DAHA AZ ENERJİ İLE YUMUŞAK PORSELEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Fazilet ERGÖZ GÜNGÖR

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim 2012

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Fazilet GÜNGÖR'ün **"Daha Az Enerji ile Yumusak Porselen Üretiminin İncelenmesi"** başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 03.09.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	**İmza**
Üye (Tez Danısmanı)	**: Prof. Dr. Nuran AY**	**……**
Üye	**: Prof. Dr. Mete KOÇKAR**	**……**
Üye	**: Prof. Dr. Alpagut KARA**	**……**
Üye	**: Doç. Dr. Münevver ÇAKI**	**……**
Üye	**: Doç. Taner KAVAS**	**……**

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

DAHA AZ ENERJİ İLE YUMUŞAK PORSELEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Fazilet ERGÖZ GÜNGÖR

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuran AY

2012, 168 sayfa

Daha az enerji ile yumuşak porselen üretiminin sağlanması için, kuvars ve ortoklas tane boyutunun bünye pişirim sıcaklığı ve teknik özelliklerine olan etkisi, faktöriyel deneysel tasarım metodu kullanılarak incelenmiştir. Kullanılması planlanan hammaddelerin karakteristik özellikleri belirlenmiştir ve standart bir yumuşak porselen bünye reçetesi hazırlanmıştır. Farklı tane boyut ve dağılımında hazırlanan bünyelerin pişirim öncesi yoğunluk ve mukavemet değerleri ölçülmüştür. Sinterleme davranışları optik dilatometre kullanılarak incelenmiştir. Pişirim sonrası oluşan fazlar ve bu fazların miktarı Rietvelt X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile belirlenmiştir. Üretilen bünyelerin toplam küçülme, su emme, porozite, yoğunluk, renk, ısıl genleşme katsayısı, ışık geçirgenliği ölçümleri yapılmış ve mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Mikroyapıda bulunan amorf faz miktarındaki artışın ve viskozitesindeki azalmanın yumuşak porselen bünye sinterleme hızını belirleyen parametre olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda tüm deney sonuçlar Minitab 13.20 paket programı ile analiz edilmiştir ve oluşan amorf ve kalıntı faz oranları ile ilişkilendirilerek irdelenmiştir. Kuvars ve ortoklas tane boyutunun küçülmesinin üretim maliyetine olan etkisi, pişirim sıcaklığı ve öğütme maliyeti parametreleri ile karşılaştırmalı olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yumuşak porselen, Tane boyutu, Pişirim sıcaklığı, Amorf faz, Sinterleme

ABSTRACT

PhD Dissertation

INVESTIGATION INTO THE SOFT PORCELAIN PRODUCTION BY A LESSER ENERGY CONSUMPTION

Fazilet ERGÖZ GÜNGÖR

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramics Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY

2012, 168 Pages

The impact of the particle sizes of quartz and orthoclase on the soft porcelain body firing temperature as well as its technical properties were investigated by implementing "the factorial experimental design method" in an attempt to enable soft porcelain production by a lesser energy consumption. The density and strength values of the samples with the particles of different sizes and distribution were measured before firing. Their sintering behaviors were examined by using an optical dilatometer. The phases that originate after firing and their respective amounts were determined by way of Rietvelt X- ray diffraction (XRD) technique. Furthermore, the values such as shrinkage, color, water absorption, density, porosity, thermal expansion, light permeability measurements were achieved on the samples produced from the recipes and the microstructure was studied by SEM. It was determined that an increase of the glassy phase in the microstructure and a decrease of the viscosity are the factors affecting the sintering rate of the soft porcelain body. All experimental results were analyzed by Minitab 13.20 software, and assessed in relation to amount of glassy and residual quartz phases.The effect of the decrease in the particles size of quartz and orthoclase on production costs was calculated by making a comparison for the costs for the firing temperature and the grinding.

Key Words: Soft Porcelain, Particle size, Firing temperature, glassy phase, Sintering

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca, bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarımı yönlendiren, yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen, kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum ve örnek aldığım Sayın Prof. Dr. Nuran AY'a en derin şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım yönlendirilmesinde ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren tez izleme jürimdeki hocalarım Sayın Prof. Dr. Alpagut KARA ve Sayın Prof. Dr. Mete KOÇKAR'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında beni destekleyen Güral Porselen Fabrikası Yönetim Kurulu Başkanı Sayın İsmet GÜRAL'a ve Sayın İcra Kurulu Üyeleri Naci PEKCAN, Coşkun BERK ve İbrahim YANALAK'a çok teşekkür ederim. Değerli görüşlerini ve desteğini benden esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan arkadaşlarım, Murat ÇIRAKMAN'a, Mine TAYKURT DADAY'a, Elif EREN'e, Zahide BAYER'e, Ebru USLU'ya ve Pervin DAĞ'a çok teşekkür ederim.

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana her anlamda destek olan anneme , babama ve kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bana her bakımdan yardımcı olan eşime ve varlığı ile yaşamıma anlam ve mutluluk katan sevgili oğlum Alp Batu'ya sonsuz teşekkürler.

Fazilet ERGÖZ GÜNGÖR

Ekim 2012

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……..……..……... i

ABSTRACT……...…….…… ii

TEŞEKKÜR…… iii

İÇİNDEKİLER……..……..... iv

ŞEKİLLER…….……. viii

ÇİZELGELER…… xiv

1. GİRİŞ 1

2. PORSELEN TANIMI VE TARİHÇESİ 7

3. PORSELEN ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER 10

3.1. Kil…… 10

3.1.1. Tek Tabakalı Kil Mineralleri…….. 11

3.1.2. Çift Tabakalı Kil Mineralleri……. 12

3.1.3. Karışık Tabakalı Kil Mineralleri…….. 12

3.1.4. Amorf Kil Mineralleri…….. 13

3.1.5. Kil İçinde Çözünebilir Tuzların Etkileri…….. 13

3.1.6. Killerin Tane Boyutu ve Şekli…….…… 14

3.1.7. Kil-Su Sisteminin Önemi……. 14

3.1.8. Kil Minerallerine Sıcaklığın Etkisi…….. 15

3.2. Kaolen…… 17

3.2.1. Pişirim esnasında kaolenlerin davranışı…… 19

3.3. Kuvars……. 22

3.4. Feldispatlar…….……. 24

3.5. Diğer Feldispatik Hammaddeler ve Ergiticiler…….…...…… 29

4. PORSELEN ÜRETİM SÜRECİ 32

4.1. Hammadde Hazırlama…… 33

4.2. Masse Hazırlama…… 33

4.3. Şekillendirme……. 34

4.4. Sırlama…… 39

4.5. Pişirim…… 40

4.6. Porselen Sinterleme Mekanizması…….. 45

4.7. Dekorlama…….. 48

4.8. Tane Boyut ve Dağılımının Porselen Bünye Özelliklerine Etkisi…. 49

5. DENEY TASARIMI 53

5.1. Deney Tasarımı için Dikkat Edilmesi Gerekenler…… 55

5.2. Faktörlerin, Düzeylerin ve Aralıkların Seçilmesi……. 56

5.3. Faktör Etkilerinin Hesaplanması…….. 57

5.4. Deney Tasarımının Seramiklerde Kullanımı…… 58

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 60

6.1. Kullanılan Malzemeler…… 60

6.2. Kullanılan Cihazlar…….. 62

6.3. Deney Tasarımı…… 62

6.4. Yapılan Deneyler…… 66

6.4.1. Litre ağırlığı ölçüm deneyi…….. 66

6.4.2. Akma zamanı ölçüm deneyi…… 67

6.4.3. Elek bakiye ölçüm deneyi…….. 67

6.4.4. Kalınlık alma ölçüm deneyi…… 67

6.4.5. Tane boyut ve dağılımı ölçümü…… 68

6.4.6. Kuru küçülme ölçüm deneyi…… 68

6.4.7. Kuramsal viskozite değerinin hesaplanması…… 68

6.4.8. Deformasyon ölçüm deneyi…… 70

6.4.9. Mukavemet ölçüm deneyi…….. 70

6.4.10. Toplam küçülme ölçüm deneyi…… 71

6.4.11. Renk ölçüm deneyi…….. 71

6.4.12. Çamur hazırlama…… 72

6.4.13. Optimum elektrolit miktarı tayini……. 72

6.4.14. Sinterleme davranışı deneyi…… 72

6.4.15. Ham yoğunluk ölçüm deneyi…… 73

6.4.16. Su emme ölçüm deneyi…….. 74

6.4.17. Işık geçirgenliği deneyi……... 74

6.5. Kullanılan Malzemeler için Deney Sonuçları ve Tartışma……. 75

6.5.1. Elek bakiyesi ölçümü……..… 75

6.5.2. Özlü hammaddelerin akış ve kalınlık alma davranışı……. 76

6.5.3. Özlü hammaddelerin küçülme hızlarının tespit edilmesi……. 77

6.5.4. Özlü hammaddelerin kuru mukavemet değerleri…… 79

6.5.5. Özlü hammaddelerin deformasyon davranışı…….. 80

6.5.6. Kullanılan hammaddelerin renk ölçüm sonuçları…… 80

6.5.7. Kullanılan hammaddelerin faz analiz sonuçları…… 81

6.5.8. Kullanılan hammaddelerin ısıl analiz sonuçları…… 82

6.6. Porselen Bünye Deney Sonuçları ve Tartışmalar…….. 86

6.6.1. Çamur Tane Boyut ve Dağılımı……... 86

6.6.2. Çamur reolojik özelliklerine ait sonuçlar……. 87

6.6.3.Diferansiyel termal analiz……. 88

6.6.4.Yoğunluk ölçümü sonuçları…….. 89

6.6.5. Ham mukavemet ölçüm sonuçları…… 92

6.6.6. Sinterleme davranışı……. 94

6.6.7.Mineralojik faz analiz sonuçları…….. 98
6.6.8. Amorf faz viskozite değerinin hesaplanmasına ait sonuçlar… 101
6.6.9. Toplam küçülme, yığınsal yoğunluk, % su emme ve açık porozite sonuçları……...……... 105
6.6.10. Deformasyon Ölçüm Sonuçları…….….. 124
6.6.11. Isıl genleşme davranışları……. 129
6.6.12. Işık geçirgenliği sonuçları…… 132
6.6.13. Renk ölçüm sonuçları……... 138
6.6.14. Mikroyapı analizi sonuçları…….. 140

7. MALİYET ANALİZİ 153

8. GENEL SONUÇLAR 155

9. ÖNERİLER 158

10. KAYNAKLAR 159

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Kaolen partiküllerinin morfolojisi……...…….. 19

3.2. Kaolen toz kompaktı için sinterleme kinetik eğrisi….…….…….… 21

3.3. 1500 ºC'de 1 saat sinterlenmiş numunenin kırılmış yüzeyi…….…… 21

3.4. Sinterlenmiş numune için pres yönüne dik yönde alınmış SEM görüntüleri……..……..... 22

3.5. Silika polimorfları için dönüşümler ve hacimsel değişimler…… 23

3.6. Cam eriyik içinde albit ve ortoklas için viskozite değişimi……. 27

3.7. Ortoklas + Kuvars karışımının sıcaklık etkisi ile viskozite değişimi... 27

3.8. Potasyum Feldispat için küçülme-genleşme eğrisi…… 29

4.1. Porselen üretimi iş akış şeması…….…. 32

4.2. İzostatik pres şematik görünümü…….…. 35

4.3. İsotatik press kalıp örneği…….……. 35

4.4. Dorst marka isostatik pres örnek görüntüleri…….…. 36

4.5. Tornada tabak şekillendirilmesi örnek gösterimi…… 37

4.6. Alçı kalıp örneği……. 38

4.7. Daldırma yöntemi ile sırlama örneği……. 40

5.1. Süreç ya da sistemin genel modeli…….…… 54

5.2. 2^2 asarım kombinasyonları…….…….…….. 57

6.1. Reçetelerde kullanılan kuvars ve ortoklas türünün gösterimi……..… 61

6.2. 1150 ºC pişirim sıcaklığında uygulanan fırın rejim grafiği……. 65

6.3. 1175 ºC pişirim sıcaklığında uygulanan fırın rejim grafiği……..… 65

6.4. 1200ºC pişirim sıcaklığında uygulanan fırın rejim grafiği…….. 66

6.5. 1250ºC pişirim sıcaklığında uygulanan fırın rejim grafiği…….. 66

6.6. Deformasyon ölçümü…… 70

6.7. Işık Geçirgenliğinin ölçümü için hazırlanmış düzenek……. 75

6.8. Kaolen-1 için küçülme hız grafiği……. 78

6.9. Halloysit için küçülme hız grafiği…….… 79

6.10. Kaolen-2 için küçülme hız grafiği…….. 79

6.11. Halloysit için XRD desenleri……..…… 82

6.12. Kaolen-1 için XRD paterni…….… 82

6.13. Halloysit için DTA analizi…… 83

6.14. Kaolen-1 için DTA analizi…… 84

6.15. Kaolen-2 için DTA analizi…….. 85

6.16. Hazırlanan reçeteler için farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi……. 87

6.17. T1011, T1012, T1031 ve T1033 kodlu numuneler için ısıl analizi sonuçları……..…..……. 89

6.18. Ham yoğunluk değişimi için pasta grafiği……. 90

6.19. Kuvars ve ortoklas için ham yoğunluk değişimi temel etki grafiği… 91

6.20. Porselen bünye çamuru D50 değerinin ham yoğunluk sonucuna olan etkisi……..…...…….. 91

6.21. Ham mukavemet değişimi için pasta grafiği…….…… 94

6.22. Kuvars ve ortoklas için ham mukavemet değişimi temel etki grafiği.. 94

6.23. T1011 kodlu numune için dilatometre eğrisi…… 95

6.24. T1033 kodlu numune için dilatometre eğrisi…… 96

6.25. T1021 kodlu numune için dilatometre eğrisi…… 96

6.26. T1022 kodlu numune için dilatometre eğrisi…… 97

6.27. Porselen bünye çamur tane boyutu D50 değerinin küçülme davranışına olan etkisi…….…….…….……...…. 98

6.28. 1250 ºC'de pişirilmiş T1012, T1022, T1032 kodlu numuneler için XRD paternleri…… 99

6.29. 1150 ºC'de pişirilmiş T1012, T1022 VE T 1032 kodlu numuneler için XRD paternleri…….…… 99

6.30. T1012 numunesi için 1150 ve 1250 ºC pişirim sonucu XRD paternleri…… 101

6.31. Reçetelerin pişirim sonucu oluşan faz oranları…… 101

6.32. T1011, T1022 ve T1033 kodlu bünyeler için amorf faz viskozitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi……..…….. 102

6.33. Porselen bünye çamur D50 değerinin amorf faz viskozitesine olan etkisi……...…… 103

6.34. D50 değerine karşılık mikroyapıda bulunan amorf faz % değişimi... 104

6.35. Toplam küçülme değeri için pasta grafiği…… 107

6.36. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için toplam küçülme değişimi temel etki grafiği……...……..... 107

6.37. Yığınsal yoğunluk için pasta grafiği…… 110

6.38. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için yığınsal yoğunluk değişimi temel etki grafiği……...……. 110

6.39. Amorf faz % oranı ile yığınsal yoğunluk arasındaki ilişki…….. 111

6.40. Su emme değeri için pasta grafiği…….. 114

6.41. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için su emme değişimi temel etki grafiği……..…… 114

6.42. Açık porozite değeri için pasta grafiği…….. 117

6.43. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için açık porozite değişimi temel etki grafiği…… 117

6.44. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranının toplam küçülme değeri ile olan etkileşimi grafiksel gösterimi…….……. 118

6.45. Toplam küçülme değeri ve tane boyutu (D50) ilişkisi……. 119

6.46. Taneler arası geometrik etkileşim…… 120

6.47. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranın su emme değerine olan etkisi…… 121

6.48. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranın açık porozite değerine olan etkisi…… 122

6.49. 1250ºC - 830 dak. rejiminde pişirilmiş T1011 kodlu numunede gözlemlenen kabarcıklanma hatası……..… 123

6.50. Deformasyon değeri için pasta grafiği……. 126

6.51. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için deformasyon değişimi temel etki grafiği…… 126

6.52. Mikroyapıda bulunan camsı (amorf) faz oranının deformasyon değerine olan etkisi……... 127

6.53. Farklı sıcaklıklarda pişmiş numunelerin deformasyon değerinin tane boyutu D97 µm değerine bağlı olarak değişim grafiği…….. 128

6.54. 1250 °C'de pişirilmiş numuneler için amorf faz viskozite değişiminin deformasyon değerine olan etkisi……..…… 128

6.55. T1011 kodlu numunenin 1250 ºC/830 dakika rejiminde gösterdiği deformasyon sonucu bardağın ağız kısmında meydana gelen şekil bozukluğu…….……... 129

6.56. T1011 ve T1033 koldu numuneler için dilatometre eğrisi…… 129

6.57. Kuvars tane boyutundaki değişimin ısıl genleşme katsayısı değerine olan etkisi……..…….. 131

6.58. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranının ısıl genleşme katsayısına olan etkisi……..……. 132

6.59. Mikroyapıda bulunan kristalin kuvars oranının ısıl genleşme katsayısına olan etkisi……..…. 132

6.60. Işık geçirgenliği için pasta grafiği…….. 135

6.61. Işık geçirgenliği için temel etki grafiği…… 136

6.62. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranının ışık geçirgenliği değerine olan etkisi……..……... 136

6.63. Mikroyapıda bulunan müllit oranının ışık geçirgenliği değerine olan etkisi……..…… 137

6.64. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranının beyazlık (L*) ölçüm sonucuna olan etkisi……..…….. 139

6.65. T1033 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü……. 140

6.66. T1022 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü…….. 141

6.67. T1031 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü…… 141

6.68. T1033 kodlu numune için 1250 °C pişirim parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü…… 142

6.69. T1022 kodlu numune için 1250 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü…… 142

6.70. T1011 kodlu numune için 1250 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü…… 143

6.71. Amorf faz viskozite değerinin, açık porozite oranına olan etkisi…. 144

6.72. T1033 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü……... 145

6.73. T1022 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü…… 146

6.74. T1011 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü……... 147

6.75. T1022 kodlu numune için 1250 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü…… 148

6.76. T1011 kodlu numune için 1250 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü…….. 149

6.77. 1150 °C'de pişirilmiş T1022 kodlu numunede yer alan ikincil müllit kristallerine ait EDX analizi…….. 150

6.78. 1250 °C'de pişirilmiş T1011 kodlu numunede yer alan ikincil müllit kristallerine ait EDX analizi……. 151

6.79. 1250 °C'de pişirilmiş T1033 kodlu numunede yer alan birincil müllit kristallerine ait EDX analizi……..... 151

7.1. Hammadde ve gaz tüketim yönü ile reçete maliyetleri kıyaslama… 154

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Standart ve düşük sıcaklık porselen için enerji maliyeti kıyaslaması……. 2

3.1. Kaolen tane boyutunun kırılma modulüne etkisi……... 18

4.1. Farklı fırın tipleri için 1400 ºC sıcaklıkta üretim süreleri ve yakıt tüketim miktarları……..……... 41

4.2. Farklı sıcaklıklarda 3 saatlik pişirim sonrası oluşan fazlar……... 45

5.1. 2 faktörlü bir deney için Anova Tablosu…….. 55

6.1. Kullanılan hammaddeler için kimyasal analiz sonuçları …… 60

6.2. Kuvars, ortoklas ve albit numuneleri için tane boyut ve dağılımları…… 61

6. 3. Hazırlanan reçete kimyasal ve seger analizi sonuçları…… 62

6.4. Pişirim öncesi deneyler için faktörler ve seviyeleri…….. 64

6.5. Pişirim sonrası deneyler için faktörler ve seviyeleri…….… 64

6.6. Katkı parametreleri…….. 69

6.7. Kullanılan özlü hammaddeler için 63 µm elek bakiye değerleri…….. 76

6.8. Özlü hammaddeler ile çamur hazırlama esnasında kullanılan kuru madde, su ve cam suyu miktarları……... 77

6.9. Özlü hammaddelerin litre ağırlığı, akma zamanı ve kalınlık alma değerleri…….. 77

6.10. Özlü hammaddeler için pH ölçüm sonuçları…….. 77

6.11. Kaolen-1'in zamana bağlı olarak % küçülme değeri…… 78

6.12. Halloysit için zamana bağlı olarak % küçülme değeri…….. 78

6.13. Kaolen-2 için zamana bağlı olarak % küçülme değeri …….. 79

6.14. Özlü hammaddelerin kuru mukavemet ölçüm sonuçları …… 80

6.15. Özsüz hammaddelerin 1250°C pişirim sonrası deformasyon ölçüm sonuçları…….…. 80

6.16. Hammaddeler için renk ölçüm sonuçları (1250 ºC pişirim sonrası)….. 81

6.17. Kaolen-2 için faz analizi (%)…… 82

6.18. Hazırlanan çamurların tane boyut ve dağılımları…….…..… 86

6.19. Reçeteler için optimum elektrolit miktarı……. 88

6.20. Reçeteler için litre ağırlığı, elektrolit miktarı ve akış değerleri……. 88

6.21. Ham yoğunluk ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri…… 90

6.22. Ham yoğunluk değerleri için Anova Tablosu…… 90

6.23. Reçeteler için ortalama ham mukavemet ve standart sapma değerleri.. 93

6.24. Ham mukavemet değerleri için Anova Tablosu…… 93

6.25. Amorf faz kompozisyonu (% mol) …… 102

6.26. Toplam küçülme ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri……. 105

6.27. Toplam küçülme değeri için Anova Tablosu…….. 107

6.28. Yığınsal yoğunluk ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri…… 108

6.29. Yığınsal yoğunluk için Anova Tablosu…… 110

6.30. Su emme ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri…… 112

6.31. Su emme değeri için Anova Tablosu…… 113

6.32. Açık porozite ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri……. 115

6.33. Açık porozite için Anova Tablosu…… 116

6.34. Deformasyon ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri……. 124

6.35. Deformasyon değeri için Anova Tablosu……. 125

6.36. 1200 ºC'de pişirilmiş numunelerin 30-550 ºC aralığında saptanmış termal genleşme katsayıları…….. 130

6.37. Işık geçirgenliği ve standart sapma değerleri……. 133

6.38. Işık geçirgenliği için Anova Tablosu…….. 134

6.39. Sert porselen mikroyapısında bulunan fazların refraktif indisleri….. 136

6.40. Renk ölçüm sonuçları……. 138

7.1. Kullanılan kuru bünye ve sır için % oranları ve miktarları……..… 153

7.2. Pişirimin yapıldığı fırın için gaz tüketim değerleri…… 153

1. GİRİŞ

Porselen; beyaz pişme rengine ve düşük poroziteye sahip ve kısmen şeffaf bir malzemedir. Kompozisyonunda kullanılan hammaddelerin karakteristikleri, oranları ve süreç şartlarına bağlı olarak birbirinden farklı fiziksel ve teknik özelliklere sahip porselen çeşitleri bulunmaktadır. Literatürde yer alan porselen çeşitleri; sert porselen, yumuşak porselen, vitrifiye ve yarı vitrifiye Çin porseleni, frit porseleni, magnezya porselenleri, yüksek feldispatlı porselenler ve kemik porselenleridir. Sert porselenler 1350 – 1400 ºC aralığında pişirilirken yumuşak porselenler 1200 – 1250 ºC aralığında pişirilirler.

Porselen ürünlerin satış maliyetinin belirlenmesinde, her ne kadar fiziksel özellikleri etkili olsa da, fiyat tespitinde temel parametre üretim maliyetidir. Bu nedenle oluşan rekabetçi ortam, gerek üreticileri, gerekse araştırmacıları üretim teknolojilerinin geliştirilmesi ve maliyet düşürücü çalışmaların yapılmasına yönlendirmektedir. Porselen sofra eşyası sektörü için, maliyet parametreleri; işçilik, hammadde, yakıt, elektrik, su ve genel giderler olarak ifade edilmektedir. Bu parametrelerin bir porselen fabrikası üretim maliyeti içindeki oranları yaklaşık olarak; enerji % 45-50, işçilik % 20-25, hammadde % 20-25 ve diğer giderlerden oluşur. Enerji maliyetinin azaltılması için en iyi yol, porselen pişirimi için kullanılan yakıt miktarını azaltmaktır. Yakıt tasarrufu için atılan en önemli adım ise tünel fırınların yerine hızlı pişirim fırınlarının kullanılmaya başlanmasıdır. Fırın içerisinde bulunan 1 ton ürünün pişirilmesi için hızlı pişirim fırınına göre tünel fırında 3 kat daha fazla enerji tüketimi gerçekleşmektedir. Bu nedenle hızlı pişirim fırınlarının porselen sofra eşyası üretiminde kullanılmaya başlanması önemli bir gelişme olarak kabul edilmektedir.

Kullanılan yakıt miktarının üretim maliyetine olan etkisinin yanı sıra dünya enerji krizi ve baca gazlarının çevresel kirlenmeye etkisi oldukça önemlidir. Enerji kaynakları olan kömür, fuel oil, benzin, doğal gaz gibi fosil yakıtlar, çevreye sera gazı olan karbondioksit verdikleri için küresel ısınmaya neden olmaktadırlar. Dünya da tüketilen enerji miktarının artışına paralel olarak CO_2 emisyonu da artmaktadır. Karbondioksit emisyonu en az olan fosil yakıt doğal gazdır. Karbondioksit dışında diğer başlıca sera gazları metan (CH_4),

hidroflorokarbon (HFC) ve kükürt hekza florürdür (SF_6). Alternatif enerji kaynaklarının kullanılması ve emisyonların azaltılması veya kesilmesi büyük maliyet tasarruflarının yapılmasına sebep olacaktır. İklim grubu isimli bir araştırma firması, sanayileşmiş ülkelerin karbondioksit emisyonlarını azaltarak karlarını yükselttiklerini rapor etmişlerdir. Rapora göre İngiltere'nin Enerji Eylem Programı emisyonları kısmada ülkeyi bir milyar dolardan fazla paradan kurtarmıştır (Spence, 2007).

Porselen üretiminde yakıt kullanımını azaltmak için pişirim sıcaklıklarının düşürülmesine yönelik çalışmalar büyük öneme sahiptir. Çizelge 1.1'de standart ve düşük sıcaklıkta pişmiş porselen için enerji maliyet kıyaslaması görülmektedir Çizelge verileri incelendiğinde pişirim sıcaklığı düşürülerek elde edilecek yakıt ve buna bağlı olarak maddi kazanç oldukça yüksek değerdedir (Müller, 2008).

Çizelge 1. 1. Standart ve düşük sıcaklık porselen için enerji maliyeti kıyaslaması (Müller, 2008)

Isıtma Ortamı	**: Doğal gaz**	
Kalorifik Değer	**: 8556 kcal/m^3**	
Yıllık tahmini tonaj	**: 3000 ton**	
Yıllık Ortalama Gaz Tüketimi		
Standart Porselen	1400 ºC (5000 kcal/kg)	1 753 156 m^3 doğal gaz
Düşük Sıcaklık Porselen	1250 ºC (3000 kcal/kg)	1 051 893 m^3 doğal gaz
Düşük Sıcaklık Porselen	1100 ºC (2000 kcal/kg)	701 262 m^3 doğal gaz
Yıllık Ortalama Maliyet (1 m^3 doğal gaz = 0.30 EUR temel alınmıştır)		
Standart Porselen	1400 ºC (5000 kcal/kg)	525 947 EUR
Düşük Sıcaklık Porselen	1250 ºC (3000 kcal/kg)	315 567 EUR
Düşük Sıcaklık Porselen	1100 ºC (2000 kcal/kg)	210 379 EUR

Pişirim sıcaklığının düşürülmesi için sır ve bünye bileşimleri ve bu bileşimlerin özellikleri üzerine çalışmalar yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Porselen üretiminde kullanılan başlangıç hammaddelerinin kompozisyonları, tane boyut ve dağılımları, karıştırma ve şekillendirme şartları ve sinterleme sürecindeki etkili parametreler olan; fırın atmosferi, pişirim sıcaklığı ve süresi; mikroyapının gelişimini, oluşumunu ve sinterleme esnasında oluşan fazların türlerini ve miktarlarını etkilerler (Braganca ve ark., 2006, Kobayashi ve ark., 1992).

Seramik kompaktı oluşturan ham bünyenin tane paketlenme homojenitesi, malzemenin nihai özellikleri ve sinterleme davranışını belirleyen anahtar faktörlerdir ve paketlenme yoğunluğu direkt olarak kompozisyonu oluşturan hammaddelerin tane boyut ve dağılımlarından etkilenen bir parametredir. Bu nedenle, süspansiyonun; reolojisi, süreç kabiliyeti ve paketlenme davranışı tane boyut ve dağılımına bağlıdır (Olhero ve ark., 2004, Lange ve ark., 1998). Porselenin mikroyapısı genel olarak; camsı fazla çevrelenmiş kristalin fazlar ve porlardan oluşur (Vela ve ark., 2007, Carty, 2002, Sanchez ve ark., 2002). Camsı faz, sinterleme sürecini kontrol eder ve, malzemenin mekanik ve dielektrik özelliklerini etkiler (Vela ve ark., 2007, Ctibor ve ark., 2005). Porselen bünye kompozisyonunda bulunan kuvarsın miktarı, tane boyut ve dağılımı ve diğer karakteristik özellikleri ürünün nihai mikroyapısını dolayısıyla da özelliklerini etkiler çünkü nihai üründe yüksek oranda kristalin kuvars bulunur. Pişirim esnasında küçük bir miktar kuvars çözünür ve önemli bir miktarı reaksiyona girmeden kalır.

Porselen sofra eşyası ve porselen-seramik karo ürünlerin pişirim sıcaklıklarının düşürülmesine yönelik olarak pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları:

- Tayçu, toplam ergitici oranı yüksek ve alternatif ergiticiler içeren reçetelerin seramik sağlık gereçleri pişirim koşullarına olan etkisi incelemiştir ve spodumen, spodumen-dolomit ve nefelinli siyenit alternatif ergitciler olarak belirli oranlarda sodyum feldispat yerine kullanılmıştır. Sinterleme kinetiği çalışmalarına göre amorf faz

miktarının artmasının seramik sağlık gereçleri sinterleme hızında etken bir parametre olduğu görülmüştür (Tayçu, 2009).

- Matteucci ve ark. porselen stoneware karo bünye reçetesinde, feldspat yerine soda kireç camı kullanarak sinterleme davranışlarını incelemişlerdir. Soda kireç camı ilavesinin bünyenin densifikasyon davranışını geliştirdiğini tespit etmişlerdir (Matteucci ve ark., 2002).
- Küçüker, porselen karo üretiminde öğütme verimliliği ve üretim süreçlerine etkilerini incelemiştir ve farklı öğütme sistemlerinin kullanımı ile bünyelerin sinterleme hızlarını arttırabileceği ve teknolojik özelliklerinin iyileştirilebileceğini belirlemiştir (Küçüker, 2009).
- Tarhan, porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkisini incelemiştir ve camsı faz kompozisyonlarında azalan MgO/CaO oranı ile özellikle Na_2O/LiO_2 oranı ve artan toplam alkali miktarı ile camsı fazların yumuşama sıcaklıkları ve viskozitelerinin belirgin bir şekilde düştüğünü belirlemiştir (Tarhan, 2010).
- Kadıoğlu, sert ve yumuşak porselenlerde pişirim sıcaklığının düşürülmesi için bünye reçetesine spodümen ilavesinin bünye özelliklerine olan etkisini incelemiştir ve spodümenin pişirim sıcaklığını düşürdüğünü tespit etmiştir (Kadıoğlu, 2009).
- Baran ve ark., tek pişirim bünye reçetesinde, bor içerikli firit kullanmışlardır ve anortit oluşum sıcaklığını 100 °C düşürmüşlerdir (Baran ve ark., 2003).
- Mukhopadhyay ve ark., porselen bünyelerde profillit kullanımının vitrifikasyon ve fiziksel özelliklerini etkilerini incelemiştir. Çalışmada kuvars yerine profillit kullanılmıştır ve neticede erken vitrifikasyon sağlanmıştır. Bunun yanı sıra porselen bünyenin ısıl genleşme katsayısı, küçülme değeri azalmış, mukavemeti ise standart bünyeden daha yüksek olmuştur (Mukhopadhyay ve ark., 2006).
- Sert porselen bünyelerde pişmiş atık kullanımının sinterleme davranışına etkileri Karamov ve ark. tarafından incelenmiştir ve 1300-

1350 °C aralığında sinterleme davranışı ve mekaniksel özelliklerin geliştirildiği saptanmıştır (Karamanov ve ark., 2006).

- Esposito ve ark. porselen ve stoneware karolarda potasyum feldspat yerine nefelin siyenit kullanarak sinterleme zamanını 75 dakika kadar azaltmışlar ve por boyutunu inceltmişlerdir ve ayrıca bünyelerin mekaniksel özellikleri daha iyi hale getirilmiştir (Esposito ve ark., 2005).
- Mukhopadhyay ve ark. stoneware bünyelerde farklı ve uygun oranlarda talk/feldspat karışımının vitrifikasyon sıcaklığını düşürdüğünü belirlemişlerdir (Mukhopadhyay ve ark., 2003).
- Youssef ve ark. duvar ve yer karosu bünyelerinde soda camı kullanarak hammadde ve enerji maliyetini düşürmeyi hedeflemişlerdir ve bu ilave ile yoğunlaşma özelliklerinin geliştiğini saptamışlardır (Youssef ve ark., 1998).
- Gennaro ve ark, porselen stoneware karolarda zeolitlerin sinterleme ve teknolojik özelliklere olan etkini incelemişlerdir ve pişme küçülmesinin arttığını, porozitenin ise azaldığını tespit etmişlerdir (Gennaro ve ark., 2003).
- Tulyaganov ve ark, porselen bünyede % 1-7 aralığında Li_2CO_3 kullanarak, Li_2O oranı %1.5 değerini aşmaması halinde, pişirim sıcaklığını 100 – 120 °C aralığında düşürülmüştür (Tulyaganov ve ark., 2006).
- Lepkova ve ark, düşük sıcaklık porselen sentezleri ve özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma da pişirim sıcaklığını azaltarak, talk ve farklı oranlarda $BaCO_3$-ZnO karışımlarını bünye reçetesine ilave etmişlerdir. Çalışmada talk kullanımı ile 1240 °C'de %0.1-0.3 aralığında su absorbsiyonu değerini sağlayabilmişlerdir. $BaCO_3$-ZnO karışımlarının ilavesi ile de pişirim sıcaklığının azaltılabileceğini belirtmişlerdir (Lepkova ve ark., 1998).
- Tucci ve ark. porselen stoneware karoların mekanik özelliklerini geliştirmek için yaptıkları çalışmada spodumen kullanmışlardır ve

spodumenin sinterleme sıcaklığını düşürdüğünü tespit etmişlerdir (Tucci ve ark., 2007).

- Kurama ve ark. duvar karosu bünye reçetesinde bor atıklarını kullanımı ile sıvı faz miktarını arttırarak vitrifikasyon derecesinin geliştiğini saptamışlardır (Kurama ve ark., 2007).
- Tulyaganov ve ark. ZnO içerikli sırı, bünye reçetesinde kullanarak, sinterleme aralığını genişletmişlerdir (Tulyaganov ve ark., 2007).
- Luz ve Riberio, porselen stoneware bünye reçetesinde, feldispat yerine cam tozu kullanarak, istenen fiziksel özellikleri sağlamışlar ve cam tozunun feldispat yerine kullanılabilecek bir ergitici olduğunu göstermişlerdir (Luz ve ark., 2007).
- Pontikes ve ark. tuğla kiremit bünyelerinde Bayer süreç atığı olan boksit kullanarak sinterleme sıcaklığını azaltmışlardır (Pontikes ve ark., 2007).

Bu çalışmada daha az enerji ile yumuşak porselen üretiminin yapılabilmesi için faktöriyel deneysel tasarım metodu kullanılarak kuvars ve ortoklas tane boyut ve dağılımının porselen bünye pişirim sıcaklığı ve teknik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

2. PORSELEN TANIMI VE TARİHÇESİ

İlk sert porselen 1709 yılında Meissen fabrikasında sır altı mavi ve düşük tranparantlıkta üretilmiştir (Uda ve ark., 1999). Sert porselen klasik bileşimi; % 50 Kaolen, % 25 Feldispat ve % 25 Kuvarsdan oluşur. Üretim şartlarına göre, kullanılan hammaddelerin oranları değişebilir. Bisküvi pişirimi düşük sıcaklıkta (900 – 1000 °C) , sır pişirimi ise (1350 – 1400 °C) daha yüksek sıcaklıkta yapılır. Bisküvi pişirimi ile mamulün sırlama esnasında gerekli mukavemete sahip olması ve bünyesinde bulunan ya da bulunabilecek karbon içerikli bileşenlerin sırlama öncesi yanarak bünyeden uzaklaşması ve bu sayede gaz kabarcığı ve pinhole gibi problemlerin önlenmesi sağlanır.

