile yaklaşık aynı pişme mukavemeti değerine sahip iken, MgO/CaO oranı 6 için daha yüksek pişme mukavemeti değerlerine ulaşmıştır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 için ise en yüksek pişme mukavemeti değeri MgO/CaO 3,5 olduğunda elde edilirken, MgO/CaO 1 olduğunda en düşük pişme mukavemeti değeri elde edilmiştir.

Pişme mukavemeti değerleri için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve MgO/CaO oranlarının ikili etkileşim grafiği incelendiğinde, genelde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının artması ile pişme mukavemeti değerlerinin önemli derecede arttığı görülmektedir. (Şekil 5.25, Çizelge 5.6). Kuvars miktarına bağlı pişme mukavemeti artışları $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları bölümünde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



Şekil 5.25. Pişme mukavemet değerleri için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve MgO/CaO oranının ikili etkileşim grafiği

Eskişehir kili MgO içeren bir kil (Çizelge 5.1) olduğu için serbest silika magnezyumla birleşerek yeni fazlar oluşturduğu, bağlı silikanın ise camsı fazda yer aldığı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 ve MgO/CaO oranı 6 olan A-18 ve A-9 numunelerinin SEM ikincil elektron görüntü analizi (Şekil 5.58 a, b) EDX analizlerinde (Şekil 5.58 c, d) saptanmıştır. Silikanın Mg ile birleşerek enstatit (MgSiO_3) oluşumunda rol aldığı gözlenmiştir (Şekil 5.58). Rietveld faz ve mikroyapı analizleri, bünye kompozisyonlarında önemli miktarlarda var olan MgO'nun enstatit oluşumunu sağladığını gösterirken, CaO miktarının artmasıyla bu oksit anortit kristallerini oluşturduğunu göstermektedir (Çizelge 5.6). Dolayısıyla, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve MgO/CaO oranlarının ikili etkileşim grafiğinde, MgO/CaO oranı 6 olduğunda en yüksek pişmiş mukavemet değerlerine ulaşılmasında camsı matris içerisinde yer alan kristallerin etkin olduğu değerlendirilmektedir.



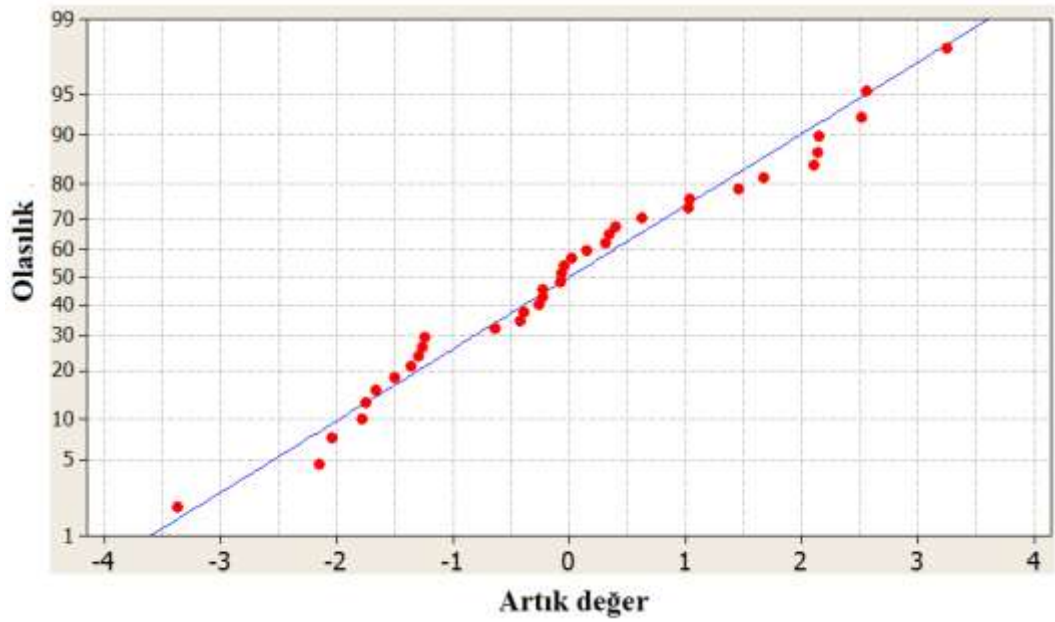
Şekil 5.26. Pişme mukavemet için MgO/CaO ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının ikili etkileşim grafiği

Pişme mukavemet değerleri için $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ve MgO/CaO oranlarının ikili etkileşim grafiği Şekil 5.26'da verilmiştir. MgO/CaO oranı 1 ve 6 değerlerinde; $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 5 olduğunda elde edilen numunelerin pişme mukavemeti

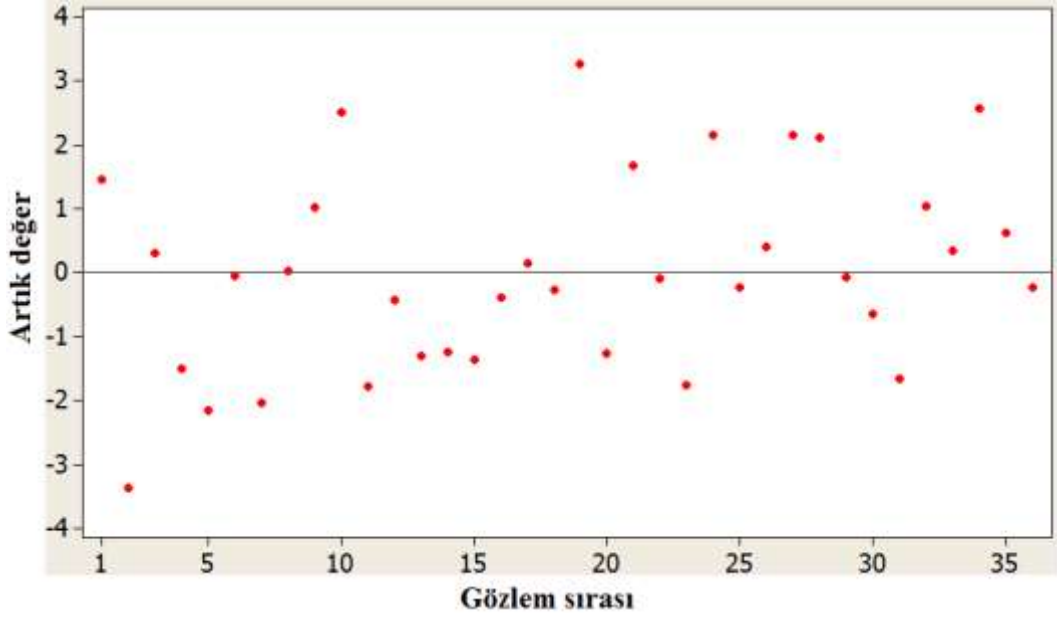
değerleri, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 değerine göre daha yüksek olarak elde edilmiştir. Ancak, MgO/CaO oranı 3,5 olduğunda, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının hangi değerde olduğu önemini yitirmektedir (Şekil 5.26).

5.3.3. Toplam Pişme Küçülme (%) için Deney Sonuçları

Toplam pişme küçülme (%) için normal olasılık dağılım grafiği Şekil 5.27’de, verilmiştir. Şekil 5.27’ye göre artık değerler bir doğru üzerinde olduğundan normal dağılmaktadır. Artık değer-gözlem sırası grafiğinde ise artık değerler belli aralıkta ve rassal olarak, bir düzen göstermeden dağılmaktadır (Şekil 5.28). Dolayısıyla artık değerler birbirinden bağımsızdır. Şekil 5.29’da artık değer-tahmin edilen değer grafiğine göre artık değerler sabit varyansa sahiptirler. Bu grafiklerin sonucuna göre yapılan deney tasarımında toplam pişme küçülme (%) için varsayımların karşılandığı söylenebilir (Şekil 5.27, 5.28, 5.29).



Şekil 5.27. Toplam pişme küçülme (%) için normal olasılık dağılımı grafiği



Şekil 5.28. Toplam pişme küçülme (%) için artık değer-gözlem sırası grafiği

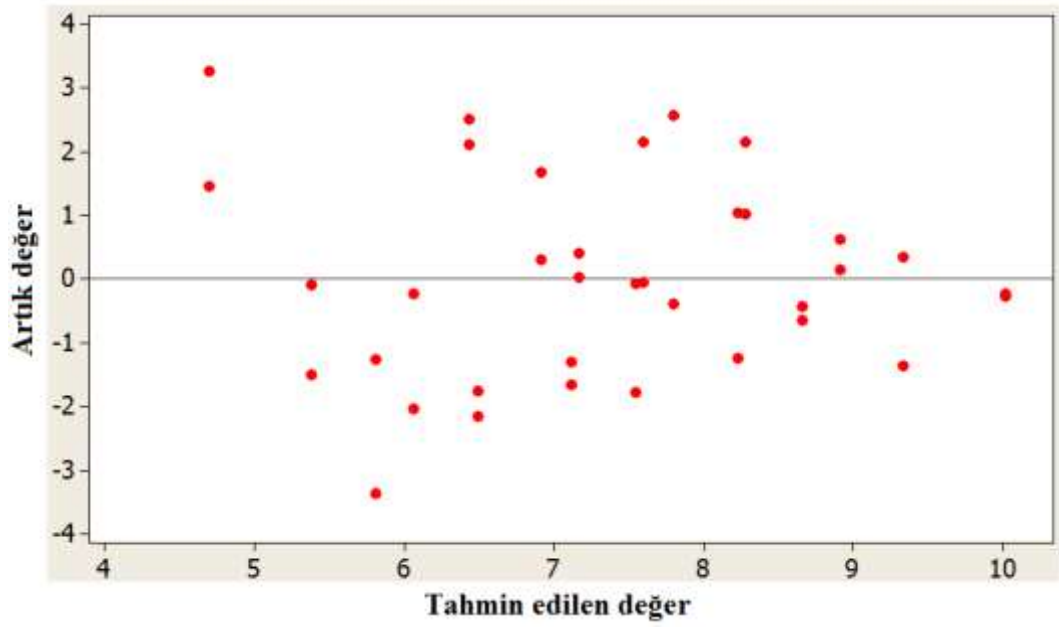
Toplam pişme küçülme (%) için Anova tablosu Çizelge 5.9’da görülmektedir. Toplam pişme küçülme (%) için pasta grafiği Şekil 5.30’da verilmiştir. Ana etkiler bazında $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı % 26,7 ile en önemli faktördür. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı % 17,9 ile toplam pişme küçülmesini (%) etkileyen en önemli ikinci ana faktördür. Ana faktörlerden MgO/CaO oranı da % 12,1 ile toplam pişme küçülmesini (%) etkilemiştir (Şekil 5.30).

Tüm pasta grafikleri içinde en yüksek hata payı % 13,8 ile toplam pişme küçülme (%) ölçümlerine aittir (Şekil 5.30). En fazla hata payının pişme küçülmesinde meydana gelmesinin en önemli nedenlerinden biri pişirim esnasında fırına verilen numunelerin fırın içindeki sıcaklık veren rezistanslara yakınlıklarının farklı olmasından kaynaklandığı öngörülmektedir.

Toplam pişme küçülmesini (%) etkileyen faktörlerin modellenmesinde deneyimsel doğrusal regresyon kullanılmıştır. Deney sonuçlarından bulunan veriler kullanılarak elde edilen matematiksel model Eşitlik (5.3)’de verilmiştir.

$$\text{TPK}^* (\%) = 0,47 + 0,444 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} + 0,695 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,341 \text{ MgO}/\text{CaO} + 0,124 \text{ MgO}/\text{CaO} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \quad (5.3)$$

*TPK: Toplam Pişme Küçülme



Şekil 5.29. Toplam pişme küçülme (%) için artık değer-tahmin edilen değer grafiği

Çizelge 5.12. Toplam pişme küçülme (%) için Anova tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	MS	F ₀	P
Na ₂ O/K ₂ O	1	27,19	27,19	26,04	0,000
MgO/CaO	2	18,27	9,13	8,75	0,003
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2	40,53	20,26	28,41	0,000
Na ₂ O/K ₂ O * SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2	12,64	6,32	6,05	0,014
MgO/CaO * SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4	26,06	6,51	6,24	0,004
Na ₂ O/K ₂ O * MgO/CaO * SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4	6,04	1,51	1,44	0,303
Hata	20	20,89	1,04		
Toplam	35	151,65			

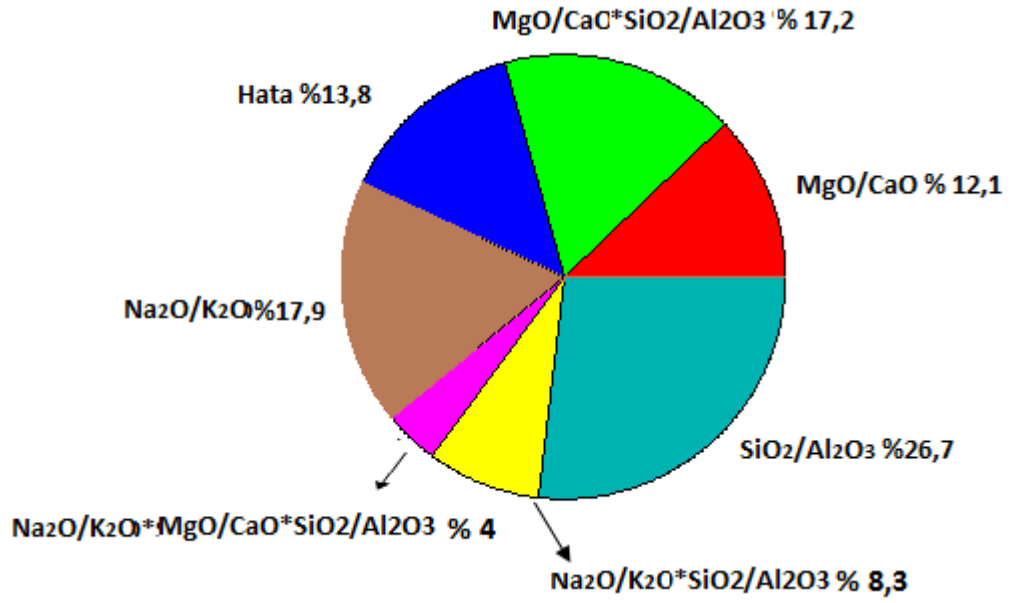
DF: Serbestlik derecesi,

Seq SS: Hata kareler toplamı,

MS: Hata kareler ortalaması,

F₀: bu değer in büyük olması, ilgili faktörün/etkileşimin etkin olduğunu gösterir,

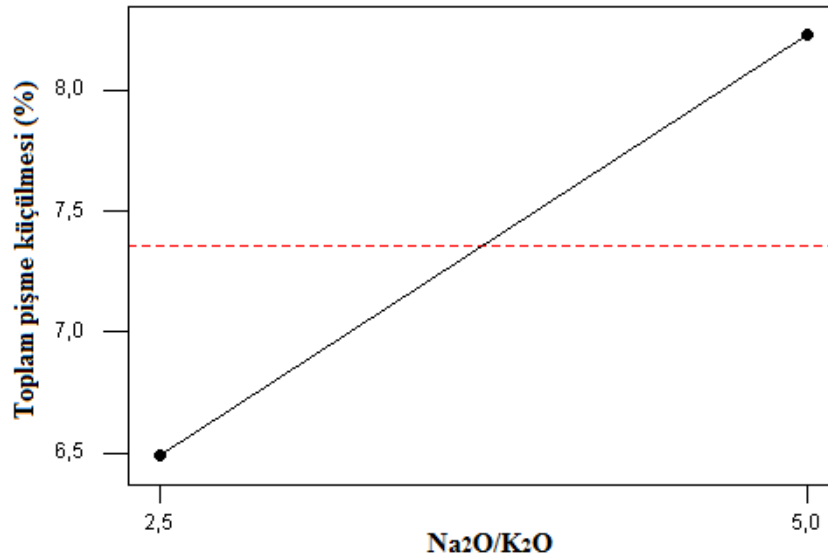
P: P değeri kabul edilmeyen bölgenin (red bölgesinin) oranıdır. (Ayrıntılı bilgi için bkz. Çizelge 3.1. 2 faktörlü deney için ANOVA Tablosu)



Şekil 5.30. Toplam pişme küçülme (%) için pasta grafiği

Na₂O/K₂O oranı;

Deney sonuçlarına göre, toplam pişme küçülmesi (%) için Na₂O/K₂O oranının etkileşim grafiği Şekil 5.31’de verilmiştir. Şekil 5.31’de Na₂O/K₂O oranı 2,5 değerinden 5 değerine arttırıldığında, toplam pişme küçülmesinin (%) arttığı görülmektedir.



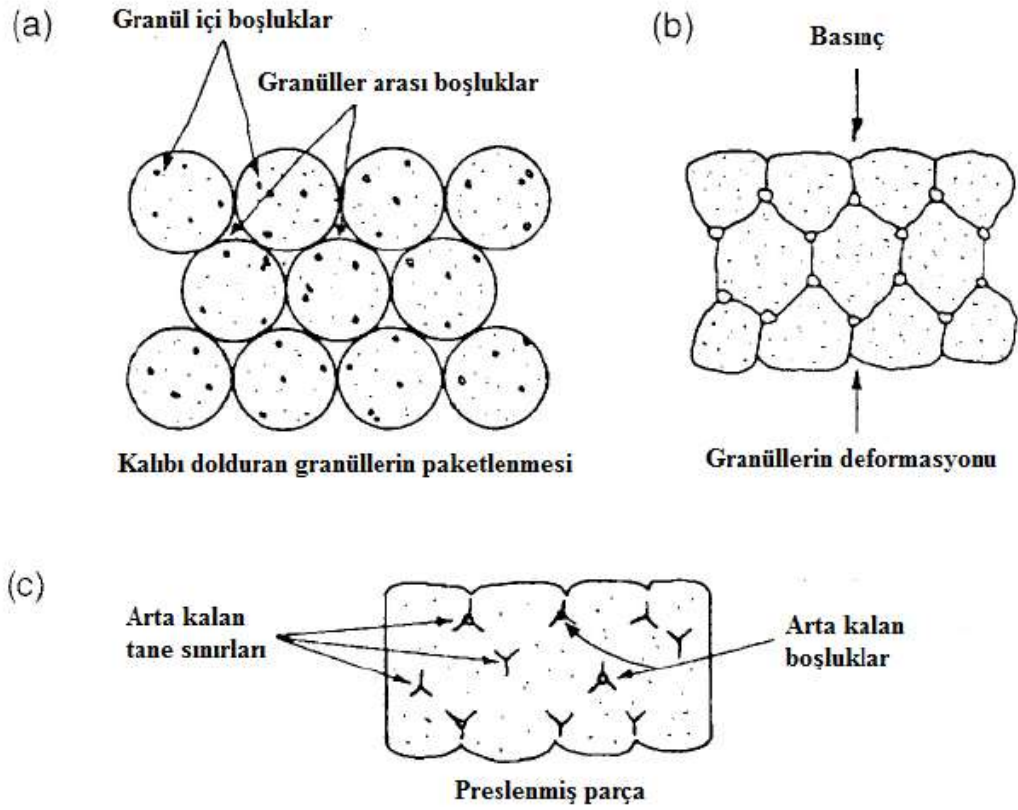
Şekil 5.31. Toplam pişme küçülme (%) için Na₂O/K₂O oranının etkileşim grafiği

Toplam pişme küçülmesi (%) değerleri ile özsüz hammadde miktarları, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı ve toplam alkali miktarlarının kıyaslanması Çizelge 5.13’de azalan toplam pişme küçülmesi (%) numune sırasına göre verilmiştir. Çizelge incelendiğinde artan özsüz hammadde miktarına göre toplam pişme küçülmesi değerlerinin de genel olarak arttığı görülmektedir (Çizelge 5.13).

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının artırılması yönünde geliştirilen reçetelerde, yer karosu bünyelerinde yüksek plastiklik özelliği ve düşük safsızlık içermesinden dolayı kullanılan Hallaçlar kaolen ve Eti 40 kili oranları oldukça düşürülmüş ayrıca Ukrayna kili de reçetelerden çıkartılmıştır (Çizelge 5.5). Bu killer yerine reçetelerde daha az plastikliğe sahip ve silika oranları çok yüksek kil (Afyon kili) ile feldispatların (Buldan ve Ulupınar feldispat) kullanılmasından dolayı, bünyelerin pişme küçülme değerleri artmıştır (Çizelge 5.6). Plastik killer presleme aşamasında daha kolay akış göstererek bünyede kalan boşlukları daha iyi doldurmaktadır. Bu da daha yüksek paketleme yoğunluğuna ve düşük pişme küçülmesine neden olmaktadır (Şekil 5.32). Özsüz hammadde kullanımında presleme aşamasında, yüksek sertliklerinden dolayı granüller tam deforme olamazlar, dolayısıyla arta kalan boşluk miktarı daha fazla olmaktadır (Şekil 5.32 c).

Rietveld faz analiz sonuçlarına göre (Çizelge 5.6) A-17 ve A-18 bünyelerinde özsüz hammadde olan kuvars miktarları % 50 oranlarında bulunmaktadır. Dolayısıyla, artan $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranlarında, özsüz hammadde miktarı ve Seger hesaplama tablosundan elde edilen toplam alkali miktarları arttığından yüksek toplam pişme küçülmesi (%) değerlerinin oluştuğu ileri sürülebilir (Çizelge 5.13).