Sert porselen ürünler sofra eşyası olarak kullanımlarının yanı sıra yüksek aşınma direncine ve kimyasal dayanıma sahip oldukları için laboratuar gereçleri ve ısıl şok direncinin yüksek olması nedeniyle fırın kabı olarak da kullanılırlar.

Yumuşak porselen ise adını mekanik dayanımından ziyade, sert porselen ile kıyaslandığında daha düşük pişirim sıcaklığına sahip olması nedeniyle almıştır. Yarı saydam, genel olarak beyaz renkli ve 1320 °C altında vitrifiye olmuş porselenlerdir (Arcasoy, 1995). Yumuşak porselen ilk kez 1575 yılında çalışılmaya başlansa da başarılı bir sonuç alınamamıştır (Ryan ve Redford, 1997).

Vitrifiye ve yarı vitrifiye Çin porseleni narin yapılı ve ışık geçirgenliği yüksek bir porselen çeşididir. Bisküvi pişirim sıcaklığı (1100-1200 °C) sır pişirim sıcaklığından (950-1100 °C) daha yüksektir. Düşük sır pişirim sıcaklığına sahip olması nedeniyle renklendirilebilme özelliği sert porselenden daha yüksektir (Rado, 1988).

Firit porseleni seramik metotları ile üretilmiş, cam ve seramik bileşimi olan ve porselensi görünüme sahip ‘’süt camı’’ olarak tanımlanan değerli bir teknolojik gelişmedir. Yüksek oranda silika ve alkali içeriğine sahip olup, düşük oranda alümina içerir ve pişirim sıcaklığı 1300 °C civarıdır (Rado, 1988).

Magnezya porseleni yüksek oranda talk ya da sepiyolit kullanımı ile üretilen bir porselen çeşididir. Madrid ve Sevr'de porselen üretiminde kullanılmıştır (Rado, 1988)

Yüksek feldispat porseleni %30-40 Kil, %25-30 Kuvars ve %30-40 Feldispat içeren bir çeşit yumuşak porselendir. Seger ve Japon porseleni de bu grup içinde yer alır. Bisküvi pişirimi 850 -1000 °C'de, sırlı pişirimi ise 1250-1300 ° sıcaklıkta gerçekleştirilir (Rado, 1988).

Kemik porseleni ilk kez Spode tarafından 1794 yılında İngiltere'de üretilmiştir. Bu porselen türünün esas yapısını kemik külü oluşturur. Genellikle sığır kemikleri kullanılır ve bu kemikler su buharı ile yağlarından arındırılır, yıkanır ve bol havalı olarak beyaz bir kül oluşuncaya kadar kızdırılır. Kemik külü yaklaşık olarak %85 oranında kalsiyum fosfat –$Ca(PO_4)_2$ içermektedir. $CaCO_3$, $MgCO_3$ ve SiO_2 içerir. Kemik porseleni çamurunun yapısında %20-45 Kaolen, %7-30 Pegmatit veya Feldispat ve %30-60 kemik külü içerir. Kemik porselenlerinin en büyük özelliği ışık geçirgenliklerinin fazla olmasıdır. Çamur çoğunlukla özsüz hammaddelerden oluştuğu için Şekillendirilmesi güçtür ayrıca pişirim aralığı dardır ve pişme küçülmesi yüksekdir (Rado, 1988, Rado, 1980, Arcasoy, 1995).

Porselen ilk olarak Çin'de M.Ö. 185 yıllarında bulunmuştur. Tanınması ve yaygınlaşması, ilkel porselenden Seladona geçişin olduğu Doğu Han Hanedanlığı ile başlamıştır. Bilinen ilk mavi- beyaz porselen Tang Hanedanlığına (M.S. 618-907) aittir (Yanga ve ark., 2005).

Porselenin Avrupa'da tanınması, Marco Polo'nun Çin'den İtalya'ya porselen eşyalar getirmesi ile başlamıştır. Daha sonra Portekizli tüccarlarında taşıdığı porselenler, haçlı seferlerinin de etkisi ile tüm Avrupa'da hayranlık uyandırmış ve giderek yaygınlaşarak kullanıma başlanmıştır (Cooper, 1995, Hench, 1998).

Avrupa'da porselen 10. yüzyıldan beri kullanılıyor olmasına rağmen ancak 17. yüzyılda Avrupa'lı porseleni araştırmaya başlamıştır. Avrupa'da ilk sert porselen 1709 yılında Almanya'da Meissen fabrikasında üretilmiş olup, J. G. Hoeroldt ve J.J. Kaendler tarafından geliştirilmiştir (Uda ve ark, 1999).

Porselen Türkiye'de ilk olarak Osmanlı imparatorluğu zamanında, 18. y.y. sonlarında, İstanbul-Haliç yöresinde özellikle Galata ve Balat'daki küçük atölyelerde üretilmeye başlanmıştır. İlk porselen fabrikası olan Yıldız porselen ve Çini fabrikası, 1892 yılında Fransızların desteği ile kurulmuştur (Arcasoy, 1983).

Günümüzde Türkiye'de 8 adet büyük ve orta ölçekli fabrika bulunmaktadır. Büyük ve orta ölçekli firmalar arasında Güral Porselen (Kütahya), Kütahya Porselen (Kütahya), Porland Porselen (Bilecik), Sanat Toprak (Pazaryeri/ Bilecik), Keramika (Kütahya) ve Yıldız Çini (Topkapı/İstanbul) sayılabilir.

3. PORSELEN ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

Bu bölümde porselen sofra eşyası üretiminde kullanılan hammaddeler hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1. Kil

Kilin tanımı ilk olarak 1546 yılında Agricola tarafından yapılmıştır. Her ne kadar plastiklik, ince tane boyutu ve pişirilince sertleşmesi özelliği çoğunlukla sabit kalmışsa da, bu tanım o zamandan beri bilimin ilerlemesi ile keşfedilen yeni özellikleri sayesinde birçok kez değiştirilmiştir. Kil; doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşebilen ve/veya kuruma veya pişirim ile sertleşebilen bir malzemedir Kil için daha geniş bir tanımlama yapılacak olunursa, birim kristal üniteleri silis tabaka veya zincirleri ile alümina tabaka veya zincirlerinden meydana gelen, tanecik büyüklüğü 2 mikrondan ince tanelerin yüksek oranda olduğu, yassı şekilli, su ile karıştırıldığında plastik ve ham haldeki bünyede bulunan diğer bileşenleri birbirine bağlamak üzere bağlayıcı gibi davranan, pişirildiğinde sürekli sert kalan, sulu alümina- silikat grubu minerallere verilen genel bir isimdir. Genelde saf değillerdirler ve kuvars, feldispat, mika, piroksen, amfibol ve demir oksit gibi mineralleri de içerirler (Işık, 1996, Uz ve ark., 2008).

Kil mineralinin tabakaları arasında bulunan Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebilme özelliğine sahip oldukları için "*değişebilen katyonlar*" olarak isimlendirilmektedirler (Uz ve ark., 2008).

Killer, su ile karıştırıldıklarında plastik ve daha fazla su ilavesinde kolloid özellik kazanırlar. Bu özellikleri onların mekanik veya döküm yolu ile kalıcı şekil almalarını sağlar. Kil – su karışımlarında killer onlara ilave edilen su miktarına göre farklı özellik gösterirler. Bu özellikler; plastiklik, akıcılık, kolloid ve tiksotropik özelliklerdir. Kil minerallerinin kullanımını bu fiziksel özellikler, endüstriyel ve mühendislik etkiler. Tabaka yapıları birbirinden farklı kil türleri

bulunmaktadır. Bu yapılar, tek tabakalı, çift tabakalı, karışık tabakalı ve amorf yapılı kil mineralleri olarak birbirinden ayrılır.

3.1.1. Tek tabakalı kil mineralleri

Bu gruptaki yapı tabakaların birbiri ardınca sıralanması ile oluşur. Silis tetrahedrasındaki oksijenlerin oktahedra katyonları ile bağlanırlar. Altı oksijenle simetrik bir dizilmeye sahip olabilecek katyon sayısı sınırlıdır. En yaygın olan katyonlar Al^{+3}, Fe^{+3}, Mg^{+2} ve Fe^{+2} 'dır.

Tek tabakalı kil mineralleri katyon yüklerine göre üç değerli ve iki değerli katyonlar olarak iki alt gruba ayrılır. Trivalent katyonlar içeren grup, pek çok önemli kaolen grubunu içerir. Silisyum-oksijen düzlemi bir anyonla alüminyum atomuna bağlanır. Alüminyum atomu ise gibsit ($Al(OH)_3$) düzlemi gibi bir düzenlenmeye sahiptir ve oksijen ve hidroksil birimlerinden oluşan altı anyonla koordinelidir. Kaolen minerallerinin tümü ideal $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ bileşiminde oluşur ve sadece tabakaların birbirine göre düzenlenmeleri farklıdır. Nakrit birim hücrede alternatif kaymalara sahip altı kaolen tabakasına sahiptir, c- boyutu =43 Aº. birim hücre ortorombiğe benzer. $\alpha = \beta$ =90º-/+10'dir. Dikit belki de mükemmel kristal oluşuma sahip tek kaolen mineralidir. Birim hücrede paketlenmiş birimler sağa ve sola kaymış durumda bulunur. Halloysit, kaolenitin aksine birden fazda formda bulunabilir. Hidrate halloysit su içeren şeklidir. Normal halloysit kompozisyon olarak kaolenit mineraline benzer ve hidrate halloysitin tabakalar arası suyunu kaybetmiş şeklidir. Hidrate halloysit $Al_2O_3.2SiO_2.4H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir. Yani kaolenite göre 2 mol fazla su içermektedir. Normal halloysit ise kaolenite benzer kimyasal formüle sahiptir. Tabakalar arası mesafe 10.1 Aº'tur ve dehidrate (susuz) formunda 7.2 Aº'a düşer. 2.9 Aº 'luk fark; tabakalar arasında bir su tabakasının olduğunu göstermektedir.

Kaolen minerallerinin kristal boyutu birbirinden farklıdır. Nakrit ve dikit büyük tanelerden oluşur ve normal mikroskopla gözlem yapılabilir. Kaolenit daha küçüktür ve sadece birkaç mikron boyutundadır; halloysit kristali de küçüktür ve 1 mikronu nadiren geçer. Livesit kristalleri ise 35000 defa büyüten elektron mikroskobunda dahi rahatlıkla gözlemlenmez. Bu boyutsal farkla kristal yapısından veya c- boyutundaki değişikliklerden kaynaklanmaktadır.

Kaolen tabakalarının paketlenmesi oyun kartlarına benzetilebilir. Nakrit'te her bir kart alttaki kartın tan üzerinde olduğu için büyük yapılar meydana gelebilir. Dikit'te ise tek bir yönde kayma meydana gelir (6-7 º). Kaolenitte de tek bir yönde kayma vardır ancak bu kayma daha fazladır (14-15 º). Livesit iki yönde yer değiştirmeye sahiptir. Yer değiştirme bir yönde rastgele, diğer yönde ise düzenlidir (Grimshaw, 1971).

3.1.2. Çift tabakalı kil mineralleri

Birim kristal hücresi iki silikat tetrahedrası ve bir alümina oktahedrasının oluşturduğu yapılardır Yani gibsit gibi bir hidroksil takasının hem altında hem de sütünde hekzagonal silis ağa bağlanarak bir sandviç yapısı oluşturur (Grimshaw, 1971).

Alüminyum iyonu bulunduğu zaman oktahedradaki üç pozisyondan sadece iki tanesi işgal edilir. Bunun sonucunda oktahedral çift tabaka oluşur ve bu temel yapıya profillit tabakası denir. Bu birimin ideal kimyasal formülü $Al_2O_3.4SiO_2.H_2O$ veya yapısal formülü $Al_2(Si_2O_3)_2(OH)_2$ olarak gösterilebilir.

Oktahedral tabakada alüminyum yerine Mg, Fe veya başka bir iki değerli katyon yer alabilir. Bu tabakaya talk tabakası denir ve $3Mg.4SiO_2.H_2O$ kimyasal veya $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ yapısal formülüne sahiptir. Hem profillit hem de talk tabakaları elektriksel olarak nötrdür.

Seramik malzemelerin ham veya pişmiş durumlarında minerallerin çoğu bu temel yapıya dayanmaktadır. Montmorillonit, mika, illit, klorit ve vermikulit bu temel yapıdan sadece küçük sapmalar nedeniyle farklıdır.

3.1.3. Karışık tabakalı kil mineralleri

Killi hammaddelerin pek çoğu, birden çok kil minerallerinin karışımından meydana gelir. Bu gibi karışımlarda, kil minerallerinin tane boyu ve geometrik şeklinde değişme yoktur. Karışık tabakalı kil minerallerinde, tabaka yapılı ünitenin her bir tabakası farklı kil minerallerinden meydana gelir. Karışık tabakalı yapıların X-ray difraktometre analizleri özellikle tabaka düzenlenmesi karışık

olduğunda çok zordur. Farklı tetrahedral ve oktahedral yapılar arasındaki yakın benzerlikler, tabakaların düzenli ve düzensiz olarak karıştıkları karışık tabakalı minerallerin oluşumuna neden olmaktadır.

Düzensiz karma tabakalı yapılarda tabakaların istiflenmesi tesadüfi ve tekrarlanmaları tekdüze değildir. Bunlar genellikle illit, montmorillonit, klorit ve vermikülitin karma tabakalarıdır. Çeşitli killerden oluşan bu killere özel isim verilmez ve tabakaların karışımı olarak isimlendirilir Bu yapıya sahip mineraller $Mg_8(OH)_4Si_{12}O_{30}$ kimyasal formülüne sahip sepiyolit ve (Mg, $Al)_5(OH)2Si_8O_{20}4H_2O+4H_2O$ kimyasal formülüne sahip poligorskittir. Poligorskit formülündeki son dört su molekülü kafesin boşluklu olması durumunda serbest sudur (Grimshaw, 1971)

3.1.4. Amorf kil mineralleri

Allofan grubu kil minerallerinin genel kimyasal bileşimi X Al_2O_3. Y SiO_2. Z H_2O'dur. SiO_2 / Al_2O_3 oranı 0.5 – 0.18 arasında değişmektedir. Bu oran diğer kil minerallerinden daha azdır. Saf olduklarında saydam ve renksiz iken, safsızların etkisi ile kahverengi, sarı, yeşil ve mavi olmaktadır. Ayrıca allofanların alkali ve toprak alkali içeriği diğer killerden çok azdır (Grimshaw, 1971).

3.1.5. Kil içinde çözünebilir tuzların etkileri

Eğer doğal bir kil fazla miktarda tuz içeriyorsa 'crowding etkisi' yaratarak kil flokule olur. Böyle bir durumda deflokulant ilavesi çok az etki sağlar. Filter presleme ile çözünür tuzların büyük bir kısmı uzaklaştırılabilir fakat bir miktarı kalır ve bu kalan kısım ancak kimyasal olarak uzaklaştırılabilir. Kalsiyum sülfat ($CaSO_4$) en fazla bulunan halidir. Bu kirliliğin bulunması durumunda uzaklaştırma için en iyi yol baryum karbonat ($BaCO_3$) ilavesinin yapılmasıdır. Bu ilave ile Eşitlik 3.1'e göre reaksiyon gerçekleşir.

$$CaSO_4 + BaCO_3 \longrightarrow \downarrow BaSO_4 + \downarrow CaCO_3 \qquad (3.1)$$

$BaSO_4$ ‘ün çözünürlüğü $CaSO_4$ den çok daha azdır ve bu nedenle deflokülasyonu çok daha az etkiler (Worrall, 1982).

3.1.6. Killerin tane boyutu ve şekli

Kaolenit, dikit ve nakrit, çok ince hekzagonal şekilli yassı kristallerdir ve bu kristallerin boyutu 0.1-2 mikron aralığındadır. Ancak 20 mikron çapında kristaller bulunmaktadır. Çok ince tane boyutuna sahip oldukları için tane boyutları en iyi elektron mikroskobu altında saptanabilir. Halloysit taneleri tüp şeklindedir. Kil minerallerinin tek taneleri oldukça serttir ve mekaniksel bir kuvvet ile parçalanmaları oldukça güçtür. Montmorillonit ince ve yassı kristallerden oluşur. Tane boyutları 0.01 – 2 mikron aralığındadır bu nedenle elektron mikroskobunda bile ayrıştırılmaları oldukça güçtür (Worrall, 1982).

3.1.7. Kil-su sisteminin önemi

Kilin karakteristik özelliklerinden biri su ile karıştırıldığı zaman sıkı bir kütle oluşturmasıdır. Bu kütle istenen şekle kalıplanabilme özelliğine sahiptir yani plastiktir. Kilin su ile temas etmesi neticesinde oluşan bu karakteristik özellik onun kolloidal özelliklerinden kaynaklanır.

Kil-su sistemlerinin deflokülasyonu, sistemdeki doğal olarak oluşmuş iyonların türü ve miktarına, katyon değişimine, su içindeki çözünebilir tuzlara ve deflokülant miktarına bağlıdır. Bunu destekleyen koşullar:

- Büyük ve etkili şekilde hidrate olmuş tek değerli katyonlar,
- Diğer katyonların çökelmesi,
- Tercihli şekilde adsorbe olmuş OH- fazlalığı,
- Hofmeister anyon adsorpsiyon serisindeki düşük değerlikli anyon çökelmesi,
- Solüsyondaki düşük iyon konsantrasyonu,
- Difüze olmuş çift tabakanın geliştirilmesidir.

Kil-su süspansiyonlarında tam bir deflokülasyonun gerçekleşmesi için partikül köşelerindeki yükün negatif olması gerekmektedir. Bunun için çok

değerlikli iyonların tek değerli alkali iyonları ile katyon değişimi gerçekleştirerek suda kısmen ayırmak gerekir. Diğer bir önemli nokta da sistemin pH değeridir. Sistemin pH değeri 5'in altında olduğu durumda ortalamada fazla miktarda H+ iyon konsantrasyonu bulunur. Bu durumda silisyum ve alüminyum tarafından paylaşılan oksijenin köşelerine ve alüminyuma bağlı hidroksil grubuna bağlanır. Çünkü yapıdaki her anyon yarım pozitif yüke ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca bir hidrojen iyonu sadece silisyuma bağlı oksijene de bağlanır ve sonuçta kısmen doyurulmamış negatif valans değeri tamamen ortadan kalkar. Kil plakalarının köşelerindeki pozitif yük kendini dengelemek için diğer kil partikül yüzeyindeki negatif yüke ihtiyaç duyacağından en azından bir kısım partikül köşeden yüzeye etkileşime girerek sonuçta flokulasyona uğrar. PH değeri 7'nin üzerine ulaştığı zaman hidrojen iyon konsantrasyonu doyurulmamış hidroksil gruplarına bağ yapacak kadar değildir. Sonuçta, bir süre sonra köşelerde iyon değişimi sıfıra yakın bir değerdedir. Fakat nötral köşelerde halen Van der Waals çekim kuvvetlerinin varlığı tam bir deflokülasyona engel olur. Yüksek pH değerinde (10-12) hidrojen iyon konsantrasyonu o kadar küçük bir değerdedir ki adsorpsiyon hemen hemen hiç yoktur.

Bir seramik süspansiyonunda deflokulant kullanımının temel amacı, yüksek katı konsantrasyonunda istenilen akışkanlığın sağlanabilmesi ve çalışılabilir bir süspansiyon sağlanmasıdır. Buna bağlı olarak sağlanacak avantajlar kısaca özetlenecek olursa; yüksek katı oranına sahip bir süspansiyonun düşük sıvı oranından dolayı döküm yoğunluğu artacaktır ve şekillendirilen ürünün kurutma hızında artış sağlanacak, kuruma küçülmesi azalacak ve buna bağlı olarak kurutma sonrası üründe oluşabilecek çarpılıklar ve çatlaklar azalacaktır. Yüksek konsantrasyonda engellenen aglomerasyon miktarı ile şekillendirilen üründeki paketleme faktörünün artması ile daha yüksek yaş yoğunluk ve buna bağlı olarak pişirim esnasında küçülmelerin azalması, pişmiş üründeki oluşabilecek çarpıklıkta, çatlamada ve boyut değişimlerinde azalma ile sonuçlanacaktır.

Silikat, fosfat ve poliakrilat içerikli sodyum tuzları, karo, sağlık gereci, mutfak eşyası gibi birçok seramik ürününü üretiminde en yaygın olarak kullanılan

kimyasal ilavelerdir. Bu ilaveler sterik, elektrosterik ve bunun kombinasyonu etkiye sahip olan polielektrolitlerdir.

Sodyum silikatın deflokülasyon etkisi, kolloidal SiO_2 partiküllerinin ayrışması ve hidrololizi ile kil partikülleri ve sistemin pH değeri üzerinde etkili olmaktadır.

Kaolen grubu mineralleri için sodyum iyonları kararlılığa yardımcı olur ve deflokülasyonu tamamlar. Hidrojen ve kalsiyum iyonları ise flokasyona sebep olur. Deflokule kaolenler slip döküm uygulamalarında ve partikül boyutu tayininde gereklidir. Diğer taraftan flokule kaolenler ise filter presleme gibi susuzlaştırma süreçlerinde gerekli olabilmektedir. Genel olarak deflokule killer, flokule killere göre daha düşük viskoziteye sahiptir (Worrall, 1982).

3.1.8. Kil minerallerine sıcaklığın etkisi

Çoğu hidrate mineral ısıtıldığında, 100 ºC de en zayıf kimyasal bağ kırılarak su uzaklaşırken, kristal bağlı su Eşitlik 3.2'de belirtildiği gibi 500-600 °C sıcaklık aralığında dehidrate olur.

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O \qquad (3.2)$$

Suyun uzaklaşması ile yapı meta kaolen olarak isimlendirilir. Dış oktahedral tabakadaki hidroksil grupları iç taraftakilere göre daha kolay uzaklaşır ve dehidratasyon esnasında yapıda SiO_4 tetrahedral grup daha fazla kalır. 950 ºC sıcaklığın üzerine çıkılması ile SiO_4 grupları AlO_4 grupları ile kombine olarak Eşitlik 3.3'de belirtildiği gibi Al-Si spinel faz yapısı oluşur.

$$3Al_2Si_2O_7 \text{ (meta kaolen)} \longrightarrow Si_3Al_4O_{12} \text{ (Al – Si spinel)} + 4SiO_2 \text{ (amorf)} \qquad (3.3)$$

Müllit Al_2O_3-SiO_2 sisteminde oluşan sert, yoğun ve kararlı bir kristalin fazdır, tek başına yüksek sıcaklıklarda stabildir, termal genleşme katsayısı ve dilektrik kaybı düşüktür (Lee ve ark., 1994). Silis oranı yüksek olan killerde müllit oluşumu daha azdır ve yaklaşık olarak 1000 ºC civarında oluşur (Worrall,

1982). Seramik bünyelerde feldispat kaynaklı alkali difüzyonunun artışı ve böylece eriyik viskozitesinin düşmesi müllit oluşumunu hızlandırır (Reed, 1994, Chen, 2000).

Montmorillonit ısıtıldığında, öncelikle silika tabakaları arasına absorbe olmuş su 100 – 200 ºC sıcaklık aralığında uzaklaşır. Sıcaklık değeri 700 ºC 'ye ulaştığında kil minerali bozulur ve böylece kristal bağlı su uzaklaşarak 'Meta Kaolen' oluşur. 1200 ºC sıcaklığına ısıtılması durumunda ise müllit, kristobalit, kordierit ve spinel fazları oluşur (Fortuna, 2000).

Yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında tüm killer ergimeye başlayarak viskoz sıvı oluşur. İçeriklerinde bulunan Na_2O, K_2O, CaO ve MgO gibi safsızlıklar ergime sıcaklığını düşürür. Oluşan sıvı soğuma esnasında tamamen kristalleşmez, cam olarak katılaşır. Pişirim esnasında oluşan sıvı fazın porları doldurması nedeniyle tüm hacim azalır ve kil çeker. Porların içlerinin oluşan sıvı ile dolması neticesinde porlar kapanır ve bu olay 'vitrifikasyon' olarak isimlendirilir (Fortuna, 2000).

Bilindiği gibi bir çok kil hammaddesi belirli miktarda organik malzeme içerir. Bu organik malzemelerin varlığı durumunda ısıl işlemlerle bozuşturularak bünyeden uzaklaştırılmaları gerekir. Organik safsızlıklar yaklaşık 400 °C sıcaklıkta oksitlenerek Eşitlik 3.4 – 3.6 aralığında verildiği gibi CO_2, CO ve H_2O verip bünyede serbest karbon bırakırlar.

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \tag{3.4}$$

$$C + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2 \tag{3.5}$$

$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO \tag{3.6}$$

3.2. Kaolen

Kaolenler bünyeye gerekli olan plastikliği ve çalışılabilirliği sağlamak için tıpkı killer gibi ilave edilirler. Bu özelliklerinin yanı sıra bünyenin beyazlığını geliştirirler, alümina oranını arttırırlar ve böylece bünyenin yüksek sıcaklık deformasyonunu azaltırlar (Fortuna, 2000).

Kaolenler, feldispatik kayaçların dehidratasyonu ile oluşurlar fakat taşınım mesafeleri killerden daha kısadır. Bu nedenle killerden daha saftırlar, tane boyutları daha kalındır ve kristaliteleri killerden daha yüksektir.

Kaolende bulunan diğer minerallerin sayısı ve miktarı killerden daha azdır. Bu mineraller, kuvars, mika ve feldispattır.

Demir ve titanyum bileşikleri genellikle yoktur ya da çok az miktardır. Kristal latisde demir miktarı oldukça azdır. Bu durum kaolenlerin pişirimden sonraki renklerinin beyaz olmasını sağlar.

Organik madde içeriği yok ya da çok azdır ayrıca çözünebilir tuzların miktarı önemsiz derecede azdır. Kaolen için mineralojik kompozisyon:

Kaolenit 75 - 93 %,
Mika 4 – 20 %,
Feldispat 0 – 3 %,
Kuvars 1 – 4 % ‘dir.

Kaolen tane boyutundaki değişim onun döküm özelliklerini etkiler. Çizelge 3.1’de belirtilen kaolenlerin aynı kimyasal ve mineralojik özelliklere sahip olmalarına rağmen farklı kırılma modülüne sahip olduğu görülmektedir (Fortuna, 2000).

Çizelge 3. 1. Kaolen tane boyutunun kırılma modulüne etkisi (Fortuna, 2000)

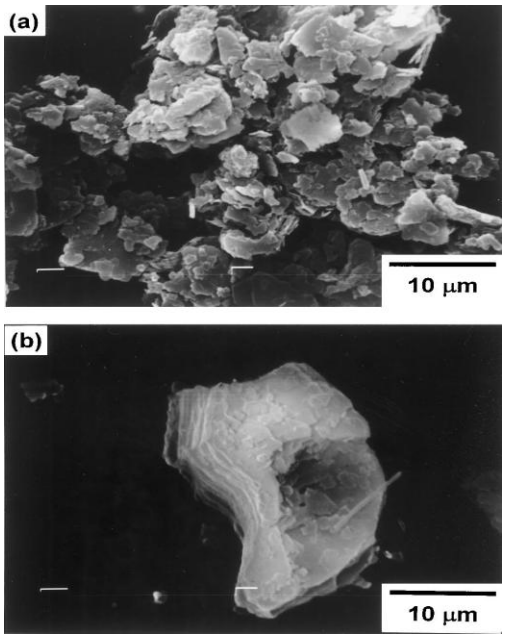
Granülometrik % Dağılım	A Kaolen	B Kaolen
> 53 Mikron	0.1	1
>10 Mikron	16	20
< 2 Mikron	40	33
Kırılma Modülü (kgf/cm^2)	16	8

Kaolenlerin plastikliği ve pişmemiş mekaniksel direnci killerden daha düşüktür. Bunun sebebi kaolenlerin killerle karşılaştırıldığında mineralojik yapısı, tane boyutu ve saflığıdır.

3.2.1. Pişirim esnasında kaolenlerin davranışı

Kaolenlerin pişirim esnasında gösterdikleri davranış killer ile benzerdir. Bu davranış öncelikli olarak kimyasal ve mineralojik kompozisyon ve tane boyutu ve dağılımından etkilenir. Şekil 3.1' de tabakalı yapı ve tabakaların birbirine yapışarak aglomere olduğu kaolen morfolojileri görülmektedir. (Chen ve ark., 2000).

Kaolenin yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi neticesinde oluşan ana faz ''Müllit'' dir. Müllit, yüksek sıcaklıklarda kararlı bir formdur, termal genleşmesi ve dielektrik kaybı düşüktür. Bu nedenle termal ve elektriksel yalıtkan olarak kullanılır.



Şekil 3.1. Kaolen partiküllerinin morfolojisi (a)Tabakalı yapı, (b) Tabakaların birbirine yapışarak aglomere olması (Chen ve ark., 2000)

Kaolen için sıcaklık etkisi ile faz dönüşümleri:

400-500 ºC'de,

$2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$ (kaolen) = $2SiO_2.Al_2O_3$(metakaolen)+$2H_2O$ (3.7)

980 ºC'de,

$2SiO_2.Al_2O_3$ (metakaolen) = $SiAl_2O_4$(spinel)+ SiO_2(amorf) (3.8)

veya,

$2SiO_2.Al_2O_3$(metakaolen) = Al_2O_3(ɣ -alümina)+$2SiO_2$(amorf) (3.9)

1100 ºC üzeri,

$SiAl_2O_4$(spinel) + SiO_2(amorf) = 1/3 ($3Al_2O_3.2SiO_2$)(müllit) + 4/3 SiO_2(amorf) (3.10)

veya,

$SiAl_2O_4$(spinel) + SiO_2(amorf) =1/3 ($3Al_2O3.2SiO_2$)(müllit) + 4/3 SiO_2(amorf) (3.11)

1200 ºC üzeri,

$3Al_2O_3.2SiO_2$(müllit)+$4SiO_2$(amorf) = $3Al_2O_3.2SiO_2$(müllit)+$4SiO_2$ (kristobalit) (3.12)

1500 ºC üzeri,

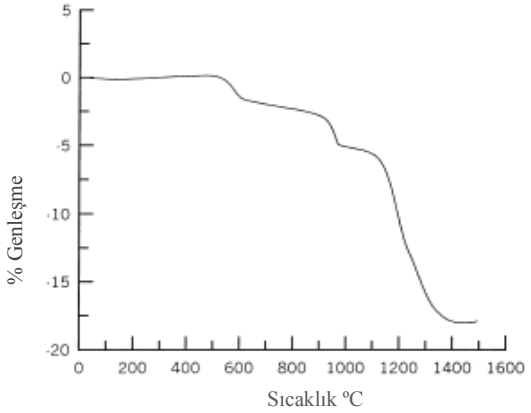
$3Al_2O_3.2SiO_2$(müllit)+ $4SiO_2$(kristobalit) = $3Al_2O_3.2SiO_2$(müllit) + $4SiO_2$ (amorf) (3.13)

Kaolenin ısıtılması sonucu oluştuğu belirtilen Eşitlik 3.7 – 3.13'e kadar olan Eşitlikler saf bir kaolen için geçerlidir. Kaolen içeriğinde bulunan safsızlıklar sıvı faz oluşumuna neden olabilirler ve sıvı faz varlığı ile belirtilen tüm bu fazların oluşum sıcaklıkları ve miktarları değişik gösterir (Chen ve ark., 2000).

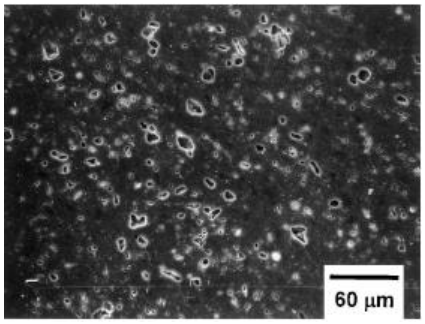
Müllit fazı ilk olarak 1000 ºC civarı oluşmaya başlar ve miktarı sıcaklık artışı ile birlikte artar. Kaolen toz kompaktı için sinterleme kinetik eğrisi Şekil 3.2' de görülmektedir. kompakt ilk olarak küçülmeye 500 ºC'de başlamaktadır.

Bu sıcaklıkta hidroksil grupları kaolen krsitalindeki Si-O ve Al-O tabakaları arasından uzaklaşır. İnce spinel veya ɣ -alümina oluşumu kaolen kompaktında küçülmeye neden olur. Müllit kristallerinin oluşumunun başladığı 1000 °C civarı sıcaklıkta önemli miktarda küçülme gözlemlenir. Bu sıcaklıkta müllit kristalleri 0.5 µmm'dan incedir. K_2O varlığında sıvı faz ilk olarak 985 °C

sıcaklıkta oluşmaya başlar. Kompaktın yoğunlaşması bu sıcaklıktan sonra viskoz akış ile gerçekleşir. Şekil 3.3'de görülen pişmiş numunede var olan porlar, viskoz akış mekanizmasının yokluğunun kanıtıdır (Chen ve ark., 2000, Iqbal ve ark., 2000, Liu ve ark., 1987).

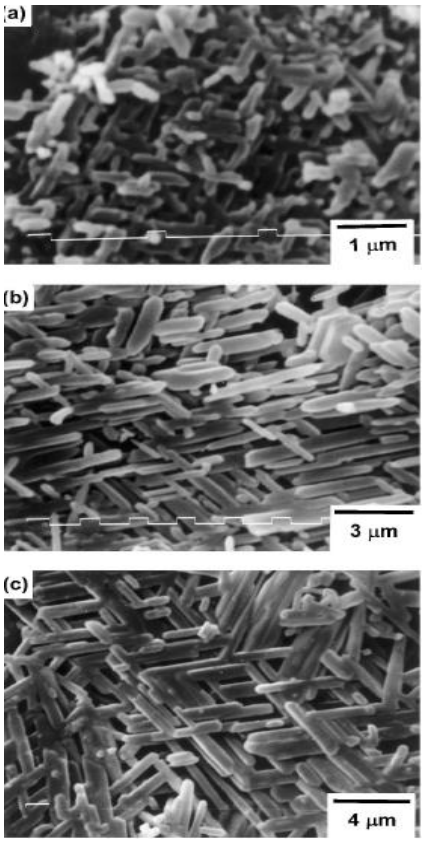


Şekil 3. 2. Kaolen toz kompaktı için sinterleme kinetik eğrisi (Chen ve ark., 2000)



Şekil 3.3. 1500 ºC'de 1 saat sinterlenmiş numunenin kırılmış yüzeyi (Chen ve ark., 2000)

Şekil 3.4' de müllit kristallerinin morfolojisi görülmektedir. Sinterlenmiş numunede camsı faz HF ile linç işlemi neticesinde uzaklaştırılmıştır. 1400 ºC'de sinterlenen nunumede müllit tanelerinin boyutu çok küçüktür. Ancak yine de müllit taneleri iğnesel şekillidirler. Toz kompakt 1400, 1500 ve 1600 ºC de sinterlendiğinde müllit taneleri için aspect oranları 3, 5 ve 10 dur (Chen ve ark.,2000).



Şekil 3.4. Sinterlenmiş numune için pres yönüne dik yönde alınmış SEM görüntüleri, (a) 1400 ºC, (b) 1500 ºC ve (c) 1600 ºC'de 1 saat sinterlenmiş (Chen ve ark.,2000)

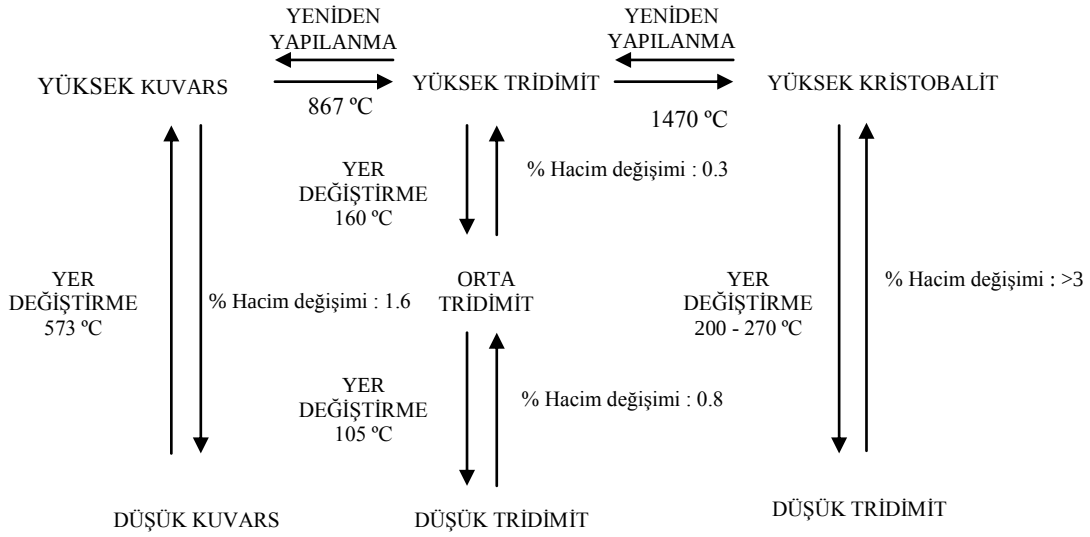
3.3. Kuvars

Saf kuvars; şeffaf, hekzagonal kristalli ve 20 ºC sıcaklıkta 2.65gr/cm^3 yoğunluğundadır. Kristalin silika alkali ve asitlere karşı dayanıklı olup Eşitlik 3.14'de verildiği gibi sadece hidroflorik asit ile reaksiyona girerek silikon tetraflorit, SiF_4, oluşur (Worrall, 1982).

$$4HF + SiO_2 \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O \qquad (3.14)$$

Silika doğada kuvarsit kaya ve ganister olarak oluşur, her ikisi de kum ya da kum taşı olarak kuvars içerir. Bunun yanı sıra filint de seramik ve refrakter endüstrisinde kullanılan önemli bir kuvars kaynağıdır (Worrall, 1982).

Kristalin silika; SiO_2, temelde, kuvars, tridimit ve kristobalit olmak üzere üç farklı polimorfik form içerir. Her bir polimorfik form kendi içinde iki veya üç yer değiştirme olarak isimlendirilen polimorfik dönüşümlere sahiptir. Her bir polimorfik dönüşüm farklı oranlarda hacimsel değişimi de beraberinde getirir. Bu dönüşümlerin gerçekleştiği sıcaklıklar ve meydana gelen hacim değişimleri Şekil 3.5'de verilmiştir (Richerson, 1992).



Şekil 3.5. Silika polimorfları için dönüşümler ve hacimsel değişimler (Richerson, 1992).

Silikanın polimorfik formları arasında en kararlı olanı 573 ºC sıcaklığın altında var olan düşük kuvarstır. 573 ºC sıcaklığın üzerinde yüksek kuvars formu oluşur. 867 ºC sıcaklığın üzerinde yüksek tridimit ve 1470 ºC sıcaklığın üzerine çıkılması ile yüksek kristobalit oluşur. Sıcaklığın 1710 ºC üzerine ulaşması durumunda sıvı oluşumu gerçekleşir. Düşük sıcaklık formları, temel yüksek sıcaklık formlarının distorsiyonu neticesinde oluşurlar (Kingery, 1976).

Silikanın her üç yeniden yapılanma formu için bir formdan diğer bir forma dönüşümü kolay bir süreç değildir. Her bir dönüşümün gerçekleşebilmesi için Si – O – bağlarının kırılarak tetrahedraların ayrılması ve ardından tekrar farklı bir

şekilde birleşmesi gerekmektedir. Bu dönüşüm ise, yukarıdan belirtilmiş olunan sıcaklıklara ulaşmak için yeterli sürenin verilmesiyle sağlanır. Yeniden yapılanma için polimorfik dönüşüm süreci, bir takım katkı maddelerinin ilavesi ile örneğin, kireç ilavesi ile hızlandırılabilir (Worrall, 1982). Silika tuğlalarının fabrikasyonunda $CaCO_3$ veya CaO ilavesi kuvarsın ring sıcaklığında çözünerek, tridimit olarak çökelmesini sağlar. Tridimit, polimorfik dönüşümü esnasında daha düşük hacimsel değişime uğradığı için refrakter tuğlanın ısıl şok direncini arttırır (Richerson, 1992).

Kuvarsta komşu tetrahedraya bağlı Si-O bağları düz olmayıp spiral halkalar şeklinde eğilmişlerdir. Herhangi bir Si iyonu ile başlayan bir spiral, kristale bağlı olarak belirli bir yönde izlenebilir. Tüm yapı Si iyonlarının oluşturduğu birçok spiral halkadan meydana gelmektedir (Worrall, 1982).

Kuvars, Seramik bünyelerinde plastik olmayan ve ergitici görevi görmeyen dolgu malzemesi olarak tanımlanırlar. Seramik bünyelerde kuvars final ürünün özellikleri üzerinde önemli bir role sahiptir. Seramik bünyede bünyenin deformasyon eğilimini ve termal genleşmesini azaltır (Iqbal ve ark., 2000).

Final bünye içeriğinde fazla miktarda kalıntı kuvars varlığı (%5'den fazla) ürünün çatlamasına neden olabilir. Çünkü kristalin kuvarsın termal genleşmesi yaklaşık $23x10^{-6}K^{-1}$ iken camsı kuvarsın termal genleşmesi $3x10^{-6}K^{-1}$ değerindedir (Iqbal ve ark., 2000).

Porselen bünye reçetelerinde dolgu malzemesi olarak kullanılan kuvars, final bünyenin kırılma tokluğunu ve mukavemetini arttırır. Uygun tane boyut ve dağılımına sahip kuvars kullanımı ile kırılma tokluğu ve mukavemet arttırılabilir. Bu artış, mikroçatlak toklaştırma mekanizması ile açıklanabilir. Mikroçatlaklar camsı matriks ve kristalin kuvars taneleri arasındaki termal uyumsuzluk neticesinde oluşurlar (Braganca ve ark., 2006).

3.4. Feldispatlar

Feldispat, seramik, porselen ve cam endüstrisinde kullanılan önemli bir endüstriyel hammaddedir. Dünya feldispat üretiminin %60'ı seramik, %35'i cam

sanayinde, %5‘i kaynak elektrotu, kauçuk, plastik ve boya sanayilerinde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır (Feldispat Raporu 2009).

Feldispatik kayaçların %60’ı magmatik %30’u şist ve gyanslardan oluşan metamorfik kayaçlardan ve % 10’u da sedimanter kayaçlardan oluşur. Feldispatlar ihtiva ettikleri minerallere göre çok değişik isimler alırlar (Bayraktar ve ark., 2004).

Feldispatlar; potasyum, sodyum, kalsiyum, nadiren baryumlu alüminyum silikatlar olup en önemli mineral grubunu oluştururlar. Bu mineraller monoklinik ve triklinik sistemde kristalleşmelerine rağmen tümünün kristal şekilleri, yüzey açıkları birbirine benzer ve 90 º’lik açı yapan iki iyi gelişmiş dilinimleri vardır. Sertlikleri 6, özgül ağırlıkları 2,55 – 2,76 gr/cm^3’tür (Bayraktar ve ark., 2004).

Seramik bünyede viskoz sıvı oluşum sıcaklığı feldispatlar sayesinde düşürülür. Sıvı faz diğer bünye bileşenleri ile reaksiyona girerek mikroyapıda taneciklerin arasına yayılarak yoğunlaşmayı sağlar. Artan feldispat içeriği ile seramik bünyenin vitrifikasyon sıcaklığı düşürülür (Iqbal ve ark., 2000).

Feldispatlar iki ana gruba ayrılırlar,

a- Alkali Feldispatlar
b- Plajioklaslar

Alkali feldispatlar; kimyasal yapıları aynı, fakat farklı kristaller şekillerine sahip bu grubun mineralleri ortoklaz (KaAlSiO8), sanidin, mikrolin, anortoz ($NaAlSi_3O_8$) olup genel formülleri $KAlSi_3O_8$’dir. Sertliği 6, yoğunlukları 2,65 gr/cm^3 tür. Ortoklazın kimyasal analizi yaklaşık, %16.9 K_2O, %18.4 Al_2O_3, %64.7 SiO_2 içerir.

Potasyum feldispat monoklinik formda ortoklas olarak ve triklinik formda mikroline olarak kristallenir.

Plajioklaslar, Na-Ca feldispatlar olup, saf albit ($NaAlSi_3O_8$) ile saf anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) arasında sürekli bir katı eriyik yaparlar. Plajioklas bileşiminde Na ile Ca her oranda yer değiştirirken, bunu izleyerek yapıda meydana gelen elektrik yük fazlalığını yok etmek için Si yerini Al alır. Plajioklaslar $xNaSi_3O_8$-$yCaAl_2Si_2O_8$ genel formülü ile gösterilirler ve içerdikleri anortit oranına göre 6

gruba ayrılırlar. Sodyum ve kalsiyum feldispatlar triklinik formda albit ve anortit olarak kristallenirler

Feldispatların kimyasal bileşimleri, özellikle alkali (K_2O ve Na_2O) ve alümina içerikleri (Al_2O_3) feldispatların kalitesini belirler. Diğer taraftan feldispatların mineralojik yapılarında bulunabilen demir ve titanyum mineralleri, renk verici özelliklerinden dolayı istenmezler. Feldispat cevherlerinde gözlenen başlıca kirlilik unsuru mineraller; titanyum içeren rutil ve demir oksitler için garnet, hematit, hornblend, turmalin vb. ve biyotit, muskovit gibi mika minerallerdir. Feldispatların zenginleştirilmesindeki ana hedef, renk verici minerallerin cevherden uzaklaştırılmasına dayanır

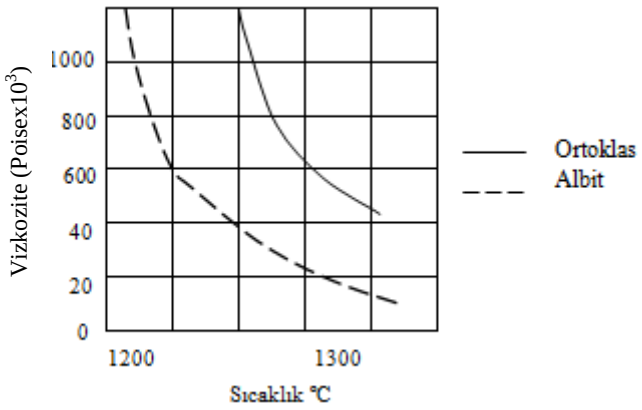
Endüstride kullanılan feldispatlar saf değildirler, kuvars ve anortit gibi ikincil malzemeleri içerirler. Potasyum feldispat uzun ergime aralıklarında vitrifiye bünyede viskoz cam oluşturur bu nedenle ideal bir ergitici olarak düşünülür. Bunun bazı endüstriyel avantajları vardır. Bu avantajlar,

- Potasyum camının yüksek viskozitesi ile vitrifikasyon, pişirim esnasında deformasyon gözlenmeksizin yüksek derecelerde gerçekleşir.
- Endüstriyel bir fırında aynı üründe farklı alanlarda (özellikle yüksek ve alçak bölümlerde) önemli ölçüde sıcaklık farkı meydana gelir. Sağlık gereçleri gibi geniş alanlı mamullerde farklı kısımlardaki ısı farkı nedeni ile vitrifikasyon tüm üründe aynı olmayabilir. Ancak potasyum feldispatın geniş ergime aralığı bu olayın etkisini oldukça azaltır.

Saf potasyum feldispat, 1150 ºC'de düzensiz olarak ergir ve ergime aralığı geniştir. Ancak endüstride saf potasyum feldispat kullanımı mümkün olmadığı için bu teorik değer sağlanamaz.

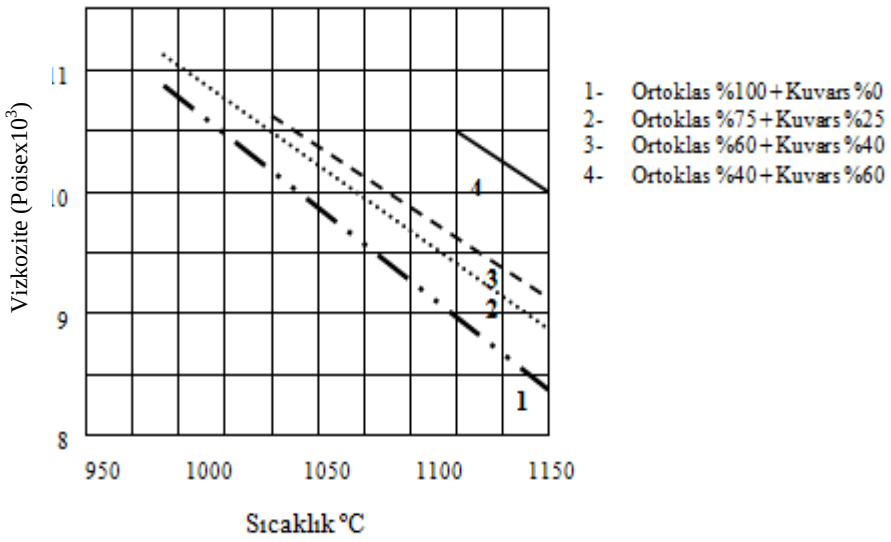
Saf sodyum feldispat 1118 ºC'de düzenli olarak ergir, ergime aralığı kısadır ve camın viskozitesi daha düşüktür. Şekil 3.6'da sıcaklığa bağlı olarak camsı eriyik içindeki albit ve ortoklas için viskozite değişimi görülmektedir. (Fortuna, 2000). Endüstriyel kullanımda feldispatın ergimesi ile camsı fazın viskozitesi onun tipinden, hangi malzemeler ile karıştırıldığından, miktarından, tane boyutu ve dağılımından ve pişirim programından etkilenir (Madencilik Özel

İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Seramik, Refrakter, Cam Hammaddeleri çalışma grubu raporu, 1995).



Şekil 3.6. Cam eriyik içinde albit ve ortoklas için viskozite değişimi (Fortuna, 2000).

Şekil 3.7' de ortoklasa ilave edilen kuvars miktarının farklı sıcaklıklarda viskozite değişimine etkisi görülmektedir. Karışımdaki kuvars oranının artması ile viskozitenin yükselme eğiliminde olduğu görülmektedir.



Şekil 3.7. Ortoklas + Kuvars karışımının sıcaklık etkisi ile viskozite değişimi (Fortuna, 2000)

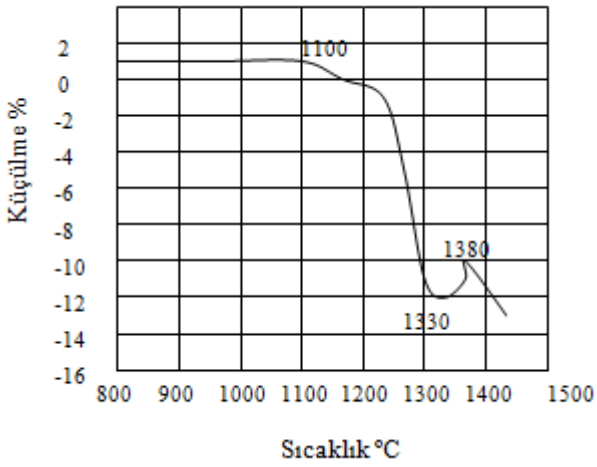
Şekil 3.8' de potasyum feldispat için dilatometrik eğri görülmektedir. İlk küçülme malzemenin vitrifikasyonundan kaynaklanmaktadır. 1330 ve 1380 ºC sıcaklık aralığındaki genleşme feldispat camı ile feldispat içindeki serbest kuvars arasındaki reaksiyon gerçekleştiğini göstermektedir. Eğride görülen son küçülme feldispatın gerçek ergimesini göstermektedir. Bu sıcaklık feldispat tipine, kuvars içeriğine ve numunenin ısıtma hızına bağlı olarak değişir. Kuvars içeriğinin artması ile son küçülme yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, feldispat miktarının artması ile daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Isıtma hızının yavaşlaması ile son küçülme daha düşük sıcaklıkta oluşur (Fortuna, 2000).

Endüstriyel kullanımda kimyasal ve mineralojik kompozisyon özelliğinin dışında önemli diğer bir etki ise feldispatın tane boyut ve dağılımıdır. Fe_2O_3 + TiO_2 içeriğinin %0.3 den fazla olmaması halinde 10 mikron altı tane miktarı %50 den fazla feldispatın vereceği beyazlık etkisi de yüksek olacaktır.

Bir bünyede potasyum veya sodyum feldispat kullanımına karar verilirken göz önüne alınması gereken faktörler:

a- Potasyum feldispat, sodyum feldispata göre daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. 1250 ºC sıcaklık altında daha iyi vitrifikasyonun sağlanması için sodyum feldispat kullanımı daha iyi sonuç verecektir. Çünkü daha hızlı ve böylece daha az maliyetli ürün sağlanması sağlanabilir. Sodyum, yüksek sıcaklıklarda potasyumdan daha az kararlıdır. Potasyum feldispat genellikle yüksek sıcaklıklarda (> 1250 ºC) pişirim yapılacaksa bünyeyi deformasyona karşı daha az hassas yapmak için kullanılır (Uz ve ark., 2008).

b- Yüksek vitrifikasyon aralıklarında potasyum feldispat içerikli bünyenin deformasyon direnci, sodyum feldispat içerikli bünyenin deformasyon direncinden daha yüksektir. Potasyum feldspat kullanılan bünyelerde vitrifikasyon aralığı yaklaşık 50 ºC dir. Sodyum feldispat kullanıldığında bu aralık 25-30 ºC olur (Bayraktar ve ark., 2004).



Şekil 3.8. Potasyum Feldispat için küçülme-genleşme eğrisi (Fortuna, 2000)

3.5. Diğer Feldispatik Hammaddeler ve Ergiticiler

Seramik bünye reçetelerinde ergiticilerin görevi sinterleme süreci sıvı faz oluşturarak, tüm bileşenlerin birbirine bağlanmasını sağlamaktır (Manfredini ve ark., 1995, Vlahou ve ark., 2000). Ergiticiler, düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerdir ve diğer bileşenlerle reaksiyona girerek ergime sıcaklığını düşürürler. Sinterleme süreci kapılar basınç sayesinde, sıvı faz difüzyonu ile gerçekleşir. Feldispatların ergiticilik değerleri onların kimyasal kompozisyonuna, özellikle de alkali oranına bağlıdır (Moreno, 2006, Barba, 2005).

Lityum, en hafif elementtir ve özgül ağırlığı 0,53'tür. Ayrıca en küçük iyonik çapa ve diğer alkalilere göre en yüksek iyonik potansiyele sahip olan elementtir. Lityum oldukça reaktiftir ve atmosferde korunmadıkça kendi element halinde kalmaz. Lityumun ergitici potansiyeli sodyumdan üç kat daha fazladır. Lityum seramik ve camların yüzey gerilimini arttırırken, sodyum ve potasyum yüzey gerilimini azaltmaktadır (Merivale, 2003).

Lityum içerikli mineraller yüksek ergitme güçleri ve çok düşük, sıfır ve hatta negatif genleşme özellikleri nedeniyle seramik üretiminde kullanılmaktadır. Düşük genleşme davranışı göstermeleri sayesinde özellikle seramik pişirme gereçleri üretiminde kullanımlarını sağlamaktadır. Spodümen ($Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) ve petalit ($Li_2O.Al_2O_3.8SiO_2$) iki önemli lityum feldispattır (Rado, 1988).

Nefelin syenit, potasyum feldispattan daha güçlü bir ergiticidir ve bu nedenle sağlık gereçleri, elektrik porseleni ve sofra ürünleri porseleni bünyelerde kullanılabilir. Ayrıca sağlık gereçleri üretiminde kullanılarak ürünün beyazlığını arttırır (Milton, 1949, Koenig, 1942).

Spodümen bir alümina silikattır. Ergime sıcaklığı 1420 ºC, yoğunluğu 3,2 gr/cm^3, Mohs sertliği 6,5 den 7' ye kadardır. Li_2O içeriği % 4-7,5 arasında değişir. Yüksek refrakterlik özelliği vardır, renksiz, beyaz, gri, sarımsı, yeşilimsi, zümrüt yeşili, pembe, eflatun; şeffaf-yarı şeffaf görünümlüdür ve yüksek ergitici özelliğinden dolayı geleneksel birçok seramik sektöründe (seramik, cam, sağlık gereçleri, beyaz pişen ürünler) kullanılır.

Büyük lityum minerali ilaveleri, ısıl olarak kararlı ürünlerin yaratılmasını sağlar. Bu durumda spodumen ß fazına dönüşür ve bünyenin genleşme katsayısını azaltan düşük genleşmeli alüminyum silikatları oluşturarak hızlı pişirime olanak sağlar ve ısıl şok dirençli uygulamalar için final ürünlerin üretilmesine imkân verir (Merivale, 2003).

Nefelin syenit doğal bir malzemedir ve syenit kayacı içerisinde nefelinden ($Na_2OAl_2O_32SiO_2$) oluşmuştur. İçeriğinde potasyum feldispat, sodyum feldispat ve nefelin bulunmaktadır ($K_2O.3Na_2O.4Al_2O_3.9SiO_2$) ve tridimite benzer bir yapısı vardır (Fortuna, 2000). Nefelin kayaçları; nefelin, sodik plajioklas (genellikle albit veya ortoklas) ve mikrolinden oluşur ancak değişen oranlarda az miktarda biotit, hornbilend, magnetit, muskovit, garnet, zirkon, apatit, ilmenit, kalsit, pirit gibi safsızlıkları içerir, içeriğindeki safsızlara göre ham ve/veya pişme rengi değişim gösterir (Töre İ., 1999).

Nefelin syenit diğer ergiticilere oranla yüksek alkali içeriği (%15-17) ile ve yüksek alümina yüzdesi (yaklaşık %24) ile karakterize edilir. Bu özel kimyasal kompozisyonundan dolayı sağlık gereçleri üretiminde özellikle hızlı pişirim çevrimlerinde kullanımı avantajlı olmaktadır. Yüksek alkali içeriği nedeniyle daha düşük sıcaklıkta sinterleşerek vitrifikasyonu sağlar. Vitrifkasyon aralığı albitten daha geniştir. Aynı zamanda albitin tersine oldukça viskoz bir camsı faz oluşturarak ve yüksek alümina içeriği sayesinde deformasyonu azaltır (Fortuna, 2000).

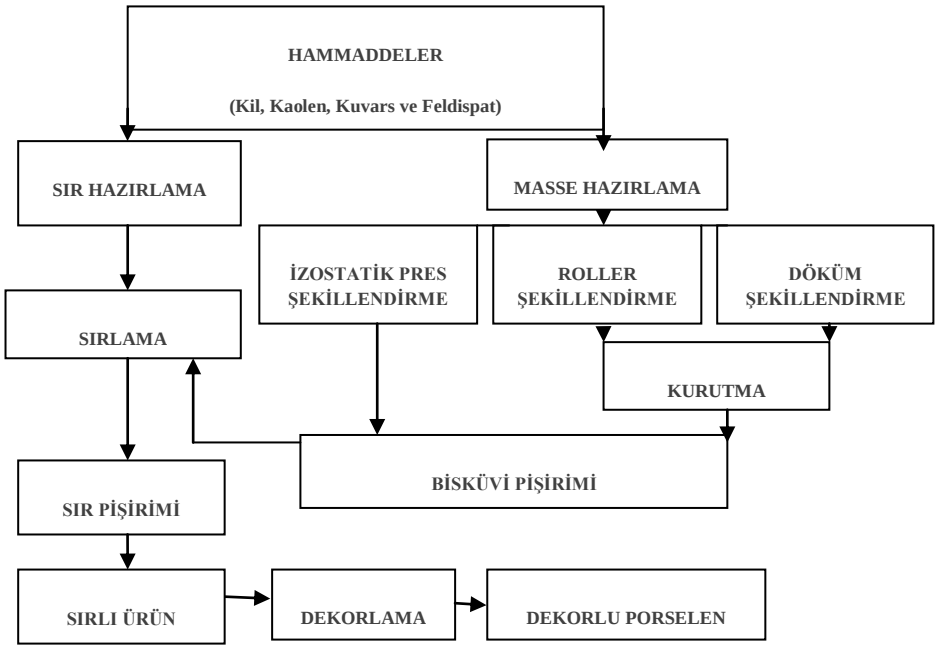
Cam ve seramiklerde, syenit ergime sıcaklığını düşürür, ergimeyi hızlandırır ve böylece seramik üretiminde doğal gaz kullanımında tasarruf sağlar. Çevresel olarak irdelendiğinde, serbest silika içermediğinden dolayı insan sağlığı açısından feldispattan daha az zararlıdır (Madencilik özel ihtisad komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonui seramik, refrakter, cam hammaddeleri çalışma grubu raporu, 1995, Kulaksız, 1997).

Pegmatit, ortoklas ve kuvars karışımıdır, feldispatın saf olmayan hali olarak düşünülebilir. Bazı durumlarda feldispat ve kuvarsın tek kaynağı olarak kullanılabilir. Yüksek SiO_2 içeriği (> %85) ve düşük alkali içeriğinden dolayı ergime sıcaklığı yüksektir. Pegmatitin bünyede kullanımı ile hem feldispat hem de kuvars ihtiyacı birlikte sağlanabilmektedir. Pegmatit genellikle değişken kimyasal – mineralojik içerikleri ile ve buna bağlı olarak değişen teknik özellikleri ile karakterize edilir (Rado, 1988, Fortuna, 2000).

4. PORSELEN ÜRETİM SÜRECİ

Porselen üretimi belirlenmiş teknik ve fiziksel özelliklerinin elde edilmesi açısından yüksek oranda işçilik gerektiren bir süreçdir. Sofra eşyaları üretimi düşünüldüğünde birbirinden farklı ve kompleks şekilli pek çok ürünün sağlanması için şekillendirme, sırlama, pişirim, kalite kontrol ve göze hitap eden özelliği nedeniyle dekorasyon işlemi işçilik maliyetinin artmasına sebep olmaktadır. Üretim öncelikle hammadde hazırlama süreci ile başlar. Şekillendirme için farklı ürün grupların sağlanması için birbirinden farklı üç yöntem kullanılır. Şekillendirilen ürünler, bisküvi pişirimi adı verilen süreçden geçirilirler. Bisküvilerin sırlanması ve pişiriminin ardından kalite kontrol, dekorasyon ve paketleme işlemleri gerçekleştirilir.

Porselen üretimi için iş akış şeması Şekil 4.1 ‘de verilmektedir.



Şekil 4.1. Porselen üretimi iş akış şeması

4.1. Hammadde Hazırlama

Porselen üretimi için hammadde hazırlama süreci öncelikle kullanılacak olan hammaddelerin kalitelerinin ve özelliklerinin saptanması ile başlar. Bu işlem için laboratuar ünitesi temin edilmesi planlanan hammaddelerden gelen numunelere,

- Kimyasal analiz
- Tane boyutu analizi
- Fiziksel testler
- Pişme rengi
- Kil ve kaolenler için; viskozite, ham mukavemet, pişme küçülmesi, deformasyon testleri uygulanır.

Laboratuar ünitesi tarafından, onaylanmış hammaddelerin fabrikaya sevkiyatı yapılır. Stoklama işlemi için bakslar kullanılır, her bir hammadde için ayrı bakslar vardır. Böylece hammaddelerin hava şartlarından etkilenme ve işçilik kaynaklı (örneğin hammaddelerin birbirine karıştırılması) hatalar önlenir. Porselen üretimi için transparant sır kullanılacağı için tüm hammaddelerin temiz olması gerekmektedir, aksi takdirde benek hatasında artış olur. Bu nedenle baksların temiz kalması sağlanmalıdır.

4.2. Masse Hazırlama

Porselen ürürünler üç farklı yöntem kullanılarak şekillendirilirler. Bu nedenle kimyasal bileşimi aynı olan ancak fiziksel özellikleri farklı olan şekillendirme girdileri hazırlanır. Bunlar; granül hazırlama, sucuk hazırlama ve döküm çamuru hazırlama olarak ifade edilir.

Her bir yöntem için öncelikle koloidal bir çamur hazırlanır. Böyle bir çamurun hazırlanması için öncelikle tüm hammaddelerin nem içerikleri tespit edilir. Nem tespiti, etüv ya da nem ölçüm cihazları kullanılarak yapılır. Elde edilen değerler doğrultusunda reçete bileşenlerinin tartım miktarları hesaplanır. Tartım sonrası bileşenler değirmene yüklenir. Değirmende öğütme süresi:

- Girdi hammadde tane boyutu ve dağılımı,
- Final ürün tane boyutu ve dağılımı,

- Girdi hammadde miktarı,

parametreleri göz önüne alınarak deneysel yöntemlerle saptanır.

Granül hazırlama işlemi için püskürtmeli kurutucular kullanılır. Hazırlanan çamur içine granüle plastiklik ve ham mukavemet sağlayacak katkı maddeleri ilave edilir. Bu işlemin ardından çamur litre ağırlığı ideal bir granül için daha önce deneysel yöntemlerle belirlenmiş değere getirilir ve ardından püskürtmeli kurutuculara alınarak granül sağlanması sağlanır.

Sucuk hazırlama işlemi için çamur filter preslerden geçirilir. Bu işlemin sebebi fazla suyun uzaklaştırılması ve çamurun suda çözünen tuzlardan arındırılmasıdır. Fitler presleme sonucu elde edilen çamura 'kek' adı verilir. Üretilen kekler vakum preslerden geçirilerek çamurun havası alınarak, plastik şekillendirme yöntemi için işlenebilir hale gelmesi sağlanır.

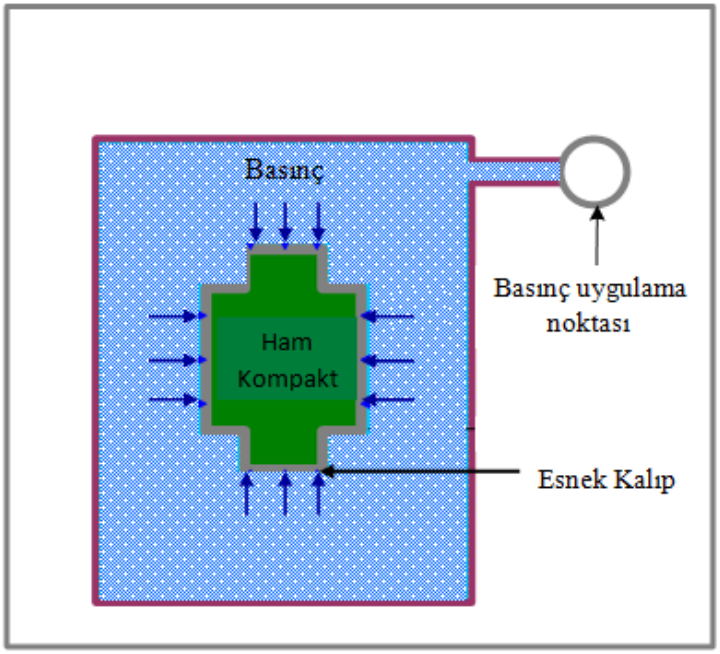
Döküm çamuru hazırlama işlemi için filter presleme ile içeriğinde bulunan tuzlardan arındırılmış keklerin su ve deflokulant ilavesi ile açılması sağlanarak deflokule bir çamur elde edilir.

4.3. Şekillendirme

Porselen üretimi için hammadde hazırlama sürecinde anlatıldığı gibi üç farklı şekillendirme metodu kullanılır. Bunlar, presleme, roller şekillendirme ve döküm yöntemleridir. Farklı şekillendirme yöntemlerinin kullanılıyor olmasının sebebi aslında izostatik pres gibi kısa sürede yüksek sayıda ürün elde edebilme imkanı sağlayan şekillendirme yönteminin kompleks şekilli ürünler için uygulanamıyor olmasından kaynaklanmaktadır.

Porselen sofra eşyalarının temelini oluşturan tabak grubu ürünler izostatik presleme yöntemi şekillendirilirler. Şekil 4.2'de izostatik pres şekillendirme yöntemi için şematik bir görüntü bulunmaktadır. İki tip izostatik presleme yöntemi vardır bu metodlar, kuru ve ıslak torba olarak isimlendirilir. Islak torba metodunda her basınç çevriminin ardından kalıp boşaltılır ve yeniden doldurulur. Bu metod komplike ve büyük parçaların preslenmesi için uygundur Kuru torba metodu ise daha küçük ve basit parçaların şekillendirilmesinde kullanılır. Soğuk izostatik presleme yönteminin avantajları, preslemenin homojen bir şekilde

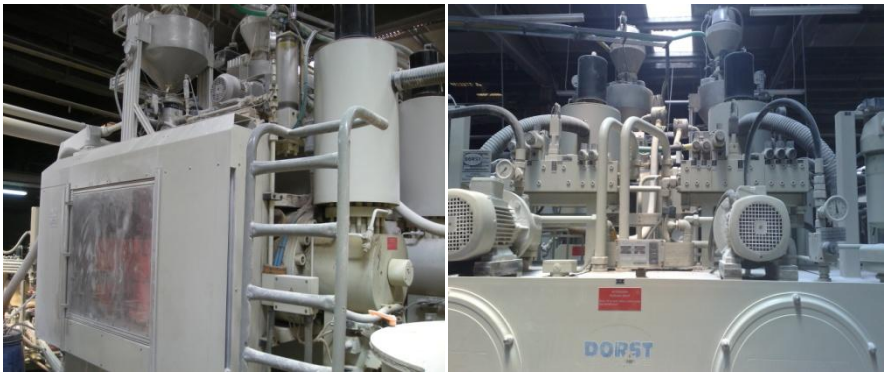
sağlanması ve kompleks şekilli parçaların üretilebilmesidir (Kopeliovich D.,2011).



Şekil 4.2. İzostatik pres şematik görünümü (Kopeliovich D.,2011)

Bu yöntem için kullanılan kalıp çelik ya da poliüretan plastik malzemeden yapılmaktadır. Şekil 4.3'de izostatik press ile sofra eşyası üretiminde kullanılan kalıp örnekleri görülmektedir. Şekil 4.4' de sofra eşyası üretimi için tasarlanmış Dorst firmasına ait bir presin farklı yönlerden çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. görülmektedir.

Şekil 4.3. İsotatik press kalıp örneği



Şekil 4.4. Dorst marka isostatik pres örnek görüntüleri

Presleme işlemi için çamurun granüle hale getirilmesi gerekmektedir. Kullanılacak çamur püskürtmeli kurutucular ile granül haline getirilir. Püskürtmeli kurutucuların çalışma prensibi; içine giren çamurun ani olarak sıcak hava ile karşılaşması neticesinde, küresel ve homojen taneler halinde granüllerin oluşumuna dayanır. Püskürtmeli kurutucuya basılan çamurun katı konsantrasyonunun yüksek olması enerji kazancı sağlayacağından yüksek litre ağılığına sahip çamur kullanılır (1800 g/L +/- 20).

Püskürtmeli kurutucuya girecek çamur içine bir takım katkı malzemeleri ilave edilir. Bu katkı malzemeleri deflokulant, plastikleşitirici ve yağlayıcılardır. Çamur içine deflokulant ilavesi ile homojen, yüksek katı konsantrasyonuna sahip fakat düşük viskoziteli bir çamur eldesi sağlanır. Plastikleştirici, üretilen granüllerin şekillendirme esnasında işlenebilirliğini arttırmak için kullanılır. Yağlayıcı kalıpta aşınmayı azaltmak ve preslenmiş ürünün uniformluğunu artırmanın sağlanması için çamur içine ilave edilir. Bu ilavelerin miktarları çamur özelliklerine ve çalışma şartlarına göre değişeceği için deneysel yöntemlerle tespit edilir.

Üretilen granüllerin iyi bir toz akışı ve üniform dolumu sağlayabilmesi istenir. Böylece hava kabarcığı oluşumu engellenerek yüksek dolgu yoğunluğunda ürün elde edilebilir.

Presleme üç aşamada meydana gelir. Birinci aşama, granül akışı ve yeniden düzenlenme olarak ifade edilir. Bu aşamada düşük basınç altında granüllere darbe temas ettiğinde, granüller kayar ve yeniden düzenlenir. İkinci

aşamada basınç granüllerin görünür basıncını aştığından granüller deforme olur. Granüllerin deforme olmaları ile granüllerin arasındaki boşlukların hacminde ve boyutlarında küçülme olur. Üçüncü aşamada ise yüksek basınçta tanelerin yeniden kayması ve düzenlemesi sonucunda oluşan sıkı paket yapı yoğunlaşmaya başlar. Deforme olmuş granüller arasındaki boşluklar kapanır ve granüllerde ara yüzey oluşmaz (Reed, 1995).