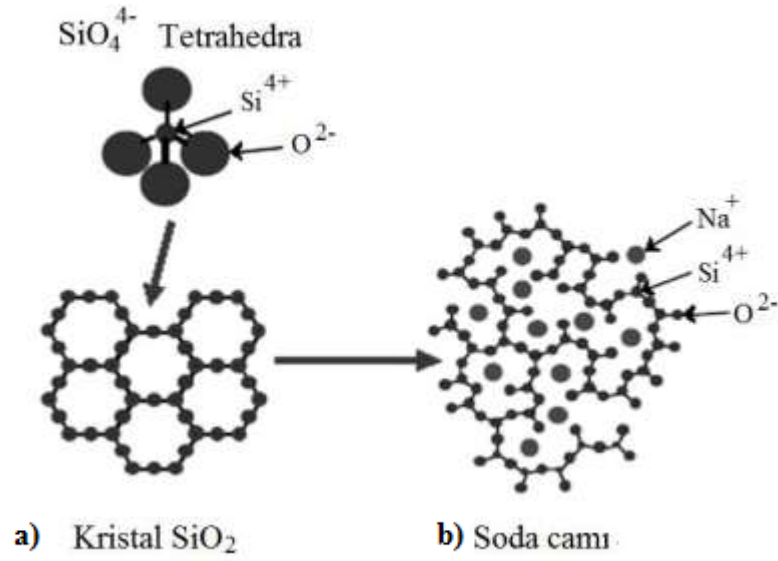
Saf potasyum feldispatın ergime sıcaklığı 1150°C ’dir. Saf sodyum feldispat ise 1118°C ’de ergir, potasyum feldispata kıyasla akışkansızlığı daha düşük olan bir camsı faz oluşturur ve daha dar bir yoğunlaşma aralığına sahiptir. Ancak sodyumlu camsı fazın sağladığı düşük akışkansızlık ile bünyelerin daha düşük sıcaklıklarda pişirilmesi sağlanabilmektedir (Das ve Dana 2003).



Şekil 5.32. Presleme asamasında granüllerin şekil değişiminin sematik gösterimi; (a): kalıbı dolduran granüllerin paketlenmesi, (b): basınç altında granüllerin deformasyonu, (c): preslenmiş parça

Çizelge 5.13. Toplam pişme küçülme değerleri ile özsüz hammadde miktarları, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı ve toplam alkali miktarlarının kıyaslanması

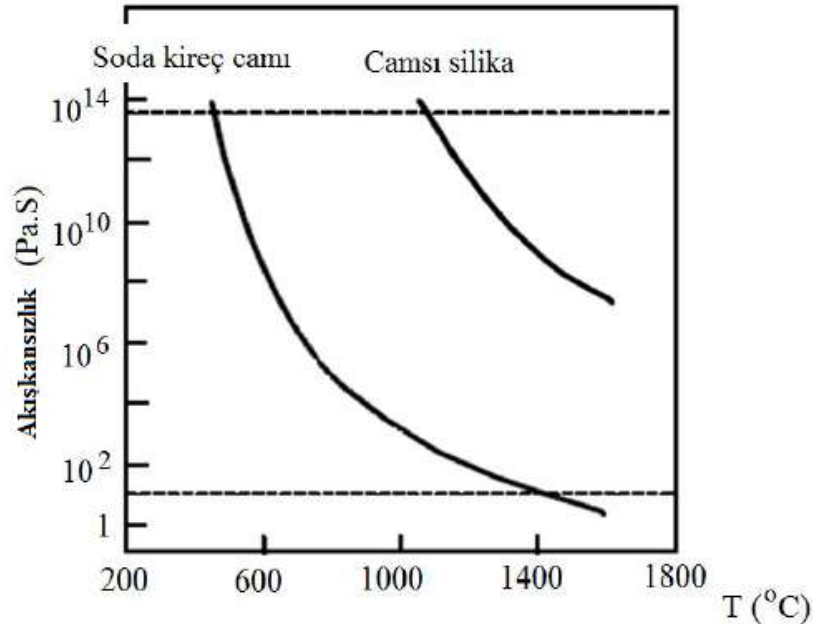
Azalan toplam pişme küçülmesi değerine göre numune sırası	Toplam pişme küçülmesi (%)	Özsüz hammadde miktarı	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı	Toplam alkali miktarı
A-9	9,9	59	2,5	8,2
A-18	9,8	56	5	7,9
A-17	9,3	44	5	6,0
A-16	8,9	41	5	6,1
A-15	8,8	62	5	5,9
A-10	8,7	47	5	5,6
A-6	8,6	55	2,5	5,0
A-12	8,2	60	5	7,4
A-14	8,2	47	5	4,9
A-3	7,9	62	2,5	4,9
A-8	7,4	46	2,5	3,2
A-1	7,0	24	2,5	5,2
A-11	6,6	48	5	4,3
A-13	5,6	29	5	3,2
A-7	4,9	23	2,5	2,9
A-4	4,6	29	2,5	3,4
A-5	4,5	34	2,5	3,3
A-2	3,5	34	2,5	2,4



Şekil 5.33. Katyonların kristal yapı üzerindeki etkisi

Camsı silika, cam yapıları içinde en akışkansız olanıdır. Silikanın akışkansızlığı sıcaklıkla çok yavaş değişir (Lewis 1989). Silikaya yapılan alkali oksit ilaveleri, bağlanmamış oksijen köprüleri yaratarak yapının bağlanabilirliğini azaltır (Lewis 1989). Şekil 5.33 (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 koparılmalari da kovalent karakterli Si-O bağlarına göre daha kolaydır. Alkali-silikat camlarında alkalilerin sisteme girmesi (Şekil 5.33 b), ağdaki oksijen sayısını artırır. Böylece köprü vazifesi gören (silisyum tetrahedraları arasında bağlantı sağlayan) oksijenlerden birisinin bir bağı açıkta kalarak serbest oksijen sayısı arttırılır. Bu oksijenlerden bazıları alkalilere bağlanarak temel yapıyı oluşturur (Şekil 5.33).

Alkali (K₂O, Na₂O) ve toprak alkali oksitlerin (CaO, MgO) yapıya girmesi camsı fazın akışkansızlığını düşürür (Lewis 1989). Şekil 5.34'de cam ve camsı fazın akışkansızlığının artan sıcaklık ile düştüğü görülmektedir. Aynı sıcaklık değerinde, soda kireç camının (ağırlıkça % 8–12 CaO, % 12–17 Na₂O içeren camlar) akışkansızlığı camsı silika'dan (% 100 SiO₂ içeren cam) daha düşük değer almaktadır (Eppler 2000). Akışkansızlıkdaki azalma, bağların kırılma gücünün artmasıyla değerlendirilir (Shelby 2005).



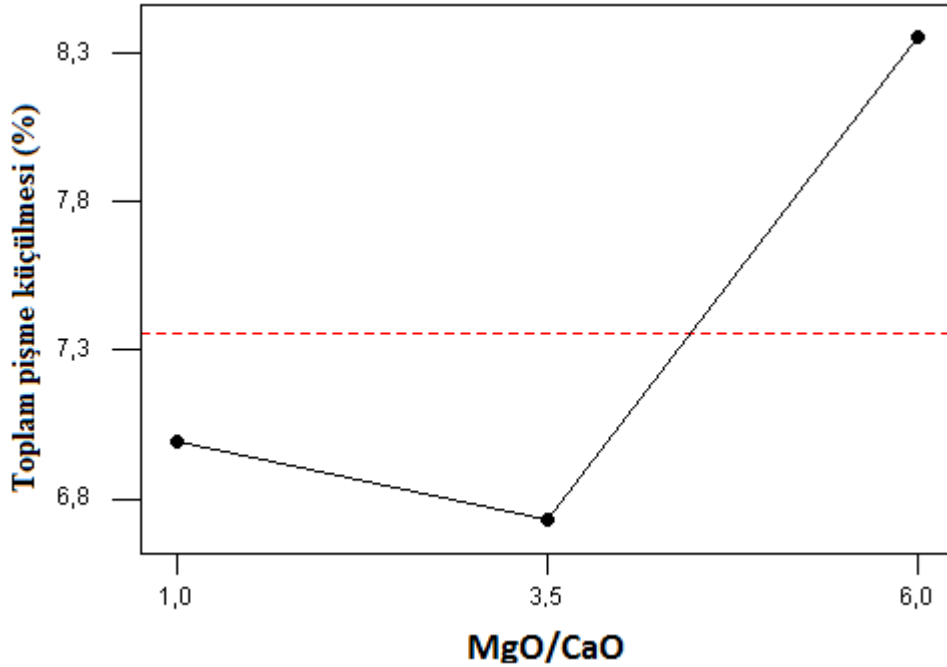
Şekil 5.34. Soda-kireç camı ve camsı silikanın akma direncinin sıcaklıkla değişimi (Callister 1994)

Tüm diğer koşullar eşit olduğunda (sıcaklık, basınç) ötektik nokta, vitrifikasyonun en kolay olduğu noktadır. Çünkü, ilk sıvı oluşumunun gözlemlendiği ötektik sıcaklığında akışkansızlık kristalizasyonun başlamasına engel olabilecek düzeyde yüksektir. Akışkansızlık, kompozisyon temel alınarak hesaplanamaz. Ancak bazı oksitlerin yapıda bulunuşu ile akışkansızlık arasında ilişki kurulabilir. Akışkansızlık sistemdeki ağ yapıcının miktarının artması ile artarken (örneğin SiO_2), ağ yapıyı gevşeten bileşenlerin (örneğin alkaliler) miktarının artması ile azalmaktadır (Bormans 2003). Dolayısıyla, artan $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı ile hammadde reçetelerinde bulunan toplam alkali miktarları arttırıldığından (Çizelge 5.1, 5.13), akışkansızlığın düştüğü öngörülmektedir. Böylelikle sinterleme esnasında gözenekleri doldurabilecek yeterli optimum akışkansızlığın sağlandığı ve buna bağlı olarak pişme küçülmelerinin arttığı düşünülmektedir (Şekil 5.31).

MgO/CaO Oranı;

Deney sonuçlarına göre, toplam pişme küçülmesi (%) için MgO/CaO oranı etkileşim grafiği Şekil 5.35’de verilmiştir. MgO/CaO oranı 1 den 3,5 değerine

arttırıldığında, toplam pişme küçülmesi (%) azalırken, MgO/CaO oranı 3,5 değerinden 6 değerine çıkartıldığında toplam pişme küçülmesi (%) artmıştır.



Şekil 5.35. Toplam pişme küçülmesi (%) için MgO/CaO oranının etkileşim grafiği

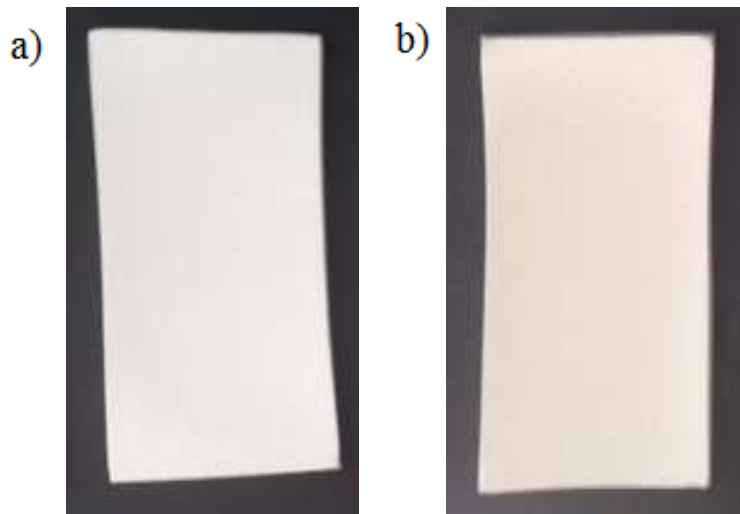
Alkali oksitlerde olduğu gibi toprak alkali oksitler için de kompozisyon-akışkansızlık ilişkisinin doğrusal olmadığı görülmüştür (Şekil 2.11). Karışık toprak alkali etkisinin gözlemlendiği sistemlerde MgO/CaO oranının artmasıyla akışkansızlık düşmekte ve minimum bir değer yakaladıktan sonra tekrar artmaktadır (Fluegel 2007). Dolayısıyla, MgO/CaO oranı 1'den 3,5 değerine arttırıldığında, numunelerin toplam pişme küçülmesi (%) değerlerinde önce düşüş; MgO/CaO oranı 3,5 değerinden 6 değerine arttırıldığında ise numunelerin pişme küçülmesi (%) değerlerinde artış meydana gelmesinin nedeni karışık alkali etkisi ile açıklanabilir.

Toplam pişme küçülmesi (%) değerleri ile, MgO/CaO oranı ve Eskişehir kili miktarlarının kıyaslanması Çizelge 5.14'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, MgO/CaO oranı 6 olan numunelerin toplam pişme küçülmesi (%) değerlerinde genel olarak artış söz konusudur (Çizelge 5.14). MgO kaynağı olarak Eskişehir kili reçetelerde kullanılmıştır (Çizelge 5.1). Dolayısıyla, MgO/CaO oranının

arttırılması yönünde hazırlanan numunelerde Eskişehir kili miktarıda artmıştır. Böylelikle elde edilen sonuçlar ile birlikte MgO'nin reaktiviteyi ve yoğunlaşma hızını arttırarak küçülme değerlerini arttırdığı düşünülmektedir. (Çizelge 5.14).

MgO/CaO oranı 3,5 olduğu değerde numunenin en düşük toplam pişme küçülmesi (%) değerine sahip olduğu etkileşim grafiğinden görülmektedir (Şekil 5.35). MgO/CaO oranı 3,5 olduğunda en düşük toplam pişme küçülmesi değerlerinin A-4-(4,59), A-5-(4,54) ve A13-(5,64) numunelerinde olduğu ölçülmüştür (Çizelge 5.6). Toplam pişme küçülmesi değerinin en düşük olan numunelerden (A-13, A-7, A-4, A-5) camsı faz miktarının fazla, kuvars miktarının az olduğu ölçülmüştür (Çizelge 5.6).

Şekil 5.36'da A-4, A-5 numunelerinin fotoğraflarda deformasyona uğradıkları görülmektedir. A-13, A-7, A-4, A-5 kodlu numunelerin su emme (%) değerleri, diğer tüm numunelere göre daha yüksek ölçülmüştür (Çizelge 5.6). Dolayısıyla, bu numunelerin deformasyona uğramaları (Şekil 5.36) ile birlikte su emme (%) değerlerinin yüksek ancak toplam pişme küçülmelerinin (%) düşük olması (Çizelge 5.6) ve miktarsal gözenek analizinde gözenek miktarlarının diğer numunelere göre yüksek çıkması (Çizelge 5.20); A-13, A-7, A-4, A-5 kodlu numunelerde şişme probleminin oluştuğunu göstermektedir. Böylelikle, A-13, A-7, A-4, A-5 kodlu numunelerin toplam pişme küçülmesi (%) değerlerinin küçük çıkmasının nedeni pişmemiş bünyenin çekmemesi üzerine değil, bünyenin şişmesi sonucu oluştuğu söylenebilir.



Şekil 5.36 . a) A-4, b) A-5 numuneleri

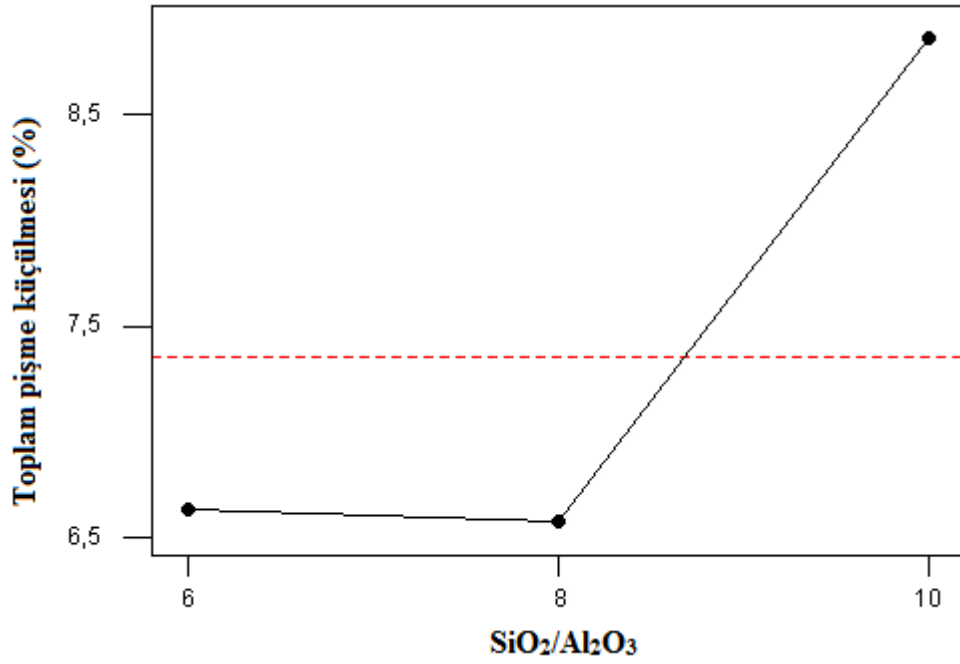
Çizelge 5.14. Toplam pişme küçülme (%) değerleri ile, MgO/CaO oranı ve Eskişehir kili miktarlarının kıyaslanması

Azalan toplam pişme küçülme değerine göre numune sırası	Toplam pişme küçülme (%)	MgO/CaO oranı	Esk kili miktarı
A-9	9,9	6	8,35
A-18	9,8	6	8,49
A-17	9,3	6	7,86
A-16	8,9	6	7,46
A-15	8,8	3,5	7,40
A-10	8,7	1	3,77
A-6	8,6	3,5	7,02
A-12	8,2	1	4,48
A-14	8,2	3,5	7,29
A-3	7,9	1	4,50
A-8	7,4	6	7,53
A-1	7,0	1	3,96
A-11	6,6	1	4,05
A-13	5,6	3,5	6,93
A-7	4,9	6	7,39
A-4	4,6	3,5	6,38
A-5	4,5	3,5	6,82
A-2	3,5	1	4,04

SiO₂/Al₂O₃ oranı;

Deney sonuçlarına göre, toplam pişme küçülmesi (%) için SiO₂/Al₂O₃ oranı etkileşim grafiği Şekil 5.37’de verilmiştir. SiO₂/Al₂O₃ oranı 6’dan 8 değerine arttırıldığında, toplam pişme küçülmesi (%) yaklaşık aynı değerde iken; SiO₂/Al₂O₃ oranı 8 değerinden 10 değerine arttırıldığında, toplam pişme küçülmesi (%) değerinde keskin bir artış gerçekleşmiştir (Şekil 5.38).

SiO₂/Al₂O₃ oranı 6 değerinden 8 değerine arttırıldığında, toplam pişme küçülme (%) değerinin sabit kalmasının nedeni, numunelerde kullanılan hammadde oranları ile açıklanabilir. Reçete hammadde oranları incelendiğinde, SiO₂/Al₂O₃ oranı 6 ve 8 olduğunda, kil ve kaolen gibi hammaddelerin kullanım miktarları ayarlanarak, istenen oranlar elde edilirken, SiO₂/Al₂O₃ oranı 10 olan numunelerde, reçetede kullanılması gereken hammadde Hallaçlar silis olmuştur (Çizelge 5.15). Dolayısıyla, SiO₂/Al₂O₃ oranı 6 değerinden 8 değerine arttırıldığında toplam pişme küçülmesi (%) değerlerinde, diğer tüm numunelere göre çok fazla değişme olmamıştır (Şekil 5.37).



Şekil 5.37. Toplam pişme küçülme (%) için SiO₂/Al₂O₃ oranının etkileşim grafiği

Çizelge 5.15. Toplam pişme küçülme (%) değerleri ile, SiO₂/Al₂O₃ oranı ve Hallaçlar silis miktarlarının kıyaslanması

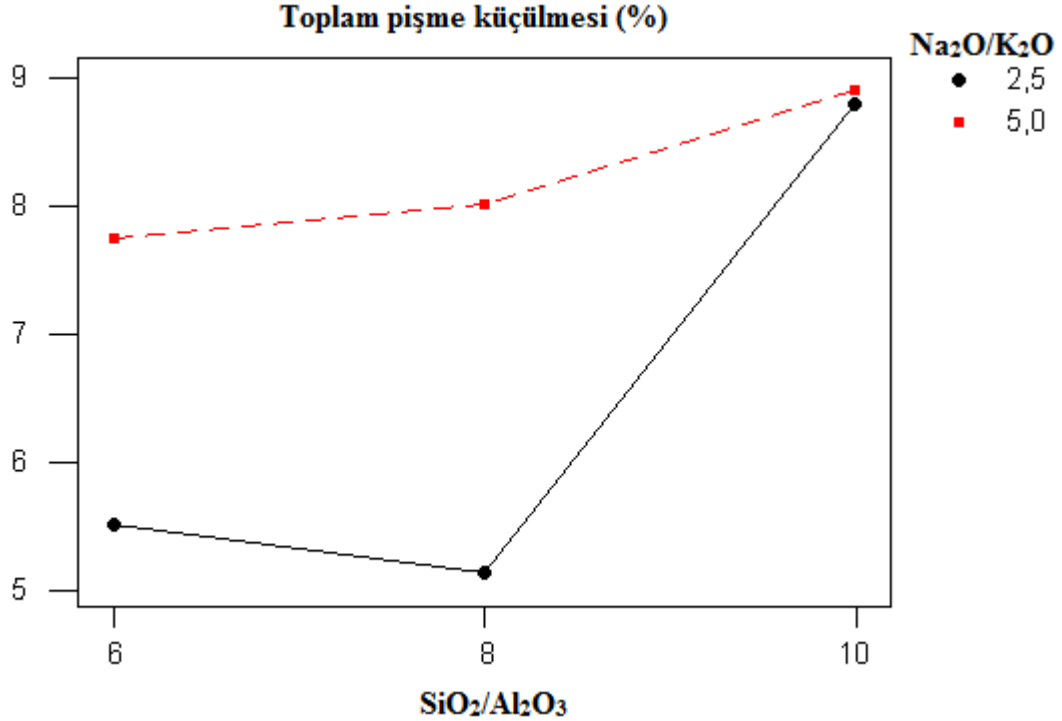
Azalan toplam pişme küçülme değerine göre numune sırası	Toplam pişme küçülme (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı	Hallaçlar silis miktarı
A-9	9,9	10	29,0
A-18	9,8	10	28,3
A-17	9,3	8	14,1
A-16	8,9	6	2,9
A-15	8,8	10	34,9
A-10	8,7	6	5,1
A-6	8,6	10	27,5
A-12	8,2	10	29,2
A-14	8,2	8	20,8
A-3	7,9	10	28,9
A-8	7,4	8	22,8
A-1	7,0	6	-
A-11	6,6	8	14,7
A-13	5,6	6	-
A-7	4,9	6	-
A-4	4,6	6	-
A-5	4,5	8	9,2
A-2	3,5	8	8,6

Toplam pişme küçülme (%) değerleri ile, SiO₂/Al₂O₃ oranı ve Hallaçlar silis miktarlarının kıyaslanması Çizelge 5.15’de verilmiştir. Rietveld miktarsal faz

analiz sonuçlarında (Çizelge 5.6), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 olan A-3, A-6, A-9, A-12, A-15 ve A-18 numunelerinde, özgül hammadde olan kuvars miktarları % 50 oranlarında (Çizelge 5.6) iken aynı zamanda Hallaçlar silis miktarı da genel olarak diğer numunelere göre daha yüksek miktarda (Çizelge 5.15) bulunmaktadır. Dolayısıyla, artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı için özgül hammadde miktarı kullanımı arttığından (Çizelge 5.5), toplam pişme küçülme (%) değerlerinin yükseldiği öngörülmüştür.