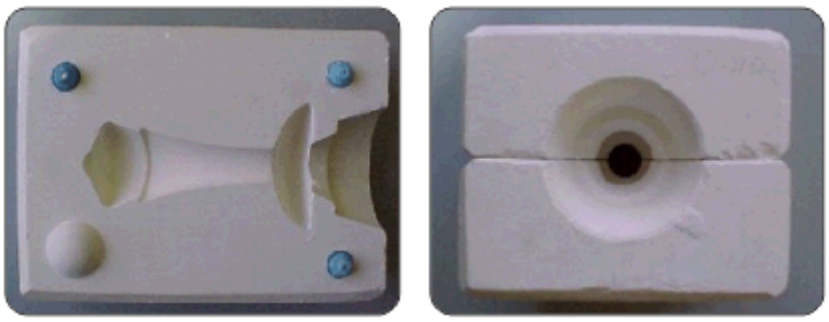
Roller şekillendirme yöntemi, fincan ve kase gibi ortalama bir derinliğe sahip yuvarlak şekilli ürünlerin şekillendirilmesi için kullanılır. Bu yöntem için hammadde hazırlama ünitesi tarafından hazırlanan sucuklar kullanılır. Prensibi, sucuk haldeki çamurdan kesilerek dilimlenen parçaların basınç uygulanarak alçı kalıp içinde şekillendirilmesine dayanır. Şekil 4.5'de roller şekillendirme makinesi ve şekillendirilen ürün görülmektedir.

Kullanılan sucuğun nemi yaklaşık olarak % 17-20 aralığında ve çamurun havası tamamen alınmış olmalıdır. Sucuk neminin yüksek olması durumunda çamur alçı kalıba sıvanır ve ürün kalıptan çıkartılamaz. Nemin düşük olması durumunda ise ürün Şekillendirilirken çatlar. Yeterince havası alınmamış çamur kullanımı, şekillendirme esnasında ürünün kalıba sıvanmasına ve kalıptan alınamamasına sebep olur.

Şekil 4.5. Tornada tabak şekillendirilmesi örnek gösterimi

Şekillendirilen ürünler kurutmaya girerler. Kurutma sıcaklıkları 60 – 80 ºC aralığındadır. Roller şekillendirme yöntemi ile şekillendirilen ürünlerde nem içeriği yüksek olduğu için şekillendirme sonrası ürünün fırına girmeden önce sıfır nem değerine ulaşana kadar kurutulması gerekmektedir. Nemli ürünün fırına girmesi halinde ani sıcaklık değişimi etkisi ile ürün şoka uğrayarak çatlar. Bu nedenle döküm yöntemi, torna ve pres yöntemi ile şekillendirilemeyen, daha kompleks veya keskin köşeli ürünlerin şekillendirilmesinde kullanılır. Reçete bileşimini oluşturan hammaddelerin homojen karışımına deflolulant ilavesi yapılır ve böylece hazırlanan süspansiyonun askıda kalması ve içerisindeki taneciklerin homojen dağılımı sağlanır. Deflokulant kullanımı ile süspansiyonun kararlılığı, içerisinde bulunan tanelerin elektriksel yüklenmeleri ile birbirleri arasındaki itici kuvvetin artması ve / veya komşu taneciklerin sterik olarak birbirine yaklaşması önlenerek sağlanır. Silikatlar ve sodyum tuzları seramik döküm çamurları için kullanılabilecek uygun deflokulantlardır (Uz, 2004).

Şekil 4.6'da alçı kalıp örneği görülmektedir. Alçı kalıp içeride bulunan porlar, çamur içerisinde bulunan sıvıyı kapiler kuvvetler sayesinde bünyelerine çekerler. Sıvının kalıp içerine emilimi ile tasarlanan parça et kalınlığı almaya başar. İdeal et kalınlığına ulaşan parçanın içindeki fazla çamur boşaltılır ve parça kalıptan çıkarılır.



(a) (b)

Şekil 4.6. Alçı kalıp örneği, (a) iç kesit, (b) Kalıbın monte edilmiş hali

Porselen ürünler formalarına göre, boş ve kapalı döküm olmak üzere iki tipte döküm yöntemi ile şekillendirilirler. Sürahi, vazo, çorbalık ve sütlük benzeri

derinliği yüksek olan ürünler boş döküm yöntemi ile derinliği fazla olmayan kayık tabak, sosluk altı gibi ürünler ise kapalı döküm yöntemi ile şekillendirilirler.

Boş döküm yönteminde alçı kalıp içine doldurulan çamurun içinde bulunan su kalıbın porları tarafından çekilir. Böylece kalıp duvarında katı bir tabaka oluşur. Bu olay yeterli et kalınlığı sağlanana kadar kapiler etki ile devam eder. Yeterli et kalınlığına ulaşıldığında kalıp içinde kalan çamur geri dönüşüm kanallarına boşatılır. Geri dönüşüm kanallarından alınan çamur tekrar mıknatıslanıp sürece verilir. Yeterli et kalınlığı ürünün formuna göre istenen kalınlığı ifade etse de burada sınırlayıcı olan pişirim öncesi ürünün yeterli ham mukavemete sahip olarak kendini taşıması ve pişirim esnasında da deformasyona uğramayacak kalınlıkta olmasıdır. Kalıptan çıkarılan üründeki kalıp ek yerleri ve kenarlar bıçak ile kesilir ve ıslak sünger yardımı ile rötuşlanır.

Dolu döküm yönteminde ise çamur kalıp içinde daha uzun süre bırakılarak içi dolu bir şekilde üretilir. Çamur içeriğinde bulunan suyun tümü emilene kadar kalıp içinde bekletilir. Daha sonra kalıp açılarak rötuşlama işlemi yapılır.

4.4. Sırlama

Porselen ürünlerin sırlanmasının nedenleri;

- Estetik olarak parlak ve çekici bir görünüm sağlamak,
- Üzerinde ve içine yemek yenilen bir ürün olduğu için hijyen sağlamak,
- Kolay temizlenebilir bir yüzey sağlanmasını sağlamak,
- Dekorlama olanaklarını arttırmak,
- Kimyasal dış etkilere karlı ürünün dayanımını arttırmak.

Porselenlerin sırlanması için en uygun yöntemler, daldırma ve tabanca ile sır püskürtme yöntemidir. Daldırma yöntemi hem kompleks şekilli ürünlerin her yönden iyi bir şekilde sır alması sağlandığı hem de daha az işçilik gerektirdiği ve hızlı bir yöntem olduğu için porselenlerin sırlanmasında daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Şekil 4.7'de daldırma yöntemi ile sırlama örneği görülmektedir.

Şekil 4.7. Daldırma yöntemi ile sırlama örneği

Daldırma yönteminde bisküvi ürünler bantlara alınır ve otomatik olarak vakum yardımıyla ürüne göre uygun ölçülerde belirlenmiş olan bomselerin üzerine aktarılır. Bomselerin bulunduğu kollar sır içine dalar ve ideal sır kalınlığının sağlanması için tespit edilmiş süre sonuna dek sır içinden dönerek mamulün sırı emmesi sağlanır. Buradaki dönme hareketinin sebebi sırın yayınımını ve daha hızlı kurumasına sağlamaktır. Sır kuruduğunda sırlanan ürünler vakum kafalardan alınır ve fırın yükleme bandına aktarılır.

Püskürtme ile sırlama yönteminde pistole makineleri kullanılır. Bisküvi ürünler tel ayak üzerine yerleştirilir ve çeşitli açılardan bir çok pistolenin bulunduğu yoldan geçirilir. Yol tamamlandığında ürün makineden alınarak ayakları silindikten sonra fırın arabalarına yerleştirilir.

4.5. Pişirim

Porselen mamul üretimi esnasında ürün iki kez fırınlanır. Birinci aşama bisküvi pişirimi olarak isimlendirilir, ikinci aşama ise sır pişirimidir.

Bisküvi pişiriminin amacı, ürünün sır alabilmesini sağlayacak porların oluşumunu, taşıma ve sırlama esnasında ürüne gereken mukavemeti vermeyi ve hammaddelerden gelebilecek olan organik maddelerin bünyeden uzaklaştırılmasıdır. Organik maddelerin sır pişirimine giren bisküvi yapısında bulunması durumunda sır olgunlaşırken bir yandan da bu maddeler yanarak

çıkmak isteyecekleri için ürün yüzeyinde iğne deliği olarak isimlendirilen hata oluşur. Sırın yüksek sıcaklık için uygun olması durumunda bisküvi pişirimi 900 – 980 ºC aralığında gerçekleştirilirken sır pişiriminin düşük sıcaklıklarda olacağı durumlarda final ürüne gerekli mukavemetinde sağlanması için 1000 – 1100 ºC aralığında gerçekleştirilir. Pişirim atmosferi organik maddelerin yanarak uzaklaşmasını sağlamak için oksidif olarak gerçekleştirilir.

Sır fırını pişirim sıcaklıkları ürün özelliklerine göre belirlenir. Sert porselen 1400 ºC civarında pişirilirken yumuşak porselen bünyeler 1250 °C civarı ve elektro porselen bünyeler ise 1350 ºC civarında pişirilir. Pişirim atmosferi de üründen istenen özelliklere göre tespit edilir. Sert porselen ürünlerden istenen mavimsi beyaz rengin sağlanması için pişirim esnasında oksidif atmosferin yanı sıra redüktif atmosfer de gereklidir. Ürün redüktif atmosfere girdiğinde bünyesinde bulunan demir oksit aşağıda belirtilen Eşitlik 4.1'de belirtildiği gibi indirgenerek demirden gelecek sarımsı rengin oluşumu önlenir.

$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2FeO + CO_2 \qquad (4.1)$$

Porselen ürünlerin pişirimi için tünel, hızlı pişirim ve roller fırınlar kullanılabilmektedir. Tünel fırınlar yüksek miktarlarda gaz tüketimine ve üretim sürecinin uzamasına neden olmaktadır. Gelişen teknoloji ile üretilen hızlı pişirim ve roller fırınlar ile üretim süresi kısaldığı gibi yakıt tasarrufu da sağlanabilmektedir. Çizelge 4.1'de farklı fırın tipleri için pişirim süresi ve enerji tüketim miktarları kıyaslanmaktadır.

Çizelge 4.1. Farklı fırın tipleri için 1400 ºC sıcaklıkta üretim süreleri ve yakıt tüketim miktarları

Fırın Türü	Sıcaklık (ºC)	Pişirim Süresi (saat)	Enerji Tüketimi (kcal/kg)
Tünel Fırın	1400	24 –30	5500 – 7500
Roller fırın	1400	3- 4	1800 – 2500
Hızlı Pişirim fırını	1400	2.5 – 4	3000 – 4000

Pişirim sonrası tipik bir porselen mikroyapısında:

1. Saf kil bozunumu ile birincil müllit,
2. Feldispat – kil ve feldispat-kil ve kuvars reaksiyonu ile ikincil müllit,
3. Alüminanın çözünümü ile elde edilen alüminaca zengin sıvının çökelmesi ile üçüncül müllit oluşumu görülür.

Lundin ve Schuller porselen bünyelerde, boyutlarındaki değişime göre iki tip müllit varlığını raporlamışlardır. 0.5 µm'dan küçük müllit kristalleri kil kalıntılarının bozunumu ile oluşur ve birincil müllit olarak isimlendirilir, 1 µmm'dan daha uzun müllit kristalleri ise ikincil müllit olarak isimlendirilirler ve feldispat, kil ve/veya kuvars reaksiyonu ile oluşur. Iqbal ve Lee elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı X-ışınları spektrometresi ile kübik müllit için (0.5 µmm) Al_2O_3:SiO_2 oranının 2:1 ve ikincil müllit için ise bu oranın 3:2 olduğunu göstermişlerdir. Müllit kristallerinin boyutu ve şekli, çökeldikleri sıvı matriksin akışkanlığı ile kontrol edilebilir. Sıvı matriksin akışkanlığı ise, sıcaklık ve kompozisyonun fonksiyonudur. Kompozisyon da en kritik parametre akışkanlaştırıcının içeriği ve miktarıdır. (Iqbal ve ark., 2000, Lee ve ark., 2001).

Porselen pişirimi esnasında meydana gelen reaksiyonlar sıcaklık aralıklarına ayrılarak ifade edilmiştir.

30 - 150 ºC: Bünyede kalan nemin uzaklaşması bu sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bünyeden uzaklaşan nem miktarı %1-1,5 aralığını geçmemelidir. Aksi takdirde üründe çatlak oluşumu başlar.

150 - 500 ºC: Killerde bulunan organik maddeler bu sıcaklık aralığında bozulur ve yanar. Bu sürecin kinetiğini aşağıdaki şartlar belirler,

- Organik maddelerin tane boyut ve dağılımları
- Isıtma hızı
- Seramik bünyenin kalınlığı: kalınlık arttıkça ısıtma hızı azalmalıdır.
- Fırın atmosferinin tipi (oksidif veya redüktif)

Organik maddelerin tane boyutu ve dağılımı bünye reçetesinde kullanılan bileşenlerin, özellikle killerin tane boyut ve dağılımından etkilenir. Bileşen içeriğindeki tane boyutunun ince olması durumunda organik bileşen içeriği de az olacaktır. Fırın atmosferi kesinlikle oksidif olmalıdır.

500 – 700 ºC: Bu sıcaklık aralığında meydana gelen değişimler,

a- Sıcaklık değerinin 550 ºC civarına ulaşması ile kaolen bozulur ve içeriğindeki kimyasal bağlı su uzaklaşır. Bu suyun uzaklaşması ile sır tabakası yüzeyinde buhar akışı meydana gelir ancak herhangi bir hataya sebep olmaz.

b- 573 ºC civarında kuvars alfa allotropik formundan beta formuna hızla dönüşür. Bu dönüşüm ile birlikte bünye hacmi artar. Bu durum kaolenin dehidratasyonu ile suyunu uzaklaştırması neticesinde küçülmesi ile bünyede tolere edilir.

c- Bu sıcaklık aralığında kil içinde bulunan mika ve bünye içeriğinde bulunan karbonat bozulur.

700 - 1050 ºC: Karbonatlar bozunum sürecini bu sıcaklık aralığında tamamlar. Magnezyum karbonat 800 ºC civarında ve kalsiyum karbonat 950 ºC civarında bozulur. Sıcaklık değeri 1000 ºC ye ulaştığında karbondioksit varlığı organik maddelerin yanmasını göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında yanlış pişirim üründe ‘’ black core’ olarak isimlendirilen hatanın oluşmasına neden olur. Ayrıca ertelenmiş kömür yanması, sır yüzeyinde yüksek oranda pinhole olarak isimlendirilen hatanın gözlenmesine neden olur. Eğer bünye içeriğinde çok yüksek oranda organik madde varsa, pişirim hızının yavaşlatılması tavsiye edilir.

950 - 1100 ºC: Kil içeriğinde bulunan sülfatlar bu sıcaklık aralığında bozulurlar. Bu sıcaklıklarda başlangıç sinterleme reaksiyonları sodyum, potasyum vb. oksitlerin katalist etkisi ile gerçekleşir. 1000 ºC civarında birincil müllit kristalleri

oluşmaya başlar ve silika feldispatlarla reaksiyona girerek ötektik eriği oluşturmaya başlar.

1100 ºC üzeri: Bu sıcaklık aşıldığında feldispat tamamen ergir. 1200 ºC civarına gelindiğinde ikincil müllit kristalleri oluşur ve kuvars çözünümü başlar.

1300 ºC civarı: Birincil ve ikincil müllit kristalleri, kuvars ve camsı faz bulunur.

1400 ºC civarı: Bu sıcaklığın aşılması ile kuvars kristobalite dönüşmeye başlar. Final üründe birincil ve ikincil müllit kristalleri, α kuvars, kristobalit ve silikaca zengin eriyik bulunur (Fortuna, 2000, Iqbal, 2000).

Iqbal ve Lee tarafından yapılan çalışmada porselen bünye farklı sıcaklıklarda 3 saat süresince bekletilmiş ve neticede oluşan fazlar XRD analizi ile tespit edilmiştir. Çizelge 4.2'de oluşan fazlar gösterilmiştir. Pişirilmemiş bünyede kuvars, kaolenit, microline ve nefelin varken, 600 °C'de pişirilmiş numunede kaolen fazı bulunmamaktadır çünkü bu sıcaklıkta yapıdan OH gruplarının uzaklaşır. Mikroline ve nefelin 1100 °C'ye kadar yapıda bulunmaktadır ancak bu sıcaklıktan sonra çözünerek camsı yapı içinde yer almaktadırlar. 1200 °C'den sonra kuvarsında sıvı faz içinde çözünmesi nedeniyle bu sıcaklığın ardından kuvars pikinin şiddetinin azaldığı görülmüştür. Müllit 1100 °C'den sonra tespit edilmiştir ve varlığı sıcaklık artışı ile birlikte artarak 1400 °C'ye kadar sürmüştür. 1400 °C'den sonra müllit kristalleride kısmen çözünmeye başlamaktadır. Kristobalit piki 1500 °C'de pişirim sonrasında tespit edilmiştir (Iqbal ve ark., 2000).

Porselen ürünlerin pişirimi esnasında özellikle 573 ºC 'de meydana gelen polimorfik dönüşüm % 1,6 oranında hacim değişimine sebep olduğu için fırın rejiminin belirlenmesinde önemli bir etkendir. Fırın rejimi belirlenirken 550 – 600 ºC aralığında pişirim hızı yavaşlatılır.

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda 3 saatlik pişirim sonrası oluşan fazlar (Iqbal ve ark., 2000)

Sıcaklık °C	Fazlar
Pişirilmemiş	α-kuvars, kaolen, mikrolin, nefelin
600	α-kuvars, mikrolin, nefelin
700	α-kuvars, mikrolin, nefelin, sadine
800	α-kuvars, mikrolin, nefelin, sadine
900	α-kuvars, mikrolin, nefelin, sadine
1000	α-kuvars, mikrolin, nefelin
1100	α-kuvars, mikrolin, nefelin, müllit, cam
1200	α-kuvars, müllit, cam
1300	α-kuvars, müllit, cam
1400	α-kuvars, müllit, cam
1500	α-kuvars, müllit, kristobalit, cam

4.6. Porselen Sinterleme Mekanizması

Sinterleme, seramik ya da metal tozlarından, ısı enerjisinden yararlanılarak yoğunluğu kontrol edilebilen malzemelerin üretilmesi sürecidir. Hedef, sinterleme değişkenlerini kontrol ederek mikro yapı tasarımı ve bu tasarımla özellikleri tekrar edilebilir ürünler üretmektir (Kang, 2005).

Sinterleme mekanizmaları; katı hal, sıvı hal, viskoz akış, geçici sıvı faz ve basınçlı sinterlemedir. Katı hal sinterleme mekanizmasında malzeme taşınımı katı halde taşınır ve tane büyümesi meydana gelerek tane şekli değişir. Sıvı faz hiç yoktur ya da hacimde % 0,2'den azdır. Sıvı hal sinterleme mekanizmasında oluşan sıvı fazın miktarı % 35'i geçmez ve malzeme taşınımı sıvı halde olur. Tane büyümesi meydana gelir ve tane şekli değişir. Viskoz akış sinterleme

mekanizmasında oluşan sıvı fazın hacimce miktarı %35'den fazladır ve malzeme taşınımı sıvı halde gerçekleşir. Tane büyümesi olmaz ve tane şekli değişmez. Yüksek oranda silikat içeren geleneksel seramik sistemleri 'viskoz sinterleme' mekanizması ile sinterlenirler. Bu sinterleme mekanizmasında itici güç oluşan sıvı fazın yüzey gerilimidir ve sinterleme hızı camsı faz viskozitesinin kontrolü ile sağlanır ve malzeme taşınımı viskoz akış ile gerçekleşir. Amorf malzemelerde tane sınırları yoktur bu nedenle boyun oluşumu ve yoğunlaşma partiküllerin deformasyonu ile birlikte oluşan viskoz akış ile sağlanır. Malzeme taşınımının tam olarak hangi yön ve yolda olduğu tanımlanamamıştır, çünkü taşınımın gerçekleştiği belirli bir yol yoktur. Bu nedenle taşınım mesafesinin en kısa mesafe olduğu kabul edilir. (Kingery, 1976, Rahaman, 2003, Sallam, 1985, Paganelli, 2002). Sinterleme kinetiklerinin hesaplanabilmesi için çeşitli modeller geliştirilmiştir. İlk model Frenkel tarafından oluşturulmuştur. Frenkel, malzeme taşınımının sistemdeki enerjisi dengesi tarafından kontrol edildiğini ifade etmiştir ve por içerikli bünyelerde yoğunlaşma hızının, yüzey alanının azalmasıyla ortaya çıkan enerjiye bağlı olduğunu ayrıca viskoz akış esnasında oluşan kayma hızının bu enerji ile parabolik olarak arttığını söylemiştir. Bu iki mekanizma arasındaki matematiksel ifade Eşitlik 4.1'de verilmiştir. Bu Eşitlikte bünyenin küçülmesi ile viskoz sıvının viskozite ve yüzey gerilimi arasındaki ilişki görülmektedir. Buna göre bünyenin küçülmesi viskoz sıvının yüzey gerilimi ile doğru, viskozite ve tane boyutu ile ters orantılıdır (Rahaman, 2003, Scherer, 1987, German, 1996).

Viskoz akış ile enerji kaybı = Yüzey alanının azalması ile kazanılan enerji oranı (4.1)

$$\Delta L/L_0 = 3\gamma t/8\eta(T)r \quad (4.2)$$

L_0: Pişirim öncesi ilk boyut ΔL: t süresince küçülme miktarı

t: Süre γ: Yüzey gerilimi

η: Viskozite

Frenkel, iki tanenin sinterlenme esnasındaki davranışını incelemiştir. Buna göre taneler arasında boyun oluşumu gerçekleştikçe tanelerin merkezleri birbirine

yakınlaşmaya başlar ve bu yakınlaşma malzemenin küçülmesine eşittir. Bu değişimi ifade eden Eşitlikler 4.2 ve 4.3'de verilmiştir. Sinterlemenin ilk aşamalarında taneler yeniden düzenlendiği ve küçülme ile tanelerin yeniden düzenlenme hızı arttığı için bu Eşitlik doğrusal küçülmenin küçük bir kısmını temsil eder (Kingery, 1976, Rahaman, 2003).

Mackenzie ve Shuttleworth, viskoz akış sinterlemesi esnasında küresel, eşit boyutlu izole porlar içeren yapı için küçülme davranışını incelemişlerdir. Bu modelde Frenkel modeli kullanılarak sinterleme esnasındaki küçülme hızı açıklanmıştır. Her bir porun iç kısmında $-2\gamma/r$ değerine eşit negatif basınç vardır ve bu değer yüzey gerilim etkisi ile oluşan dış basınca eşittir. Malzeme içinde bulunan por sayısı, mevcut porların boyutuna ve göreceli yoğunluğa bağlıdır, Eşitlik 4.5 'de ifade edilmiştir. Eşitlik 4.4, 4.5 ile birleştirilirse Eşitlik 4.6 elde edilir ve ilk por boyutu ve yoğunluğa bağlı olarak yoğunlaşma hızının değiştiği görülmektedir (Kingery, 1976, Scherer, 1987).

$$X/r = ((3\gamma)^{1/2})/(2\eta\alpha)).\ t^{1/2} \quad (4.3)$$

$$\Delta V/V_0 = 3\Delta L/L_0 = (9\gamma/4\eta r)t \quad (4.4)$$

$$D\rho/dt = 2\ (4\pi)^{1/3}/3(3)^{1/3}\ x(n)^{1/3} x\gamma/\eta\ x\ (1-\rho)^{1/3} x(\rho)^{1/3} \quad (4.5)$$

$$n(4\pi r^3/3) = \text{por hacmi/katı hacmi} = (1-\rho)/\rho \quad (4.6)$$

$$d\rho/dt = (3\gamma/2r_0\eta)\ (1-\rho) \quad (4.7)$$

X= Boyun genişliği

r= Partikül yarıçapı

r_0= Tanenin ilk yarıçapı

γ= Yüzey gerilimi

ρ= spesifik yoğunluk

n= Birim hacim için por miktarı

L= Tanelerin merkezleri arası mesafe

η= Viskozite

Porselen bünyelerde sinterleme hızı üç temel değişkenden etkilenir. Bu değişkenler, tane boyutu, viskozite ve yüzey gerilimidir. Silikat malzemelerde yüzey gerilimi kompozisyondan çok fazla etkilenmez, belirli bir sıcaklık aralığında yüzey geriliminde meydana gelen değişim oldukça küçüktür. Bu nedenle bir kompozisyonun dizaynında yüzey gerilimi göz ardı edilir (Kingery, 1976).

Tane boyutunun sinterleme hızı üzerine önemli bir etkisi vardır ve eğer yoğunlaşma süreci kontrollü bir şekilde gerçekleştirilecek ise mutlaka kontrol altında tutulmalıdır. Yoğunlaşma hızı tane boyutu ile ters orantılıdır. Tane boyutunun 10 mikrondan 1 mikrona azalması ile sinterleme hızı 10 kat artar. Birim hacimdeki yüzey enerji değeri tane boyutu ile ters orantılıdır. Bu yüzden ince tane boyutuna sahip taneler, iri boyutlulardan daha hızlı sinterlenirler (Kingery, 1976, German, 1996).

Sinterleme hızını etkileyen en önemli parametre viskozite ve onun sıcaklıkla olan değişimidir. Tipik bir soda-kireç-silika camı için 100 °C'lik bir sıcaklık aralığında viskozite 1000 kat değişir; aynı sıcaklık aralığında yoğunlaşma hızı da eşit miktarda değişir. Bu durum sıcaklığın mutlaka iyi bir şekilde kontrol edilmesi gerektiğini gösterir. Viskoziteyi etkileyen diğer bir önemli faktör ise kompozisyondur. Kompozisyonu oluşturan hammaddelerin kimyasal ve mineralojik yapıları ve karışım oranları viskoziteyi etkileyen önemli parametrelerdir. Yoğunlaşma hızı, kompozisyonda camsı yapıyı oluşturan bileşenlerin değiştirilmesi ile hızlandırılabilir (Kingery, 1976).

Vitrifikasyon hızını belirleyen parametreler; por boyutu, tüm sistemin viskozitesi (mevcut sıvı fazın miktarı ve viskozitesi) ve yüzey gerilimidir. Sıvı faz miktarını önemli ölçüde etkilediği için sıcaklık viskoziteyi etkileyen en önemli parametredir bunun yanı sıra süreç ve kompozisyon şartlarındaki değişim de bu parametrelerin hepsini etkilediği için mutlaka kontrol altında tutulmalıdır (Kingery, 1976).

Viskoz sıvı içinde yer alan safsızlıklarda sinterleme hızı üzerinde etkilidir. Safsızlıklar tane merkezlerinin birbirine yaklaşmasını engelleyerek yapının gerilme altında kalmasına neden olur ve bu nedenle yoğunlaşma hızı azalır (Scherer, 1987).

4.7. Dekorlama

Porselen üretiminde genellikle iki tip dekorlama yöntemi kullanılır. Birincisi el ile dekorlamadır. El ile dekorlama yöntemi tamamen işçiğe dayanır ve yetenekli kişiler tarafından gerçekleştirilir. Belirlenen desen porselen üzerine çizildikten sonra boyanır ve pişirilir.

İkinci yöntem ise daha az işçilik gerektiren pratik bir yöntemdir. Bu yöntemde çıkartmalar kullanılır. Çıkartmalar su ile ıslatılarak tranfer kağıdından çıkartılır ve porselen ürün yüzeyine rakle yardımı ile uygulanır ve ardından pişirilir.

Her iki grup dekorlama işlemi için de iki farklı özellikte boya kullanılır. Bunlar 800 – 900 ºC aralığında pişirilen sır üzeri ve 1200 – 1250 ºC aralığında pişirilen sır içi boyalardır. Genellikle süs eşyalarının dekorlanmasında 800 – 900 ºC ‘lik boyalar kullanılır; çünkü bu boyaların renkleri daha canlı ve parlaktır. Bu boyalar sır yüzeyinde kaldıkları için bulaşık makinesine dayanımların yeterince güçlü değildir. Ayrıca pek çok renk için sağlığa zararlı etkilere sahiptirler. Sır içi uygulamalarda kullanılan renkler sır üzeri boyalarda kullanılan renkler kadar canlı olmasalar da solgun renkler değildirler. Pişirim sonucu elde edilen dekorlu ürün bulaşık makinesine dayanıklıdır ve sağlık açısından zararsızdır.

Dekor boyalarının içeriğindeki toksit madde miktarının saptanması için ICP cihazı kullanılmaktadır. Bu yöntemde dekorlu tabak içine özel bir süspansiyon konulur. Süspansiyon 24 saat süresince tabak içinde bekletilir. Bu sürenin ardından dekorlu ürün içindeki süspansyon analiz edilerek içeriğinde toksik madde miktarı (Pb, Cd) tespit edilir ve müşteri tarafından seçilmiş standarda uygunluğu değerlendirilir.

4.8. Tane Boyut ve Dağılımının Porselen Bünye Özelliklerine Etkisi

Malzemenin sinterleme davranışını ve final özelliklerini etkileyen en önemli özelliklerden biri tane boyut ve dağılımı ve dolayısıyla paketlenme homojenitesidir. Homojenite, bünyelerin hazırlanmasında koloidal yöntemler kullanıldığında en iyi şekilde sağlanabilir. Koloidal metotlar, taneler arasındaki etkileşim kuvvetlerinin kontrol altına alınmasını, tane aglomerasyonunun önlenmesini ve iki veya daha fazla çeşit tozun homojen bir karışım oluşturmasını sağlar. Süspansiyonun reolojisi ve paketlenme davranışını etkileyen en önemli etkenlerden biri tane boyut ve dağılımıdır. Genellikle süspansiyon içinde iri tanelerin varlığı kayma kalınlaşmasına sebep olur. Ancak bu durum tüm sistemler için genellenemez. Bimodal tane boyut dağılımı ile viskozitenin azalması sağlanabilir. Bu nedenle mürekkep ve boya gibi endüstriyel ürünler bimodal tane

boyut dağılımına sahiptir. Farklı tane boyut ve dağılımına sahip partiküllerden oluşan bir karışım hazırlamanın diğer faydaları ise, küçülme davranışının, yoğunluğun, ham ve sinterlenmiş bünyenin homojenitesinin kontrol edilebilirliğidir (Olhero ve ark., 2004).

Tane boyutu, dağılımı ve geometrik özelliğinin değiştirilmesi ile seramik bünyenin por boyut ve şekli, deformasyon, kuruma davranışı ve pişirim esnasında mikroyapı gelişimi kontrol edilebilir (Reed, 1995).

Geleneksel ve bazı teknik seramikler gibi sinterlenme esnasında sıvı faz içeren sistemlerin üretimi için hazırlanan toz karışımının maksimum tane boyutu genellikle 10-100 mikron aralığındadır. Bu tip karışımlarda mikron altı tanelerin de varlığı ile yüksek yoğunluk sağlanabilir (Reed, 1995). Küçük boyutlu taneler, iri boyutlu tanelerin arasındaki boşluklara girerek porozite miktarını azaltır ve oluşan porların boyutlarını azaltır. İri taneler ince tanelerin arasına ilave edildiklerinde ince tanelerin ve porların yerini alırlar ve böylece porozite oranı azalır. Bu model paketlenme Furnas modeli olarak isimlendirilir. İri taneler birbirleri ile temas halinde olduklarında; iri, orta ve ince tanelerden oluşan bir karışım için teorik maksimum paketlenme fraksiyonu PF_{max} Eşitlik 4.8'deki gibi hesaplanır.

$$PF_{max} = PF_c+(1-PF_c)PF_m+(1-PF_c)(1-PF_m)PF_f \quad (4.8)$$

PF_c: iri taneler için paketlenme faktörü
PF_m: orta boyutlu taneler için paketlenme faktörü
PF_f: ince taneler için paketlenme faktörü
Her boyuttaki PF_{max} için kütle fraksiyonu fi^w değeri,

$$fi^w = W_i / W_{total} \quad (4.9)$$

W_i = Her boyut için ağırlık değeridir ve $W_{total} = \sum W_i$'dir ve üç bileşenli bir sistem için iri taneler için (W_c), orta taneler için (W_m) ve ince taneler için (W_f) ağırlık değerleri Eşitlik 4.10 - 4.12 aralığında verilmiştir.

$$W_c = PF_C D_C \quad (4.10)$$

$$W_m = (1-PFc)PF_m D_m \quad (4.11)$$

$$W_f = (1-PF_c)(1-PF_m)PF_f D_f \quad (4.12)$$

Pratikte maksimum paketlenme fraksiyonu, ince tanelerin dağılımı homojen bir şekilde sağlandığında ve yakın taneler arası boyut oranı yaklaşık olarak 7 olduğunda sağlanabilir. İnce taneler tüm küçük boşlukları doldurabilecek kadar ince olmalıdır (Reed, 1995).

Geometrik yapısı küresellikten uzak taneler için örneğin fiberimsi gibi, paketlenme yoğunluğu ve por yapısı, tane oryantasyonuna ve dizilimine bağlıdır. Fiberimsi tanelerin varlığı ve aglomerasyon, homojen olmayan bir por dağılımına ve yüksek poroziteye neden olur (Reed, 1995).

Bünyenin sinterlenebilme özelliği, hazırlanan çamur karışımının tane boyut ve dağılımından etkilenir çünkü sinterlenme için tozun yüzey enerjisi azalmalıdır ve bu olay atomsal hareketlenme ile sağlanır. İnce tanelerin enerjileri daha yüksek olduğu için hareket kabiliyetleri de yüksektir dolayısıyla reaksiyon kabiliyeti artar ve bu nedenle sinterlenme hızları daha yüksektir (Reed, 1995, Richerson, 1992, German, 1996, Villegas ve ark., 1996)

Mikro yapıda oluşan camsı fazın oranın etkileyen önemli parametrelerden biri olan tane boyutu değişimi ile ürünün pişme küçülmesi değeri arttırılabilir veya azaltılabilir. İnce tane boyutuna sahip tanelerin oluşturulması ile hazırlanan bünyenin camsı faz oluşum sıcaklığı düşürülür. Feldispat tane boyutunun inceltilmesi ile tozların yüzey alanlarında artış sağlanmış ve böylece sinterleme davranışı geliştirilerek camsı faz oranın arttırıldığı tespit edilmiştir (Kingery, 1976, Sanchez ve ark., 2004).

Seramik bünyelerin mekaniksel özellikleri onların mikroyapıları ile kontrol edilir. Final ürünün mukavemetini dolayısıyla mikroyapısını etkileyen süreç parametreleri; başlangıç malzemelerinin kompozisyonları, tane boyutları, karıştırma ve şekillendirme şartları ve sinterleme detaylarıdır (fırın atmosferi ve pişirim rejimi). Bu faktörlerin her biri mikroyapı gelişimini, oluşumunu ve sinterleme esnasında faz gelişimini etkiler. Pek çok araştırmacı tarafından da belirlendiği üzere kuvars tane boyutu porselen mukavemetini etkileyen önemli bir

parametredir. Dolgu malzemesi olarak kuvars kullanımı ile mukavemet ve kırılma tokluğu arttırılabilir. Uygun kuvars tane boyutunun seçimi ile hem mukavemet hem de kırılma tokluğu 2-3 faktör arttırılabilir. Gelişim mikro çatlak toklaştırma mekanizması ile açıklanabilir. Mikro çatlaklar, kristalin kuvars taneleri ile camsı matriks arasındaki ısıl uyumsuzluktan kaynaklanır ve böylece mukavemet arttırıcı etki sağlanır (Braganca ve ark., 2006, Junior ve ark., 2008).

Tane boyutunun inceltilmesi ile hazırlanan bünyelerde, oluşan porların boyutlarının küçüldüğü, miktarının azaldığı, kalıntı kuvars miktarı ve boyutlarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada kırılma mukavemeti ve elastisite modülünün arttığı tespit edilmiştir (Küçüker, 2009).