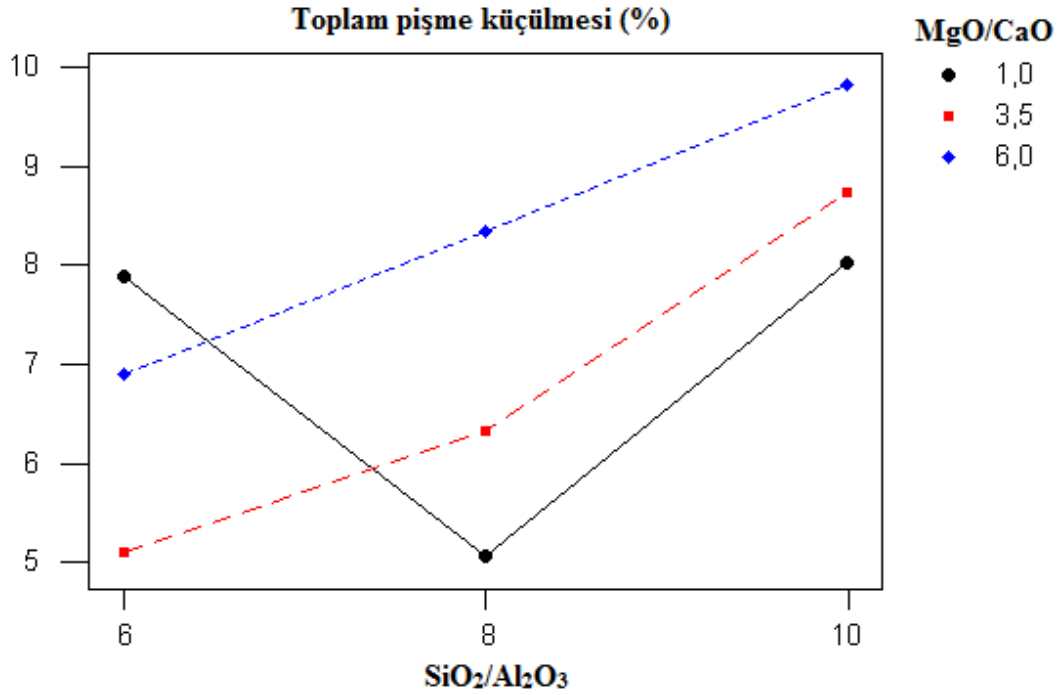
İkili Etkileşim Grafikleri;

Deney sonuçlarına göre, toplam pişme küçülmesi (%) için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranlarının ikili etkileşim grafiği Şekil 5.38’de verilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 değerinden 8 değerine arttırıldığında toplam pişme küçülmesi (%) değeri, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının 2,5 olduğu değerde kısmi azalış, 5 olduğu değerde kısmi artış göstermektedir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8 değerinden 10 değerine arttırıldığında ise toplam pişme küçülmesi (%) değeri 2,5 ve 5 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranları için aynıdır. (Şekil 5.38).



Şekil 5.38. Toplam pişme küçülmesi (%) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının ikili etkileşim grafiği

Toplam pişme küçülmesi (%) için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve MgO/CaO oranlarının ikili etkileşim grafiği Şekil 5.39’da verilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 değerinden 8 değerine arttırıldığında toplam pişme küçülmesi (%) değerleri, MgO/CaO oranı 1 olduğu değerde keskin bir azalış görülürken, MgO/CaO oranının 3,5 ve 6 olduğu değerlerinde artış görülmektedir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8 değerinden 10 değerine arttırıldığında ise MgO/CaO oranı 1-3,5-6 olduğundaki toplam pişme küçülmesi (%) değeri yaklaşık aynı oranda artmaktadır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 iken, en yüksek pişme küçülmesi değeri MgO/CaO oranı 1 olduğunda elde edilirken, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8 ve 10 olduğunda en yüksek pişme küçülmesi değeri MgO/CaO oranı 6 olduğunda elde edilmiştir (Şekil 5.39)



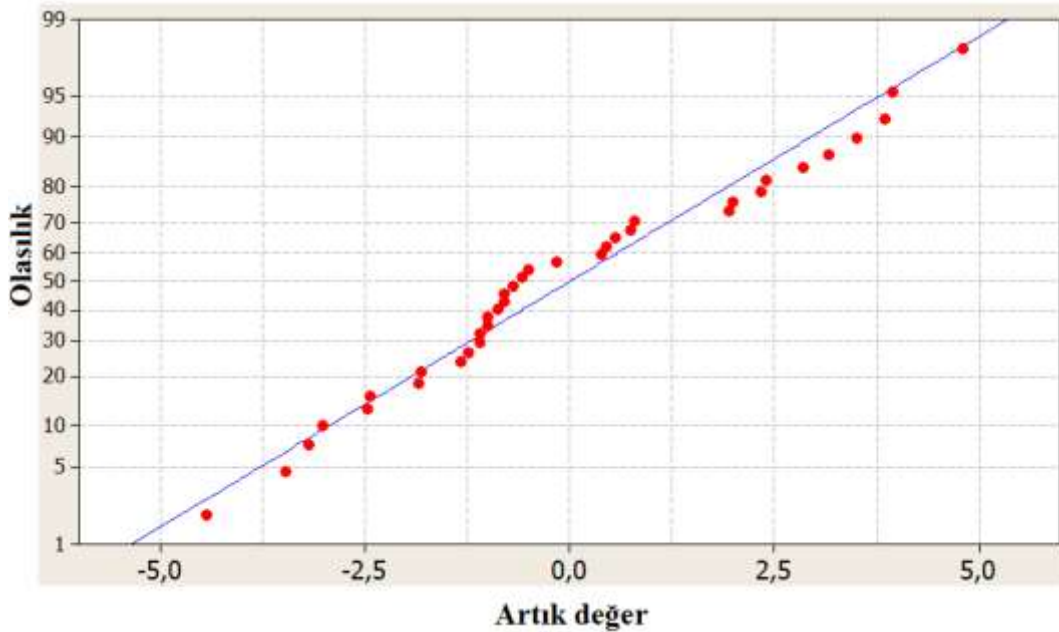
Şekil 5.39. Toplam pişme küçülmesi (%) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve MgO/CaO oranının ikili etkileşim grafiği

Çizelge 5.14’de MgO/CaO oranının 6 olduğu değerde en yüksek pişme küçülmesine sahip olan reçetenin 4,87 değeri ile A-9 reçetesinin olduğu görülmektedir. Ayrıca, pişme küçülmesinin en yüksek olduğu bu değerde camısı faz miktarının az, kuvars miktarının fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 5.6). MgO/CaO oranının 6 olan reçetelerin çoğunda enstatit oluşumu gözlemlenmiştir (Çizelge 5.6). Özellikle MgO/CaO oranının 6 olduğu ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının

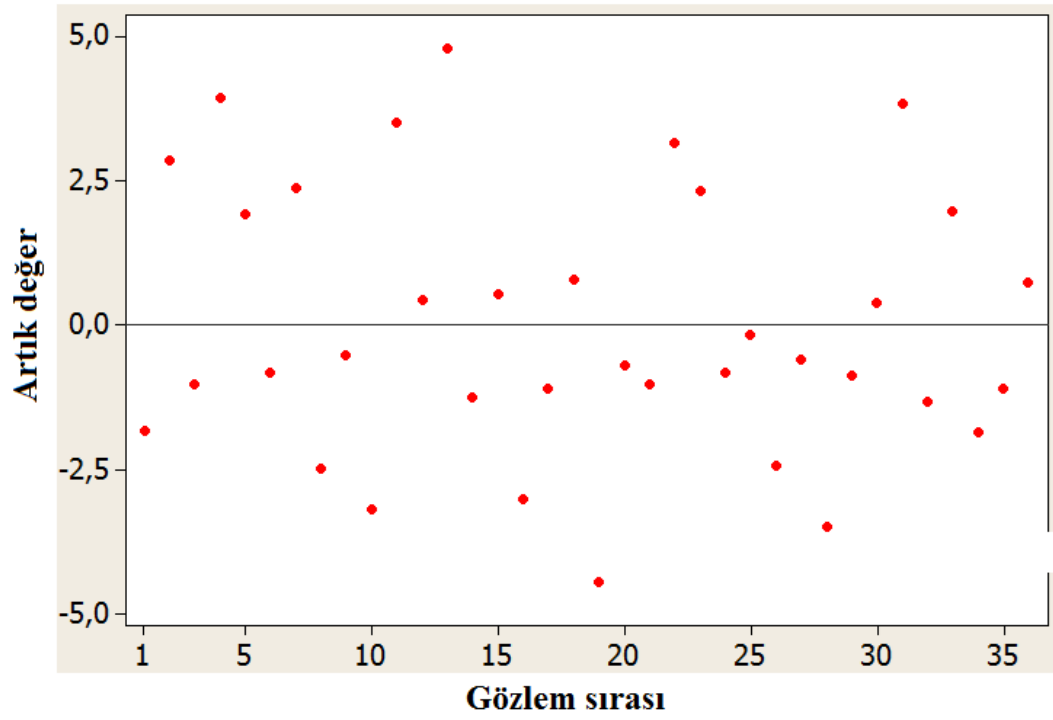
yükseldiği (8 ve 10) reçetelerde enstatit oluşumunun diğer numunelerden daha fazla miktarda gerçekleştiği görülmektedir (Çizelge 5.6). Dolayısıyla, artan MgO/CaO oranı ile vitrifikasyon özelliklerini geliştirecek reaktifliğin arttığı ve bu reaktifliğin, toplam pişme küçülmesi (%) değerlerini arttırdığı öngörülmektedir.

5.3.4. Su Emme (%) için Deney Sonuçları

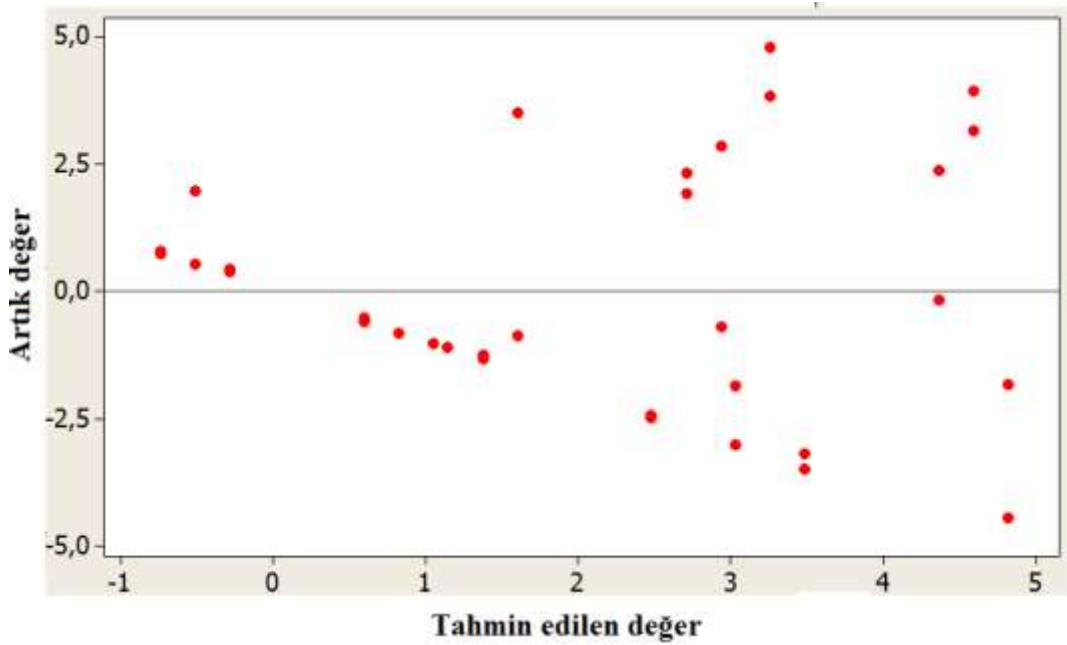
Su emme (%) için normal olasılık dağılımı grafiği Şekil 5.40'da; artık değer-gözlem sırası grafiği Şekil 5.41'de ve artık değer-tahmin edilen değer grafiği 5.42'de görülmektedir. Su emme (%) için deney tasarımı ile elde edilen modelin uygun olduğu Şekil 5.40, 5.41, 5.42'deki grafikler ile doğrulanmıştır. Normal olasılık dağılımı grafiğindeki artık değerlerin yaklaşık olarak aynı doğru üzerinde olması (Şekil 5.40), ardı ardına 8'den fazla sıfırın altında ya da üstünde artık değer olmaması ve belirgin bir desenin gözlenmemesi (Şekil 5.41), artık değer-tahmin edilen değer grafiğinde artık değerlerin rasgele dağılması herhangi belirgin bir deseni oluşturmamasından (Şekil 5.42) dolayı modelin uygunluğu doğrulanmıştır.



Şekil 5.40. Su emme (%) için normal olasılık dağılımı grafiği



Şekil 5.41. Su emme (%) için artık değer-gözlem sırası grafiği



Şekil 5.42. Su emme (%) için artık değer-uydurulan değer grafiği

Su emme (%) için Anova Tablosu Çizelge 5.16’da, su emme (%) için pasta grafiği de Şekil 5.43’de verilmektedir. Etkileşim çarpanlarından MgO/CaO^*

SiO₂/Al₂O₃ oranlarını oluşturan etkileşim çarpanı %28,7 ile ikinci en etkin etmendir. Ana çarpanlardan SiO₂/Al₂O₃ oranı % 29,7 etkileşim payı ile en önemli ana çarpanı oluşturmaktadır. Su emme pasta grafiğinde hata oranı 9,1 olarak bulunmuştur (Şekil 5.43).

Çizelge 5.16. Su emme (%) için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	MS	F ₀	P
Na ₂ O/K ₂ O	1	16,040	16,040	12,22	0,003
MgO/CaO	2	43,766	21,883	16,67	0,000
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2	85,348	42,674	32,52	0,000
Na ₂ O/K ₂ O * SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2	11,733	5,866	4,47	0,032
CaO/MgO * SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4	82,388	20,597	15,69	0,000
Na ₂ O/K ₂ O * MgO/CaO * SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4	21,980	5,495	4,18	0,018
Hata	20	26,240	1,312		
Toplam	35	287,987			

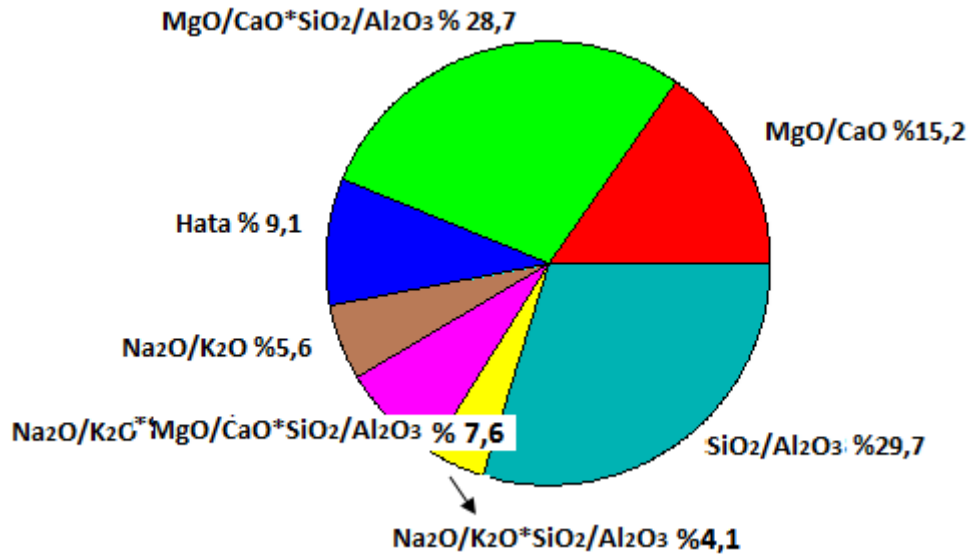
DF: Serbestlik derecesi,

Seq SS: Hata kareler toplamı,

MS: Hata kareler ortalaması,

F₀: bu değer büyük olması, ilgili faktörün/etkileşimin etkin olduğunu gösterir,

P: P değeri kabul edilmeyen bölgenin (red bölgesinin) oranıdır. (Ayrıntılı bilgi için bkz. Çizelge 3.1. 2 faktörlü deney için ANOVA Tablosu)



Şekil 5.43. Su emme (%) için pasta grafiği

Su emmeyi (%) etkileyen etmenlerin deney sonuçlarından bulunan veriler kullanılarak elde edilen matematiksel model Eşitlik (5.4)'de verilmiştir.

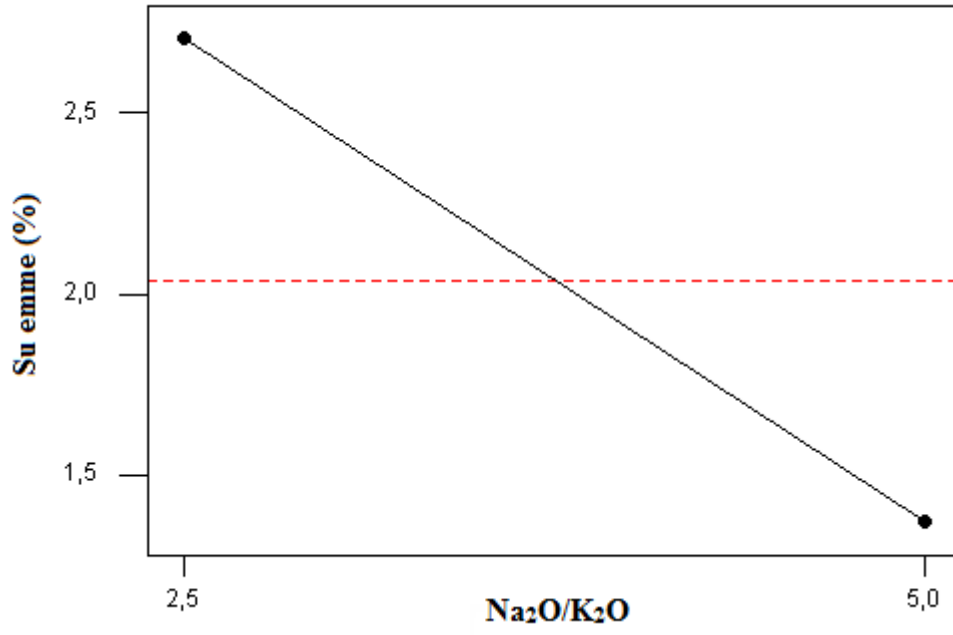
$$\text{Su Emme (\%)} = 7,59 - 0,114 \text{ Na}_2\text{O/K}_2\text{O} - 0,754 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,534 \text{ MgO/CaO} - 0,024 \text{ MgO/CaO} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \quad (5.4)$$

Na₂O/K₂O oranı;

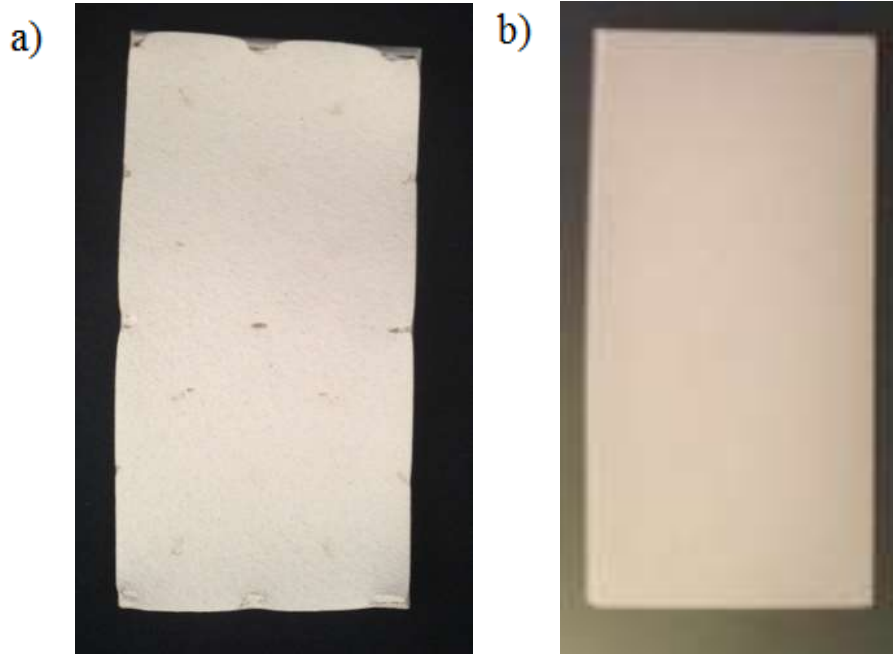
Deney sonuçlarına göre, su emme (%) için Na₂O/K₂O oranının etkileşim grafiği Şekil 5.44'de verilmiştir. Na₂O/K₂O oranı 2,5'dan 5 değerine arttırıldığında, su emme (%) değerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 5.44).