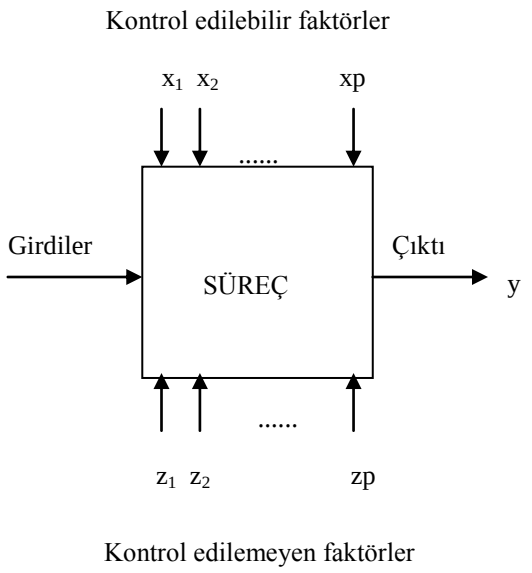
5. DENEY TASARIMI

Deneyler, araştırmacılar tarafından bir sistemi ya da belirli bir süreci tanımlamak ve anlamak için kullanılır. Deney aynı zamanda bir testtir ve bir süreç yada sistemin girdilerinde değişiklik yapılarak çıktıların gözlemlenmesi ve analiz edilmesidir. Mühendislikte deneyleme, yeni bir ürün tasarımında, üretim sürecini geliştirmede, süreci iyileştirmede önemli bir rol oynar. Çoğu durumda sürecin sağlamlığını geliştirme, değişkenlik kaynaklarının etkisini minimuma indirme şeklindedir (Gökçe ve ark., 2009).

Bir deney yapılırken araştırmacının hedefi, kesin sonuçları saptamak veya konu ile ilgili hipotezler hakkında karar vermektir. Verilen karar yetersiz sayıda veriye dayandığında, kararın yanlış olabilme riski yüksektir. Bir karar verilirken, istatistiksel yöntemlerin kullanılması durumunda riskin büyüklüğü hesaplanabilir. Herhangi bir kararda kişi, kararı az sayıda veriye dayandığında, kararın yanlış olabileceği riskini göz önüne almalıdır. Veri toplamak, karar vermek için istatistiksel yöntemlerin kullanılması durumunda zorunluluktur. Deneyin düzenlenmesi, deneyde izlenecek yol ve düzen olarak tanımlanır. Deneysel düzenler, veri toplama kaynaklı hataların azalmasını sağlar. Deneyde izlenecek sıranın rastgele olması önemlidir. Deneyde, zaman içindeki değişimin etkisini ortadan kaldırmak için izlenecek sıranın rastgele olması önemlidir. Rastgeleleştirmenin diğer bir olumlu etkisi ise, araştırmacının her bir ölçüm hatası için bağımsız düşünmesini sağlar (Hicks, 1994).

Son adım olarak 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).

Deneyler genellikle, sürecin ya da sistemin performansını belirlemek için kullanılırlar. Süreç/sistem Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Bir süreci makine, metot, insan ve diğer girdi (sık sık malzeme) değişkenlerin kombinasyonunun bir ya da daha fazla fark edilir yanıtlar olarak çıktıya dönüşümü şeklinde düşünebiliriz (Montgomery, 2001)



Şekil 5.1. Süreç ya da sistemin genel modeli (Montgomery, 2001)

Süreç değişkenlerinden bazıları (x_1, x_2..... , xp) kontrol edilirken, diğer değişkenler (z_1, z_2..... , zp) kontrol edilemez. Ancak kontrol edilemeyen değişkenler bir testin yanıtları için kontrol edici olabilir.

Deney amaçları şunları içerebilir,

1- ‘y’ yanıtı üzerinde etkili değişkenin belirlenmesi,
2- İstenilen nominal değere yakın ‘y’ değerinin eldesi için etkili x değerlerinin belirlenmesi,
3- y’en küçük değişkenler için etkili x’lerin değerlerinin belirlenmesi,
4- Kontrol edilemeyen değişkenlerin (z_1, z_2..... , zp) etkisini azaltmak için ‘x’ değerlerinin belirlenmesi.

Deneyler birden fazla faktör içerir. Deneyin planlaması ve ilerlemesi yaklaşımına ‘deneyleme stratejisi’ denir. Faktörler, deneyleme stratejisinde birlikte değişim gösterirler. Pek çok deneyde iki ya da daha fazla faktörün etkisi üzerinde çalışılır. Bu tip deneyler için en etkili metot, faktörlü tasarımdır. Bu tasarımda, deneyin tüm tekrarları için incelenen faktörlerin tüm kombinasyonları

irdelenir. Örneğin faktör A'nın a seviyesi ve faktör B'nin b seviyesi varsa, her bir tekrar ab durumunun kombinasyonlarını içerir. Faktörlerin, faktöriyel bir tasarım ile düzenlenmesi işlemine 'çaprazlama' denir. Faktörün etkisi, faktör seviyelerindeki değişime karşılık yanıtta oluşan değişim olarak tanımlanmaktadır. Buna ana etki denir. Test, Anova Tablosunda özetlenir. Çizelge 5.1'de 2 faktörlü deney için Anova Tablosu görülmektedir. H_0 red bölgesinin oranı P değeri ile belirtilmektedir (Montgomery, 2001).

Çizelge 5.1. 2 faktörlü bir deney için Anova Tablosu (Montgomery, 2001)

Faktörler (Değişkenlik kaynakları)	Serbestlik derecesi (DF)	Hata kareler toplamı (Seq SS)	Hata kareler ortalaması (MS)	F_0, Fdeğeri
A	a-1	SS_A	$MS_A = SS_A /(a-1)$	$F_0= MS_A / MS_E$
B	b-1	SS_B	$MS_B= SS_B /(b-1)$	$F_0= MS_B / MS_E$
Etkileşim	(a-1)(b-1)	SS_{AB}	$MS_{AB}= SS_{AB} /[(a-1)(b-1)]$	$F_0= MS_{AB} / MS_E$
Hata	ab(n-1)	SS_E	$MS_E= SS_E /[ab(n-1)]$	
Toplam	abn-1	SS_T		

n: Tekrar sayısı

a: A faktörü seviyesi

b: B faktörünün seviyesi

5.1. Deney Tasarımı için Dikkat Edilmesi Gerekenler

Bir deney tasarımı ve analizinde istatiksel yaklaşımı kullanmak için, deneyde yer alan herkes deneyde tam olarak ne çalışıldığı, sonuçların nasıl

toplandığı hakkında net olarak fikir sahibi olmalı ve en azından sonuçların nasıl analiz edileceği konusunda nitel anlayışa sahip olmalıdır. Deney tasarımında izlenmesi gereken basamaklar şunlardır:

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

Ön deneysel planlama

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

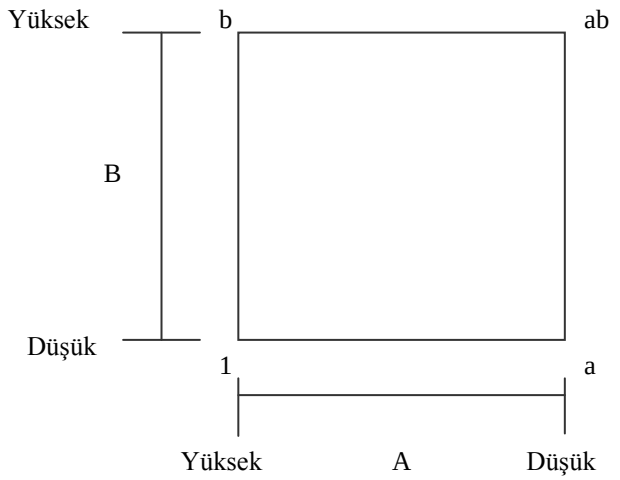
5.2. Faktörlerin, Düzeylerin ve Aralıkların Seçilmesi

Bir süreç ya da sistem performansını etkileyebilen faktörler hesaba katıldığında, deneyi yapan kişi genellikle bu faktörleri potansiyel deney faktörleri ya da sıkıntı verici faktörler olarak sınıflandırabilir. Bu faktörlerden potansiyel deney faktörleri deney yapan kişinin deneyde değiştirebileceği faktörlerdir. Bazı sınıflandırmaları; tasarım faktörleri, sabit tutulan faktörler ve değiştirilebilir faktörler şeklindedir. Tasarım faktörleri, deneyde çalışmak için seçilen faktörlerdir. Sabit tutulan faktörler; yanıt üzerinde biraz etkisi olan, fakat yapılacak deneyde ilgilenilmeyen, bu nedenle özel düzeyde tutulacak faktörlerdir (Montgomery, 2001).

Sıkıntı verici faktörler, sayılamayacak düzeyde büyük etkiye sahip faktörlerdir. 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).

5.3. Faktör Etkilerinin Hesaplanması

A ve B faktörlerinin her birinin 2 seviyeden oluştuğu 2^2 ($2^1 \times 2^1$) faktörlü tasarımda; a, b ve ab sembolleri ile n tekrarın bütün kombinasyonlarındaki toplamı gösterilmektedir. Şekil 5.2'de 2^2 faktörlü tasarım kombinasyonları görülmektedir (Montgomery, 2001).



Şekil 5.2. 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 değerin ortalaması A'nın ana etkisine eşittir.

$$A = \{[ab-b]+[a-(1)]\}/2n \tag{5.1}$$
$$A = [ab+a-b-[1])/2n$$

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.

$$B = \{(ab-a)-(b-[1])\}/2n \tag{5. 2}$$
$$B = [ab+a-b-[1]]/2n$$

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

$$AB= \{[ab-a]-[b-(1)]\}/2n \quad (5.\ 3)$$

$$AB = [ab+ (1)-a-b]/2n$$

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).

5.4. Deney Tasarımının Seramiklerde Kullanımı

İstatiksel teknikler seramik üretim sürecinde son yıllarda başarı ile uygulanmaktadır. Bu tekniklerin en iyilerinden biri faktörlü deney tasarımıdır. Eren, çinko oksit ilavesinin porselen özelliklerine olan etkilerini beş ana faktör (kaolen, kil, feldispat, ZnO, fırın sıcaklığı) etkisi ve bunların birbiriyle olan etkileşimini incelemiştir (Eren, 2006). Göncü ise Nevşehir pomzasının yer karosu şeffaf ve mat sırlarında alternatif ergitici olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. 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 Fe_2O_3'ün yarı şeffaf ve mat sırlarda beyazlık değerini (L*) olumsuz yönde etkilediği, yarı şeffaf sırlarda pomza artısının sertliği arttırdığı, mat sırlarda ise pomzanın sertliğe önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Göncü,2005). Binal, yer karosu süreç parametrelerini faktöriyel tasarım ile inceleyerek, çok faktörlü deney tasarımı ile dört ana faktör etkisi (şekillendirme basıncı, pişirme sıcaklığı, en yüksek sıcaklıkta bekleme süresi, ısıtma hızı) ve bunların birbiriyle olan etkileşimini incelemiştir (Binal, 2006). Correia ve arkadaşları karışım deney tasarımıyla inceledikleri üçlü seramik bünyelerde pişme küçülmesi ve su emme için optimum değerleri belirlemişlerdir (Correria, 2004). Bondioli ve arkadaşlarının çalışmasında porselen karo üretimi için presleme basıncının, maksimum pişme sıcaklığının ve fırın rejimi süresinin pişme küçülmesi üzerindeki etkisi basarıyla onaylanan matematiksel model

temellerinde belirlenmiştir. Pişme küçülmesini etkileyen faktörlerin modellenmesinde iki seviyeli çok faktörlü deney tasarımı kullanılmıştır. 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 görülmüştür (Bondioli, 2006). Zauberas ve Boschi'nin çalışmasında, stoneware karo üretimi için presleme basıncının, maksimum pişme sıcaklığının ve fırın rejiminin 2^3 faktörlü deney tasarımı ile pişme küçülmesi, su emme, kırılama tokluğu ve deformasyona olan etkisi, araştırılmıştır. Pratik durumlarda, bilinen ve istenilen hedefe ulaşmak için değiştirilecek en uygun faktör ve etkinin büyüklüğü belirlenmiştir (Zaubers, 2004). Isparta pomzasının şeffaf kiremit sırı bileşiminde kullanılmasıyla ilgili karışım deney tasarımı yapılmıştır ve pişmiş numunelerden parlaklık, kırmızılık, sertlik değerleri ölçülmüş, analiz edilen sonuçlara göre incelenen özelliklerin hepsi için kuadratik modelin uygun olduğu belirlenmiştir (Poyraz ve ark., 2005). Rocak ve arkadaşlarının çalışmasında, organik fazların (bağlayıcı ve iki plastikleştirici) ZnO çamur viskozitesi ve yas şerit özellikleri üzerindeki etkisi 2^3 faktörlü deney tasarımı kullanılarak araştırılmıştır. Analizler sonucunda bağlayıcı (PVB) ve plastikleştiricilerin (PEG ve DEHP) çamur viskozitesi ve yaş şerit yoğunluğuna önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bağlayıcı PVB ve plastikleştirici PEG' in ikili etkileşiminin şerit yapışması üzerinde etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Şerit taşıyıcısından yas şeridin kolay ayrılmasını sağlamak için PEG konsantrasyonunun bağlayıcı miktarının minimum ve maksimum kullanılmasıyla optimize edilmesi gerekmektedir (Rocak ve ark., 2002).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Malzemeler

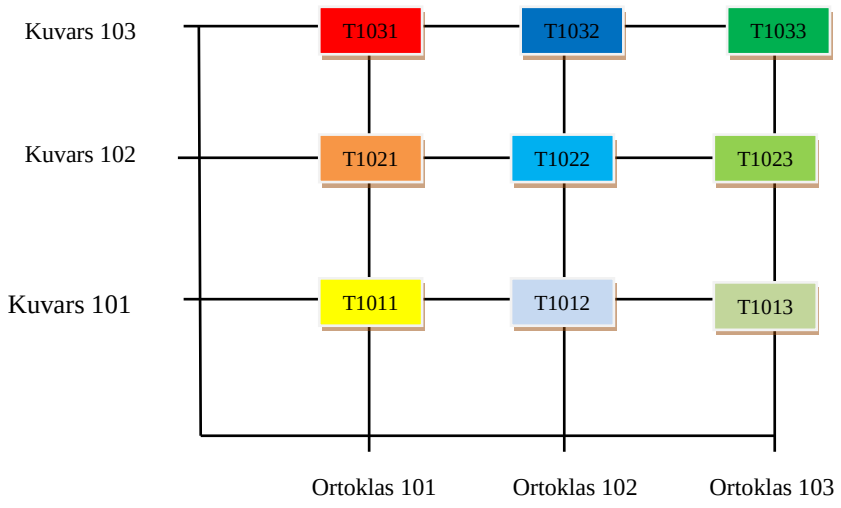
Çalışma başlangıcında, kullanılan tüm hammaddeler ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. Reçete bileşimini oluşturan her bir hammaddenin kimyasal ve fiziksel yapısı, hazırlanan seramik sır ve bünyesinin özelliklerini belirleyen temel etkenlerdir. Bu nedenle, kullanılan hammaddelerin karakteristik özellikleri nihai ürünün kalitesini etkiledikleri gibi, süreç şartlarının belirlenmesi açısından da büyük öneme sahiptirler. Bu amaçla kullanılması planlanan hammaddelerin kimyasal analizleri, mineralojik faz analizleri, diferansiyel termal analizleri (DTA), ısıl genleşme davranışları ve tane boyut ve dağılımları belirlenmiştir. Bu deneylerin yanı sıra, özsüz hammaddelerin; elek bakiyesi, çamur haline geldiklerinde akış, tiksotropi, kalınlık alma özellikleri, şekillendirme sonrası; kuru küçülme davranışları, ham mukavemet ölçümü ve 1250 ºC'de pişirim sonrası; pişme küçülmesi ve deformasyon değerleri incelenmiştir. Elde edilen tüm veriler değerlendirilerek, reçete bileşiminin oluşturulmasını sağlamıştır.

Yumuşak porselen bünye reçetesinin oluşturulması için, halloysit, kaolen, albit, ortoklas, ve kuvars numuneleri endüstriyel olarak temin edilmiştir. Kullanılan hammaddelerin XRF cihazı ile ölçülen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kullanılan hammaddeler için kimyasal analiz sonuçları

Oksit	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**TiO_2**	**Na_2O**	**K_2O**	**CaO**	**MgO**	**A.Z.**
Halloysit	50.62	33.80	0.96	0.06	0.02	3.35	0.34	0.31	10.54
Kaolen-1	49.65	35.86	0.07	0.01	0.09	1.96	0.08	0.23	12.05
Kaolen-2	64.24	21.7	1.02	0.03	-	5.17	0.97	-	6.87
Albit	70.11	18.28	0.1	0.17	10.1	0.3	0.64	0.12	0.18
Ortoklas	68.3	17.02	0.16	0.47	2.24	10.81	0.16	0.33	0.51
Kuvars	98.44	0.92	0.05	0.02	0.16	0.11	0.13	-	0.17

Kuvars için; kuvars-101, 102 ve 103, ortoklas için; ortoklas 101, 102 ve 103 kodlu olmak üzere, 3'er farklı tane boyut dağılımına sahip kuvars ve ortoklas kullanılmıştır. Hazırlanan reçetelerde hangi kuvars ve ortoklas numunelerinin kullanıldığı Şekil 6.1'de verilmiştir. Kullanılan kuvars, ortoklas ve albit numuneleri için Master Sizer cihazı ile ölçülmüş tane boyut ve dağılımları çizelge 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Reçetelerde kullanılan kuvars ve ortoklas türünün gösterimi

Çizelge 6.2. Kuvars, ortoklas ve albit numuneleri için tane boyut ve dağılımları

Hammadde	**D10**	**D50**	**D97**
Kuvars 101	1.52	4.25	12.16
Kuvars 102	3.79	21.18	67.16
Kuvars 103	10.12	36.19	141.1
Ortoklas 101	1.49	3.97	13.19
Ortoklas 102	1.93	13.51	50.16
Ortoklas 103	2.97	23.18	68.19
Albit	3.83	20.46	61.54

Bu çalışmada kullanılmak üzere tespit edilen reçetenin, kimyasal ve Seger analizi sonuçları Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Hazırlanan reçete kimyasal ve seger analizi sonuçları

Oksit	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	A.Z	Toplam
Kimyasal Analiz	4.04	0.18	22.74	64.62	2.69	0.4	0.09	0.46	4.57	99.79
Seger Analizi	0.62	0.04	2.11	10.17	0.27	0.07	0.01	0.03	-	-

6.2. Kullanılan Cihazlar

Reçete bileşimini oluşturan hammaddelerin ve hazırlanan çamurların tane boyut ve dağılımı Malvern Master sizer 2000 G marka cihazında lazer difraksiyon yöntemiyle ölçülmüştür. Malzemede ısı etkisi le meydana gelen reaksiyonlar Netzsch marka, 409 EP model Diferansiyel Termal Analiz cihazı ile ölçülmüştür. Malzemelerin ısıl genleşme katsayısı, Netzch marka 402 EP model dilatometre kullanılarak belirlenmiştir. Pişirim sonrası renk ölçüm değerleri Minolta marka CRA-43 model cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Bünyelerin sinterleme davranışları, endüstriyel pişirim rejimi uygulanabilen Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 (Expert System Solutions) marka ve modelde çift kameralı temassız bir optik dilatometre kullanılarak incelenmiştir. Pişmiş üründe oluşan fazların tespiti Rigaku Rint 2000 marka bir XRD cihazı ile yapılmıştır. Ayrıca, mikroyapısal incelemeler için numunelerin dağlanmış kırık yüzeylerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supra 50 VP) ile ikincil elektron görüntüleri alınmış ve EDX ile kalitatif kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.

6.3. Deney Tasarımı

Deneysel çalışmalar, faktöriyel deney tasarımıyla belirlenen esaslara göre (yapılış sırası ve tekrar sayıları kurallara bağlıdır) yapılmıştır. Deneylerin analizi, bu veriler doğrultusunda Minitab 13.20 paket programıyla yapılmıştır.

H_0: $\beta 1 = \beta 2 = ... = \beta k$ (6.1)

Ha: $\beta 1 \neq \beta 2 \neq ... \neq \beta k$ (6.2)

1, 2, ... , k : Faktörlerin seviyeleri

$\beta 1$, $\beta 2$, ... , βk : Faktör seviyelerinde incelenen özellik için deney sonuçlarının ortalamaları Eşitlik 4.1'e göre % açık porozite değeri için sıcaklık değerindeki değişimi örnek olarak ifade edersek;

H_0: $\beta(1150) = \beta(1200)$ (6.3)

Ha: $\beta(1150) \neq \beta(1200)$ (6.4)

$\beta(1150)$: Sıcaklık 1150 ºC olduğunda % açık porozite ortalaması

$\beta(1200)$: Sıcaklık 1200 ºC olduğunda % açık porozite ortalaması

H_0 hipotezi, sıcaklık 1150 ºC olduğunda açık porozite ortalaması ile sıcaklık 1200 ºC olduğundaki açık porozite ortalaması arasında bir fark olmadığını, Ha hipotezi ise bu ortalamalar arasındaki farkın anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Bu hipotezler, tüm ana faktörler ve etkileşimlerinin seviyeleri arasında fark olup olmadığı hipotezi üzerine kurulmuştur. Anova Tablosu incelenen çıktı değerine göre anlamlı derecede etkin olan faktörleri içermektedir. Etkisi anlamsız olan ana faktörler ve etkileşim faktörleri Anova Tablosu hata terimine eklenmiştir. Hipotezlerin anlamlılık testleri, α=0,01 anlam seviyesine göre yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar iki aşamada tasarlanmıştır. Birinci aşamada, pişirim öncesi, kuvars ve ortoklas tane boyut ve dağılımının çamur reolojik özelliklerine, ısıl ve sinterleme davranışına ve yoğunluk değerine olan etkisi incelenmiştir. Pişirim öncesi ham ürün için yapılan deneylerde 3^2 genel faktörlü deney tasarımı yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında pişirim sonrası yapılan deneylerde sıcaklığın deney sonuçlarına olan önemli etkisi göz önünde bulundurularak $3^2 4^1$ genel faktörlü deney tasarımı yapılmıştır. Deney tasarımı Minitab 13.20 paket

programı ile yapılmıştır. Pişirim öncesi yapılan deneylerde belirlenen faktörler ve seviyeleri Çizelge 6.4‘de verilmiştir. İncelenen özellikler ise; yoğunluk ve ham mukavemettir. Pişirim sonrası yapılan deneylerde belirlenen faktörler ve seviyeleri ise Çizelge 6.5’de verilmiştir. İncelenen özellikler ise; toplam çekme, bulk yoğunluk, açık porozite, su emme, deformasyon ve ışık geçirgenliği değerleridir.

Çizelge 6.4. Pişirim öncesi deneyler için faktörler ve seviyeleri

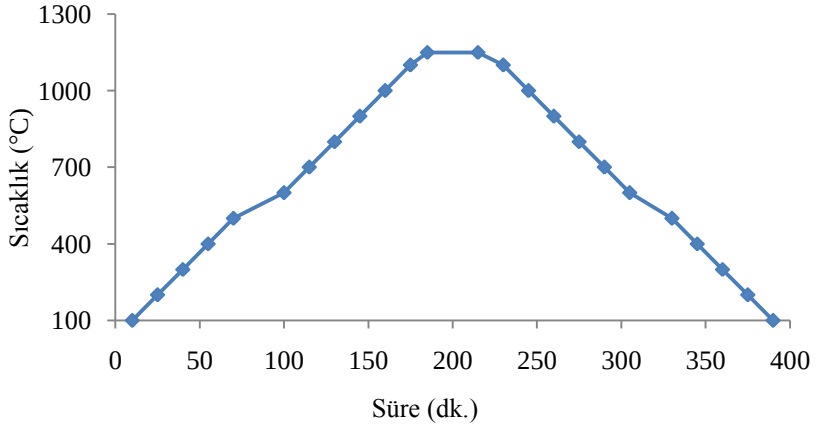
Faktörler	Seviyeler		
	I	I I	I I I
Kuvars	Kuvars 101	Kuvars 102	Kuvars 103
Ortoklas	Ortoklas 101	Ortoklas 102	Ortoklas 103

Çizelge 6.5. Pişirim sonrası deneyler için faktörler ve seviyeleri

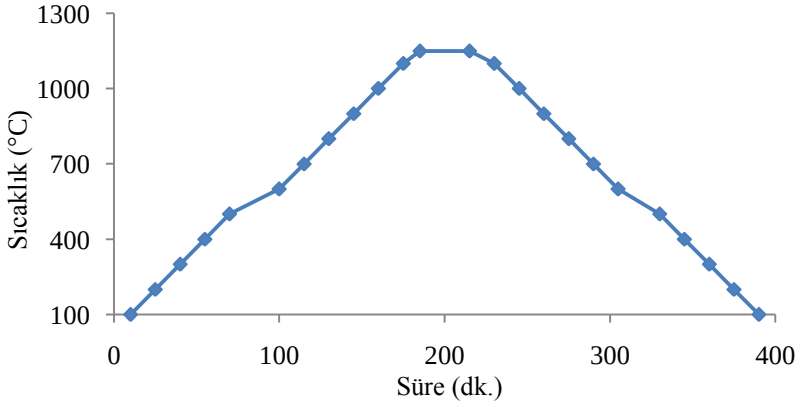
Faktörler	Seviyeler			
	I	I I	I I I	IV
Kuvars	Kuvars 101	Kuvars 102	Kuvars 103	-
Ortoklas	Ortoklas 101	Ortoklas 102	Ortoklas 103	-
Sıcaklık (ºC)	1150	1175	1200	1250

Hazırlanan test numuneleri laboratuar tipi gazlı fırında farklı pişirim sıcaklıklarında pişirilmiştir. uygulanan sıcaklıklar; 1150, 1175, 1200 ve 1250 ºC’dir. Fırın rejim grafikleri Şekil 6.2,.6.3, 6.4 ve 6.5’de verilmiştir. 1150, 1175 ve 1200 ºC için maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 30 dakikadır. 1250 ºC pişirimde ise uzun süreli bir fırın rejimi uygulanmıştır ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 1 saattir. Seramik bünyede bulunan kristalin kuvars taneleri 573 ºC’de yaşanan $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümü nedeni ile ısıtma – soğutma süreci esnasında, her iki faz arasındaki %1,6 olan hacimsel değişim farkından dolayı kuvars taneleri mikroçatlak oluşturabilirler (Richerson, 1992, Stathis ve ark.,

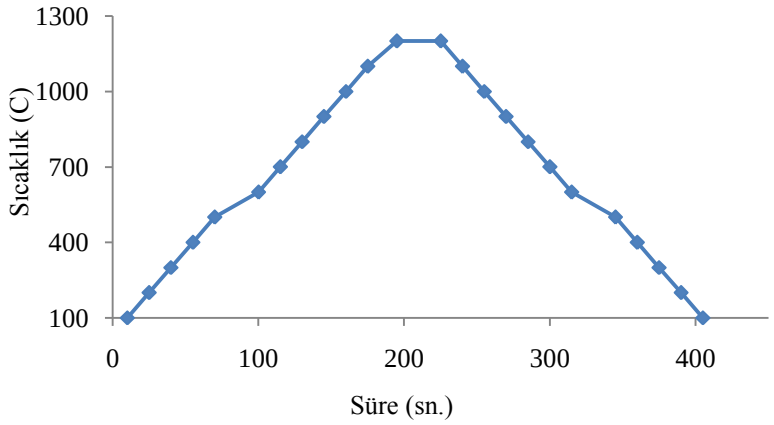
2004). Ayrıca, kuvars taneleri ile onları çevreleyen camsı faz arasındaki hacimsel genleşme katsayısı arasındaki fark da çatlak oluşumuna sebep olabilir [Marquez ve ark., 2010, Ohya ve ark, 1992). Bu nedenle fırın rejimleri belirlenirken 500 – 600 ºC sıcaklık aralığı yavaşlatılarak 30 dakikada geçilmiştir.



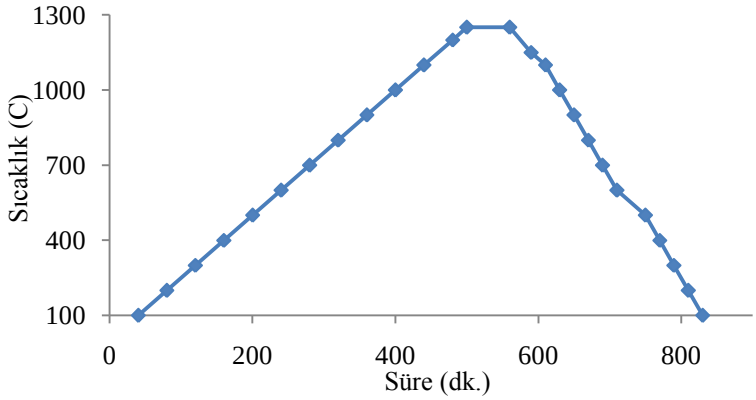
Şekil 6.2. 1150 ºC pişirim sıcaklığında uygulanan fırın rejim grafiği



Şekil 6.3. 1175 ºC pişirim sıcaklığında uygulanan fırın rejim grafiği



Şekil 6.4. 1200ºC pişirim sıcaklığında uygulanan fırın rejim grafiği



Şekil 6.5. 1250ºC pişirim sıcaklığında uygulanan fırın rejim grafiği

6.4. Yapılan Deneyler

6.4.1. Litre ağırlığı ölçüm deneyi

Su ile açılarak çamur haline getirilen hammadde ya da hammadde karışımının litre ağırlığı ölçümü, TSE tarafından kalibrasyonu yapılmış darası 200 g olan 100 cm^3' lük metal piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Kuru ve temiz olan piknometre içerisine çamur doldurulur, piknometrenin delikli kapağı kapatılır. Kapakta bulunan delikten taşan çamur temizlendikten sonra piknometre

tartılır. Tartım sonucundan piknometre darası çıkarılır ve kalan sonuç g/L. olarak ifade edilmek üzere 10 ile çarpılır.

6.4.2. Akma zamanı ölçüm deneyi

Su ile açılarak çamur haline getirilen hammadde ya da hammadde karışımının akma zamanı ölçümü, TSE tarafından kalibre edilmiş 4 mm. çaplı deliğe sahip Fort-cup kullanılarak yapılmıştır. Deliği kapalı tutulan fort-cup içerisine iyice karıştırılmış çamur doldurulur. Fort-cup'ın deliği açıldığında eş zamanlı olarak kronometre çalıştırılır. Kap içerisindeki çamur tamamen boşalır boşalmaz kronometre durdurulur. Kronometrede okunan değer çamurun saniye cinsinden akma zamanını verir. 2. akma zamanı ölçümü ise, yine aynı Fort-cup'a çamur karıştırıldıktan sonra doldurulur ve 10 dakika boyunca hiçbir karıştırma ve/veya sarsıntıya maruz bırakılmaksızın bekletilir. Daha sonra fort-cup'ın deliği açılır ve eş zamanlı olarak kronometre çalıştırılır. Kap içerisindeki çamur tamamen bittiğinde kronometre durulur ve okunan değer 2. akma zamanını verir.

6.4.3. Elek bakiye ölçüm deneyi

Elek bakiyesi ölçümü öncelikle çamurun içindeki su yüzdesi belirlenir. Nem ölçüm cihazı ile çamur nem yüzdesi belirlenir ve bu değer üzerinden 100 g çamur içerisindeki kuru madde miktarı Eşitlik 6.5 ve 6.6' da belirtildiği şekilde saptanır. 100 g çamur 63 µm'luk elek üzerine dökülür, elek üzerindeki çamur su ile iyice yıkanır. Elek üzerindeki malzeme pipet yardımı ile alüminyum folyo üzerine alınır ve etüvde kurutulur. Elde edilen bu değerler Eşitlik 6.7' de yerine konularak elek bakiye değeri bulunur. Bu Eşitlikte B; 100 g çamurun 63 µm üzeri elek bakiye değerini M; 100 g çamur içerisindeki kuru malzeme miktarını ifade etmektedir.

Kuru madde Oranı= 100 – Nem Yüzdesi (6.5)

Kuru Madde Miktarı = Kuru Madde Oranı x 100/100 (6.6)

% Elek Bakiye Değeri= (B/M)*100 (6.7)

6.4.4. Kalınlık alma ölçüm deneyi

Kalınlık alma ölçümü için, hazırlanan çamur, kalıp içine dökülür. 10 dakika kalınlık alma değeri için 10 dakika boyunca, 20 dakika kalınlık alma değeri için 20 dakika boyunca kalıp içerisinde bekletilir. Süre dolduğunda, kalıp içerisindeki sıvı çamur dökülür ve kalıp çeperinde bulunan et kalınlığı almış çamur kalıptan çıkarılarak, kesit alınır ve bu kesitin et kalınlığı TSE tarafından kalibrasyonu yapılmış kumpas ile ölçülerek mm. cinsinden kalınlık alma değeri belirlenir.

6.4.5. Tane boyut ve dağılımı ölçümü

Lazer difraksiyon yöntemi ile tane boyut ve dağılımı ölçülen çamurların D10, D50 ve D97 değerleri belirlenmiştir. Burada, D10; çamur içerisindeki partiküllerin hacimce %10'unun küçük olduğu boyut değerini, D50; çamur içerisindeki partiküllerin %50'sinin küçük olduğu boyut değerini ve D97; çamur içindeki partiküllerin %97'sinin küçük olduğu boyut değerini temsil etmektedir. Kil ve kaolenler gibi özlü hammaddelerin tane boyut dağılımı lazer difraksiyon yöntemi ile ölçülmemiştir ancak elek bakiye değerleri ölçülmüştür. Çünkü lazer difraksiyon yönteminde kil gibi plakalı yapıya sahip, aspect oranı yüksek malzemeler küresel olarak kabul edilir. Bu nedenle ölçüm sonucunun yanlış olma ihtimali yüksektir (Pabst ve ark., 2000).

6.4.6. Kuru küçülme ölçüm deneyi

Kare prizması şeklindeki örneklerin ağırlıkları hassas terazide ölçülmüştür ve ardından sıcaklık ayarı 80 ºC olarak belirlenmiş etüvde kurutulmuştur. Kurutma esnasında her yarım saatte bir ağırlık ölçümü hassas terazi ile tespit edilmiştir. Elde edilen verilere karşılık zaman grafiği çizilmiştir.

6.4.7. Kuramsal viskozite değerinin hesaplanması

Amorf faz viskozitesini kimyasal bileşim ve pişirim sıcaklığı etkiler. Camlarda viskozite-sıcaklık ilişkisi ilk olarak Vogel-Fulcher ve Tamman

tarafından sistematik olarak 1920 ‘li yıllarda çalışılmıştır ve Eşitlik 6.8’de belirtilen çalışma Vogel-Fulcher-Tammabb (VFT) eşitliği olarak kabul edilmiştir.

$$\text{Log}(\eta) = (A+B) / T - T_0 \quad (6.8)$$

Eşitlikteki deneysel katkı faktörleri Eşitilk 6.9-6.11 aralığında verilmiştir.

$$A = -2.4550 + \sum a_i.p_i \quad (6.9)$$

$$B = 5736.4 + \sum b_i.p_i \quad (6.10)$$

$$T_0 = 198.1 + \sum t_i.p_i \quad (6.11)$$

p_i = Her mol SiO_2 için oksit mol fraksiyonu

Lakotos tarafından yapılan çalışma çoklu alkali silikat sistemler (SiO2-Al_2O_3-Na_2O- K_2O- CaO-MgO) üzerinden yapılmış ve viskozite-sıcaklık ilişkisi kuramsal olarak belirlenmiş ve istatiksel bir analiz olan çoklu regresyon metodu geliştirilmiştir (Rawson, 1980). Çoklu regresyon metodu Eşitlik 6.8’deki sabitleri (A, B ve T_0) belirlemeye yarayacak eşitlikleri türetmek amacıyla kullanılmıştır. Katkı parametreleri Çizelge 6.6’de verilmiştir (Lakatos, 1972).

Çizelge 6.6. Katkı parametreleri (Lakatos, 1972)

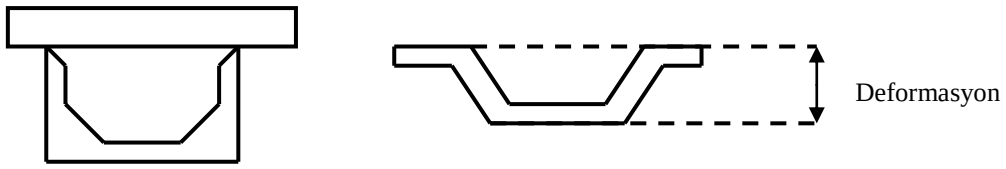
Oksit	**a_i**	**b_i**	**t_i**
Na_2O	1.4788	-6039.7	-25.07
K_2O	-0.835	-1439.6	-321
MgO	-5.4936	6285.3	-384
CaO	-1.603	-3919.3	544
B_2O_3	-15.88	7272.1	521
Al_2O_3	1.5183	2253.4	294.4

Viskozite, cam kompozisyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir. 1920’li yılların başlarında English ve Gehlhoff tarafından soda-kireç-silika

camlarında kompozisyonal değişimlere karşılık viskozite değerindeki değişim incelenmiştir. Bu konu hakkında pek çok yayın yapılmıştır ancak en fazla kullanılan yöntem deneysel bir takım çalışmalar sonucunda oluşturulan Lakotos (soda-kireç-silika, borosilika fiber, kurşun kristal) ve Fluegel (soda-kireç-silika, TV panel, borosilikat fiber ve E tipi, düşük genleşmeli borosilikat) tarafından oluşturulmuş modellerdir (Flugel, 2007a).

6.4.8. Deformasyon ölçüm deneyi

Özlü hammaddelerin deformasyon ölçümü için, hazırlanan döküm çamurlarından 3.5x20x1 cm^3 boyutlarında çubuk dökülmüş ve kalıptan alınan çubuklar önce oda sıcaklığında 24 saat, sonra etüvde 200 -/+5 ºC 'de 2 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutma çıkışı çubuklar Şekil 6.6' da görüldüğü gibi deformasyon ayaklarına yerleştirilerek fırına verilmiştir. Pişirim sıcaklığı standart pişirim sıcaklığı olan 1200 °C'dir. Fırın çıkışı eğrilen çubuğun en alt noktası ile çubuğun başlangıç noktası arasındaki mesafe kumpas yardımı ile ölçülerek mm cinsinden deformasyon değeri bulunmuştur.



(a) (b)

Şekil 6.6. Deformasyon ölçümü a) Deformasyon ölçüm ayağına yerleştirilmiş numune, (b) Deformasyon ölçümü

6.4.9. Mukavemet ölçüm deneyi

Denemeler sonucu elde edilen ürünlerin mukavemetleri 3 nokta eğme yöntemi ile ölçülmüştür. Testte 25x2x1 cm^3 boyutlarında döküm yöntemi ile Şekillendirilerek kurutulmuş olan parçalar kullanılmıştır. Şekillendirilen numuneler ölçümden önce 60°C' de kurutularak sabit tartıma getirilmiştir.

Ürünlerin mukavemeti Gabrielli marka üç noktalı eğme test cihazında ölçülmüştür.

Mukavemet cihazına yerleştirilen numuneye basma kuvveti uygulanarak kırıldığı kuvvet tespit edilmiş ve mukavemet değeri Eşitlik 6.12'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kuru Mukavemet} = (3xpxl) / (2xbxh^2x9.81) \quad (6.12)$$

burada,

p: Ortalama Kırma Kuvveti (N) (kgm/s^2) h: Çubuk Kalınlığı (cm)

l: Destek Aralığı (cm) 9.81 : Yer Çekimi İvmesi (m/sn^2)

b: Çubuk Genişliği (cm)

6.4.10. Toplam küçülme ölçüm deneyi

Toplam küçülme testlerinde alçı kalıpta döküm yöntemi ile (l_0) 120x50x8 mm^3 boyutlarında parçalar şekillendirilerek kalıptan çıkarılmıştır. Parçalar 100 °C' de kurutularak sabit tartıma getirilmiştir ve kuru uzunluğu (l_1) ölçülmüştür. Kurutulmuş parçalar fırında pişirilmiş ve pişirildikten sonraki uzunluğu (l_2) ölçülmüştür. Sonuçlar % toplam küçülme olarak Eşitlik 6.13 kullanılarak hesaplanmıştır.

%Toplam Küçülme = Kuru Küçülme + Pişme Küçülmesi

$$\%\text{Toplam Küçülme} = ((l_1-l_0)/l_0) + ((l_1-l_2)/l_1))\ x100 \quad (6.13)$$

6.4.11. Renk ölçüm deneyi

Kullanılan tüm hammaddelerin pişme renkleri standart sıcaklık olan 1200 °C'de pişirim sonrası ölçülmüştür. Bu ölçüm için, hammadde numuneleri 15'er gram kuru madde üzerinden tartılarak bisküvi tabaklara konmuştur. Bisküvi tabakların üzeri başka bir bisküvi tabak ile kapatılarak pişirim esnasında hava sirkülasyonu ile toz zerrelerinin fırını kirletmesi engellenmiştir. Numunelerin renk ölçümleri ise, şekillendirilip kurutulup ürünlerin belirlenen sıcaklıkta pişiriminin ardından yapılmıştır.

6.4.12. Çamur hazırlama

Homojen karışımın sağlanması için reçete bileşenlerini oluşturan tüm hammaddeler yığın hesabının 3 kg üzerinden yapılmış ve ardından bilyeli değirmenlere yüklenmiş ve 1500 litre su ilave edilerek 30 dakika süresince döndürülmüştür. Bu işlemin ardından elde edilen çamur yayvan şekilli kaplara boşaltılarak etüvde 150 +/-5 ºC 'de kurutulmuştur.

Kuru çamur içine su ilave edilerek mikserde çamur açılmış ve bu esnada yavaş yavaş cam suyu ilave edilmiştir. Toplam küçülme değerinde kıyaslamanın doğru yapılabilmesi için her bir reçetede kullanılan su miktarı sabit tutulmaya çalışılmıştır. Hazırlanan çamurların tane boyut ve dağılımları lazer difraksiyon yöntemi ile ölçülmüştür. Tüm ürünlerin sırlanmasında transparant sır kullanılacak olması nedeni ile bünyeden gelebilecek demir lekesi probleminin önlenmesi için çamur mikser altında yavaş bir hızla karıştırılırken çubuk şekilli mıknatıs çamur kabının içine yerleştirilmiş ve bu şekilde de 1 saat boyunca mikserde düşük devirde karıştırılmıştır. Hazırlanan çamur 63 μm' lik elekten geçirilmiştir.

6.4.13. Optimum elektrolit miktarı tayini

Etüvde kurutulan (elektrolit içermeyen) çamurdan 500 g alınır ve içine 150 mL. su ilave edilerek mikserde açılır. Viskozitedeki değişim gözle kontrol edilerek aşırı yükselme tespit edildiği andan itibaren miktarı belli olmak üzere elektrolit ilave edilir. Bu işleme tartımı alınan numune tamamen karışıma ilave olana kadar devam edilir. İşlem sonunda karışımın akış değeri ölçülür ve karışıma tekrar elektrolit ilavesi yapılır ve tekrar viskozite ölçülür.

Bu işleme son ölçülen akış değeri bir önceki akış değeri ile aynı oluncaya ya da bir önceki değerden büyük oluncaya kadar devam edilir. İşlem sonunda karışıma ilave edilen toplam elektrolit miktarı tespit edilir ve yüzde olarak hesaplanır.

6.4.14. Sinterleme davranışı deneyi

Bünyelerin sinterleme davranışları Misura 3.32-ODHT-HSM 1600/80 marka çift kameralı noncontact optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir.

Cihaz yüksek ısıtma hızlarına çıkabilmekte endüstriyel pişirim rejimlerinde analiz yapmaya olanak tanımaktadır. Endüstriyel uygulamalar öncesi numunenin sinterleme davranışlarını incelemede son derece kolaylık sağlamaktadır. Cihazda numuneye temas eden bir aksamın bulunmaması geleneksel dilatometrelere oranla ölçümlerde daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Cihazda bulunan kameralardan bir tanesi numunenin üst yüzeyine diğeri alt yüzeyine odaklanmaktadır. Bu sayede sıcaklıkla birlikte numunede meydana gelen boyutsal değişimler incelenebilmektedir.

Sinterleme davranışını incelemek üzere ham bünyelerden 1.5x0.5 x0.5 cm^3 boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin sinterleme davranışları endüstriyel pişirim rejimi uygulanarak incelenmiştir.

6.4.15. Ham yoğunluk ölçüm deneyi

Yoğunluk ölçümünün yapılması için ham bünyelerden 10 x 10 x10 mm. boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Numunenin boyutları kumpas ile ölçülmüştür. Hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri Eşitlik 6.14'de belirtilen hesaplama yapılarak belirlenmiştir.

$$D = M / V \tag{6.14}$$

burada,

D: Numune Yoğunluğu

M: Hassas terazi ile ölçüm ile belirlenen ağırlık

V: Numunenin hacmi (1000 mm^3 = 1 cm^3)

6.4.16. Su emme ölçüm deneyi

Pişirme sonrası numunelerin su emme, yığınsal yoğunluk ve açık porozite değerleri Archimedes prensibine göre ölçülmüştür. Buna göre numuneler tartımları yapıldıktan sonra bir kap içerisinde 4 saat kaynatılmış ve kap içerisinde

soğuyana kadar beklenmiştir. Numuneler kabından çıkarıldıktan sonra su içinde askıda tartımları alınmıştır. Daha sonra bir bez yardımıyla yüzey suyu silinmiştir.

Yüzey suyu silinen numunelerin tekrar tartımı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Eşitlik 6.15, 6.16 ve 6.17'de yerine konularak numunelerin yığınsal yoğunluk, % % açık porozite ve % su emme değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Yığınsal Yoğunluk} = (W_{kuru} \times d_{su})/(W_{yaş} - W_a) \quad (6.15)$$

$$\%\ \text{Açık Porozite} = ((W_{yaş} - W_{kuru})/(W_{yaş} - W_a) \times 100 \quad (6.16)$$

$$\%\ \text{Su Emme} = (W_{yaş} - W_{kuru})/W_{kuru} \times 100 \quad (6.17)$$

Burada,

W_{kuru}: Numunelerin kaynatma öncesi kuru ağırlığı

$W_{yaş}$: Numunelerin kaynatma sonrası kuru ağırlığı

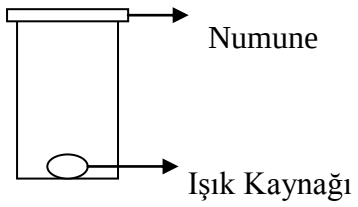
W_a: Numunelerin su içerisindeki (askıda) ağırlığı

d_{su}: Suyun özgül ağırlığı

6.4.17. Işık geçirgenliği deneyi

"TS EN 1184 – Gıda Maddeleriyle Temas Eden Malzemeler – Seramik Malzemelerin Yarı Şeffaflığının Tayini için Deney Yöntemleri Metot A" 'daki tanıma göre 2 mm kalınlığındaki plakadan geçen ışık şiddeti fotometre kullanılarak ölçülerek seramik malzemenin ışık geçirgenliği tespit edilir (TSE 10850 Porselen Sofra Eşyaları ve TS EN 1184 Standartları). Bunun dışında literatürde renk tayin cihazı kullanılarak malzemelerin ışık geçirgenliklerinin kıyaslanabileceği belirtilmiştir (Zhang ve ark., 2004; Ilie ark., 2008). Çalışmada standartta yer alan tanıma en uygun olacak şekilde yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Numunede en ufak bir deformasyon bile renk tayin cihazının yüzeye tam oturması sağlanamadığı için diğer yöntem tercih edilmemiştir.

Işık geçirgenliğinin tespiti için şekil 6.7'de belirtilen düzenek hazırlanmıştır. Düzeneğin iç kısmı ışık kaybını önlemek için beyaz boya ile boyanmış ve 1500 lüks'lük ışık kaynağı düzeneğin en alt kısmına yerleştirilmiştir. Sinterlenmiş numuneler düzeneğin üst kısmına standart şekilde şekillendirilmiş sinterlenmiş bünye yerleştirilerek TES 1332 Digital marka-model Lüksmetre kullanılarak numuneden geçen ışığın miktarı ölçülmüştür.



Şekil 6.7. Işık Geçirgenliğinin ölçümü için hazırlanmış düzenek

Numune kalınlığı ve ışık geçirgenliği arasında lineer ilişki bulunmaktadır. Numuneler her ne kadar standart şekillendirme şartlarına uygun olarak hazırlansalar da reçete bileşenlerindeki değişiklikler farklı oranlarda pişme küçülmesine sebep olmaktadır. Hazırlanan numunelerin pişirim sonrası kalınlıkları mikrometre kullanılarak hesaplanmıştır. 1 mm kalınlığındaki numunede ışık geçirgenliği değerinin hesaplanması için Eşitlik 6.18'de belirtilen formül kullanılmıştır.

Geçirgenlik: Cihazda ölçülen değer$_{(lüks)}$*numune kalınlığı$_{(mm)/1(mm)}$ (6.18)

6.5. Kullanılan Malzemeler için Deney Sonuçları ve Tartışma

6.5.1. Elek bakiyesi ölçümü

Kullanılan özsüz hammaddelerin 63 μm elek bakiye değerleri Çizelge 6.7'de verilmiştir. Değerler incelendiğinde, kaolen-1'in elek bakiyesinin halloysit

ve kaolen-2'den daha az olduğu görülmektedir. Bu kaolen-1'in daha küçük tane boyutuna sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.7. Kullanılan özlü hammaddeler için 63 µm elek bakiye değerleri

Hammadde	% Elek Bakiye
Halloysit	10.81
Kaolen-1	1.52
Kaolen-2	11.93

6.5.2. Özlü hammaddelerin akış ve kalınlık alma davranışı

Kullanılan halloysit, kaolen-1 ve kaolen-2 hammaddelerinin su ile karıştırıldıklarında gösterdikleri davranışların saptanması açısından bir takım testler yapılmıştır. Bu testlerin yapılabilmesi için her bir özlü hammadde su ile karıştırılarak çamur haline getirilmiştir. Özlü hammaddelerle çamur hazırlama esnasında kullanılan kuru madde, su ve cam suyu miktarları Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.9' da özlü hammaddelerin litre ağırlığı, akma zamanı ve kalınlık alma değerleri için ölçüm sonuçları verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, halloysit ve kaolen-2'nin kalınlık alma değerlerinin kaolen-1'den daha yüksek olduğu görülmektedir. Hızlı kalınlık alma özelliğine sahip hammaddelerin reçete bileşiminde bulunması hazırlanan çamurunda kalınlık alma süresini hızlandıracaktır. Özellikle döküm yöntemi ile şekillendirmenin yapıldığı fabrikalarda, kalınlık alma süresinin kısalması, üretim hızının arttırılması açısından oldukça önemli bir parametredir. Bu nedenle reçeteden beklenen diğer teknik özellikler (renk, toplam küçülme, deformasyon, ham mukavemet vb.) ve maliyet verileri göz önüne alınarak, belirlenecek optimum oranda kullanılmalarında yarar vardır. Çizelge 6.10'de pH ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.8. Özlü hammaddeler ile çamur hazırlama esnasında kullanılan kuru madde, su ve cam suyu miktarları

Hammadde	Kuru Madde (g)	Su (mL)	Cam suyu (g)	Litre Ağırlığı (g/L)
Halloysit	1500	1000	0.37	1540
Kaolen-1	1500	1000	0.26	1550
Kaolen-2	1500	1000	0.43	1520

Çizelge 6.9. Özlü hammaddelerin litre ağırlığı, akma zamanı ve kalınlık alma değerleri

Hammadde	Litre Ağırlığı (g/L)	1. Akma (sn)	2. Akma (10 dak –sn)	10 dak Kalınlık alma (mm)	20 dak Kalınlık alma (mm)
Halloysit	1540	68	93	4.4	6.3
Kaolen-1	1550	66	89	2.6	3.7
Kaolen-2	1520	74	92	4.7	6.6

Çizelge 6.10. Özlü hammaddeler için pH ölçüm sonuçları

Hammadde	pH
Halloysit	8.11
Kaolen-1	7.89
Kaolen-2	7.83

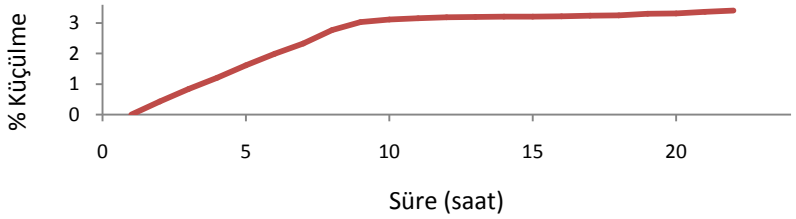
6.5.3. Özlü hammaddelerin küçülme hızlarının tespit edilmesi

Küçülme hızları her bir özlü hammadde için hesaplanmıştır. Kaolen-1 kodlu numune için küçülme hızı hesaplandığında lineer bölümün hızı yaklaşık olarak 1.3 %/saat, parabol kısmın hızı ise 0.02 %/saat olmaktadır. Kaolen-2 kodlu

numune için küçülme hızı hesaplandığında lineer bölümün hızı yaklaşık olarak 0.5 %/saat, parabol kısmın hızı ise 0.03 %/saat olmaktadır. Halloysit için küçülme hızı hesaplandığında lineer bölümün hızı yaklaşık olarak 0.78 %/saat, parabol kısmın hızı ise 0.15 %/saat olmaktadır. Çizelge 6.11'da kaolen-1, Çizelge 6.12'de kaolen-2 ve Çizelge 6.13'da halloysit için zamana bağlı % küçülme değerleri ve grafiksel gösterimler Şekil 6.8, 6.9 ve 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.11. Kaolen-1'in zamana bağlı olarak % küçülme değeri

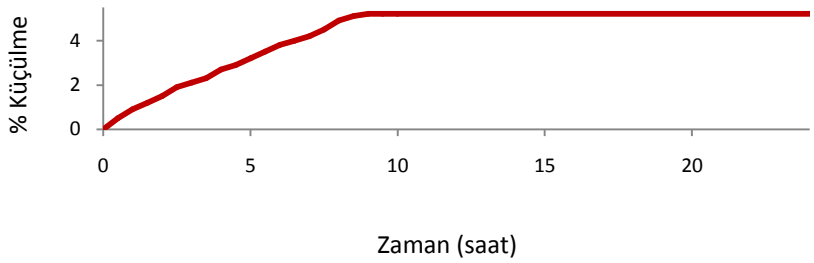
Zaman (saat)	**0**	**0.5**	**1**	**1.5**	**2**	**2.5**	**3**	**3.5**	**4**	**4.5**	**5**
% Küçülme	0	0.43	0.84	1.21	1.62	1.99	2.33	2.77	3.03	3.11	3.16
Zaman (saat)	**5.5**	**6**	**6.5**	**7.0**	**7.5**	**8.0**	**8.5**	**9.0**	**9.5**	**10.0**	**24.0**
% Küçülme	3.19	3.2	3.21	3.21	3.22	3.24	3.25	3.30	3.31	3.37	3.41



Şekil 6.8. Kaolen-1 için küçülme hız grafiği

Çizelge 6.12. Halloysit için zamana bağlı olarak % küçülme değeri

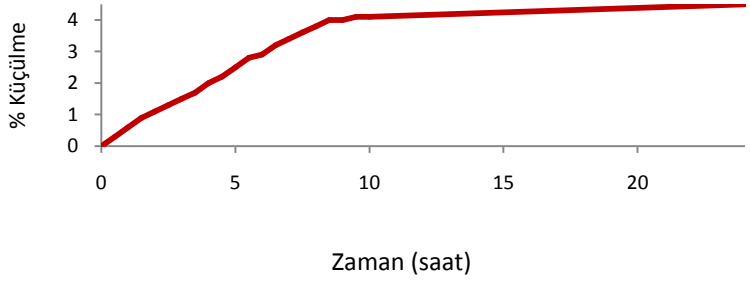
Zaman (saat)	**0**	**0.5**	**1**	**1.5**	**2**	**2.5**	**3**	**3.5**	**4**	**4.5**	**5**
% Küçülme	0	0.5	0.9	1.2	1.5	1.9	2.1	2.3	2.7	2.9	3.2
Zaman (saat)	**5.5**	**6**	**6.5**	**7**	**7.5**	**8**	**8.5**	**9**	**9.5**	**10**	**24**
% Küçülme	3.5	3.8	4	4.2	4.5	4.9	5.1	5.2	5.2	5.2	5.2



Şekil 6.9. Halloysit için küçülme hız grafiği

Çizelge 6.13. Kaolen-2 için zamana bağlı olarak % küçülme değeri

Zaman (Saat)	**0**	**0.5**	**1**	**1.5**	**2**	**2.5**	**3**	**3.5**	**4**	**4.5**	**5**
% Küçülme	0	0.3	0.6	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	2	2.2	2.5
Zaman (Saat)	**5.5**	**6**	**6.5**	**7**	**7.5**	**8**	**8.5**	**9**	**9.5**	**10**	**24**
% Küçülme	2.8	2.9	3.2	3.4	3.6	3.8	4	4	4.1	4.1	4.5



Şekil 6.10. Kaolen-2 için küçülme hız grafiği

6.5.4. Özlü hammaddelerin kuru mukavemet değerleri

Hazırlanan çamurlar çubuk şekilli alçı kalıplarda şekillendirildikten sonra kurutulmuştur. Kurutulan numunelerin mukavemet değerleri Çizelge 6.14'de verilmiştir. Ölçüm sonuçları incelendiğinde, kaolen-2 kodlu numunenin diğer özlü hammaddelere oranla kuru mukavemet değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle hazırlanacak olan bünyenin feldispatik olduğu düşünüldüğünde, bu kaolenin kullanımı, ürünün kalıptan daha kolay alınması ve

bisküvi pişirimine girene kadar geçen süre boyunca taşınım esnasında herhangi bir zarara uğramaması açısından önemlidir.

Çizelge 6.14. Özlü hammaddelerin kuru mukavemet ölçüm sonuçları

Hammadde	**Kuru Mukavemet (kg/cm^2)**
Halloysit	15.89
Kaolen-1	39.42
Kaolen-2	102.43

6.5.5. Özlü hammaddelerin deformasyon davranışı

Özlü hammaddelerin 1250 ºC sıcaklıkta pişirim sonrası deformasyon değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 6.15'de verilmiştir. Değerler incelendiğinde kuru mukavemet değeri en yüksek olan kaolen-2 kaoleninin deformasyon değerinin en yüksek olduğu bulunmuştur. Bu kaolenin kaolen-1 ve halloysit ile birlikte kullanımının daha yararlı olacağı düşünülmüştür.

Çizelge 6.15. Özsüz hammaddelerin 1250°C pişirim sonrası deformasyon ölçüm sonuçları

Hammadde	**Deformasyon (%)**
Halloysit	5.8
Kaolen-1	6.02
Kaolen-2	13.6

6.5.6. Kullanılan hammaddelerin renk ölçüm sonuçları

Bünye kompozisyonunun tasarımında reçete bileşiminde kullanılması düşünülen tüm hammaddelerin renk ölçümlerinin yapılması ve elde edilen sonuçların irdelenerek doğru hammadde seçimi, göz önünde bulundurulması gereken önemli bir parametredir.

Pişirim sonrası final üründen istenen rengin sağlanması kullanılan hammaddelerin pişme renklerine bağlıdır. Bu amaçla tüm hammaddelerin 1250 ºC' de pişirildikten sonra renk ölçüleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.16'de verilmiştir.

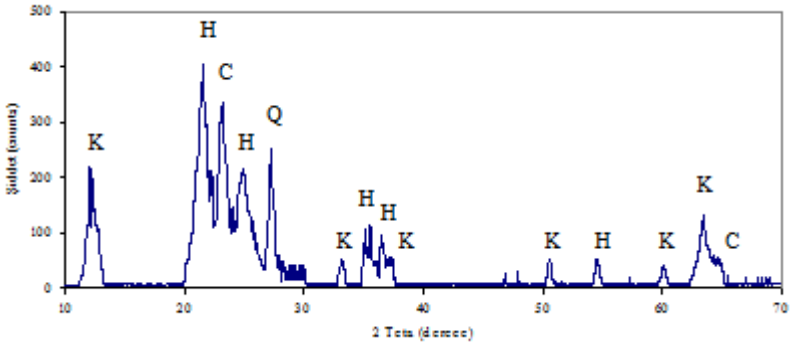
Çizelge 6.16. Hammaddeler için renk ölçüm sonuçları (1250 ºC pişirim sonrası)

Hammadde	L	a*	b*
Halloysit	96.1	-0.78	1.99
Kaolen-1	87.86	-0.9	7.38
Kaolen-2	65.7	-1.11	9.12
Kuvars 101	93.11	-0.27	2.69
Kuvars 102	93.23	-0.25	2.46
Kuvars 103	93.39	-0.23	2.39
Ortoklas 101	77.41	1.33	6.09
Ortoklas 102	77.43	1.31	5.97
Ortoklas 103	77.54	1.32	5.91
Albit	81.62	-1.67	19.47

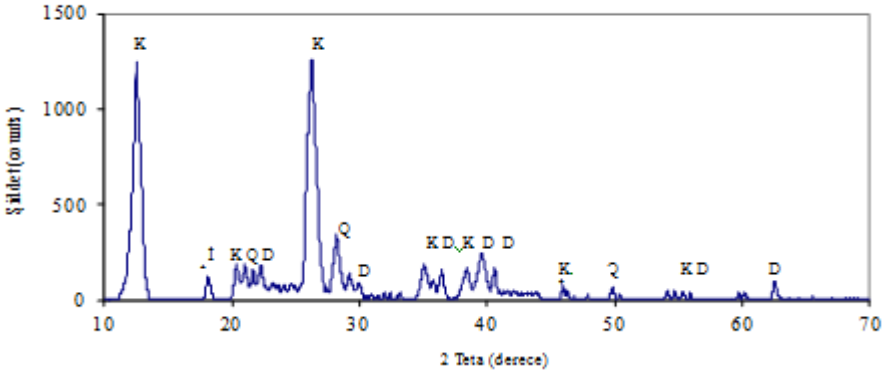
Ölçüm verileri, beyaz pişme renginin sağlanması için halloysit kullanımının gerekliliğini ortaya koymuştur.

6.5.7. Kullanılan hammaddelerin faz analiz sonuçları

Özsüz hammaddelerin mineralojik faz bileşimleri XRD analizi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar halloysit için Şekil 6.11 ve kaolen-1 için Şekil 6.12 verilmiştir. Halloysit için temel fazlar, halloysit, kaolen, kuvars ve kristobalittir. Kaolen-1 için; kaolen, dikit, illit ve kuvars, Kaolen-2 için ise; XRD analizi kantitatif olarak yapılmış olup sonuçları Çizelge 6.17'dedir.



Şekil 6.11. Halloysit için XRD desenleri; K: Kaolen, H: Halloysit, C: Kristobalit, Q: Kuvars



Şekil 6.12. Kaolen-1 için XRD paterni; K: Kaolen, D: Dikit, İ: İllit, Q: Kuvars

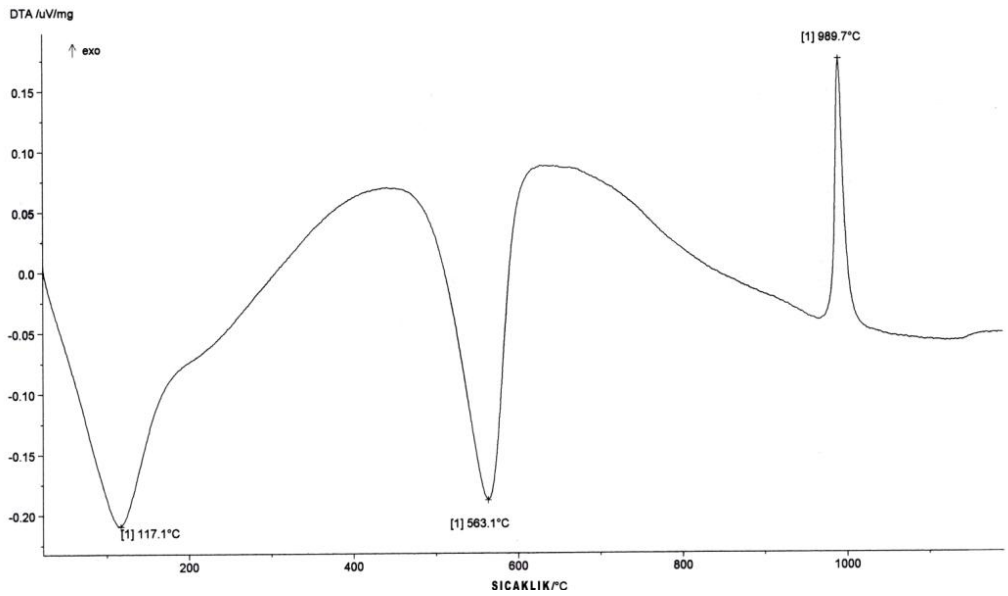
Çizelge 6.17. Kaolen-2 için faz analizi (%)

Hammadde	Kuvars %	İllit %	Kaolenit %
Kaolen-2	39.39	46.27	19.81

6.5.8. Kullanılan hammaddelerin ısıl analiz sonuçları

Halloysit, Kaolen-1 ve Kaolen-2 için sırasıyla diferansiyel termal analiz ölçüm sonuçları Şekil 6.13, 6.14 ve 6.15'de verilmiştir. Halloysit analizi incelendiğinde, ilk pik 115 ºC civarında gözlemlenen endotermik pikdir. Bu pik halloysite absorbe olmuş fiziksel bağlı suyun uzaklaşmasını ifade etmektedir.

İkinci endotermik pik ise 560 ºC civarında gözlenmektedir ve halloysitin metahalloysite (hidrate olmayan halloysit) dönüşümünü ifade etmektedir. Bu sıcaklıkta, halloysit içinde bulunan yapısal su uzaklaşmaktadır. Halloysite absorbe fiziksel suyun uzaklaşmasını ifade eden endotermik pik olmasa bile, metahalloysit oluşum piki yine aynı sıcaklıkta oluşacaktır. Sand ve Bates, farklı kaolen numunelerini ve halloysiti deney öncesi etilen glikol ile doyurmuşlardır ve DTA analizinde sadece halloysittte 550-650 ºC civarı oluşan endotermik pik sıcaklığı 500 ºC'ye düşmüştür ve bu yöntemle kaolen ve halloysitin birbirinden ayrılabileceğini ifade etmişlerdir (Mackenzie, 1970). Halloysit için ilk ekzotermik pik 990 ºC civarında oluşmuştur ve bu pik Al-Si spinel faz kristalizasyonu ile ilgilidir.

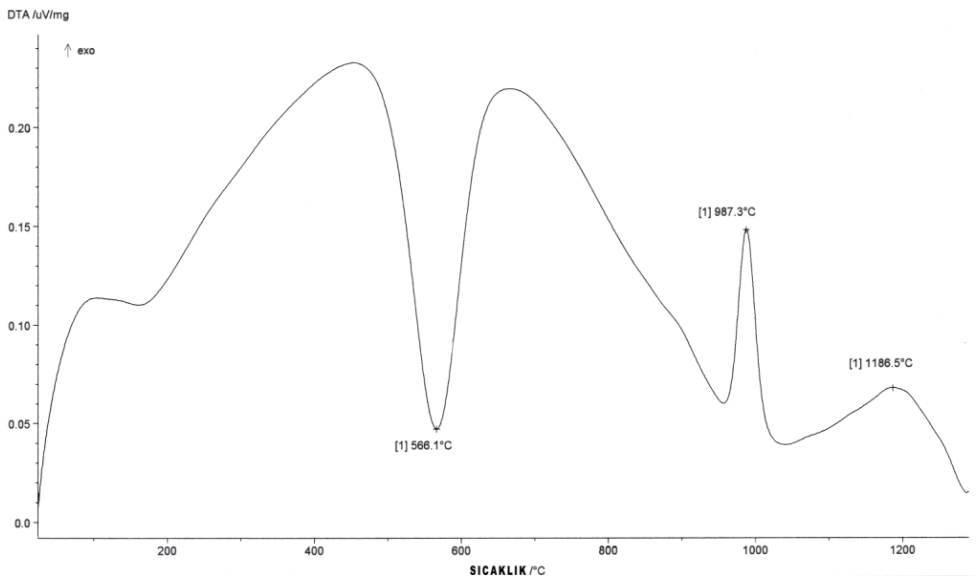


Şekil 6.13. Halloysit için DTA analizi

Şekil 6.10'da kaolen-1 için DTA analizi verilmiştir. Kaolen-1 için 2 keskin pik görülmektedir. Bu piklerden ilki 566 ºC civarı görülen endotermik pik, ikincisi ise yaklaşık 987 °C civarı ekzotermik piktir. 560 °C civarı görülen ilk pik, kaolenin yapısında bulunan suyun uzaklaşması sonucu metakaolen oluşumunu ifade etmektedir. Bu pikin ardından gelen 987 °C civarı ekzotermik pik ise Al-Si spinel faz kristalizasyonunu ifade eder (Chackaraborty, 2003). Bu gözlem çok iyi

bilinir ve standart bir kaolen için karakteristiktir. Bu kaolen için ikinci ekzotermik pik 1180 ºC civarında gözlenmiştir. Brandley ve Grim (Brandley, 1951) ve Glass (Glass, 1954) ikinci ve düşük şiddetli ekzotermik piki yaklaşık 1250 ºC civarında tespit etmişlerdir ve bu pikin müllit oluşumundan kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Müllit oluşumundan sonra gözledikleri diğer bir küçük pikin kristobalit oluşumunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Müllit oluşumu ifade eden ikinci ekzotermik pikin ilk ekzotermik pik olan Al-Si spinel oluşum pikinden daha düşük şiddette olmasını sebebi; müllitin daha sert, yoğun ve Al_2O_3-SiO_2 ikili sisteminde daha kararlı bir kristalin faz olmasıdır. Kaolen için termal etki ile değişimler bazı değişkenlere bağlıdır. Bu değişkenler;

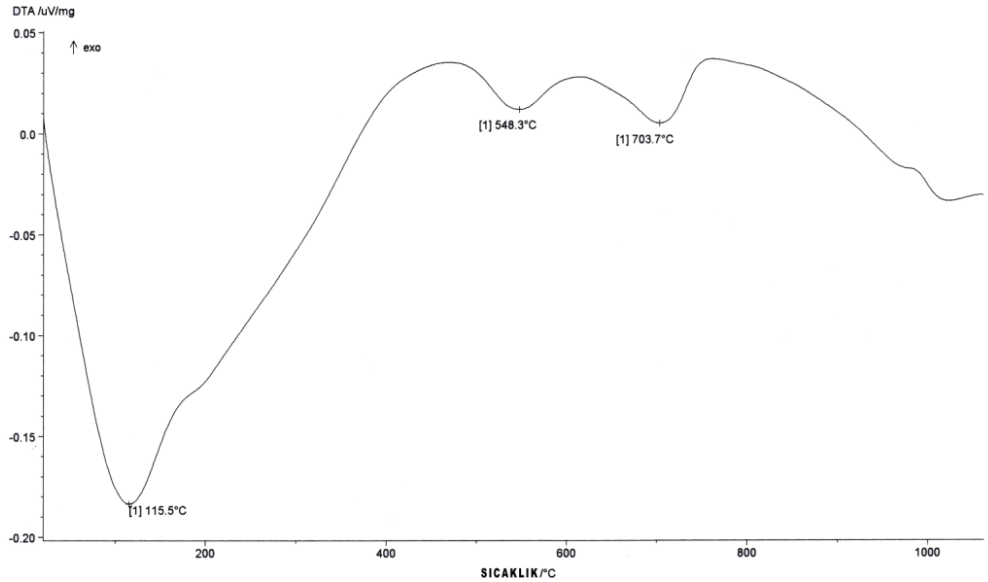
- Kaolenin kökeni, kristalinite yapısı, tane boyutu ve dağılımı ve safsızlık içeriği,
- DTA cihazı ve onun numune taşıyıcı, thermocouple, hassaslık, fırın ve atmosferii
- Kullanıcı şartları- ısıtma hızı, numune miktarı, paketlenmesi vb (Chackaraborty, 2003).



Şekil 6.14. Kaolen-1 için DTA analizi

Bu tip mineraller arasındaki kimyasal benzerlikten dolayı, DTA eğrilerinin birbirine benzemesi şaşırtıcı değildir. Bu nedenle 500-700 ºC aralığındaki dehidratasyon piki, 1000 ºC civarı keskin bir ekzotermik pik ve 1200 ºC civarı küçük bir ekzotermik pik tipik olarak DTA analizinde oluşan piklerdir. Örneğin Dikit ve Nakrit yaklaşık 680 ºC civarı dehidratasyon piki verirken, kaolen yaklaşık 550 ºC 'de dehidratasyon piki verir. Halloysit ise 550 ºC civarı verdiği dehidratasyon pikinden önce fiziksel olarak bağlı suyun uzaklaştığını ifade eden geniş bir endotermik pik verir. Aynı grup içinde yer alan bir mineralde dehidratasyon pikinin oluşum sıcaklığındaki değişimin en temel nedenlerinden birisi tane boyutudur. DTA analizi sonucu bir mineralin kaolenit alt gruplarından birine ait olduğu anlaşılabilir ancak tam olarak hangi alt gruba ait olduğunun saptanması için en iyi yöntem X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile DTA analizi ile elde edilen bilginin kanıtlanmasıdır (Mackenzie, 1970).