Şekil 5.59'da su emme değeri en fazla (Çizelge 5.6) ve Na₂O/K₂O oranı 2,5 olan A-4 kodlu numune ile standart yer karosunun ikincil elektron görüntüleri karşılaştırmalı verilmiştir. Ayrıca, su emme değeri 8,14 olarak tüm numunelerin içinde en yüksek değere sahip olan A-4 kodlu numune ile standart yer karosunun gözenek analiz görüntüleri de Şekil 5.62'de verilmiştir. İmagej analiz programı ile yapılan gözenek analizinde standart numunenin gözenek miktarı % 9,3 ölçülürken, A-4 numunesinin gözenek miktarı % 19,9 ölçülmüştür (Çizelge 5.20). A-4 numunesinin ve standart yer karosunun pişirim sonrası görüntüsü Şekil 5.45'de verilmiştir. Şekil 5.45'de A-4 numunesinde, yüksek gelen sıcaklık sonucu vitrifikasyonun fazla olduğu bunun sonucunda bünyede deformasyona neden olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, Na₂O/K₂O oranı 2,5 değerinde, bünyede oluşan deformasyon sonucu su emme (%) değerlerinin arttığı düşünülmektedir.

Numunelerin Na₂O/K₂O oranına göre su emme (%), camsı faz, kuvars ve gözenek miktarı Çizelge 5.17'de verilmiştir. Genel olarak artan Na₂O/K₂O oranı ile kuvars miktarlarında artış gözlenmiştir (Çizelge 5.17). A-4 numunesine ait flex noktasını veren sinterleme eğrisi Şekil 5.46'da verilmiştir. Sinterleme eğrisinden A-4 numunesinin flex noktası değeri 1201 °C olarak ölçülmüştür (Şekil 5.46).



Şekil 5.44. Su emme (%) için Na₂O/K₂O oranının etkileşim grafiği



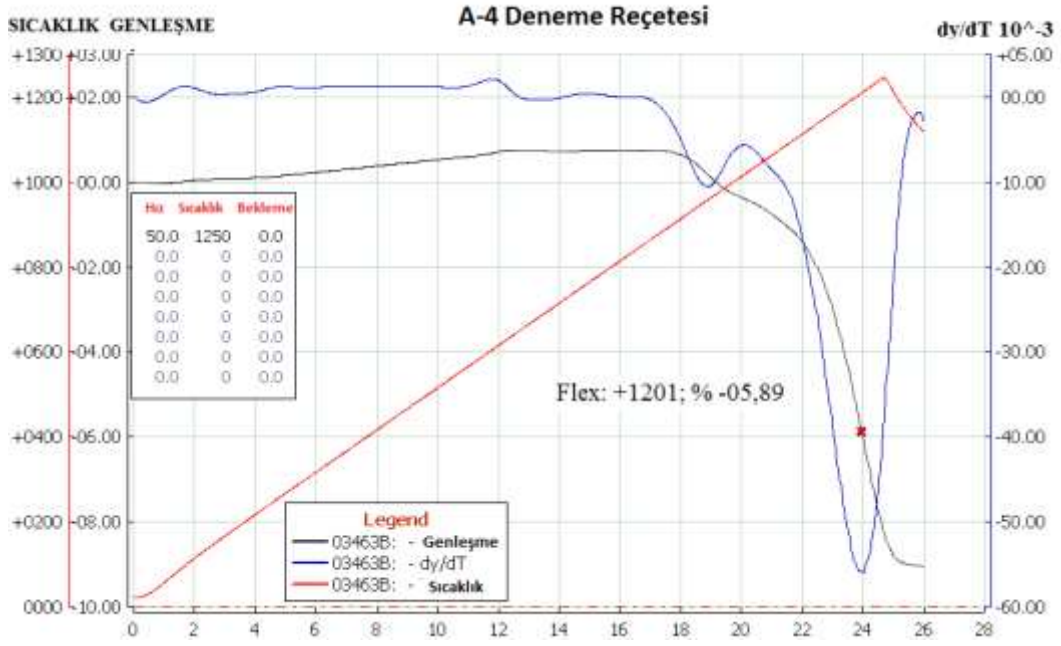
Şekil 5.45. Pişirim sonrası a) A-4 ve b) standart numune

Yer karosu bünyelerinin başarılı bir şekilde sinterlenmesi, ürünün su emme değeri ile ilişkilendirilir (Tarhan2010). Su emme değerinin yüksek olması ile

birlikte, pişme küçülmesi ve pişme mukavemeti değerlerinin düşük olması da, bünenin tam olarak sinterlenememiş olmasıyla açıklanabilir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken nokta, Rietveld faz analizi sonucu elde ettiğimiz camsı faz miktarı ve akışkansızlığın bünne üzerinde oluşan etkileridir. Rietveld faz analizi sonuçlarında camsı faz miktarının A-4 numunesinde 50,9 ile diğer tüm numunelerden en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 5.6). Na₂O/K₂O oranının 2,5 olduğu değerlerde ki numuneler, Na₂O/K₂O oranının 5 olduğu numunelere göre daha fazla camsı faz miktarına sahiptir (Çizelge 5.17).

Çizelge 5.17. Numunelerin azalan camsı faz miktarına göre Na₂O/K₂O oranı su emme değeri

Azalan camsı faz miktarına göre numune sırası	Camsı faz miktarı	Na ₂ O/K ₂ O oranı	Su emme (%)
A4	50,9	2,5	8,14
A5	49,6	2,5	4,85
A2	48,6	2,5	4,02
A7	47,4	2,5	5,48
A1	44,2	2,5	1,70
A6	43,7	2,5	0,02
A8	43,2	2,5	0,04
A3	43,1	2,5	0,05
A13	42,3	5	7,59
A17	41,2	5	0,05
A15	40,4	5	0,76
A16	39,9	5	0,61
A9	38,9	5	0,06
A14	38,1	5	0,10
A18	38,0	5	0,03
A11	37,6	5	2,92
A12	36,6	5	0,14
A10	34,7	5	0,16



Şekil 5.46. A-4 numunesine ait flex noktasını veren sinterleme eğrisi

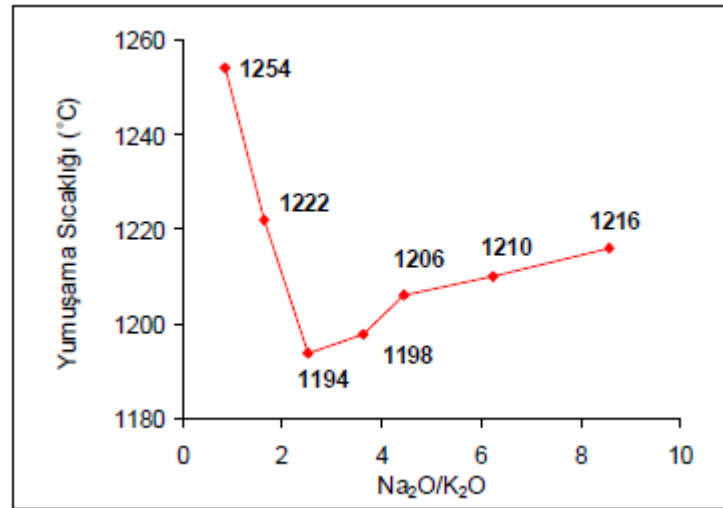
Bünyelerin mikroyapısını etkileyen en önemli olgu kapalı gözenekler içindeki gazların çözünürlüğü ve gözeneklerin kabalaşmasıdır. Gözenek kabalaşma hızı sodyumca zengin bünyelerde akışkansızlığın düşüklüğünden dolayı daha fazladır (Vilches 2002). Bu nedenle de sıvı fazdaki $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranına önemli derecede bağlıdır. Mikroyapıda akışkansızlığın çok düşük olmasından doğan kabalaşma karoda deformasyona neden olmaktadır. Son aşamada kalan artık gözenek miktarı, kabalaşma hızındaki artışa karşı olan yoğunlaşma hızının düşmesi olmak üzere birbirine zıt olarak etki eden iki mekanizmaya bağlıdır (Zanelli ve ark. 2004). Sıcaklık çok fazla arttığında, kapalı gözenek içerisindeki hava basıncı artar ve gözenek kabalaşması gözlenir. Gözenek kabalaşmasından dolayı bünyeler genleşir ve yoğunluk değerleri düşer (Ece ve Nakagawa 2002). Yoğunlaşması bu şekilde olan gözenekli malzemelerin sinterleme hızı Eşitlik (5.5)'de verilmiştir (Amoros ve Sanchez 2007).

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon d} = \frac{3}{4\eta_s} (P_c - P_g) \quad (5.5)$$

Burada ϵ : gözenek, η_s : sistemin akışkansızlığı, P_g : gözenek içindeki gaz basıncı, P_c : kapiler basınçtır.

Dolayısıyla, su emme değeri en fazla olan A-4 ve A-5 numunelerinin mikroyapı görüntüleri (Şekil 5.57), sinterleme eğrisi (Şekil 5.46), karonun görünüşünden (Şekil 5.45) ve gözenek analizi sonucu gözenek (%) miktarlarından (Çizelge 5.20) deformasyona uğraması göz önünde bulundurulduğunda; gözeneklerin içinde bulunan gaz basınçlarına karşı koyulamaması sonucu kabarcık ve gözeneklerin oluşumunun gözlemlenmesi, böylelikle su emme değerlerinde artış olmasıyla açıklanabilir.

Tarhan tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada Şekil 5.47’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 (Tarhan 2010). Şekil 5.47’de camsı faz kompozisyonları için yumuşama sıcaklık değerleri yaklaşık 2,5 (mol) oranına kadar azalma göstermekte, bu değerden sonra yeniden artmaya başlamaktadır. En düşük yumuşama sıcaklığının, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının 2,5 değerinde olduğu görülmektedir (Şekil 5.47).



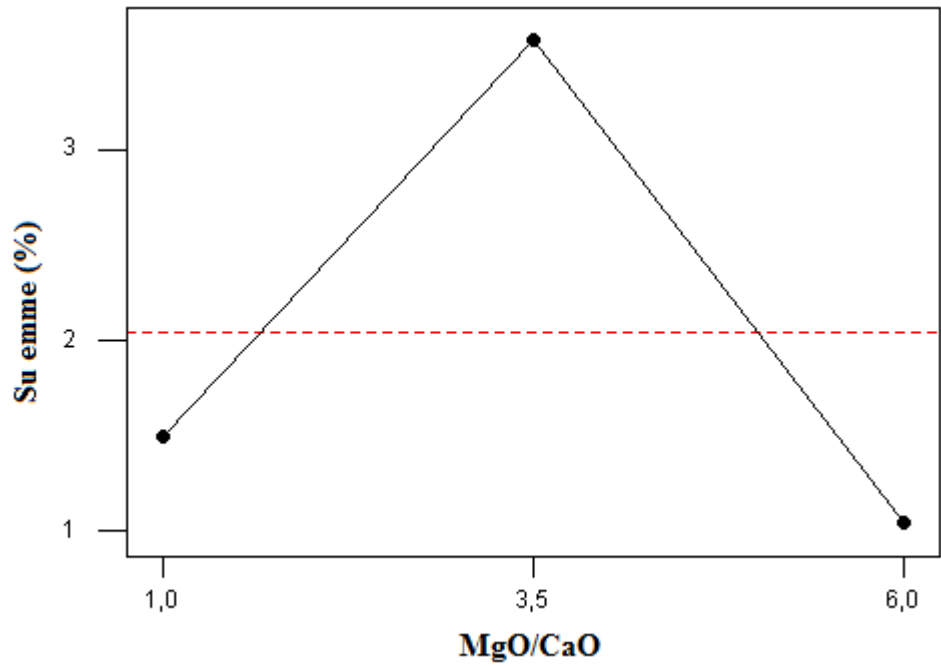
Şekil 5.47. Farklı $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranlarındaki camsı fazın yumuşama sıcaklıkları (Tarhan 2010)

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının 2,5 olduğu değerde hazırlanan numunelerde en yüksek su emme değerlerine rastlanmasının nedeni; $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının 2,5 değerinde bünyenin sinterlenmesinde hızlandırıcı etki yaratmış olması ancak sinterleme

sırasında deformasyon ve bünye içinde kabarcıklaşma problemlerinin kolay ortaya çıkması ile açıklanabilir. Su emme değerleri yüksek çıkan ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 olan A-7, A-5, A-4, A-2, A-1 kodlu numunelerin gözenek miktarları (%) Çizelge 5.20’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, gözenek miktarlarının da su emme değerlerini doğruladığı görülmektedir (Çizelge 5.20). Dolayısıyla, su emme (%) ve gözenek miktarları (%) göz önünde bulundurulan numunelerin (A-7, A-5, A-4, A-2) toplam pişme küçülmesi değerlerinin de şişme problemlerinden dolayı düşük olduğu öngörülmektedir (Çizelge 5.6).

MgO/CaO oranı;

Deney sonuçlarına göre su emme (%) için MgO/CaO oranı etkileşim grafiği Şekil 5.48’de verilmiştir. MgO/CaO oranı 1’den 3,5 değerine arttırıldığında, su emme (%) değeri artarken, MgO/CaO oranı 3,5 değerinden 6 değerine arttırıldığında su emme (%) değerlerinde azalma gerçekleşmiştir (Şekil 5.48). En düşük su emme değerine MgO/CaO oranı 6 olduğunda ulaşılmıştır (Şekil 5.48).



Şekil 5.48. Su emme (%) için MgO/CaO oranının etkileşim grafiği

Karo bünyelerinin başarılı bir şekilde sinterlenmesinin, ürünün su emme değeri ile ilişkilendirilmesi, bir önceki Na₂O/K₂O oranı bölümünde anlatılmıştır. Numunelerin azalan su emme (%), gözenek miktarı (%) ve MgO/CaO oranına göre sıralanması Çizelge 5.18’de verilmiştir. Dolayısıyla, MgO/CaO oranı 6 olan numunelerin su emme değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.18), 6 numuneden 5’inin su emme değerlerinin standart yer karosuna göre kabul değerler arasında yer aldığı görülmektedir. MgO/CaO oranı 6 ve SiO₂/Al₂O₃ oranı 10 olan A-18, A-9 numunelerinde, standart bünye ve diğer numunelerden farklı olarak enstatit [MgSiO₃] fazı tespit edilmiştir (Çizelge 5.6). Enstatit oluşumu, kompozisyondaki MgO’nin tamamının camsı faz yapısına girmek yerine yeni bir faz oluşturduğunu göstermektedir. Şekil 5.58’de A-18 ve A-9 numunelerinin ikincil elektron görüntüsünde kristal faz bölgesine yapılan analiz sonucu bünyede sinterleme sırasında enstatit kristallerin oluşumu görülmektedir (Şekil 5.58).

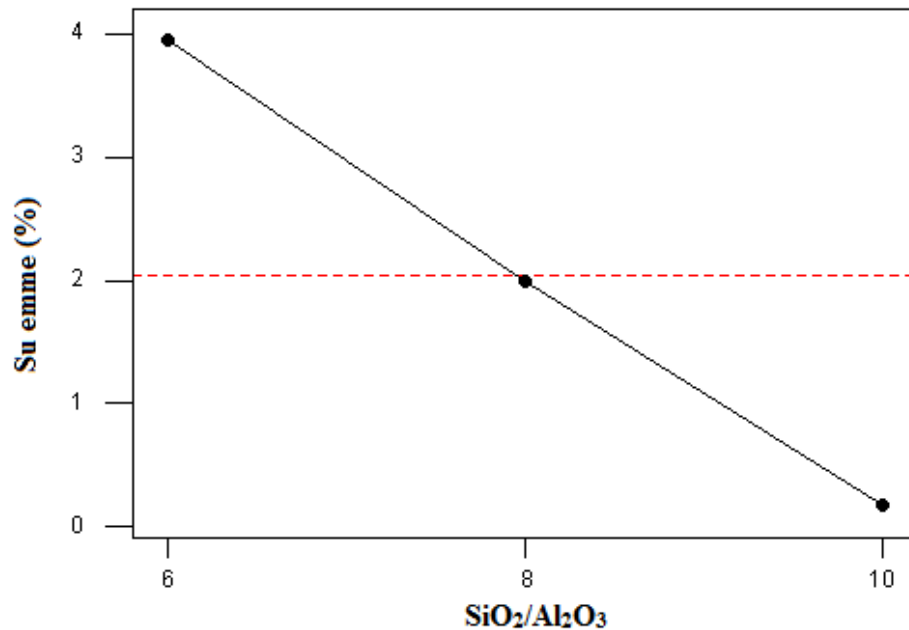
Çizelge 5.18. Numunelerin azalan su emme (%) değerine göre MgO/CaO oranı ve gözenek miktarı

Azalan su emme değerine göre numune sırası	Toplam su emme (%)	Gözenek Miktarı (%)	MgO/CaO oranı
A-4	8,1	19,9	3,5
A-13	7,6	18,8	3,5
A-7	5,5	16,0	6
A-5	4,8	13,8	3,5
A-2	4,0	13,7	1
A-11	2,9	12,7	1
A-1	1,7	9,6	1
A-15	0,8	8,7	3,5
A-16	0,6	7,4	6
A-10	0,2	8,1	1
A-14	0,1	5,0	3,5
A-12	0,1	8,5	1
A-3	0	5,6	1
A-6	0	6,1	3,5
A-8	0	7,0	6
A-9	0	6,8	6
A-17	0	4,6	6
A-18	0	5,1	6

Literatürde magnezyumca zengin olan bünyelerin daha reaktif olduğu, MgO'in, sinterlemeyi hızlandırarak olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü, daha düşük viskozitede daha fazla sıvı faz oluşumunu sağladığı ve gözenek miktarını azalttığını gösteren çalışmalar mevcuttur (Singer ve Singer 1971, Sallam ve ark. 1984, Dondi ve ark. 2002., Mukhopadhyay ve ark. 2003, Çiğdemir ve ark. 2005). Kalsit ile birlikte MgO kaynağı olarak kompozisyona ilave edilen Eskişehir kili yüksek reaktiviteye sahip olmasından dolayı vitrifikasyon karakteristiklerini geliştirdiği düşünülmektedir. Kalsit kullanımı vitrifikasyon aralığını daralttığından (Dondi 2002, Sacmi 2002), gaz çıkışı olmadan vitrifikasyonun gerçekleşmesi sonradan çıkan gazların bünyede gözenek oluşturmaya neden olacağından, su emme (%) değerlerini arttırdığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, MgO/CaO oranının 6 değerine artırılması yönünde çalışılan numunelerde vitrifikasyon özelliklerinin sağlandığı ve sinterlemenin gerçekleşerek su emme (%) değerlerinde azalmanın meydana geldiği söylenebilir.

SiO₂/Al₂O₃ oranı;

Deney sonuçlarına göre su emme (%) için SiO₂/Al₂O₃ oranı etkileşim grafiği Şekil 5.49'da verilmiştir. SiO₂/Al₂O₃ oranı arttırıldığında, su emme (%) değerlerinde azalma görülmektedir (Şekil 5.49).



Şekil 5.49. Su emme (%) için SiO₂/Al₂O₃ oranının etkileşim grafiği

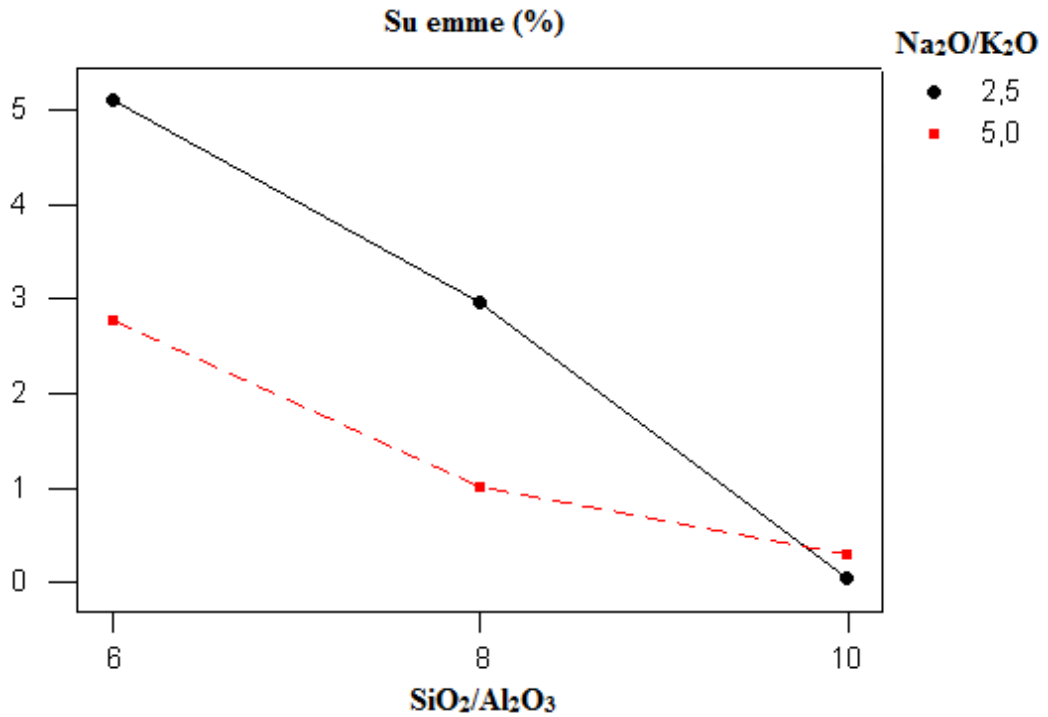
Artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile birlikte, numunelerin su emme (%) değerleri düşmüş, mukavemet değerleri artmıştır (Çizelge 5.6). Dolayısıyla, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yüksek olan numunelerin, su emme değerlerinin gözenek miktarını (%) azaltması (Çizelge 5.20) sonucu düştüğü ve numunelerin daha iyi sinterlendiği söylenebilir. Sinterlemenin gerçekleşmiş olması, elde ettiğimiz pişme küçülmesi ve pişme mukavemetleri ile de desteklenmektedir (Çizelge 5.6).