Kaolen-2 kodlu kaolen numunesi için DTA analizi Şekil 6.11'de verilmiştir. XRD analizi bu kaolen için mevcut fazların illit, kuvars ve kaolenit olduğunu göstermiştir. Öncelikle iki farklı sıcaklıkta 101 ºC ve 193 ºC civarı olmak üzere iki adet endotermik pik gözlenmiştir. Birinci endotermik pik, yüzeye adsorbe olan, ikinci endotermik pik ise hidrate olmuş değişebilir katyonlardan suyun uzaklaşmasını ifade etmektedir (Norton, 1983).



Şekil 6.15. Kaolen-2 için DTA analizi

Kaolen-2 numunesi için ikinci endotermik pik ise 547 ºC civarında gözlenmiştir. Bu pik, kaolenitin dehidratasyonunu ifade eden piktir. Şiddeti, kaolen-1 kodlu kaolende gözlenen dehidratasyon pikinin şiddetinden düşüktür. Çünkü bu numunede kaolenit miktarı düşüktür ve illit miktarı yüksektir. illit yapısal hidroksil gruplarının uzaklaşması için gereken ısı miktarı kaolenden uzaklaşması için gereken ısı miktarından daha düşüktür. Bu nedenle diğer bir endotermik pik ise 700 ºC civarında gözlemlenmiştir. Bu pik tabakalar arasındaki suyun dehidratasyonunu ifade eder. İllit için karakteristik bir diğer pik ise; S Şekilli, yaklaşık 900 ºC civarı görülen endotermik-ekzotermik piktir (Meyers, 2003). Bu numune için bu pik 985 ºC civarında gözlenmiştir. Bu gecikmenin sebebi, yapının tamamen illit değil onun yanı sıra kuvars ve kaolenit içeriyor olmasıdır.

6.6. Porselen Bünye Deney Sonuçları ve Tartışmalar

6.6.1. Çamur tane boyut ve dağılımı

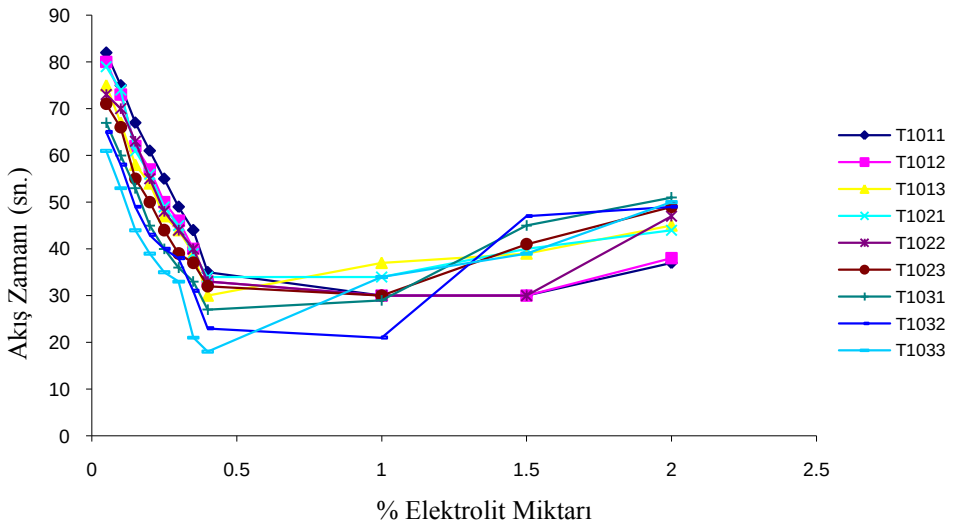
Lazer difraksiyon yöntemi ile belirlenen tane boyut ve dağılım değerleri çizelge 6.18' de verilmiştir.

Çizelge 6.18. Hazırlanan çamurların tane boyut ve dağılımları

Reçete Kodu	63 µm Altı %	D10 µm	D50 µm	D97 µm
T1011	100	0.598	5.14	48.19
T1012	99.87	0.744	7.84	52.86
T1013	96.71	0.808	9.06	58.27
T1021	98.68	0.832	8.87	58.39
T1022	98.39	0.841	11.49	59.45
T1023	98.07	0.917	12.47	60.15
T1031	95.49	0.975	11.96	64.23
T1032	94.11	1.15	13.12	67.13
T1033	92.24	1.45	13.98	68.14

6.6.2. Çamur reolojik özelliklerine ait sonuçlar

Hazırlanan çamurlar için uygun döküm şartlarının belirlenmesi amacıyla optimum elektrolit miktarı saptanmıştır. Şekil 6.16 ‘de her bir reçete için elektrolit miktarındaki değişime karşılık akma süresindeki değişim verilmiştir. Her bir reçete için belirlenen optimum elektrolit miktarı Çizelge 6.19’da verilmiştir. En uygun çalışma şartları 1700 g/L. ağırlığında ve 1. akış değeri 40-45 olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle yaklaşık 1700 g/L. ağırlığında istenen 1. akış değerinin sağlanması için ilave edilen elektrolit değerleri ve akış ve tiksotropi değerleri Çizelge 6.20’ de verilmiştir. Veriler incelendiğinde tane boyutunun küçülmesiyle elektrolit ihtiyacının arttığı görülmektedir. Süspansiyonların süreç kabiliyeti, reolojisi ve partikül paketlenmesi tane boyut ve dağılımına bağlıdır. Süspansiyon içinde iri tanelerin varlığı kayma incelmesi davranışına neden olur. Kayma incelmesinin gerçekleşmesi için bir diğer önemli faktör ise, çamurun yapısı ile ilgilidir. Taneler arasındaki çekim kuvvetlerinin artması ile oluşacak aglomerasyon da, kayma incelmesine neden olarak viskozitenin azalmasına neden olur. Literatürde tane boyutunun küçülmesi ile viskozitenin arttığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Zhang ve ark., 2004, Khoe ve ark., 1991, Storms ve ark., 1990).



Şekil 6.16. Hazırlanan reçeteler için farklı elektrolit miktarı ile akma süresi değişimi

Çizelge 6.19. Reçeteler için optimum elektrolit miktarı

Reçete Kodu	% Optimum Elektrolit
T1011	1.5
T1012	1.5
T1013	1.2
T1021	1.5
T1022	1.2
T1023	1.2
T1031	1.2
T1032	1
T1033	1

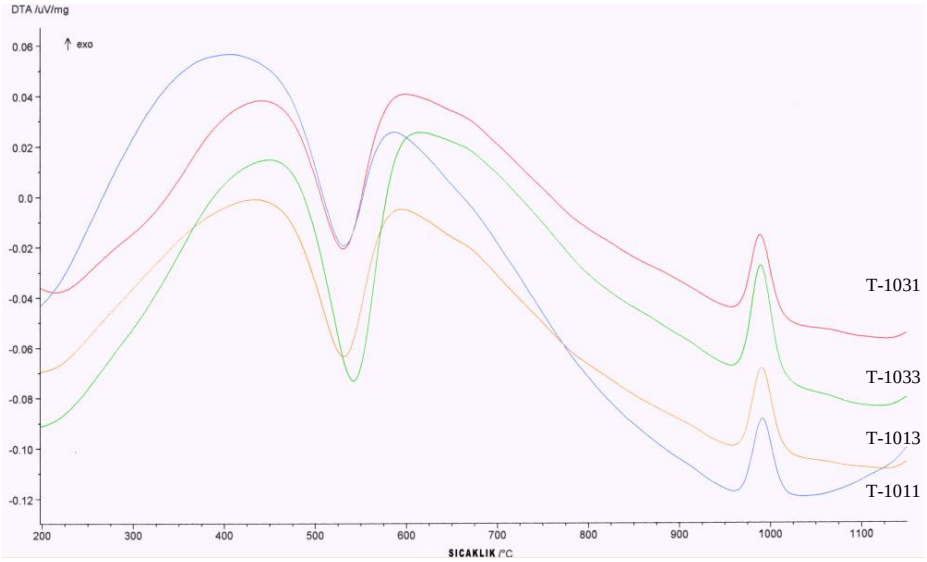
Çizelge 6.20. Reçeteler için litre ağırlığı, elektrolit miktarı ve akış değerleri

Reçete Kodu	Litre Ağırlığı (g/L)	Elektrolit (%)	1. Akış (sn)	2. Akış /10 dak (sn.)	Tiksotropi (sn)
T1011	1700	0.36	45	69	25
T1012	1700	0.34	44	67	23
T1013	1700	0.33	44	68	24
T1021	1700	0.31	44	66	22
T1022	1700	0.28	43	65	22
T1023	1700	0.28	41	62	21
T1031	1700	0.25	43	65	22
T1032	1700	0.23	40	62	22
T1033	1700	0.19	40	61	21

6.6.3.Diferansiyel termal analiz

T1011, T1012, T1031 ve T1033 kodlu numuneler için DTA analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.17'de verilmiştir. 100 ºC civarı yüzeye adsorbe olmuş suyun uzaklaşmasını ifade eden endotermik pik, 550 ºC'de dehidratasyonu

ifade eden ikinci bir endotermik pik ve 980-990 ºC civarı Al-Si spinel oluşumunu ifade eden ekzotermik pikler gözlenmiştir.



Şekil 6.17. T1011, T1012, T1031 ve T1033 kodlu numuneler için ısıl analizi sonuçları

6.6.4.Yoğunluk ölçümü sonuçları

Porselen bünye reçeteleri için ham yoğunluk ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri Çizelge 6.21'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, tane boyutunun küçülmesi ile yoğunluk değerinin arttığı görülmektedir.

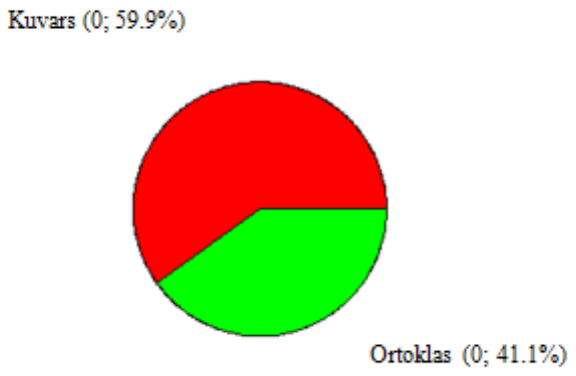
Elde edilen veriler Minitab-13.2 programı ile analiz edilmiştir. Anova Tablosu, Çizelge 6.22'de verilmiştir. Analiz sonucu oluşturulan pasta grafiği Şekil 6.18'de verilmiştir ve yoğunluk değişiminde hem kuvarsın hem de ortoklasın tane boyut ve dağılımlarının etkili parametreler olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.21. Ham yoğunluk ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri

NUMUNE KODU	1. ÖLÇÜM	2. ÖLÇÜM	3. ÖLÇÜM	STANDART SAPMA
T1011	1.34	1.36	1.41	0.036
T1012	1.37	1.37	1.35	0.012
T1013	1.33	1.34	1.36	0.015
T1021	1.36	1.36	1.33	0.017
T1022	1.29	1.31	1.34	0.025
T1023	1.26	1.29	1.27	0.015
T1031	1.3	1.29	1.27	0.015
T1032	1.23	1.26	1.18	0.04
T1033	1.21	1.18	1.15	0.03

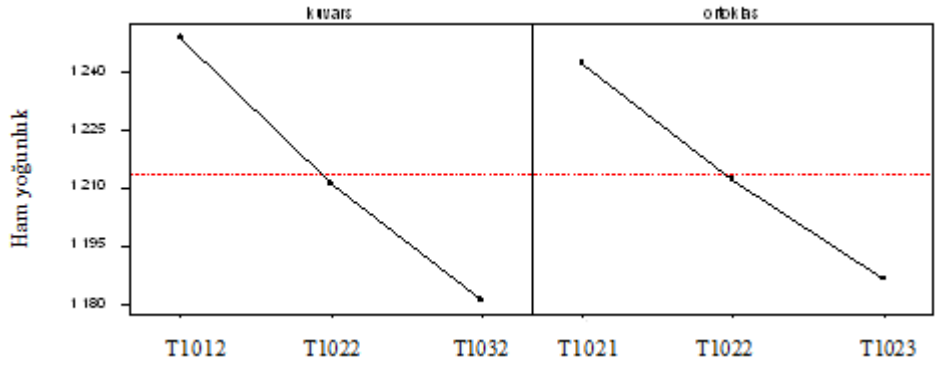
Çizelge 6.22. Ham yoğunluk değerleri için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Kuvars	2	0.076652	0.076652	0.038326	51.44	0
Ortoklas	2	0.022052	0.022052	0.011026	14.8	0
Hata	22	0.016393	0.016393	0.000745		
Toplam	26	0.115096				

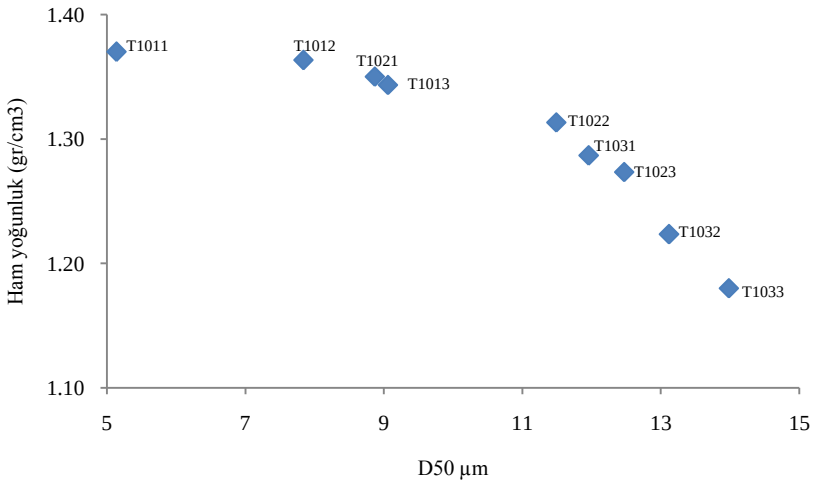


Şekil 6.18. Ham yoğunluk değişimi için pasta grafiği

Tane boyutu değerine karşılık yoğunlukta meydana gelen değişimin etkisi belirlenmek üzere Minitab-13.2 programında temel etki grafiği çizilmiştir. Grafik şekil 6.19'de verilmiştir. Temel etki grafiği kuvars için; kuvars tane boyutu değişirken, ortoklas 102 numunesinin kullanıldığı T1012, T1022 ve T1032 numunelerinden elde edilen sonuçlar ile hazırlanmıştır. Ortoklas için ise, ortoklas tane boyutu değişirken, kuvars 102 numunesinin kullanıldığı T1021, T1022 ve T1023 kodlu numunelerden elde edilen sonuçlar kullanılarak hazırlanmıştır. Veriler incelendiğinde tane boyutunun küçülmesi ile yoğunluk değerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 6.19. Kuvars ve ortoklas için ham yoğunluk değişimi temel etki grafiği



Şekil 6.20. Porselen bünye çamuru D50 değerinin ham yoğunluk sonucuna olan etkisi

Hazırlanan çamurların D50 ve ham yoğunluk değeri arasındaki ilişki şekil 6.20'de verilmiştir. Grafik, D50 değerinin azalması ile ham yoğunluk değerinin arttığını göstermektedir. Partikül sistemlerini oluşturan tanelerin, geometrik yapısı, tane boyutları ve boyut dağılımları onların paketlenme davranışı üzerine önemli etkiye sahiptir. Bu etki onların, şekillendirilmesi sonrası, kuruma küçülmesi ve ham mukavemet değerlerini ve pişirim sonrası, deformasyon, su emme ve mikroyapı gelişimi gibi pek çok özelliğini etkiler. Bünye içeriğinde ince tanelerin varlığı, bu tanelerin onlardan daha iri olan taneler arasındaki boşlukları doldurması ile şekillendirme sonrası daha yoğun bir yapının oluşmasına neden olurlar. Burada önemli kural, ince tanelerin, iri tanelerin arasındaki boşlukları dolduracak kadar ince olmasıdır. Partikül paketlenmesinde, yukarıda bahsedildiği gibi, iri tanelerin arasındaki boşlukların ince taneler tarafından doldurulabilmesi için sistemin tane boyut ve dağılımının buna müsait olması gerekmektedir. Aynı tane boyutuna sahip tanelerden oluşan bir sistemde bunun başarılması çok zordur. Dolayısıyla yoğun bir paketlenme için ideal bir tane boyut dağılımının sağlanması gereklidir. Aynı boyut dağılımına sahip partiküllerden oluşan bir sistemin paketlenme yoğunluğu %62 değerinden, uygun ince boyutlu tane ilavesi ile %75 değerine yükseltilebilir. Gerçek sistemlerde minimum porozite sağlanması için yapılan çalışmalar pek çok iç ve dış faktörden etkilenir. Bunların başında taneler arası köprü oluşumu ve aglomerasyon gelir. Mekaniksel vibrasyon, köprü oluşturma davranışını azaltır. Koagulasyon, flokulasyon ve adhezyon kuvvetleri de partikül hareketini etkileyerek paketlenmeyi olumsuz etkiler. Diğer bir olumsuz etki ise tanelerin geometrik yapılarından kaynaklanır. Partiküllerin aspect oranı arttıkça paketlenme davranışı olumsuz etkilenir. Pürüzlü yüzeyler ve tanelerin yüzeyine adsorbe olmuş moleküllerde tane hareketini engelleyerek paketlenme yoğunluğunu azaltır (Reed, 1995).

6.6.5. Ham mukavemet ölçüm sonuçları

Ham Mukavemet ölçümü için 3 numune ölçümü ile elde edilen sonuçlar ve standart sapma değerleri Çizelge 6.23'de verilmiştir. Sonuçlar Minitab-13.2 programı ile incelenmiştir. Anova Tablosu Çizelge 6.24'de verilmiştir.

Yoğunluğun tane boyutu küçüldükçe arttığı düşünüldüğünde ham mukavemetin de tane boyutu küçüldükçe artması şaşırtıcı değildir. Çünkü ham yoğunluğun artması ile daha iyi bir paketlenme sağlanmaktadır ve dolayısıyla ham mukavemet değerini arttırmaktadır.

Çizelge 6.23. Reçeteler için ortalama ham mukavemet ve standart sapma değerleri

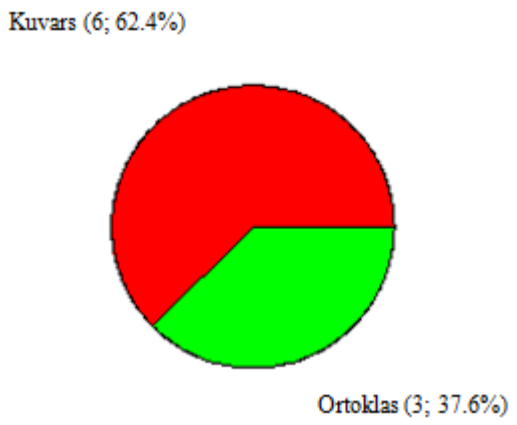
Numune Kodu	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T1011	11.23	11.26	11.33	0.051
T1012	10.77	10.79	10.78	0.01
T1013	10.4	10.41	10.39	0.01
T1021	10.59	10.63	10.68	0.045
T1022	10.35	10.33	10.35	0.012
T1023	9.91	9.87	9.83	0.04
T1031	10.25	10.24	10.25	0.006
T1032	9.68	9.55	9.48	0.101
T1033	9.37	9.26	9.27	0.061

Çizelge 6.24. Ham mukavemet değerleri için Anova Tablosu

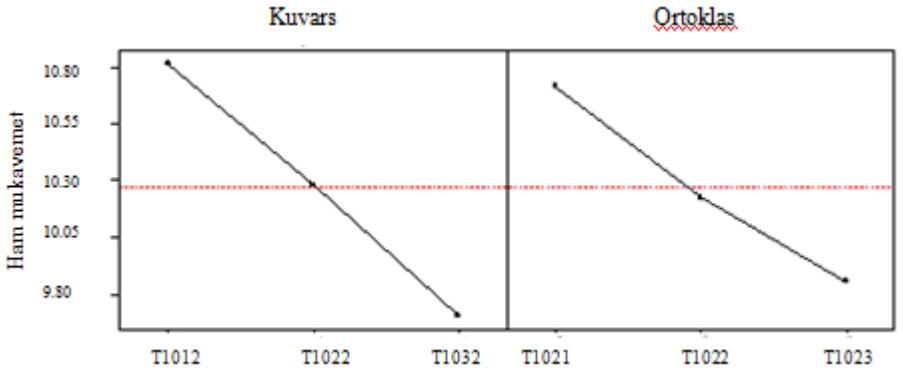
Faktörler	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Kuvars	2	5.5692	5.5692	2.7846	398.22	0
Ortoklas	2	3.3557	3.3557	1.6778	239.95	0
Hata	22	0.1538	0.1538	0.007		
Toplam	26	9.0787				

Şekil 6.21'de verilen pasta grafiği incelendiğinde ham mukavemet değerinin, kuvars tane boyutu değişiminden ortoklas tane boyutunun değişimine oranla daha fazla etkilediği görülmektedir çünkü ortoklas tane boyutu her bir numune için kuvars tane boyutundan daha kalındır. Şekil 6.22' de verilen temel

etki grafiğinden de anlaşılacağı üzere, her iki bileşen içinde tane boyutunun azalması ile ham mukavemet değeri artmıştır.



Şekil 6.21. Ham mukavemet değişimi için pasta grafiği



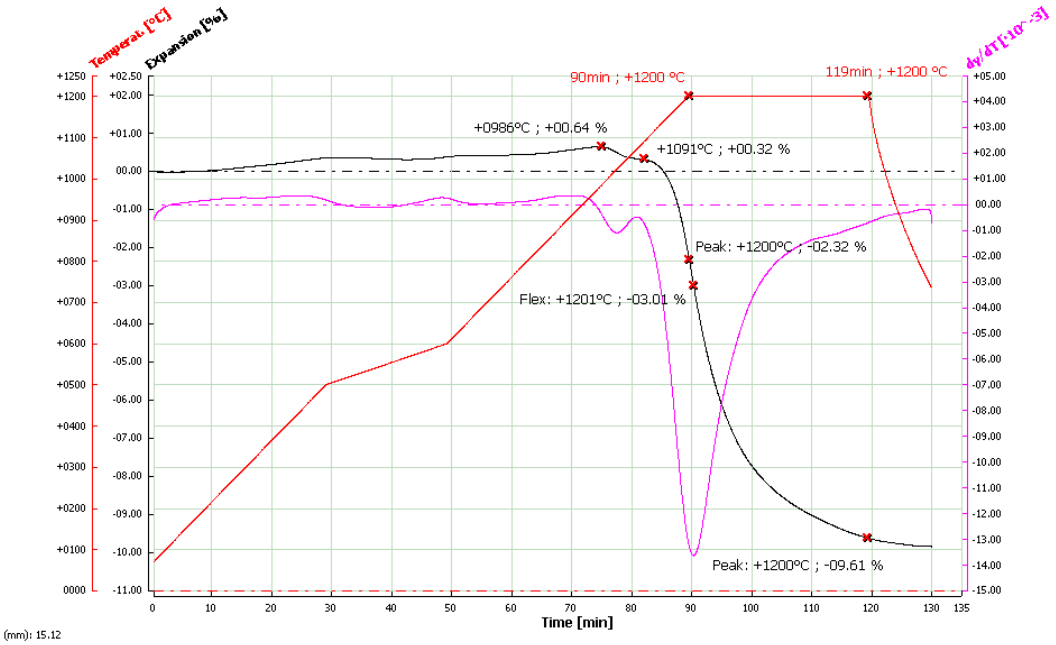
Şekil 6.22. Kuvars ve ortoklas için ham mukavemet değişimi temel etki grafiği

6.6.6. Sinterleme davranışı

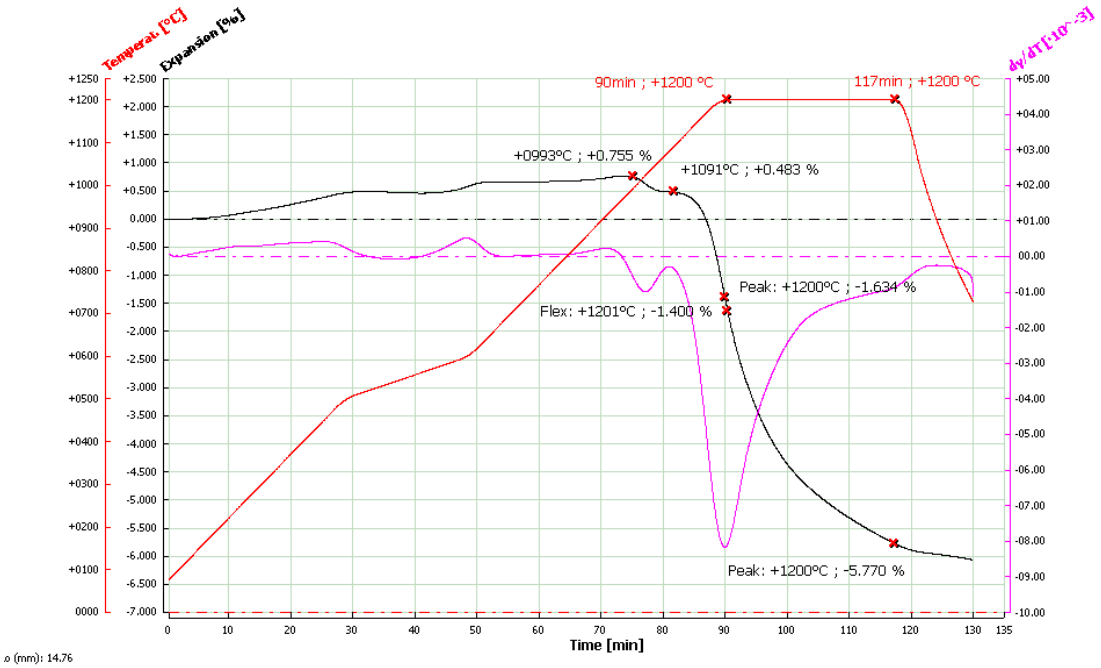
Hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışları çift kameralı optik dilatometre kullanılarak incelenmiştir. Ölçümler tepe sıcaklığı 1200 ºC, tepe sıcaklığında 30 dakika bekleme ve toplam pişirim süresi 130 dakika olan fırın rejimi uygulanarak yapılmıştır. Şekil 6.23'da T1011, Şekil 6.24'de T1033, Şekil

6.25’de T1021 ve Şekil 6.26’de T1022 kodlu numuneler için ısı mikroskobu sonuçları verilmiştir.

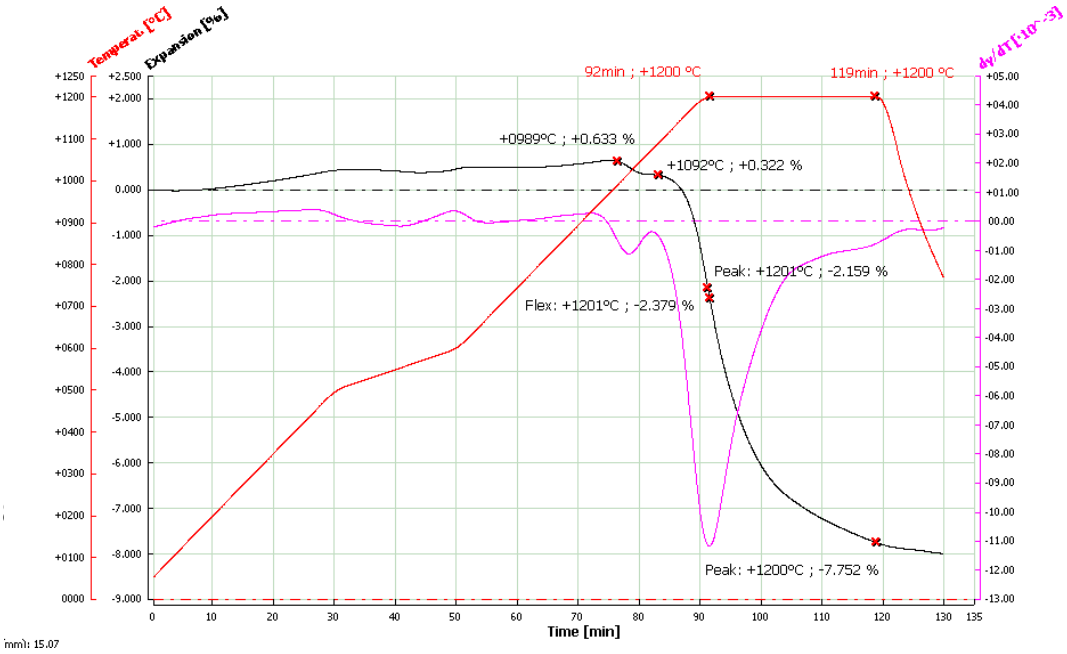
Ölçümler sonucu saptanan dilatometre eğrilerinde de görüldüğü gibi, kuvars ve ortoklas tane boyutunun azalması ile bünyenin küçülme değeri artmaktadır. Tane boyutlarının hem kuvars hem de ortoklas için en ince olduğu T1011 kodlu bünye 1200 ºC’de % 9.61 küçülme gösterirken, kuvars ve ortoklasın en kalın olduğu T1033 kodlu numunede bu oran % 5.77 dir. Kuvars ve ortoklasın her birinin ne kadar etkili olduğunu tespit etmek için farklı numuneleri incelersek,; küçülme değeri, kuvarsın ve ortoklasın en küçük tane boyutu değerinde olduğu T1011’de % 9.61, orta boyutlu kuvarsın ve orta ortoklasın kullanıldığı numunede % 7.28, orta kuvarsın ve ince ortoklasın kullanıldığı numunede % 7.75’dir. Yani küçülme değerini hem kuvars hem de ortoklas tane boyut ve dağılımı etkilese de oransal olarak incelediğimizde kuvarsın etkisi daha fazla olmuştur diyebiliriz. Bünyelerin göstermiş oldukları küçülme davranışları onların toplam küçülme (pişme küçülmesi) değerlerini desteklemektedir.



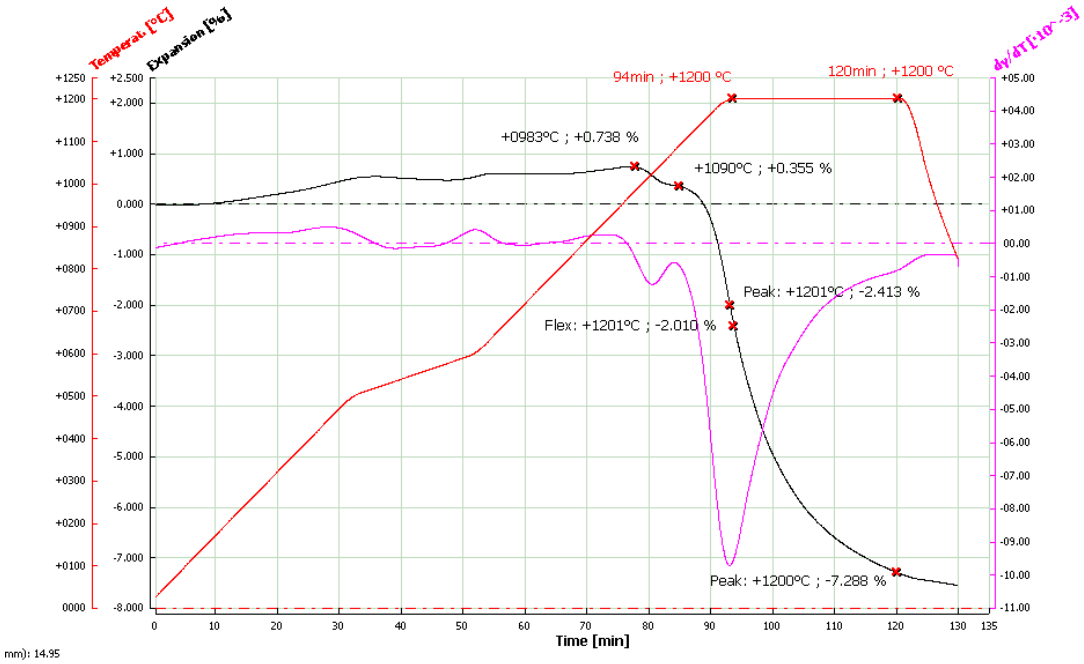
Şekil 6.23. T1011 kodlu numune için dilatometre eğrisi



Şekil 6.24. T1033 kodlu numune için dilatometre eğrisi



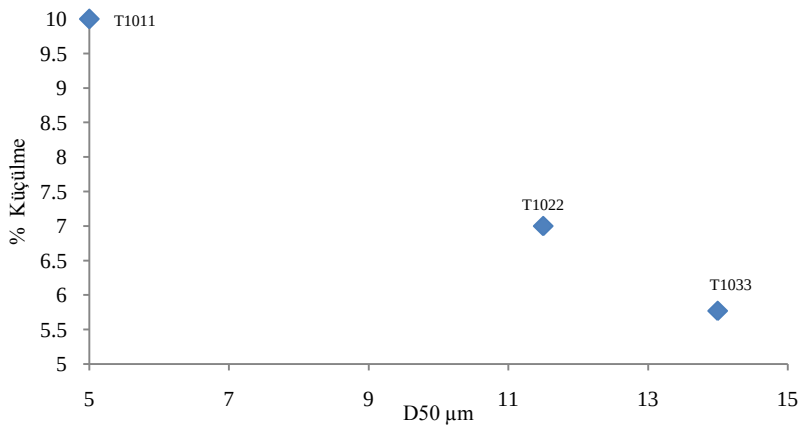
Şekil 6.25. T1021 kodlu numune için dilatometre eğrisi



Şekil 6.26. T1022 kodlu numune için dilatometre eğrisi

Isıl analizi grafikler, incelendiğinde, yaklaşık 575 ºC'deki genleşmedeki ani artış α-β kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte bünyelerin genleşmesi yaklaşık 990 ºC civarına kadar artmakta ve en yüksek değerine ulaşmaktadır. 990 ºC'den sonra bünyelerde sıvı faz oluşumu ile birlikte küçülme aynı zamanda sinterleme başlamıştır. Viskoz akış sinterleme mekanizmasında, bünyenin küçülme davranışı; tane boyutu, viskoz sıvının yüzey gerilimi ve viskozitesinden etkilenir. Küçülme değeri, viskozite ve tane boyutu ile ters orantılı, yüzey gerilimi ile doğru orantılıdır (Kingery, 1976, Rahaman, 2003, Scherer, 1987, German, 1996). Küçüker, sinterleme sırasında oluşan sıvı fazın miktarı ve kompozisyonu öğütme derecesine ve hammaddelerin kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğunu ve tane boyutunun küçülmesi ile camsı fazın oluşum sıcaklığının düştüğünü tespit etmiştir (Küçüker, 2009). Bu çalışmada, tane boyutunun küçülmesi sonucunda bünyelerin sinterleme hızları artmış ve daha fazla küçülme gerçekleşmiştir. Tane boyutu ile küçülme davranışı arasındaki ilişkinin daha net bir şekilde anlaşılması için, hazırlanan çamurların D50

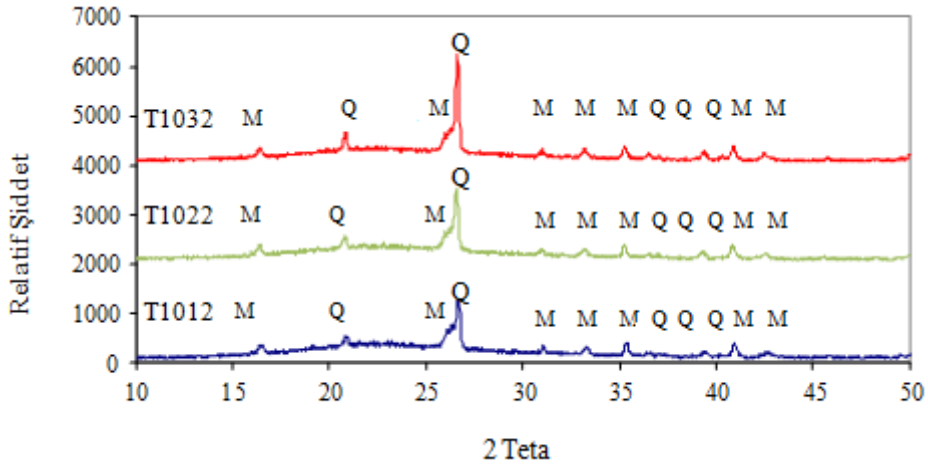
değerlerine karşılık göstermiş oldukları küçülme % değerleri Şekil 6.27'dedir ve şekilde, D50 değerinin artması ile küçülme değme değerinin azaldığı yani tane boyutunun kalınlaşması ile küçülme değerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 6.27. Porselen bünye çamur tane boyutu D50 değerinin küçülme davranışına olan etkisi

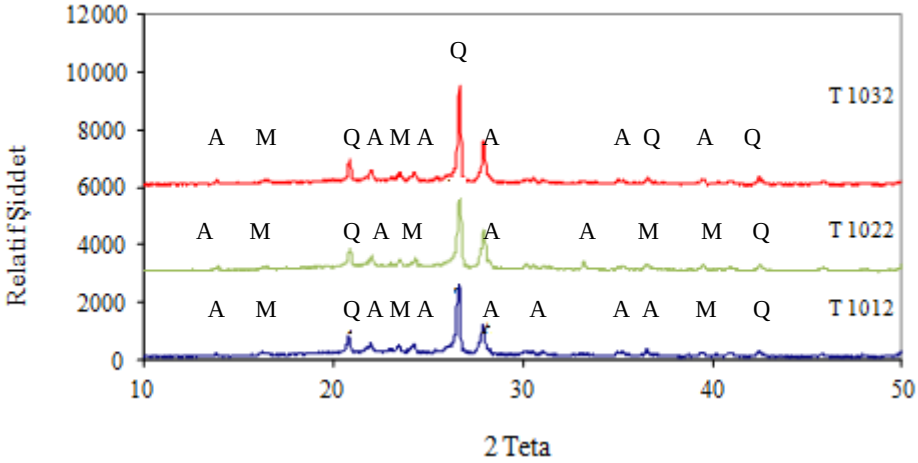
6.6.7. Mineralojik faz analiz sonuçları

Numunelerin pişirimi sonucu oluşan fazların saptanması için XRD analizi yapılmıştır. Feldispat tane boyutu aynı olmak üzere, kuvars tane boyutu değişiminin oluşan fazlara etkisini görebilmek için 1250 ºC fırın rejiminde pişirilmiş, T1012, T1022 ve T1032 kodl°u numuneler için XRD paterni Şekil 6.28'de görülmektedir. Oluşan fazlar, müllit ve kuvarstır. Porselen mikroyapılarında kuvars, müllit ve cam fazları bulunmaktadır. Eğer bünye bileşiminine, bünye renginin beyazlatılması için zirkon ilave edilmişse bu durumda, zirkon da bu fazların arasında bulunur (Braganca ve ark., 2006, Iqbal ve ark., 2000).