Yer karosu bünyelerinin, kapalı gözenekler içindeki gazların çözünürlüğü ve gözeneklerin kabalaşması ile mikroyapılarında büyük değişikliklerin olduğu, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı bölümünde anlatılmıştır (Zanelli ve ark.2004). Bünye de SiO_2 miktarının artması ile birlikte, çözünen kuvars miktarı artacağından, akışkansızlığın artmasına neden olduğu öngörülmektedir. Böylelikle gözenek kabalaşmasına izin vermeden bünyenin sinterlenmesinin gerçekleştiği düşünülmüştür. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 olan A-18, A-9 numunelerinde yapılan gözenek analizi görüntüleri kıyaslamalı olarak Şekil 5.63’de verilmiştir. Gözenek analiz görüntülerinde gözenek kabalaşmasına rastlanmamıştır (Şekil 5.63). Dolayısıyla artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile birlikte su emme değerleri, azalan gözenek miktarı (%) ile azalmıştır (Çizelge 5.20).

Silikat ve alüminasilikat camların akışkansızlıkları, bağ yapısıyla yakından ilişkilidir. Bağ uzunlukları, büyük ölçüde tetrahedra koordinasyonlu katyonların varlığından etkilenir. Silikat yapılarda Si-O bağ uzunluğu yaklaşık 1,60 Å iken alüminasilikat yapılarda oluşan AlO_4 tetrahedralarındaki Al-O bağ uzunluğu yaklaşık 1,71 Å boyutundadır. Al^{+3} miktarının artması bağ uzunluklarının artmasına ve paralel olarak bağ kuvvetinin düşmesine neden olmaktadır (Şekil 2.13) (Taylor 1986). Bağlanmayı azaltan bu değişiklikler akışkansızlığı düşürür. Dolayısıyla SiO_2 miktarının artışıyla bağ kuvvetlerinin artması, akışkansızlığı arttırmıştır. Bu bağlamda, A-13 numunesinde gözeneklerin düşük akışkansızlık nedeni ile kabalaşmaya başladığı ve artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile birlikte akışkansızlıklarda artış görülerek, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 a sahip A-3, A-6, A-9, A-12, A-15, A-18 numunelerinde su emme değerlerinin düştüğü görülmektedir (Çizelge 5.6). Dolayısıyla, Al_2O_3 oksite karşı SiO_2 miktarının artışı, yumuşama sıcaklıklarının ve akışkansızlığın artışına sebep olduğu söylenebilir.

İkili etkileşim grafikleri;

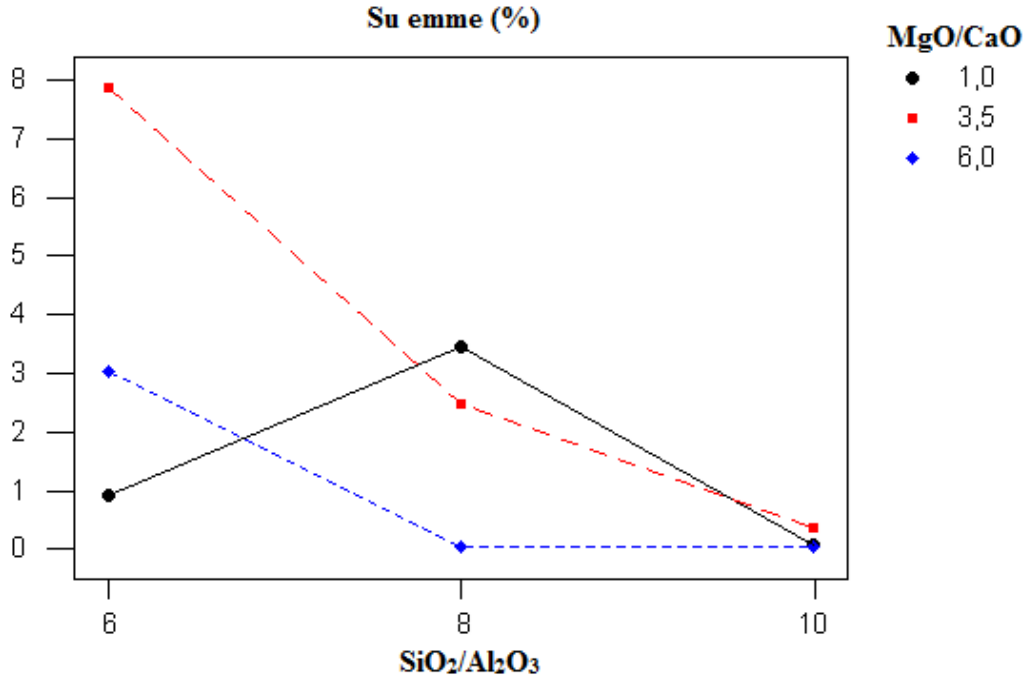
Deney sonuçlarına göre, su emme (%) değerleri için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranlarının ikili etkileşim grafiği Şekil 5.50’de verilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 değerinden 10 değerine arttırıldığında, su emme değerleri kademeli olarak azalmaktadır (Şekil 5.50). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 olduğunda $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının hangi değerde olduğu önemini yitirmektedir. Ayrıca, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 ve 8 değerlerinde iken, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 olduğunda, su emme değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 5.50).



Şekil 5.50. Su emme (%) değerleri için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının ikili etkileşim grafiği

İkinci ikili etkileşim grafiği, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve MgO/CaO oranlarının etkileşiminin olduğu grafiktir (Şekil 5.51). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 olduğunda; MgO/CaO oranı 1 değerinde en düşük su emme, 3,5 değerinde en yüksek su emme miktarına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.51). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8 olduğunda; MgO/CaO oranı 1 olduğunda en yüksek, MgO/CaO oranı 6 değerinde en düşük su emme değerine sahiptir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 olduğunda; MgO/CaO oranının değişmesinin bir etkisi kalmamakla birlikte, su emme değerleri diğer numunelere göre düşmektedir (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6’da görüldüğü gibi $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının 2,5 olduğu numunelerde, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının 5 olduğu numunelere göre camsı faz miktarında artış görülmektedir. Camsı faz içerisinde oluşan gözenek miktarları (%) arttıkça su emme değerlerinde de artış meydana gelmektedir (Çizelge 5.17).



Şekil 5.51. Su emme (%) değerleri için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve MgO/CaO oranının ikili etkileşim grafiği

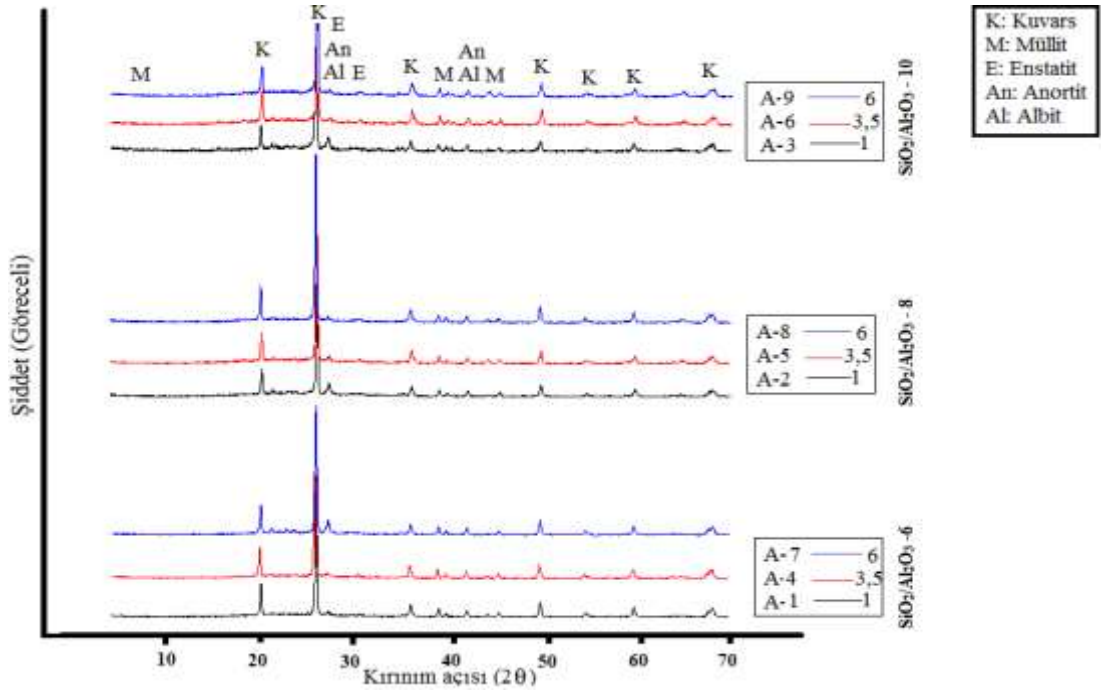
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 olan numunelerde camsı faz miktarları % 50 nin altında (Çizelge 5.6) olduğundan dolayı baskın olan faktörün ortamdaki silikanın olduğu pişme mukavemeti bölümünde anlatılmıştır. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 ya da 5 olduğunda; su emme (%) değerlerinde kayda değer bir değişiklik olmaması dolayısıyla, yapıda bulunan fazla silikanın, düşük akışkansızlıkta çözünerek camsı faz akışkansızlığını arttırdığı düşünülmektedir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 ve 8 olduğunda, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 olan numunelerde diğer numunelere göre fazla camsı faz miktarına (Çizelge 5.6) sahip olduğundan, gözenek kabalaşmasına neden olmakta ve su emme değerlerini arttırmaktadır.

5.4. Mineralojik Faz Analizi

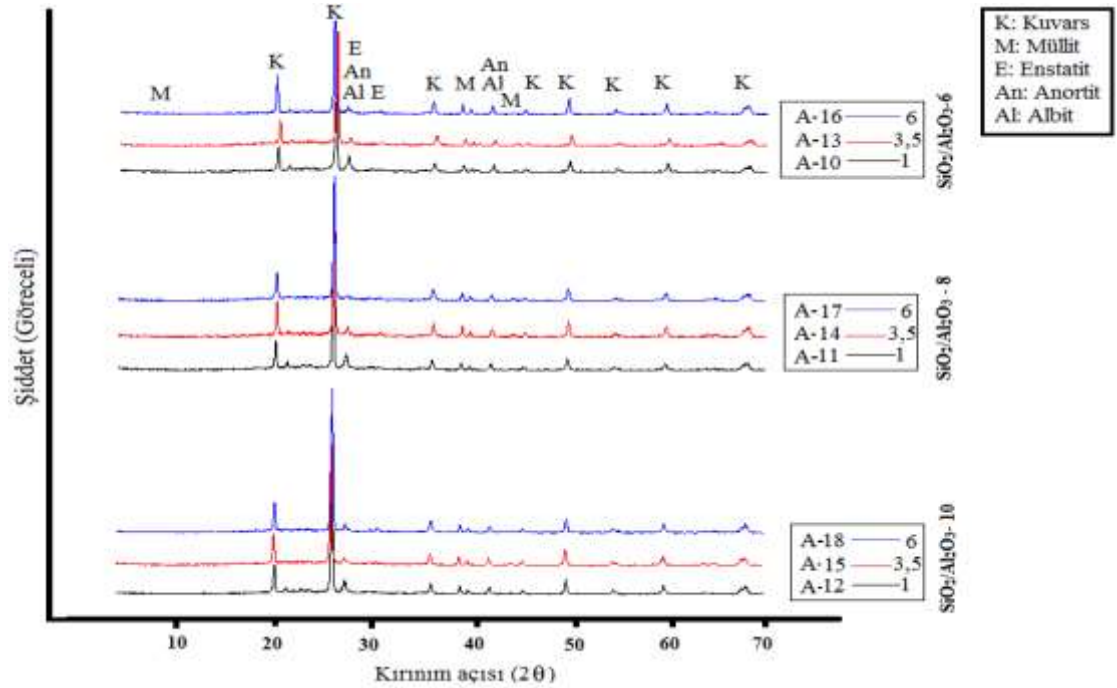
1200 °C’de 33 dakika süreyle endüstriyel koşullarda sinterlenen numunelerin XRD analiz sonuçlarına göre numunelerdeki kristalin fazlar; kuvars, müllit, anortit, enstatit ve albittir (Şekil 5.52, 5.53). Kalıntı bir faz olan kuvars ana faz olarak yapıda bulunurken müllit fazı sinterleme sırasında gelişir. Albit fazı ise sinterlenme sonrasında ergimemiş olarak yapıda kalan albittir. Yer karosu bünyeleri hızlı pişirim rejimlerinde pişirilmeleri nedeniyle yapılarında kalıntı albit kristalleri bulunabilmektedir (Tarhan 2010). Numunelerin Na₂O/K₂O sabit 2,5 oranında, MgO/CaO ve SiO₂/Al₂O₃ oranlarına göre XRD kırınım desenleri Şekil 5.52’de; Na₂O/K₂O sabit 5 oranında, MgO/CaO ve SiO₂/Al₂O₃ oranlarına göre XRD kırınım desenleri Şekil 5.53’de verilmiştir. Şekillerde, numune kodlarının yanında MgO/CaO oranları (1-3,5-6) belirtilmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde, SEM ikincil elektron görüntüsü ve kristallere yapılan EDX analizinde (Şekil 5.58) oluşumu gözlenen enstatit kristallerinin varlığı doğrulanmıştır (Şekil 5.52, 5.53). Özellikle, MgO/CaO oranı en yüksek değeri olan 6’ya, SiO₂/Al₂O₃ oranında 10’a arttırılan numunelerde (A-9, A-18), enstatit pikinin en yüksek değerde olduğu XRD grafiklerinden görülmektedir (Şekil 5.52, 5.53).

Magnezyumca zengin bünyeler daha reaktiftir (Chandra ve ark. 2005). Bu nedenle sinterleme sırasında bünyede bulunan albit fazının neredeyse tamamen ergidiği söylenilebilir. Özellikle MgO/CaO oranı 6 olan (A-7, A-8, A-9, A-16, A17, A-18) numunelere ait XRD kırınım desenlerinde, Rietveld miktarsal analiz sonuçlarını da (Çizelge 5.19) destekler biçimde Albit fazının neredeyse tamamen ergiyerek çok az miktarda bulunduğu tesbit edilmiştir (Şekil 5.52, 5.53).

Rietveld faz analizi sonuçlarında camı faz miktarının A-4 numunesinde 50,9 ile diğer tüm numunelerden en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 5.6). Rietveld analizi ile elde edilen sonuçlarda Na₂O/K₂O oranının 2,5 olduğu değerlerde ki numuneler, Na₂O/K₂O oranının 5 olduğu numunelere göre daha fazla camı faz miktarına sahiptir (Çizelge 5.17).



Şekil 5.52. Numunelerin sabit Na₂O/K₂O oranında (2,5), MgO/CaO ve SiO₂/Al₂O₃ oranlarına göre XRD kırınım desenleri (Numune kodlarının yanında MgO/CaO oranları belirtilmiştir)



Şekil 5.53 Numunelerin sabit Na₂O/K₂O oranında (5), MgO/CaO ve SiO₂/Al₂O₃ oranlarına göre XRD kırınım desenleri (Numune kodlarının yanında MgO/CaO oranları belirtilmiştir)

Çizelge 5.19’da verilen Rietveld miktarsal analiz sonuçlarına göre bünyede bulunan fazların miktarları verilmiştir. Rietveld faz ve mikroyapı analizleri, bünye kompozisyonlarında önemli miktarlarda var olan MgO’nun enstatit oluşumunu sağladığını gösterirken, CaO miktarının artmasıyla bu oksit anortit kristallerini oluşturduğunu göstermektedir. Rietveld faz analiz sonuçlarına göre (Çizelge 5.19) A-17 ve A-18 bünyelerinde özsüz hammadde olan kuvars miktarları % 50 oranlarında bulunmaktadır (Çizelge 5.19). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 olan numunelerden en fazla kuvars miktarına sahip A-18 numunesinin pişme mukavemeti 697 kg/cm^2 olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.6). Aynı şekilde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 olan A-15, A-12, A-9, A-6, A-3 numunelerinde, diğer tüm numunelere göre oldukça yüksek pişme mukavemet değerlerine ulaşılmıştır (Çizelge 5.6, Çizelge 5.10).

Çizelge 5.19. Numunelerin Rietveld Faz Analiz Sonuçları

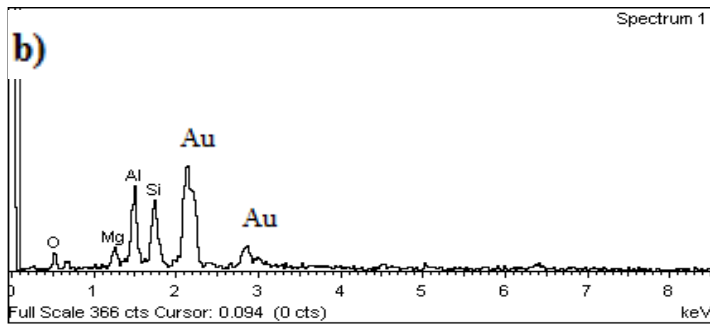
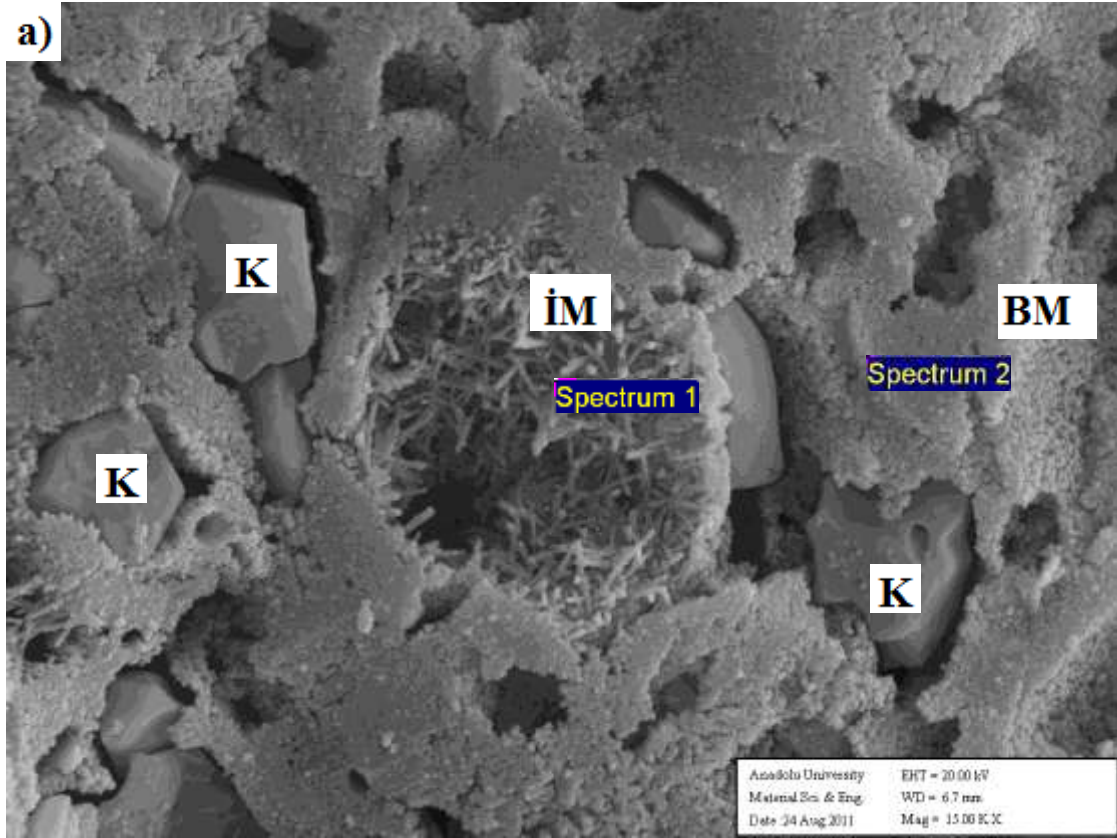
Numune	Rietveld Faz Analiz Sonuçları					
	Kuvars (%)	Müllit (%)	Albit (%)	Anortite (%)	Camsı faz (%)	Enstatit (%)
Standart	28,2±0,1	16,7±0,4	6,2±0,2	---	49,3±0,4	---
A1	35,4±0,4	7,7±0,4	4,5±0,4	8,2±0,7	44,2±0,8	---
A2	36,9±0,3	2,1±0,3	7,9±0,5	1,0±0,2	48,6±0,8	---
A3	39,9±0,3	5,0±0,1	2,3±0,2	9,1±0,3	43,1±0,6	0,6±0,1
A4	36,8±0,3	9,8±0,4	2,6±0,2	---	50,8±0,8	---
A5	40,5±0,6	5,0±0,2	3,1±0,3	---	49,6±0,9	1,9±0,1
A6	49,3±0,5	3,1±0,2	1,3±0,3	2,5±0,3	43,7±0,9	2,8±0,1
A7	38,9±0,5	11,7±0,4	2,0±0,2	---	47,4±0,9	---
A8	48,7±0,3	4,3±0,1	1,4±0,4	1,3±0,3	43,2±0,7	1,1±0,2
A9	48,6±0,3	3,4±0,3	2,6±0,2	---	41,9±0,6	3,5±0,2
A10	40,1±0,3	7,0±0,3	13,8±0,6	3,8±0,4	34,7±0,7	0,7±0,1
A11	41,6±0,3	3,1±0,3	14,9±0,6	2,7±0,3	37,6±0,7	---
A12	44,7±0,4	0,8±0,1	14,9±0,5	3,6±0,3	36,6±0,9	0,4±0,1
A13	46,6±0,6	5,8±0,4	5,0±0,3	---	42,3±0,8	0,4±0,1
A14	48,4±0,6	3,0±0,3	9,5±0,5	---	38,1±0,9	---
A15	49,7±0,3	1,8±0,1	3,3±0,3	2,9±0,2	40,4±0,6	1,9±0,2
A16	49,4±0,4	1,5±0,1	2,3±0,3	3,9±0,3	39,9±0,8	3,0±0,1
A17	50,6±0,4	4,4±0,2	2,2±0,3	---	41,2±0,8	1,6±0,3
A18	51,2±0,5	2,9±0,2	4,0±0,3	---	38,0±0,9	3,9±0,4

5.5. Mikroyapı Analiz Sonuçları

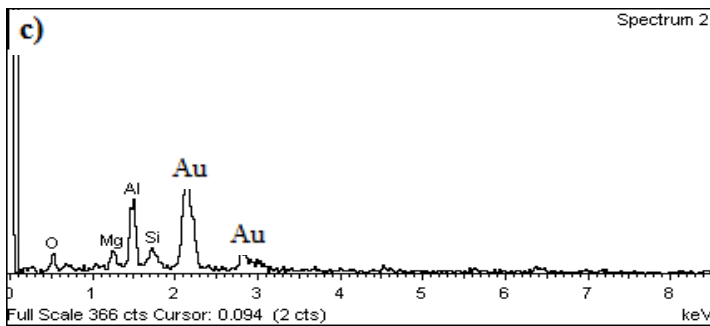
Yer karosunun genel mikroyapısı kaba kuvars taneleri, camsı faz, kalıntı albit, birincil ve ikincil müllit tanelerinden oluşmaktadır. Albit fazı, sinterlenme sonrasında ergimemiş olarak yapıda kalan albittir. Yer karosu bünyeleri hızlı pişirim rejimlerinde pişirilmeleri nedeniyle yapılarında kalıntı albit kristalleri bulunabilmektedir. İğnemsî ince müllit taneleri birbirlerine kilitlenerek yapının mukavemetini arttırırlar. Yüksek sıcaklıklarda müllit iğneleri kalınlaşırlar ve az sayıda kalın iğnemsî taneler oluştururlar. Bunlar birbirlerine çok iyi kilitlenemedikleri için mukavemet düşüşüne neden olurlar. İstenilen mukavemete ulaşabilmek için uygun boyutta ve sayıda müllit oluşturmak ve pişme sıcaklığını ayarlamak gerekir. Sahip oldukları morfoloji dolayısıyla ve daha küçük iğne çaplarıyla ikincil müllitler birincil müllitlere göre mukavemeti daha çok arttırırlar (Carty ve Senapati 1998).

Kuvarsın çözünmesi silika miktarını ve camın viskozitesini arttırır. 1200 °C'nin üzerinde ikincil müllit kristalleri kalan düzensiz kaolenitten oluşarak eriyik içinde çözünüp tekrar prizmatik kristaller olarak büyür (Tayçu 2009). Pişme mukavemeti (353 kg/cm²) diğer numunelere göre en düşük numunelerden birisi olan A-7 numunesine ait SEM görüntüsü Şekil 5.54'de verilmektedir. Şekil 5.54'de birincil müllit, ikincil müllit ve kuvars taneleri görülmektedir. Kuvars tanelerinin keskin köşelerinin yuvarlaklaştığı izlenmektedir. Bu yüzey gerilim kuvvetleri ve pişirim boyunca tanelerin camsı matriste kısmi erimelerinden kaynaklanmaktadır (Tayçu 2009).

İğnemsî tanelerin ikincil müllit olduğu Şekil 5.54 b'de, yuvarlak olan tanelerin birincil müllit olduğu Şekil 5.54 c'de görülen EDX analizi ile desteklenmektedir. Ancak, Na₂O/K₂O oranı 2,5 olan A-7 numunesinin pişme mukavemet değeri, standart yer karosu mukavemet değerine (Min 270 kg/cm²) göre yüksek bir değer olsa dahi, numuneler arasında en düşük mukavemet değerlerinden biridir (Çizelge 5.6). Bu bağlamda, numunelerin pişme mukavemet değerlerinin açıklanmasında, Müllit hipotezi tek başına yeterli değildir.

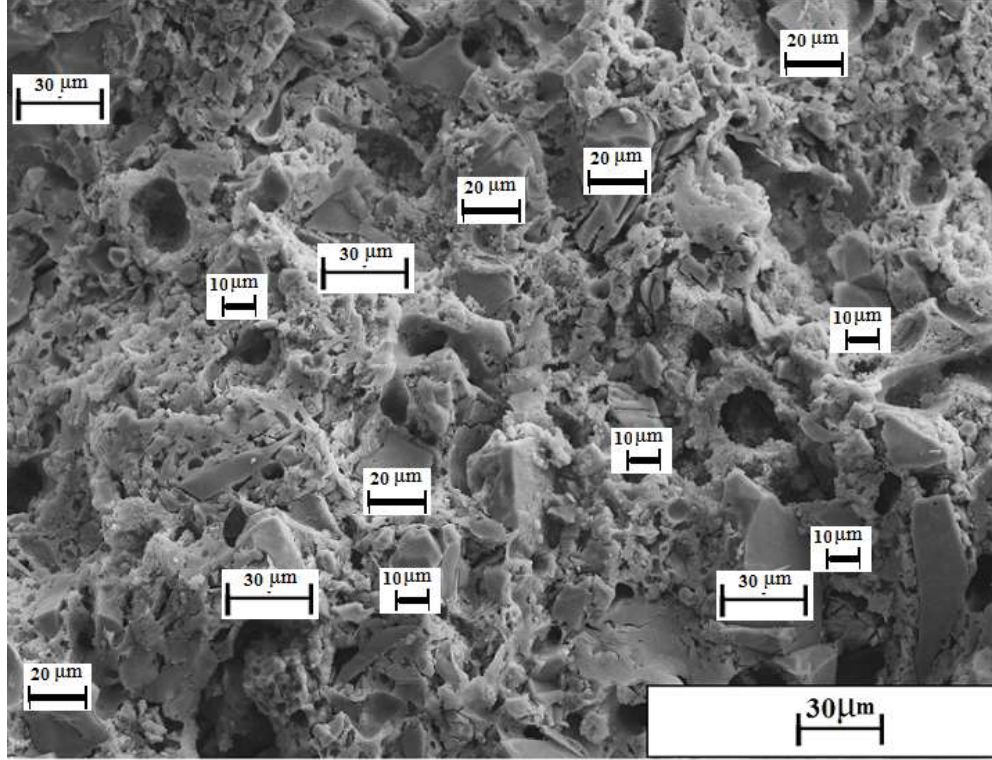


Oksit	Oksit (% Ağı.)
MgO	9,55
Al ₂ O ₃	39,40
SiO ₂	51,04

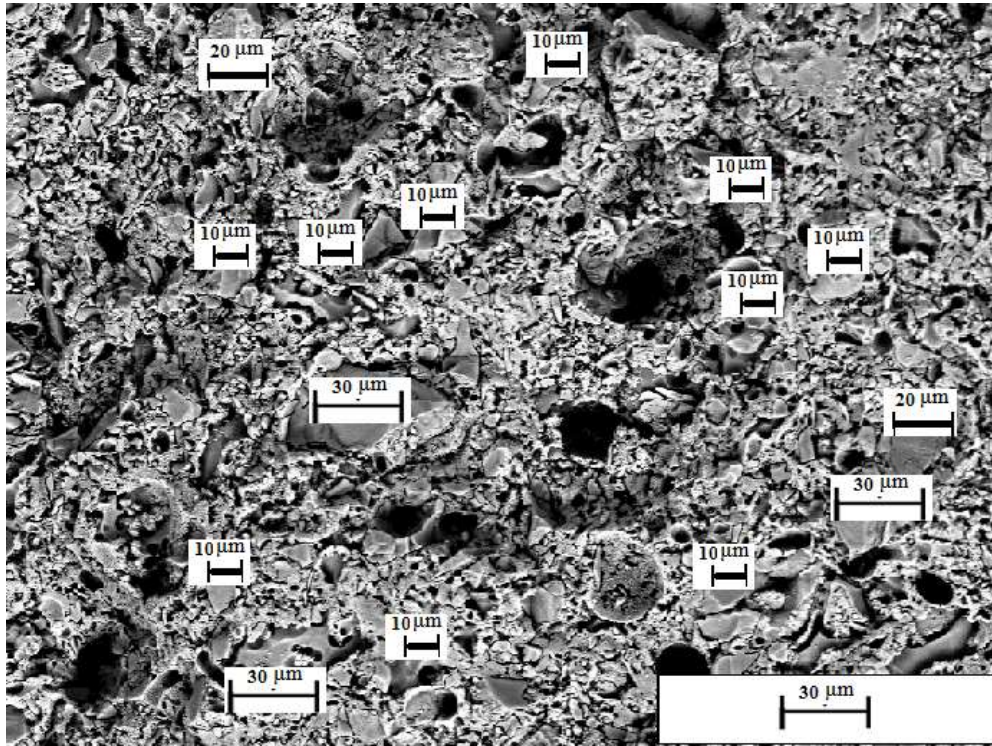


Oksit	Oksit (% Ağı.)
MgO	10,85
Al ₂ O ₃	66,59
SiO ₂	22,55

Şekil 5.54. a) A-7 numunesinin SEM görüntüsü b) birinci noktanın c) ikinci noktanın EDX analizleri; İM:ikincil müllit, BM:birincil müllit, K:kuvars

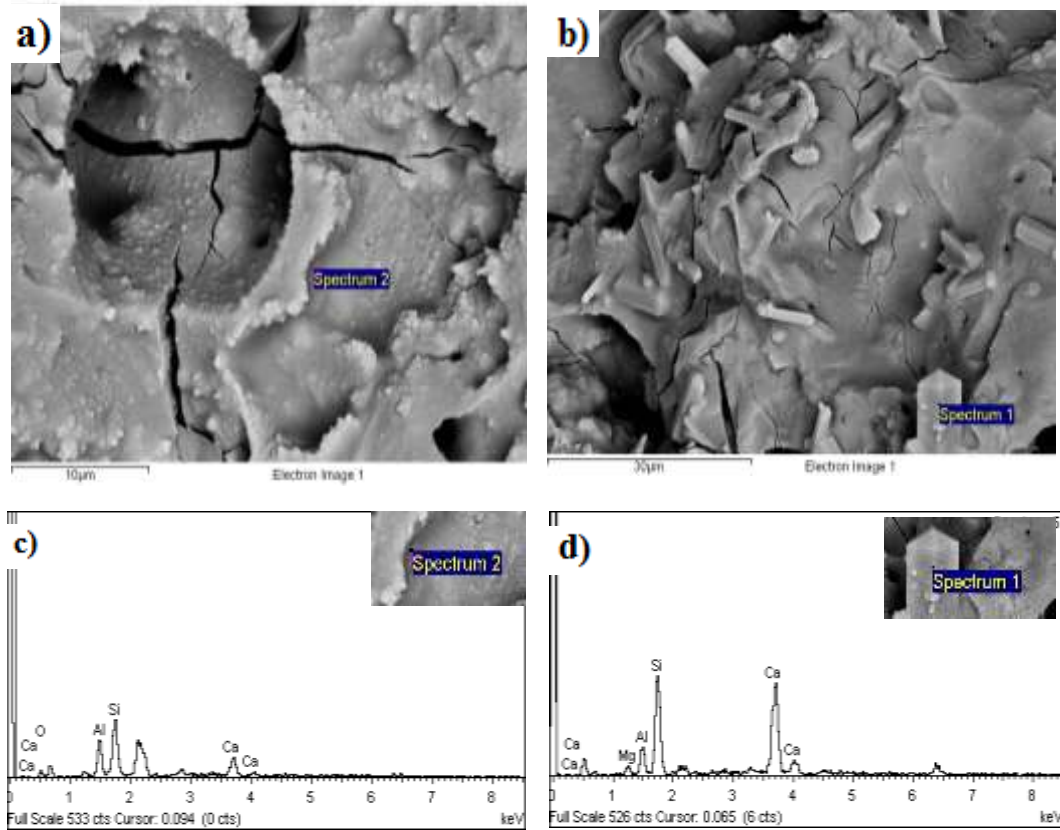


Şekil 5.55. A-18 numunesinin SEM görüntüsü



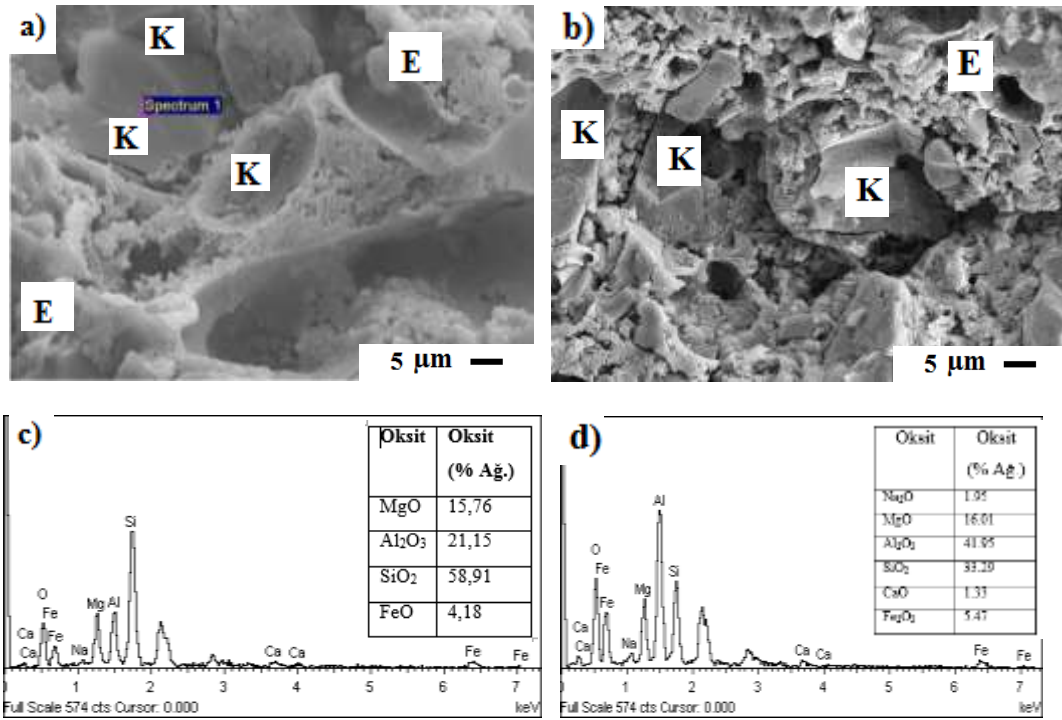
Şekil 5.56. A-17 numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 5.55’de 9,78 değeri ile ikinci en yüksek toplam pişme küçülme (%) ve 697 kg/cm² ile en yüksek pişme mukavemeti değerine sahip, Na₂O/K₂O oranı 5 olan A-18 numunesinin ikincil elektron görüntüsü verilmiştir. Daha önceden yapılmış çalışmalarda ortalama 10–30 µm tane boyutuna sahip kuvars tanelerinin bünyeye azamî mukavemet kazandırdığı belirtilmiştir (Leonelli ve ark. 2001). Toplam pişme küçülmesi (%) değeri 9,30 olan A-17 kodlu numunesinin Rietveld miktarsal analiz sonucuna (Çizelge 5.19) göre kuvars miktarı % 50,6 olarak bulunmuştur. Pişme mukavemeti 599 kg/cm² değerine sahip Na₂O/K₂O oranı 5 olan A-17 numunesinin ikincil elektron görüntüsü de Şekil 5.56’da verilmiştir. Şekil 5.55’de % 35,5’i 30 µm, % 28,5’i 20 µm, % 28,5’i 10 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.56’da % 20 si 30 µm, % 14’ü 20 µm, % 66,5’i 10 µm olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla, mikroyapıda, homojen dağıtılmış faz olarak kuvars tanelerinin, yaklaşık 10-30 µm arasında olduğu görülmektedir (Şekil 5.55, 5.56).



Şekil 5.57. a) A-10 numunesinde çatlak oluşumu ve ilerlemesi b) Anortit kristalleri SEM görüntüleri c) 2. bölgenin EDX analiz sonucu d) Anortit kristalinin EDX analiz sonucu

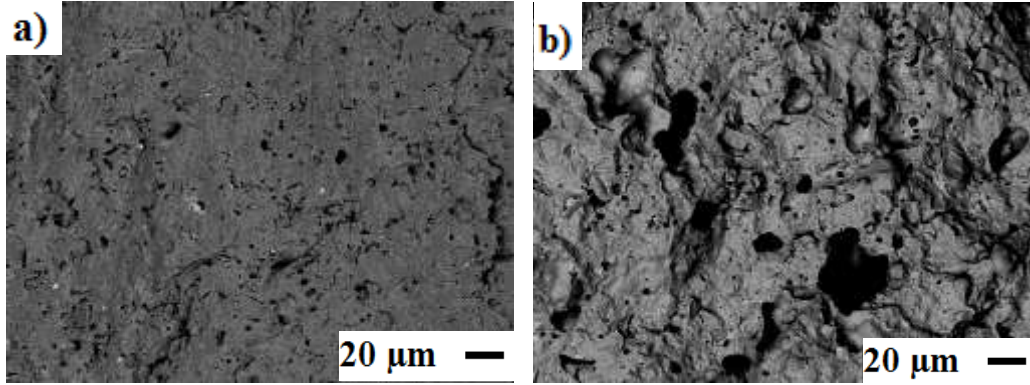
MgO/CaO oranı 1 olan ve pişme mukavemet değeri en düşük olan numunelerden (Çizelge 5.6), A-10 numunesinin ikincil elektron görüntüsü ve EDX analiz sonuçları Şekil 5.57’de verilmiştir. Çatlak oluşumu, ilerlemesi ve bünyede bulunan kristaller, SEM görüntü analizinde görülmektedir (Şekil 5.57). SEM görüntü ve EDX analiz sonuçları (Şekil 5.57) incelenerek; XRD (Şekil 5.53), Rietveld faz analiz sonuçları (Çizelge 5.19) ile birleştirildiğinde çubuk şeklinde görülen kristallerin anortit olduğu anlaşılmaktadır. Çok az miktardaki MgO varlığından dolayı kristal etrafındaki camsı fazdan da sinyal alma ihtimali olduğu düşünülmüştür. Anortit kristallerinin etrafını saran açık tondaki amorf bölge üzerinden noktasal analiz gerçekleştirildiğinde, bu bölgenin temelde CaO, SiO₂ ve Al₂O₃ içerdiği görülmüştür (Şekil 5.57)



Şekil 5.58. a) A-18 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü b) A-9 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü c) A-18 numunesinin enstatit kristallerine ait EDX analizi sonucu d) A-9 numunesinin enstatit kristallerine ait EDX analizi sonucu, (K:kuvars, E:enstatit)

MgO/CaO oranı 6 olan reçetelerin (A-7 reçetesi hariç) çoğunda enstatit oluşumu gözlemlenmiştir (Çizelge 5.19). Özellikle MgO/CaO oranının 6 olduğu ve SiO₂/Al₂O₃ oranının yükseldiği reçetelerde enstatit oluşumunun daha fazla

miktarda gerçekleştiği görülmektedir (izelge 5.19). şekil 5.59’da MgO/CaO oranı 6 olan A-9 ve A-18 numunelerine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Mikroyapıda, Rietveld miktarsal faz (izelge 5.19) ve XRD (şekil 5.52, 5.53) analizini doğrular şekilde, kalıntı kuvars tanelerinin görüldüğü mikroyapının EDX analizinde, enstatite oluşumuna rastlanmıştır (şekil 5.58).



şekil 5.59. a) Standart yer karo bünyesi ikincil elektron görüntüsü b) A-4 kodlu reçetenin ikincil elektron görüntüsü

Pişme küçülmesi en düşük olan A-4 numunesinin ikincil elektron görüntü analizi şekil 5.59’da standart yer karosu ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir (şekil 5.59). şekil 5.60’da A-4 numunesinin daha büyük büyütmelerde verilen ikincil elektron görüntüsünde kk gözeneklerin birleşerek büyümeye başladıkları görülmektedir.

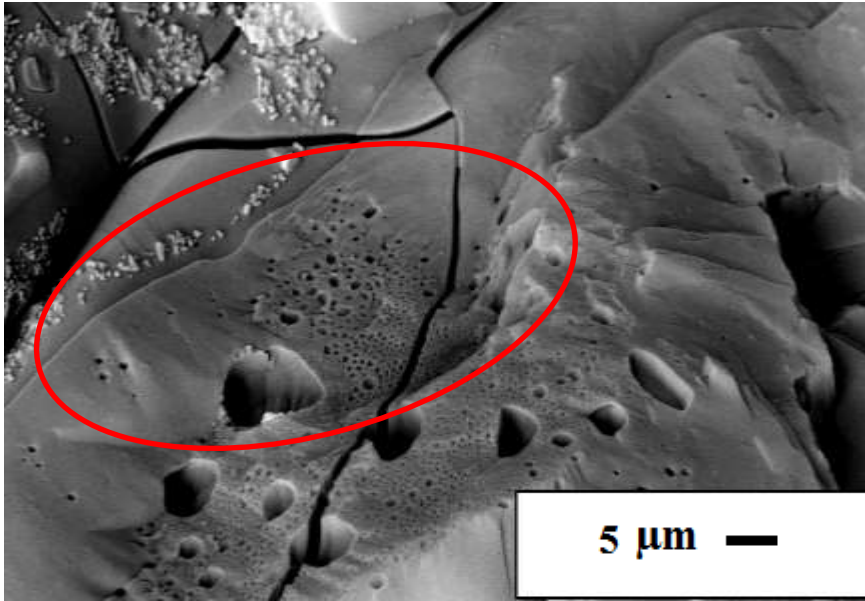
şekil 5.61.’de a) A-3; b) A-8; c) A-10; d) A-18 numunelerinin çeşitli büyütmelerde ikincil elektron görüntü analizleri verilmiştir.

şekil 5.61. a)’da A-3 numunesinin ikincil elektron görüntü analizi incelendiğinde, oluşan anortit kristalleri görülmektedir. A-3 numunesinin pişme mukavemet değerinin 441,50 kg/cm² olması, çubuksu anortit kristallerinin mukavemeti olumlu yönde etkileyerek, mukavemet değerleri arttırması ile açıklanabilir.

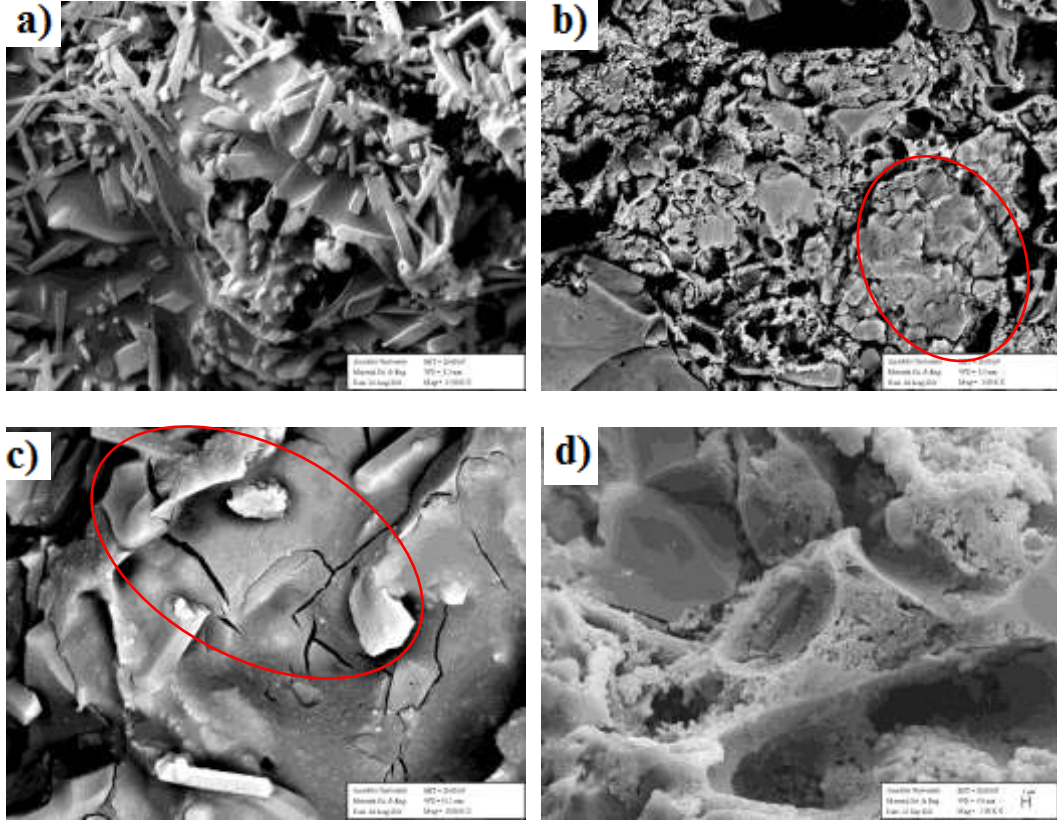
şekil 5.61. b) ’de A-8 numunesinde, kuvars tane içi kırılmaları görülmektedir. A-8 numunesinde oluşmuş bu çatlaklar, kuvars miktarı aynı olan diğer deneme reçetelerine göre pişmiş mukavemetini dşrmuştur (izelge 5.6).

Şekil 5.61. c)'de A-10 numunesine ait ikincil elektron görüntü analizi incelendiğinde oluşmuş çatlakların birbirini keserek ilerlemesi görülmektedir. Mikroyapıdaki kuvars ve tane sınırları çatlak başlangıcını kolaylaştırdığından, A-10 numunesinde çatlakların oluştuğu görülmektedir.

Mikroyapıda oluşan çatlakların feldispat taneleri çevresinden geçip kuvars tanesine gelince durduğunu ve bunun nedeni olarak, kuvars içerisinde oluşan basma gerilmelerinin çatlakların ilerlemesi için gereken enerjiyi sönümlendiğini belirtmişlerdir (Leonelli ve ark. 2004). Şekil 5.61. d)'de A-18 numunesine ait görüntü analizinde oluşan mikroyapı 5.000 büyütmede görülmektedir. Düşük oranda amorf faz içeren bünyede (< % 50 ağırlık) mukavemet üzerinde kuvars miktarının baskın değişken olduğu, Oral ve arkadaşları (Oral ve ark. 1983) tarafından bulunmuştur. Dolayısıyla, A-18 numunesi, en yüksek pişmiş mukavemet değerine (Çizelge 5.6) sahip olması en yüksek kuvars miktarı (Çizelge 5.6) bulundurması ile açıklanabilir.



Şekil 5.60. A-4 numunesinin ikincil elektron görüntüsü

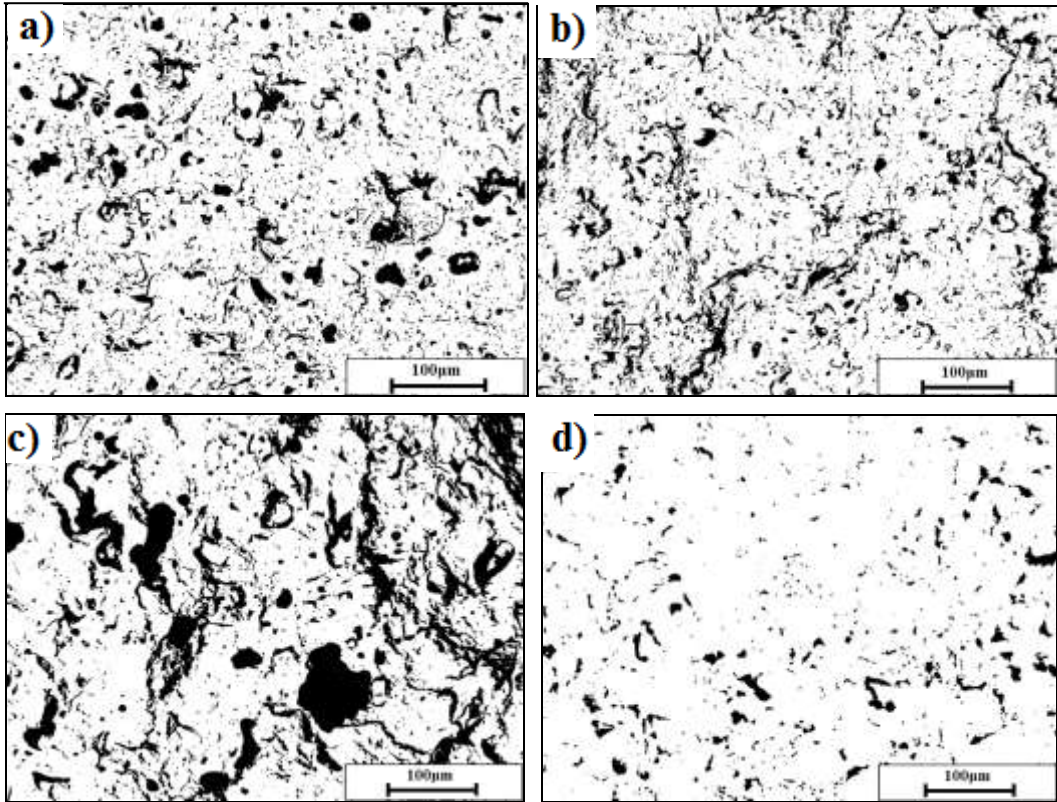


Şekil 5.61. a) A-3; b) A-8; c) A-10; d) A-18 numunelerinin çeşitli büyütmelerde ikincil elektron görüntü analizleri

5.6. Gözeneklilik Analizi

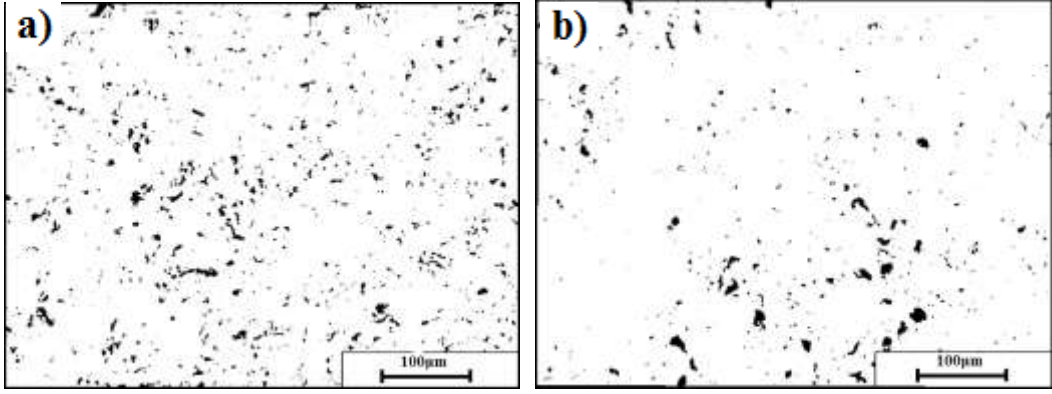
Sinterlenen numunelerin gözeneklilik ölçümleri, numunelerden alınan örnekleri dağlanmadan hazırlanarak, elektron mikroskopunda incelenmesi sonucu elde edilen görüntülerin bilgisayar yardımıyla paket program (İmageJ) kullanılarak yapılmıştır. Malzemede kalan gözenekler, yapı hatasıdır ve mukavemeti azaltmaktadır. Yüzdesel gözenek hesabı seramiklerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Gregorova 2006, Correia ve ark. 2008). Sinterlenmiş karoların gözenek dağılımı, boyut ve şekillerinin değişimi Zeiss Evo 50 EP taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile geri yansıyan elektron görüntüleri alınarak incelenmiştir. Her numuneden 3'er adet alınan geri yansıyan elektron görüntüsü ImageJ görüntü işleme programında analiz edilmiştir. Buna göre incelen SEM görüntüleri Şekil 5.62- 5.63'de ve görüntülerden elde edilen % gözenek miktarı Çizelge 5.20'de verilmiştir. Şekil 5.62. a)'da A-2; b)'de

A-1; c)'de A-4; d)'de standart numuneye ait gözenek boyut ve dağılım analiz görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.63. a)'da A-9; b)'de A-18 numunelerinin gözenek boyut ve dağılım analiz görüntüleri görülmektedir. Şekil 5.62 incelendiğinde, standart numuneye göre A-4, A-2, A-1 kodlu numunelerin gözenek dağılım ve boyutlarının daha belirgin ve gözenek miktarının (%) daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 5.20).



Şekil 5.62. a) A-2; b) A-1; c) A-4; d) Standart numunelerinin gözenek boyut ve dağılım analiz görüntüleri

Şekil 5.63 incelendiğinde, A-9 ve A-18 kodlu numunelerin gözenek miktarlarının (%) yaklaşık aynı değerde (Çizelge 5.20) olmasına rağmen A-9 kodlu numune A-18 kodlu numuneye göre gözenek boyutlarının daha ufak ve homojen dağıldığı görülmektedir.



Şekil 5.63. a) A-9; b) A-18 numunelerinin gözenek boyut ve dağılım analiz görüntüleri

Çizelge 20’de azalan gözenek miktarlarına (%) göre, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları ve su emme (%) miktarları yer almaktadır. Su emme (%) 8,1 ile en yüksek değer olan A-4 kodlu numunenin gözenek miktarı da bu değeri doğrular şekilde en yüksek değerde ölçülmüştür (Çizelge 5.20).

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6 ve 8 olduğunda, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 olan numunelerde diğer numunelere göre fazla camsı faz miktarına (Çizelge 5.19) sahip olduğundan ve su emme bölümünde daha ayrıntılı açıklanan nedenlerden dolayı gözenek kabalaşmasına neden olmakta ve su emme değerleri ile birlikte gözenek miktarını arttırmaktadır (Çizelge 5.20). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı genel olarak yükseldikçe, su emme (%) ve gözenek miktarı (%) değerlerinin azaldığı görülmektedir. Örneğin, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10 a sahip A-3, A-6, A-9, A-12, A-15, A-18 numunelerinde su emme değerleri (%) ile birlikte gözenek miktarlarının da (%) düştüğü görülmektedir (Çizelge 5.20)

MgO/CaO oranı 6 olan numunelerde genel olarak su emme (%) ve gözenek miktarlarının (%) düşük değerlerde olduğu görülmektedir (Çizelge 5.20). MgO/CaO oranı 6 değerine artırılması yönünde çalışılan numunelerde vitrifikasyon özelliklerinin sağlandığı ve sinterlemenin gerçekleşerek su emme (%) değerlerinde azalmanın meydana geldiği söylenebilir.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının 2,5 olduğu değerde hazırlanan numunelerde en yüksek su emme değerlerine rastlanmasının nedeni; $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının 2,5 değerinde bünyenin sinterlenmesinde hızlandırıcı etki yaratmış olması ancak sinterleme sırasında deformasyon ve bünye içinde kabarcıklaşma problemlerinin kolay ortaya çıkması ile açıklanabileceği su emme bölümünde açıklanmıştır. Su emme

değerleri yüksek çıkan ve Na₂O/K₂O oranı 2,5 olan A-7, A-5, A-4, A-2, A-1 kodlu numunelerin gözenek miktarlarının (%) su emme değerlerini (%) doğruladığı görülmektedir (Çizelge 5.20).

Çizelge 5.20. Azalan gözenek değerlerine (%) göre, Na₂O/K₂O, MgO/CaO, SiO₂/Al₂O₃ oranları ve su emme (%) miktarı

Numune	Azalan Gözenek Miktarları (%)	Na ₂ O/K ₂ O	MgO/CaO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Su emme (%)
Standart	9,3	2,4	4,3	6,5	1,3
A4	19,9	2,5	3,5	6	8,1
A13	18,8	5	3,5	6	7,6
A7	16,0	2,5	6	6	5,5
A5	13,8	2,5	3,5	8	4,8
A2	13,7	2,5	1	8	4,0
A11	12,7	5	1	8	2,9
A1	9,6	2,5	1	6	1,7
A15	8,7	5	3,5	10	0,8
A12	8,5	5	1	10	0,1
A10	8,1	5	1	6	0,2
A16	7,4	5	6	6	0,6
A8	7,0	2,5	6	8	0
A9	6,8	2,5	6	10	0
A6	6,1	2,5	3,5	10	0
A3	5,6	2,5	1	10	0
A18	5,1	5	6	10	0
A14	5,0	5	3,5	8	0
A17	4,6	5	6	8	0

6. GENEL DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER

Bu çalışmada $2^1 3^2$ tam faktörlü deney tasarımı yapılarak, 3 ana faktör etkisi ve bunların birbirleriyle olan etkileşimleri incelenmiştir. Faktörlerin etkilerini daha iyi görebilmek için sabit R_2O/RO (0,4) oranı ve $Al_2O_3+SiO_2$ toplamı 8.06 olarak alınmıştır. Faktörlerden Na_2O/K_2O 2; MgO/CaO , SiO_2/Al_2O_3 ise 3 seviyelidir. Deneyler iki tekrarlı olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Yapılan deney tasarımı yönteminin anlamlılık testleri $\alpha=0,05$ anlam seviyesine göre yapılmıştır. Sonuçlar Minitab 13.20 paket programıyla analiz edilmiştir.

Deney tasarımı, faktörlerin ana etkilerini ve birbirleriyle oluşturdukları etkileşim etkilerini analiz etmeyi sağlamıştır. Faktör sınırları çerçevesinde deneyi değerlendirmeye imkân vermiştir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların genel sonuçları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Ham mukavemet için en önemli ana faktör % 35,4 ile Na_2O/K_2O oranı olduğu tesbit edilmiştir. Na_2O/K_2O oranı 2,5’den 5’e arttırıldığında, ham mukavemet azalmaktadır. İkinci en önemli faktör, % 26,2 ile $Na_2O/K_2O * CaO/MgO$ etkileşim faktörüdür. Ham mukavemet için hata oranı % 2,1 olarak bulunmuştur. Artan Na_2O/K_2O ve SiO_2/Al_2O_3 oranı ile reçeteye ilave edilen Buldan feldispat, Ulupınar feldispat, Hallaçlar silis gibi özsüz hammadde oranlarının artması ile presle şekillendirme esnasında plastikleştirici görevi yapan ve daha kolay akış göstererek bünyede kalan boşlukları daha iyi doldurmasından kaynaklı ham mukavemet üzerinde olumlu etkisi olan kil ve kaolenlerin oranları azalmıştır. Böylelikle artan Na_2O/K_2O ve SiO_2/Al_2O_3 oranı ile ham mukavemet değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ham mukavemet değerleri göz önünde bulundurulduğunda, numunelerin tamamının ham mukavemet değerleri, standart yer karosu ham mukavemet değerinden oldukça fazla elde edilmiştir. Dolayısıyla, tüm numunelerin ham mukavemet değerleri, istenilen asgari değeri sağlamaktadır.

2. Pişme mukavemeti için SiO_2/Al_2O_3 ile MgO/CaO oranı ve Na_2O/K_2O ile MgO/CaO oranı olmak üzere iki adet ikili etkileşim faktörleri etkindir. Ana faktörlerden en önemlisi % 36,2 ile SiO_2/Al_2O_3 oranıdır. Pişmiş mukavemet pasta

grafiğinde hata oranı 5,5 olarak bulunmuştur. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı % 14,8 ile pişme mukavemeti etkileyen ikinci en önemli ana faktördür. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 2,5 ve 5 olan numunelerde kristal miktarları hesaplanmış, ancak mukavemet ile bir bağlantısı kurulamamıştır. Çalışmamızda oluşan camsı faz miktarları (< % 50 ağırlık) düşük oranda bulunduğundan mukavemet üzerindeki baskın mekanizma kuvars miktarı olarak bulunmuştur. Pişmiş mukavemetler göz önünde bulundurulduğunda, numunelerin hepsinin pişme mukavemeti değerleri standart yer karosunun oldukça üzerinde elde edilmiştir. Dolayısıyla, yapılan tüm numunelerin pişme mukavemeti açısından istenen değerleri sağlamaktadır. Eskişehir kili kullanımı ile MgO içeren bir kil olduğu için serbest silika magnezyumla enstatit fazı oluşturmuş, bağlı silikanın ise camsı fazda yer aldığı EDX analizleri ile tespit edilmiştir. Silikanın Mg ile birleşerek enstatit (MgSiO_3) oluşumunda rol aldığı gözlenmiştir. Pişme mukavemeti; MgO/CaO oranı 1 değerinden 3,5 değerine arttırıldığında, bir artış göstermiştir. Su emme değerlerinin 3,5 oranında artmış olması bünyede gözenek miktarının arttığını göstermektedir. Buna göre beklenenin tersine mukavemetlerde meydana gelen artışın nedeni oluşan kristal fazlar olarak gösterilmektedir. Nitekim, MgO/CaO oranının 3,5 olduğu A-5 numunesinde, mukavemeti diğer kristallere göre daha fazla arttıran enstatit oluşumu gözlemlenmiştir. Bu bağlamda, su emmelerin artmasına rağmen pişme mukavemet değerlerinde oluşan az da olsa artışın nedeni bu kristal fazlarla açıklanabilir. Pişmiş mukavemet değerleri göz önünde bulundurulduğunda, numunelerin hepsinin pişme mukavemet değerleri standart yer karosunun oldukça üzerinde elde edilmiştir. Dolayısıyla, tüm numuneler pişme mukavemet açısından istenen değerleri sağlamaktadır.

3. Toplam pişme küçülmesi (%) için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ve MgO/CaO oranı olmak üzere iki adet etkileşim faktörleri etkindir. Ana etkiler bazında $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı % 26,7 ile en önemli faktördür. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 6'dan 8'e arttırıldığında % toplam pişme küçülmesi değerinde belirgin bir değişim görülmezken, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 8'den 10 değerine arttırıldığında toplam pişme küçülmesi (%) değerinin aniden artmaya başladığı gözlemlenmiştir. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı % 17,9 ile toplam pişme küçülmesini (%) etkileyen ikinci en önemli ana

faktördür. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının artması ile toplam pişme küçülmesi (%) değerinin de arttığı görülmektedir. Ana faktörlerden MgO/CaO oranı da % 12,1 ile toplam pişme küçülmesini (%) etkilemiştir. MgO/CaO oranı ise 1 değerinden 3,5 değerine çıkartıldığında toplam pişme küçülmesinde (%) düşüş görülürken, bu oran 3,5’den 6 değerine çıkartıldığında toplam pişme küçülmesinde (%) artış gözlenmiştir. Toplam pişme küçülmesi (%) değerleri göz önünde bulundurulduğunda, A1, A3, A8, A11, A12, A14, A15 numunelerinin, uygun standart yer karosu değerlerinde bulunduğu ortaya konmuştur. Ancak, pişirim sıcaklıklarının düşürülerek toplam pişme küçülme (%) değerleri istenen değerlere çekilebileceği düşünülmektedir.

4.Su emme (%) için etkileşim faktörlerinden $\text{MgO}/\text{CaO}^* \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarını oluşturan etkileşim faktörü %28,7 ile oldukça etkindir. Ana faktörlerden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı % 29,7 etkileşim payı ile en önemli ana faktörü oluşturmaktadır. MgO/CaO oranı ise % 15,2 etkileşim payı ile ikinci en önemli faktörü oluşturmaktadır. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının 2,5 değerinden 5 değerine arttırıldığında, toplam alkali oranlarının artması ile su emme (%) değerlerinde düşüş beklenmektedir. Deneyler sonucunda gerçekleşen durum, yapıdaki kapalı gözeneklerdeki gazların şişmesi, daha fazla camsı faz oluşması ile açıklanabilir. Dolayısıyla, su emme (%) değeri en fazla olan A-4, A-13 ve A-5 kodlu numunelerin, deformasyona uğraması göz önünde bulundurulduğunda; gözeneklerin içinde bulunan gaz basınçlarına karşı koyulamaması sonucu kabarcık ve gözeneklerin oluşumunun gözlemlenmesi, böylelikle su emme (%) değerlerinde artış olmasıyla açıklanabilir. Artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile birlikte, bünyenin su emme değerleri düşmüş, mukavemet değerleri artmıştır. Dolayısıyla, bünyenin su emme (%) değerlerinin açık gözenek miktarını azaltması sonucu düştüğü ve bünyenin daha iyi sinterlendiği söylenebilir. Sinterlemenin gerçekleşmiş olması, diğer elde ettiğimiz pişme küçülmesi ve pişme mukavemetleri ile de desteklenmektedir. Kalsit ile birlikte MgO kaynağı olarak kompozisyona ilave edilen Eskisehir kilinin yüksek tepkinliğe sahip olmasından dolayı vitrifikasyon karakteristiklerini geliştirdiği düşünülmektedir. Dolayısıyla, MgO/CaO oranının 1’ den 3,5 değerine arttırıldığında su emme (%) değerlerinde

artış görülmesinin nedeni oluşan gözeneklerdir. MgO/CaO oranının 3,5 değerinden 6 değerine artırılması sonucu, karışık alkali etkisi ile birlikte akışkansızlıklarda artış meydana geldiği öngörülmüş ve deformasyona neden olacak kadar düşük olan akışkansızlık değerinin arttığı sonucuna varılmıştır. Bu durumda, bünyenin daha iyi sinterlenmesi sağlanmış, ve gözenek miktar ve boyutu düşerek, bünyenin su emme değerleri düşmüştür. % su emme göz önünde bulundurulduğunda, 18 numuneden 13' ünün (A1, A3, A6, A8, A9, A10, A11, A12, A14, A15, A16, A17, A18) uygun standart yer karosu değerlerinde bulunduğu orataya konmuştur. Ancak, pişirim sıcaklıklarının düşürülerek % su emme değerleri istenen değerlere çekilebileceği düşünülmektedir.

5.Deney tasarımı yönteminde, sonuçları etkileyen etmenlerin modellenmesinde deneyimsel doğrusal regresyon kullanılmıştır. Deney sonuçlarından bulunan veriler kullanılarak her faktör için elde edilen matematiksel model Eşitliklikler aşağıda verilmiştir.

$$\text{Ham Mukavemet} = 29,6 - 2,23 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} - 0,680 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,114 \text{ MgO}/\text{CaO} \\ - 0,129 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{MgO}/\text{CaO} + 0,0924 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{MgO}/\text{CaO}$$

$$\text{Pişme Mukavemeti} = 98,1 + 30,4 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} + 33,2 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + 17,7 \text{ MgO}/\text{CaO} \\ + 1,18 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} * \text{MgO}/\text{CaO} + 1,02 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{MgO}/\text{CaO}$$

$$\text{TPK}^* (\%) = 0,47 + 0,444 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} + 0,695 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,341 \text{ MgO}/\text{CaO} \\ + 0,124 \text{ MgO}/\text{CaO} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$$

*TPK: Toplam Pişme Küçülme

$$\text{Su Emme} (\%) = 7,59 - 0,114 \text{ Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} - 0,754 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,534 \text{ MgO}/\text{CaO} \\ - 0,024 \text{ MgO}/\text{CaO} * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$$

6.Yapılan üretim denemeleri sonrasında standart numuneye oranla daha yüksek nihai özelliklere sahip numuneler oluşturulmuştur. Pişme ve ham mukavemet değerleri tüm numunelerde sağlanırken, su emme ve pişme küçülmesi değerlerinin hepsinin eş zamanlı sağlandığı, 7 reçete kompozisyonun (A1, A3, A8, A11, A12,

A14, A15) standart yer karo üretiminde kullanılabileceği ortaya konmuştur. Yapılan sinterleme davranışı çalışmaları sonucu A-8 numunesinin diğer numuneler içinde en düşük flex noktasına (1206 °C) sahip olduğu bulunmuştur. Standart bünye reçetesinin 1227 °C olarak ölçüldüğü düşünüldüğünde, 21 °C düşük sıcaklıkta sinterlemenin sağlanabileceği ortaya konmuştur.

7.Yapılan denemeler sonrası yaklaşık 21 °C düşük sıcaklık ve Ukrayna kilinin kullanılmaması ile reçete maliyetlerinin düşürülmesi sayesinde toplam maliyetlerde yaklaşık % 25 iyileştirme sağlanmıştır.

8.Tüm numunelerin, ham mukavemet (kg/cm²), pişme mukavemeti (kg/cm²), pişme küçülmesi (%), su emme (%), fleks noktası (°C), Na₂O/K₂O, MgO/CaO, SiO₂/Al₂O₃ oranlarına göre kıyaslanarak değerlendirilmesi Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ikincil elektron görüntüsüdür. Numunelerin genel mikroyapıları ve tane şekilleri hakkında bilgi verilmiştir. Sonuç olarak faktöriyel deney tasarımı ile faktörlerin ve etkileşimlerinin, özellikler üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde analiz edilmiş ve yapılan karakterizasyonlarla da analiz sonuçları desteklenmiştir.

Çizelge 6.1. Numunelerin, ham mukavemet, pişme mukavemeti, pişme küçülmesi, su emme, fleks noktası, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına göre kıyaslanarak değerlendirilmesi

Numune	Ham Mukavemet (kg/cm ²)	Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	Pişme Küçülmesi (%)	Su Emme (%)	Fleks Noktası (°C)	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	MgO/CaO	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Standart Yer Karosu	Asgari 8	Asgari 270	~7,0	< 3	1227	6,5	2,4	4,3
A1	24	448	7,0	1,70	1216	2,5	1	6
A2	24	338	3,5	4,02	1216	2,5	1	8
A3	15	442	7,9	0,05	1216	2,5	1	10
A4	24	351	4,5	8,14	1201	2,5	3,5	6
A5	25	358	4,5	4,85	1210	2,5	3,5	8
A6	19	658	8,6	0,02	1210	2,5	3,5	10
A7	17	353	4,9	5,48	1206	2,5	6	6
A8	16	471	7,3	0,04	1206	2,5	6	8
A9	16	442	9,8	0,06	1217	2,5	6	10
A10	14	415	8,7	0,16	1215	5	1	6
A11	13	442	6,6	2,92	1216	5	1	8
A12	14	579	8,1	0,14	1216	5	1	10
A13	17	355	5,6	7,59	1207	5	3,5	6
A14	11	452	8,1	0,10	1216	5	3,5	8
A15	10	542	8,8	0,76	1213	5	3,5	10
A16	14	527	8,8	0,61	1211	5	6	6
A17	21	599	9,3	0,05	1211	5	6	8
A18	16	697	9,7	0,03	1216	5	6	10

KAYNAKLAR

- Aczel, A.D. ve Sounderpandian, J., “Complete Business Statistics 5th Edition”, McGraw – Hill / Irwin, 2002
- Anonim 1985 Sanayi Müd., Grup: 3610,”Seramik Yer Karosu ve Duvar Karosu”, (B.Y.K. Kararı 1985/10)
<http://www.tobb.org.tr/organizasyon/sanayi/sanayi/grup3610.php>
- Amoros, J.L., Orts, M.J., Garcia-Ten, J., Gozalbo, A. ve Sanchez, E., “Effect of the green porous texture on porcelain tile properties,” Jour. Euro. Ceram. Soc., 27, 2295–2301, 2007.
- Andreola, F., Leonelli, C. ve Ramagnoli, M. (2000), “Techniques used to determine porosity”, Am.Ceram.Soc. Bull., 79, 49-52.
- 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 (2008), T.C. Basbakanlık Devlet Planlama Teskilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı
- 2007-2013 Tas ve toprağa dayalı sanayiler özel ihtisas komisyonu raporu, Cilt 2, Ankara
<http://www.dpt.gov.tr/PortalDesign/PortalControls/WebContentGosterim.aspx?DokumanRef=1166>
- Aras, A. ve Demirhan, H., “Handit, talk, hidromanyezit, sepiyolitli dolomitin seramik bünyelerde davranışı”, Türkiye Jeoloji Kurultayı, 2007.
- Arcasoy, A. 1983, “Seramik Teknolojis”, Marmara Üniv Güzel Sanatlar Fak., s 275
- Anonim 1995 DPT, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, “Seramik-Refrakter-Cam hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu”, Ankara Yayın No: DPT: 2418- ÖİK:477

- Anonim 2009 Türk Seramik Federasyonu, “Seramik Sanayii Raporu 2009”
- 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
- Bernardin, A. M., Medeiros, D. S. ve Riella H. G., “Pyroplasticity in porcelain tiles,” *Materials Science and Engineering*, 427, 316-319, 2006.
- Biffi, G. (1999), “Porcelain stoneware - production manual and methods of use”, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza
- Bondioli, F., Ferrari, A.M. and Romagnoli, M., “The Effect of Sintering Conditions on Linear Shrinkage in Porcelainized Stoneware tiles as Studied in a Two–Level Full Factorial Experimental Design”, *Tile & Brick International Manual*, 18-21, 2006
- Bockris, J., Mackenzie, O’M. ve Kitchener, J.A., “Viscous flow in silica and binary liquid silicates”, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1734-1748, 1955.
- Budnikov P.P, “The Technology of Ceramics and Refractories”, Edward Arnold (Publishers) Ltd.,1964
- Bragança, S. R., Bergmann, C. P. ve Hübner, H., “ Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain”, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, 26,3761-3768, 2006.
- Callister, W. (1994), “Structures and properties of ceramics”, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley and Sons, New York, A.B.D., 415-411.
- Carty, W.M. ve Senapati, U. (1998),”Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour”, *Ceram. Eng. Sci. Proc*, 21(2), 2000
- Carty, W.M ve Pinto, B.M. (2002), “Effect of filler size on the strength of porcelain bodies”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 23, 95–95
- Catherine R. Becker, Scott T. Misture, and William M. Carty, “The Role of Flux Choice in Triaxial Whiteware Bodies,” *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, 24, 2389– 2397, 2004

- Ceylan, A., Ebeoğlu, M.F., Küçük, A. (2005), “Farklı tür feldispat ilavelerinin yer karosu bünyesine etkilerinin incelenmesi”, *Seramik Türkiye*, No.7, 131-137.
- Chatterjee, A., Chitwadgi, S., Kulkarni, M. ve Kaviraj, A.K., “Effect of sodium and potassium feldspar ratio on the phase development and microstructure of fired porcelain tiles”, *Tile&Brick International*, 17, 104-107, 2001.174
- Chen, Y. F., Wang, M. C. ve Hon, M. H., “Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics”, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, 24, 2389– 2397, 2004.
- COBLE, R.L., “Sintering crystalline solids, II. experimental test of diffusion models in powdecompacts”, *Journal of Applied Physics*, 32, 793-99 (1961).
- Çiğdemir, G., Kara, A., Kara, F. (2005), “Porselen karo bünyelerinin kompozisyon-sinterleme davranışı ilişkilerin incelenmesi”, *SERES III. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri*, 570-581
- Çömlekçi, N., “Deney Planlamasına Giriş”, *Eskişehir İktisadi ve Ticari İlimler Akademisi Yayını*, Eskişehir, 1978
- Çömlekçi, N., *Deney Tasarımı İlke ve Teknikleri*, Alfa Yayınları, 2003
- Dağ, P., “Sağlık gereçlerinde kompozisyon değişimlerinin sinterleme üzerine etkileri”, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- Das, S.K. ve Dana, K., “Differences in densification behavior of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies”, *Thermochimica Acta*, 406, 199-206, 2003.
- David, A.E ve Ahmed, M. (2003), “Characterisation of glaze melting behaviour with hot stage microscopy”, *Ceramic Engineering Science and Proceedings*, 24, 3–12.
- Dinger R. Dennis, “PSD Effects on Firing Properties of Porcelains, I”, *The American Ceramic Society Bulletin*, Vol 75, No.7, July 1996

- Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimondo, M., Argnani, A. ve Di Primio, S.,
“The influence of magnesium silicates on technological behavior of
porcelain stoneware tiles”, Key Engineering Materials Vols. 206-213,
1795-1798, 2002.
- Ece, O.I. ve Nakagawa, Z. (2002), “Bending strenght of porcelain”, Ceramic
International, 28, 131–140.
- Eppler R.A ve Eppler D.E (2000), “Nature of glass”, The American Ceramic
Society, London, England,7.
- Eren, E., N. Erginel, N. Ay, ‘Factorial design to obtain white colour porcelain’,
Polish Ceramic Society, 2006
- Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A., Jazayeri, S.H. (2005), “The use of
nepheline- syenite n a body bix for porcelain stoneware
tiles”, Ceramics International, 31, 233-240.
- Ford W.F, “The Effect of Heat on Ceramic”, Maclaren and Sons LTD, London,
England, Institute of Ceramics textbook Series, 1967
- Fluegel, A., “Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling
approach”, European Journal of Glass Science and Technology, 48,
13-30, 2007.
- 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.
- Gines, F., Orenge, A., Sheth, A., Thiery, D. (2004), “Use of spodumene in
fabricating technological porcelain tile bodies”, Qualicer, 229-232
- Göncü, Y., Erginel, N. ve Ay, N., Yer Karosu Sırlarında Nevşehir Pomzasının
Kullanımı, Seres IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye,
Sır ve Boya Semineri, Eskişehir, 2005.
- Grim R.E.,” Clay Mineralogy”. Mc. Graw-Hill Book Campany New York. 1968
- Grimshaw R.W., “The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic
Materials”, Ernest Benn Limited, London, 1971

- Hicks, C.R., “Deney Düzenlemede İstatistiksel Yöntemler”, (Çevirenler: Muluk, Z., Kurt, S., Toktamış, Ö. Ve Karaağaoğlu, E.) Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova-İzmir, 1994
- Jagota, A. ve Dawson, P.R. (1990), “Simulation of the viscous sintering of two particles”, J. Am. Ceram. Soc., 73, (1), 173-177.
- Jazayeri, S.H, Salem, H., Timellini, G. ve Rastelli, E. (2007), “A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering”, Bol.Soc.Esp.Ceram.V., 46, 1–6.
- Karakaya. Ç.M., “Kil Minerallerinin Özellikler ve Tanımlama Yöntemleri”, Bizim Büro Basımevi, 2006.
- Kibici. Y.,” Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri”, Afyon, 2002.
- 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.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R. (1960a), “Developments of microstructure in ceramics”, Introduction to Ceramic (Ed: Burke, E., Cahlmers, B. ve Krumhansl, J.A.), Wiley Series on the Science and Technology of Materials, Canada, 265-581.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R. (1960b), “Characteristic of ceramic solids”, Introduction to Ceramic (Ed: Burke, E., Cahlmers, B. Ve Krumhansl, J.A.), Wiley Series on the Science and Technology of Materials, Canada, 21–265.171
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R. (1960c), “Properties of ceramic”, Introduction to Ceramic (Ed: Burke, E., Cahlmers, B. Ve Krumhansl, J.A.), Wiley Series on the Science and Technology of Materials, Canada, 581–975.
- Küçüker, A., “Porselen Karo Üretiminde Öğütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkileri”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009
- Khodabakhsh, C. Sen, H. Khassaf, M. A. Gulgun and I. B. Misirlioglu* “Strong smearing and disappearance of phase transitions into polar phases due to inhomogeneous lattice strains induced by A-site doping in Bi1-

- $x\text{AxFeO}_3$ (A: La, Sm, Gd)", Türkiye Bilimler Akademisi GEBDP Ödülü 5. Aktivite Raporu, (2013 Mayıs-2013 Kasım)
- Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohoshi, Y. ve Kato, E. (1992), "Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour", Journal of the American Ceramic Society, 75, 1801-1806.
- Lewis, M.H. (1989), "Structure of glasses", Glasses and Glass-Ceramics (Ed: Lewis, M.H.), Chapman and Hall LTD., London, England, 26-30
- Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G. C. ve Cannillo, V., "Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: as a microstructural approach," J. Eur. Ceram. Soc., 21, 785–793, 2001.
- Lu, P., Xu, X., Yi, W. ve German, R. M., "Porosity effect on densification and shape distortion in liquid phase sintering," Materials Science and Engineering, 318, 111–121, 2001.
- Martin-Marquez, J., Ma. Rincon, J. Ma. ve Romero, M., "Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles," Ceram. Int., 34, 1867–1873, 2008.
- Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K. ve Yokokawa, T., "The structure groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MASNMR", J. Non-Cryst. Solids, 127, 53-64, 1991
- Mattyasovszky-Zsolnay, L. (1957), "Mechanical strength of porcelain", Journal of the American Ceramic Society, 40, 299–306.
- 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.
- Montgomery D.C, "Design and Analysis of Experiments", John Wiley & Sons, New York, USA, 2001
- 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.
- Mukhopadhyay, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S. ve Maiti, H. S., “Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain,” *Ceram. Int.*, 32, 871–876, 2006.
- Mysen, B.O. ve Richet, P., “Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure”, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda, 69-100, 2005.
- Norton F.H. and F.B. Hadgdon, “The Influence of Time on Maturing Temperature of Whiteware Bodies”, pp.75-79, *J.Am.Ceram.Soc.*, Vol.14,1931
- Oral, M.S., Sallam, E.M.H ve Messer, P.F., (1983), “Fracture initiating flaws in whiteware containing quartz”, *Trans Journal of British Ceramic Society*,82, 31-36.
- Paganelli, M., “Using the optical dilatometer,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81, 25-30, 2002.
- Poyraz, H.B., Erginel, N. ve AY, N., “The use of pumice in transparent roof tile glaze composition, *Journal of the European Ceramic Society*”, 26, 741-46 (2005).
- Rado, P. (1988), “Basic consideration of strength and brittleness”, *An Introduction to the Technology of Pottery*, Pergamon Pres, New York, A.B.D., 190-198.
- Rahaman, M.N. (2003), “Ceramic processing and sintering”, Taylor and Francis Group, USA
- R.W. Grimshaw, “The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials”, Ernest Benn Limited, London, 1971
- Richet, P., Roskosz, M. ve Roux, J., “Glass formation in silicates: Insights from composition” *Chemical Geology*, 225, 388-401, 2006.
- Reed, J. S. (1995), “Principles of Ceramics Processing”, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Rocak, D., Kosec, M. ve Degen, A., “Ceramic Suspension Optimization Using Factorial Design of Experiments”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 391-395, 2002

- Sabrina, M. ve Albers, A.P. (2002), “The effects of borates on the vitrification behaviour of a porcelain body”, *Qualicer*, 133-137.
- Sarı, H., “Seramik Sağlık Gereçlerinde Pişirim Sıcaklık Ve Sürelerinin Azaltılması”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2012
- Sacmi; “Applied Ceramic Technology” Volume I-II, 2002 Scharrer, J. F., *Geol. J.* (1950), 58, No.5, 514
- Schorr, J.R ve Fronk, D.A. (1995), “Time temperature and atmosphere effects on firing”, *Science of Whiteware* (Ed: Henkes, W.E., Onoda, G.Y., Carty, W.M.), The American Ceramic Society, Westerville, A.B.D., 235-247.
- Sallam, E. M. H. ve Chaklader, A. C. D., “Sintering characteristics of porcelain,” *Ceram. Int.*, 11, 151–161, 1985.
- 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.
- 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), 265-300
- 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.
- Shelby, J.E. (1997a), “Viscosity of glass forming melts”, *Introduction to Glass Science and Technology* (Ed: House, T.G.), The Royal Society of Chemistry, North Yorkshire, U.K, 107–131.
- Shelby, J.E. (1997b), “Structures of glasses”, *Introduction to Glass Science and Technology* (Ed: House, T.G.), The Royal Society of Chemistry, NorthYorkshire, U.K, 69–89.

- Shen, J. ve Green, D.J., “Effect of the K/Na ratio in mixed-alkali lime silicate glasses on the rheological and physical properties”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344, 66-72, 2004.
- Singer, F. ve Singer, S., “Industrial Ceramics”, Chapman and Hall, Londra, İngiltere, 1979.
- Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J. ve Ftikos, C. (2004), “Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2357-2366.
- Stebbins, J.F., “Identification of multiple structural species in silicate glasses by ^{29}Si NMR”, *Nature*, 330, 465-467, 1987.
- Stubna, I., Trnik, A. ve Vozar, L., “Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles,” *Ceram. Int.*, 33, 1287-1291, 2007.
- Suk-Joong L.Kang, “Sintering_Densification, Grain Growth and Microstructure”, Elsevier Butterworth-Heinemann, Published 2005
- Tarhan, M., “Porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkileri”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- Tayçu, A., Seramik Sağlık Gereçleri Pişirim Koşullarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- Taylor, J.R. ve Bull, A.C., “Ceramic Glaze Technology”, Institute of Ceramics & Pergamon Press, Oxford, İngiltere, 1986.
- Tomsuk, F., “Yer Karosu Üretiminde Alternatif Ergitici Olarak Pomzanın Kullanım İmkânının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2001.
- Toplis, M.J., Dingwell, D.B., Hess, K.U. ve Lenci, T., “Viscosity, fragility, and configuration entropy of melts along the join $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ ”, *Amer. Mineral.*, 82, 979-990, 1997.
- Toplis, M.J., Dingwell, D.B. ve Lenci, T., “Peraluminous viscosity maxima in $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 2605-2612, 1997.

- 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.
- Vari, A. (2000), “Raw material preparation and forming of ceramic tiles”, S.A.L.A., Modena, Italy
- Villegas-Palacio S., D.R. Dinger, “PSD Effects on Firing Properties of Porcelains I-II”, Am.Ceram.Soc.Bull., Vol. 75,N.7, 7, 71–83 July 1996
- Vilches, E.S., “Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process,” Qualicer 2002, Castellon, Spain, con-57–83, 2002.
- 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”
- Worrall, W. E. (1982), “Ceramic raw materials”.
- Yıldız, B., “Diopsit Esaslı Duvar Karosu Sır ve Angoplarının Geliştirilmesi”,Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir,2010.
- Zanelli, C., Raimondo, M., Dondi, M., Guarini, G., Tenorio Cavalcante, P.M. (2004), “Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles”, Qualicer, 247-259.
- Zaubers, R.T. ve Boschi, A.O., “2k Factorial Design Applied to Porcelain Stoneware Tile Processing”, General Conference Papers Posters Panel Database, Qualicer, Spain, 3, 217-220, 2004
- Zeuberas, R. T. ve Riella, H. G., “Effect of quartz on wall tile properties and microstructure,” Acta Microscopica, 11, 23–26, 2002.