Şekil 6.28. 1250 ºC'de pişirilmiş T1012, T1022, T1032 kodlu numuneler için XRD paternleri, Q: Kuvars, M: Müllit

Şekil 6.29'da 1150 °C'de pişirilmiş T1012, T1022 ve T1032 kodlu numuneler için XRD paterni görülmektedir ve oluşan fazların albit, kuvars ve müllit olduğu ayrıca kuvars tane boyutunun küçülmesi ile kuvars fazının XRD paternindeki şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum camsı faz içindeki kuvars çözünümünün gerçekleştiğini göstermektedir. Kuvarsın çözünümü, onun tane boyutuna ve kullanılan feldispatın tipine bağlıdır (Iqbal ve ark., 2000).



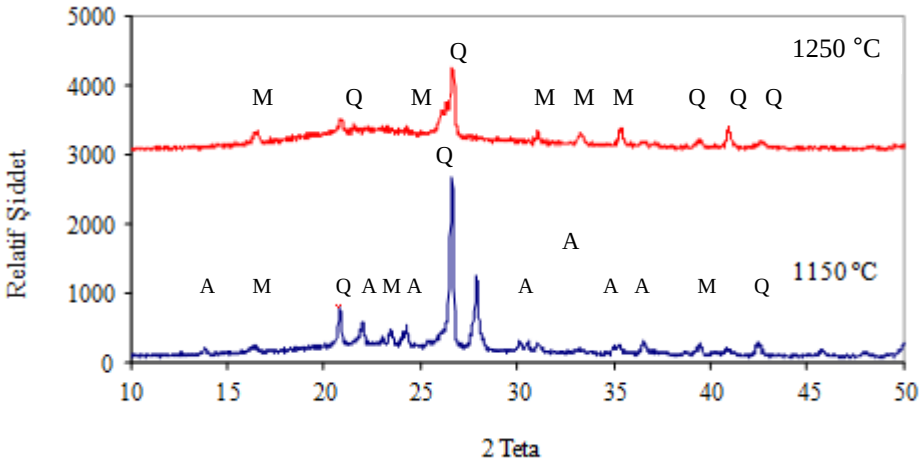
Şekil 6.29. 1150 ºC'de pişirilmiş T1012, T1022 VE T 1032 kodlu numuneler için XRD paternleri, Q: Kuvars, M: Müllit, A: Albit.

Şekil 6.29'da görülen 1150 ºC' de pişirilmiş numuneler için kuvars tane boyutunun küçülmesi ile kuvars ve albit pikinin şiddetinde bir miktar azalma olduğu gözlenmektedir. Diğer bir önemli nokta ise, kuvars tane boyutunun en kalın olduğu T1032 kodlu numunede müllit fazının şiddetinin T1012 ve T1022 kodlu numunelerden bir miktar daha az olmasıdır. Tane boyutunun kalınlaşması ile daha az camsı faz oluşumu, oluşan müllit fazının şiddetini azalmıştır.

Marquez ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 1000, 1100, 1200, 1230, 1260, 1300 ve 1400 ºC 'de pişirilen porselen numuneleri içinde bulunan fazlaIr XRD analizi ile tespit etmişlerdir ve sıcaklık artışı ile kristalin kuvars fazının miktarınınazaldığını fakat amorf faz miktarının arttığını saptamışlardır (Marquez ve ark., 2010).

Feldispat, seramik bünye içinde akışkanlaştırıcı görevi görür ve müllit kristallerinin büyümesini sağlar. Mikroyapı gelişimine bağlı olarak müllit kristalleri, farklı şekil ve boyutta olabilir. Saf kil kalıntıları düşük sıcaklıkta birincil müllit tanelerini oluştururlar. Bu müllit taneleri yüksek viskoziteli matrix içinde oluşurlar. Bu kristallerin serbest büyümesi için kütle taşınımı sınırlıdır ve birincil müllit taneleri düşük aspect oranına sahiptir. Daha yüksek sıcaklıklarda, feldispatın camsı bir faz oluşturması ve camsı faz viskozitesinin artması ile ikincil müllit kristalleri oluşur. Bu kristallerin büyümesi daha kolaydır ve bu nedenle daha yüksek aspect oranına ulaşırlar (Andreola ve ark., 2008).

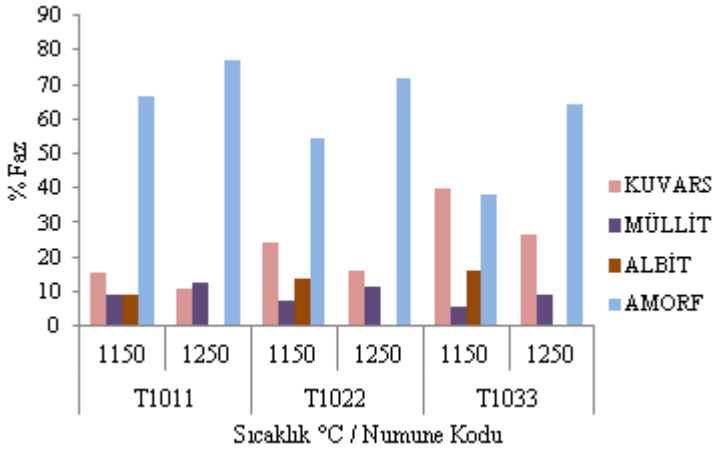
Sıcaklığın etkisini daha iyi anlamak ve irdelemek, için Şekil 6.30'de kuvars tane boyutunun en ince olduğu T1012 kodlu bünyenin 1150 ve 1250 ºC'de pişirilmiş numunelerin XRD grafikleri mevcuttur. Sıcaklığın 1150 ºC / 410 dakikadan, 1250 ºC / 830 dakikaya yükselmesi ile albit fazının tamamen camsı faz içinde yer aldığını, kuvars pikinin şiddetinin azaldığını ve oluşan müllit miktarında da artış olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışı ile feldispattan difüze olan alkali miktarının artarak, XRD piklerinden de anlaşıldığı gibi tamamen camsı faz içinde yer alması ve eriğin viskozitesinin de azalması ile daha fazla müllit fazına ait pik oluşumunu sağlamıştır.



Şekil 6.30. T1012 numunesi için 1150 ve 1250 ºC pişirim sonucu XRD paternleri, (Q: Kuvars, M: Müllit, A:Albit)

6.6.8. Amorf faz viskozite değerinin hesaplanmasına ait sonuçlar

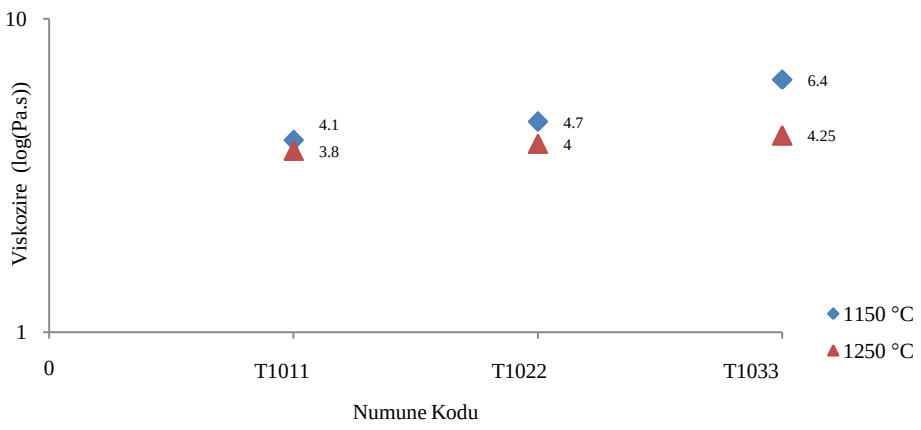
Bu çalışmada Lakatos modeline dayalı hazırlanan bilgisayar programı kullanılarak cam kompozisyonlarının kuramsal viskozite değerleri hesaplanmıştır (Flugel, 2007b). Bünyelerin 1150 ve 1250 °C'de pişirimi sonrası oluşan fazlar ve bu fazların oranları Reitvelt analizi ile belirlenmiştir. Şekil 6.31'de bu fazlar ve oranları görülmektedir. Amorf fazın kimyasal içeriği için öncelikle pişirim öncesi kimyasal bileşim % ağırlıkça belirlenmiş ve pişirim sonrası serbest kuvars, albit ve müllit değerlerinin ardından kalan oksit miktarları için hesaplanmıştır. Pişirim sonucu oluşan amorf faz kimyasal içeriği Çizelge 6.25'de verilmiştir. Hesaplanan kuramsal viskozite değerleri ile sıcaklığın fonksiyonu olarak hazırlanan grafik Şekil 6.32'dedir.



Şekil 6.31. Reçetelerin pişirim sonucu oluşan faz oranları (% ağırlık)

Çizelge 6.25. Amorf faz kompozisyonu (% mol)

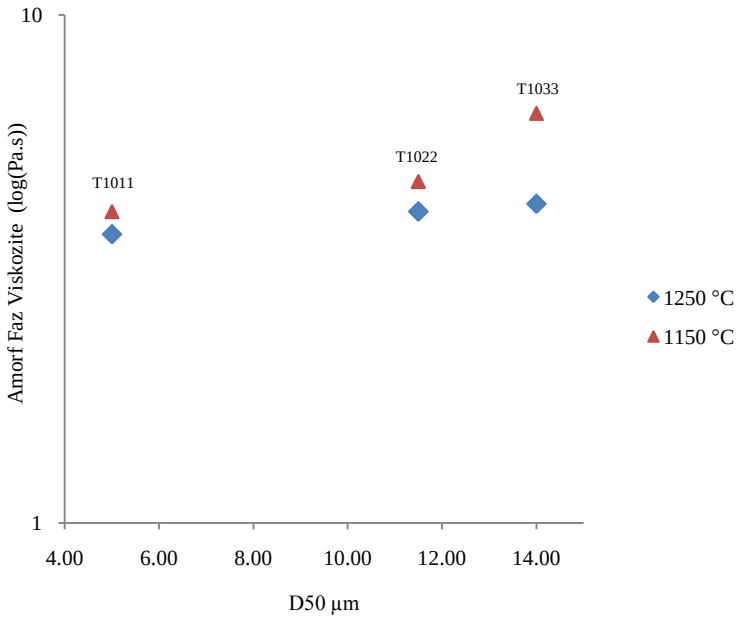
Oksit	T1011/1150	T1022/1150	T1033/1150	T1011/1250	T1022/1250	T1033/1250
SiO_2	73.81	68.11	49.50	77.06	74.42	68.98
Al_2O_3	16.11	20.36	33.43	12.92	14.74	18.48
Na_2O	5.17	5.34	7.38	5.88	6.36	7.35
K_2O	3.07	3.88	6.06	2.59	2.80	3.24
Fe_2O_3	0.47	0.59	0.93	0.40	0.43	0.50
TiO_2	0.11	0.14	0.23	0.10	0.10	0.13
CaO	0.76	0.97	1.51	0.65	0.70	0.81
MgO	0.48	0.61	0.96	0.41	0.44	0.51
Toplam	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00



Şekil 6.32. T1011, T1022 ve T1033 kodlu bünyeler için amorf faz viskozitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Pişirim sıcaklığı maksimum 1150 °C olan numunelerde viskozite değeri tane boyutunun değişimi ile önemli ölçüde farklılaşmıştır. Ancak 1250 °C sıcaklıkta pişirilen numunelerde tane boyutu değişimi ile viskozite değerinin değişmesine rağmen aradaki fark, 1150 °C'de pişirilen numunelerdeki fark kadar fazla değildir. Şekil 6.33'de D50 değerine karşılık viskozite değerindeki değişim verilmiştir. Amorf faz viskozitesi ile D50 değeri arasında 1250 °C için lineer bir ilişki vardır. Tane boyutunun kalınlaşması ile amorf faz viskozitesi de artmıştır. 1150 °C'de, D50 değeri ile amorf faz viskozitesi arasında da ilişki vardır. 1150 °C

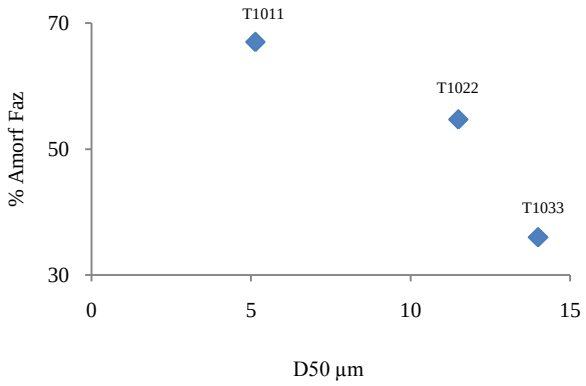
için hazırlanmış grafik incelendiğinde, D50 değeri yaklaşık 11 µm'dan yüksek olduğunda viskozite değerinin 5-11 µm aralığından daha fazla arttığı görülmektedir. Bu durum düşük sıcaklık pişirimde tane boyutu etkisinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Tane boyutunun kalınlaşması ile viskozite değerindeki artış, feldispattan kaynaklanmaktadır. Feldispat yaklaşık olarak 1150 °C civarında ergimeye başlar. Feldispatın tane boyutu kalınlaştıkça, ergime hızı azalmış ve dolayısıyla oluşan sıvı fazın viskozitesi artmıştır. Feldispat, bünye reçetesinde bulunan bileşenler içinde en düşük sıcaklıkta ergimeye başlar. Sıvı faz diğer bünye bileşenleriyle reaksiyona girer ve mikroyapı içinde yoğunlaşmayı sağlar. Potasyum feldispat monoklinik formda ortoklas olarak kristallenir. Feldispat oranının artması ile bünye vitrifikasyon sıcaklığı azalır (Iqbal ve ark., 2000). Pişirim sıcaklığının artması ile hem sıvı faz miktarında artış olur hem de sıvı faz viskozitesi azalır. Seramik bünyede bulunan ince porlar tarafından yaratılmış yüzey enerji kuvvetleri altında sıvı faz, tanelerin arasına girme eğiliminde olur ve böylece açık porozite değeri azalır.(Marquez ve ark., 2010).



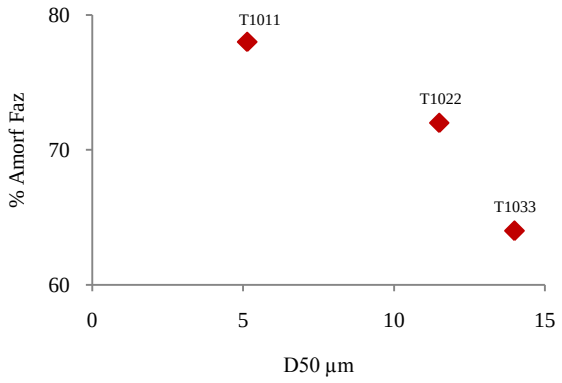
Şekil 6.33. Porselen bünye çamur D50 değerinin amorf faz viskozitesine olan etkisi

Reçetelerin pişirim sonrası mikroyapılarını oluşturan fazlar ve oranları incelendiğinde, 1150 °C'de halen daha ergimeden kalmış dolayısıyla amorf faz

içinde yer almayan albit varlığı saptanmıştır. Ancak kalıntı kuvars oranının hem kuvars hem de feldispat tane boyutunun küçülmesi ile azaldığı görülmektedir. Kuvars ve feldispat tane boyutunun küçülmesi ile kalıntı feldispatın mikroyapı içinde yer almadığı saptanmıştır. Şekil 6.34'de hazırlanan porselen bünye çamur numunelerinin D50 değerlerine karşılık 1150 °C ve 1250 °C için amorf faz % değerlerleri verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, 1150 °C'de pişirilen numunelerde D50 değeri 14 µm'dan 5 µm'a düştüğünde, amorf faz oranı yaklaşık olarak % 30 oranında artarken, 1250 °C'de pişirilen numunelerde bu oran yaklaşık olarak % 10'dur. Bu durum feldispattan kaynaklanmaktadır. Çünkü feldispat türüne bağlı olarak 1150 °C civarında ergimeye başlar ve dolayısıyla artan sıcaklıklarda amorf faz içerisindeki alkali ve toprak alkali oksitlerin miktarı sabitlenir (Carty, 2002).



(a)



(b)

Şekil 6.34. D50 değerine karşılık mikroyapıda bulunan amorf faz % değişimi (a) 1150 °C için (b) 1250 °C için

6.6.9. Toplam küçülme, yığınsal yoğunluk, % su emme ve açık porozite sonuçları

Çizelge 6.26'da yapılan ölçümler neticesinde elde edilen toplam küçülme ve standart sapma değerleri ve Çizelge 6.27'da Anova tablosu verilmiştir. Analiz sonucu oluşturulan pasta ve temel etki grafiği Şekil 6.35 ve Şekil 6.36'dadir.

Çizelge 6.26. Toplam küçülme ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri

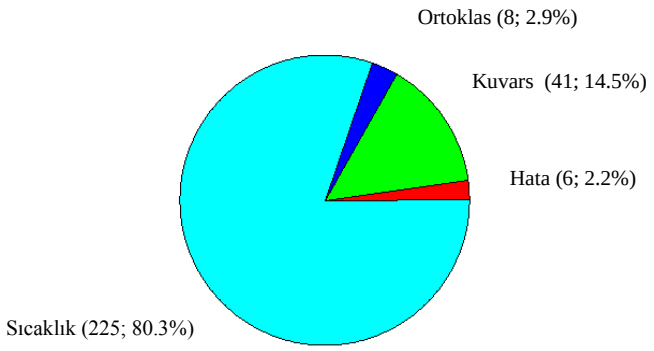
Numune Kodu	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T1011/1150	10.69	10.71	10.51	0.11
T1011/1175	11.25	11.19	11.16	0.046
T1011/1200	11.97	11.54	11.71	0.217
T1011/1250	14.19	14.21	14.26	0.036
T1012/1150	10.21	10.13	9.94	0.139
T1012/1175	10.77	10.23	10.42	0.274
T1012/1200	11.54	11.56	11.09	0.266
T1012/1250	13.98	13.98	13.63	0.202
T-1013/1150	9.97	9.77	9.33	0.327
T-1013/1175	10.29	9.89	9.84	0.247
T-1013/1200	11.11	11.25	10.87	0.192
T-1013/1250	13.57	13.57	13.51	0.035
T-1021/1150	9.77	10.35	10.11	0.291
T-1021/1175	10.44	10.73	10.33	0.207
T-1021/1200	10.63	11.26	10.8	0.326
T-1021/1250	13.07	13.67	13.71	0.359
T-1022/1150	9.16	9.64	9.43	0.241
T-1022/1175	9.89	10	9.89	0.064

Çizelge 6.26.devamı

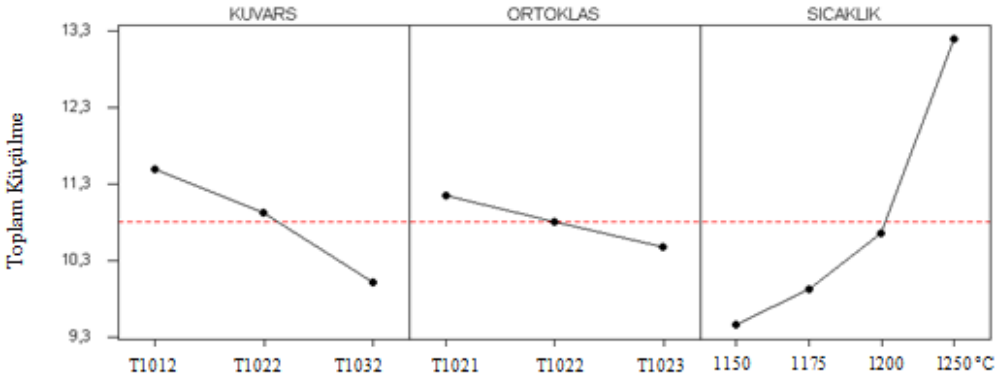
Numune Kodu	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T-1022/1200	10.74	11.15	10.79	0.224
T-1022/1250	13.01	13.63	13.57	0.342
T-1023/1150	9.16	9.09	9	0.08
T-1023/1175	9.59	9.46	9.57	0.07
T-1023/1200	10.63	10.51	10.44	0.096
T-1023/1250	12.98	13.43	13.41	0.254
T-1031/1150	8.93	9.26	9.29	0.2
T-1031/1175	9.7	9.61	9.38	0.165
T-1031/1200	9.84	9.89	9.81	0.04
T-1031/1250	12.11	12.57	12.64	0.288
T-1032/1150	8.37	8.81	8.86	0.27
T-1032/1175	9.06	9.16	9.55	0.259
T-1032/1200	9.75	10.11	9.77	0.202
T-1032/1250	12.09	12.45	12.34	0.184
T-1033/1150	8.03	8.4	8.41	0.217
T-1033/1175	8.77	9.25	8.41	0.421
T1033/1200	9.58	9.79	9.51	0.146
T-1033/1250	11.99	12.36	12.29	0.197

Çizelge 6.27. Toplam küçülme değeri için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Kuvars	2	40.729	40.729	20.365	332.61	0
Ortoklas	2	8.178	8.178	4.089	66.79	0
Sıcaklık	3	224.884	224.884	74.961	1224.33	0
Hata	100	6.123	6.123	0.061		
Toplam	107	279.913				



Şekil 6.35. Toplam küçülme değeri için pasta grafiği



Şekil 6.36. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için toplam küçülme değişimi temel etki grafiği

Minitab-13.2 paket programı ile oluşturulan grafikler incelendiğinde; Şekil 6.35'de verilen pasta grafiği, toplam küçülme değerinde meydana gelen değişimin

temel nedeninin sıcaklık olduğunu göstermektedir. Grafikte sıcaklığın etkisi % 80.3 olarak görülmektedir. İkinci önemli etken ise grafikte %14.5 etki ile görülen kuvars tane boyutudur ve bunun ardından üçüncü etken ortoklas tane boyutudur. Şekil 6.36'da verilen temel etki grafiği incelendiğinde ise, sıcaklık artışı ile toplam küçülme değerinin azaldığı görülmektedir. Kuvars ve ortoklas tane boyutunun kalınlaşması ise toplam küçülme değerinin azalmasına sebep olmuştur.

Çizelge 6.28'de ölçümler sonucu elde edilen yığınsal yoğunluk ve standart sapma değerleri, Çizelge 6.29'da ise Anova Tablosu verilmiştir. Analiz sonucu oluşturulan temel etki ve pasta grafiği Şekil 6.37 ve Şekil 6.38'dedir.

Çizelge 6.28. Yığınsal yoğunluk ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri

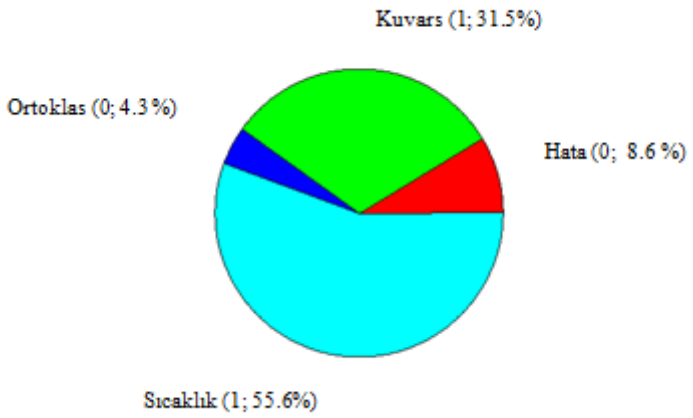
Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T1011/1150	2.28	2.27	2.29	0.01
T1011/1175	2.29	2.29	2.3	0.006
T1011/1200	2.31	2.27	2.31	0.023
T1011/1250	2.45	2.45	2.47	0.012
T1012/1150	2.26	2.26	2.24	0.012
T1012/1175	2.27	2.26	2.29	0.015
T1012/1200	2.29	2.29	2.29	0
T1012/1250	2.43	2.44	2.44	0.006
T-1013/1150	2.25	2.26	2.23	0.015
T-1013/1175	2.26	2.26	2.27	0.006
T-1013/1200	2.27	2.26	2.28	0.01
T-1013/1250	2.42	2.43	2.43	0.006
T-1021/1150	2.21	2.22	2.19	0.015
T-1021/1175	2.22	2.22	2.24	0.012

Çizelge 6.28. devamı

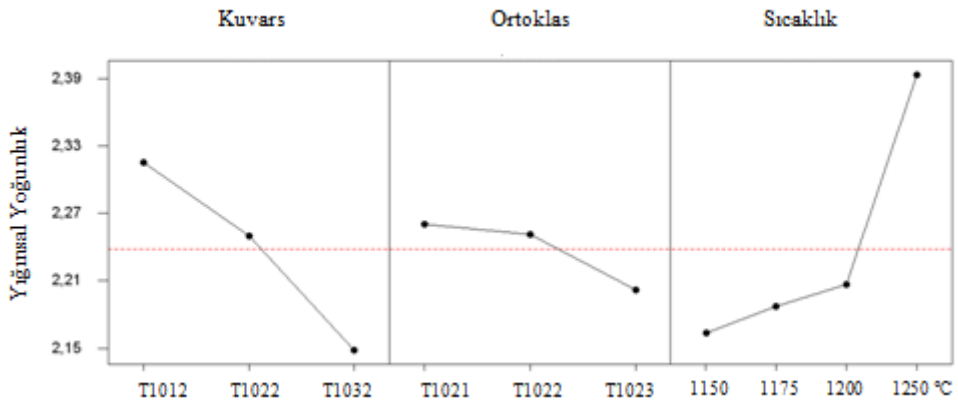
Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T-1021/1200	2.25	2.25	2.24	0.006
T-1021/1250	2.4	2.41	2.4	0.006
T-1022/1150	2.2	2.2	2.15	0.029
T-1022/1175	2.21	2.2	2.23	0.015
T-1022/1200	2.24	2.21	2.24	0.017
T-1022/1250	2.38	2.38	2.39	0.006
T-1023/1150	2.15	2.16	2.14	0.01
T-1023/1175	2.17	2.17	2.16	0.006
T-1023/1200	2.23	2.22	2.19	0.021
T-1023/1250	2.37	2.38	2.37	0.006
T-1031/1150	2.11	2.12	2.05	0.038
T-1031/1175	2.13	2.13	2.1	0.017
T-1031/1200	2.15	2.15	2.1	0.029
T-1031/1250	2.36	2.37	2.37	0.006
T-1032/1150	2.1	2.07	2.07	0.017
T-1032/1175	2.11	2.11	2.19	0.046
T-1032/1200	2.14	2.13	2.27	0.078
T-1032/1250	2.36	2.36	2.36	0
T-1033/1150	1.99	1.98	1.97	0.01
T-1033/1175	1.99	1.99	1.99	0
T1033/1200	2	2	2	0
T-1033/1250	2.34	2.35	2.33	0.01
T-1033/1175	8.77	9.25	8.41	0.421
T1033/1200	9.58	9.79	9.51	0.146
T-1033/1250	11.99	12.36	12.29	0.197

Çizelge 6.29. Yığınsal yoğunluk için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Kuvars	2	0.51092	0.51092	0.25546	177.89	0
Ortoklas	2	0.07211	0.07211	0.03606	25.11	0
Sıcaklık	3	0.90337	0.90337	0.30112	209.68	0
Hata	100	0.14361	0.14361	0.00144		
Toplam	107	1.63001				

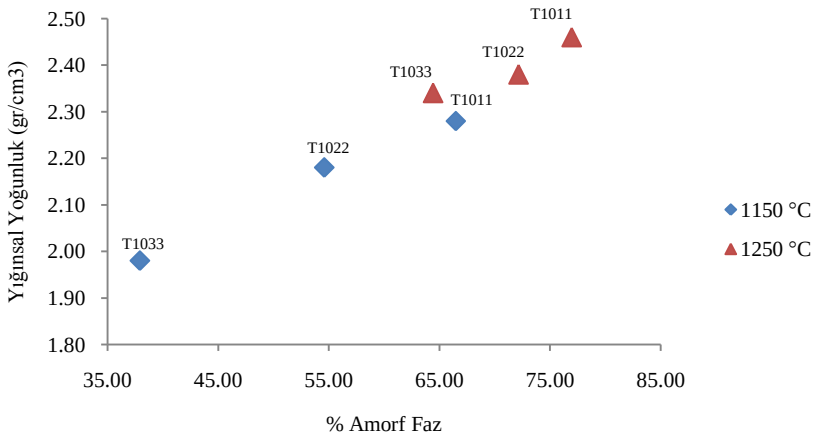


Şekil 6.37. Yığınsal yoğunluk için pasta grafiği



Şekil 6.38. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için yığınsal yoğunluk değişimi temel etki grafiği

Yığınsal yoğunluk değerleri için Şekil 6.37'de verilen pasta grafiği incelendiğinde en önemli parametrenin %55.6 ile sıcaklık, ardından %31.5 ile kuvars tane boyutundaki değişim ve ardından % 4.3 ile ortoklas tane boyutundaki değişim olduğu görülmektedir. Şekil 6.38'de verielen temel etki grafiği, sıcaklık artışı ile yığınsal yoğunluk değerinin arttığını ancak tane boyutunun kalınlaşması ile azaldığını göstermektedir. Yığınsal yoğunluk değeri ile amorf faz % oranı arasındaki etki Şekil 6.39'da verilmiştir. Sonuçlar amorf faz % oranının artışı ile yığınsal yoğunluk değerinin arttığını göstermektedir.



Şekil 6.39. Amorf faz % oranı ile yığınsal yoğunluk arasındaki ilişki

Su emme ölçüm ve standart sapma sonuçları Çizelge 6.30'da ve Çizelge 6.31'de Anova Tablosu verilmiştir. Paket program ile oluşturulan pasta grafiği Şekil 6.40'da, temel etki grafiği ise Şekil 6.41'de verilmiştir. Pasta grafiği, su emme değerinin değişimde sıcaklığın etkisini %61,3, kuvars tane boyutunun etkisini % 32,4, ortoklas tane boyutunun etkisini %1, kuvars ve sıcaklığın etkileşiminin % 4,6 olduğunu göstermektedir. Temel etki grafiği sıcaklık artışı ile su emme değerinin azaldığını, kuvars ve ortoklas tane boyutunun artması ile su emme değerinin arttığını göstermektedir.

Çizelge 6.30. Su emme ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri

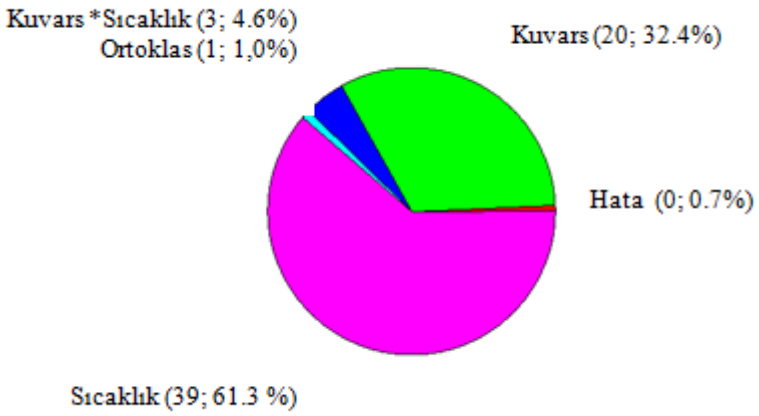
Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T1011/1150	1.13	1.11	1.19	0.0416
T1011/1175	0.91	0.94	0.99	0.0404
T1011/1200	0.45	0.43	0.48	0.0252
T1011/1250	0	0	0	0
T1012/1150	1.24	1.22	1.29	0.0361
T1012/1175	1.09	1.06	1.11	0.0252
T1012/1200	0.49	0.45	0.51	0.0306
T1012/1250	0	0	0	0
T-1013/1150	1.29	1.31	1.36	0.0361
T-1013/1175	1.22	1.17	1.26	0.0451
T-1013/1200	0.54	0.57	0.54	0.0173
T-1013/1250	0	0	0	0
T-1021/1150	1.51	1.49	1.63	0.0757
T-1021/1175	1.44	1.49	1.54	0.05
T-1021/1200	1.39	1.37	1.43	0.0306
T-1021/1250	0	0	0	0
T-1022/1150	1.59	1.55	1.67	0.0611
T-1022/1175	1.53	1.51	1.57	0.0306
T-1022/1200	1.45	1.42	1.43	0.0153
T-1022/1250	0.11	0.13	0.14	0.0153
T-1023/1150	1.61	1.64	1.6	0.0208
T-1023/1175	1.59	1.6	1.57	0.0153
T-1023/1200	1.55	1.49	1.5	0.0321
T-1023/1250	0.13	0.1	0.14	0.0208
T-1031/1150	2.13	2.15	2.21	0.0416

Çizelge 6.30. devamı

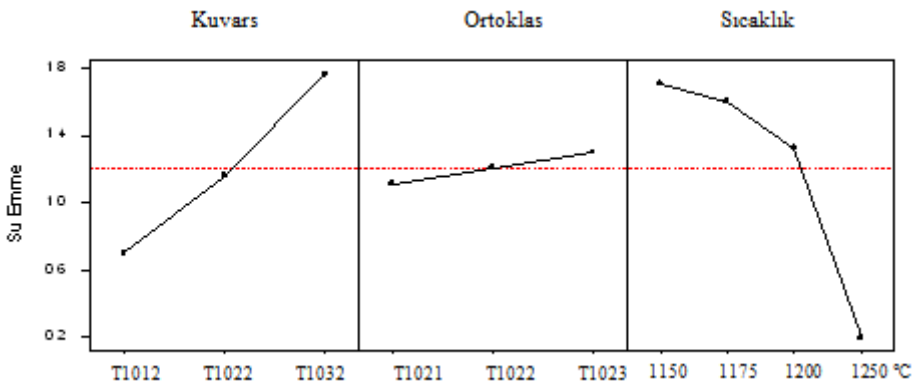
Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T-1031/1175	1.98	1.99	1.99	0.0058
T-1031/1200	1.93	1.89	1.94	0.0265
T-1031/1250	0.37	0.39	0.33	0.0306
T-1032/1150	2.27	2.31	2.33	0.0306
T-1032/1175	2.21	2.23	2.26	0.0252
T-1032/1200	2.04	2.09	2.06	0.0252
T-1032/1250	0.41	0.45	0.44	0.0208
T-1033/1150	2.36	2.38	2.59	0.1274
T-1033/1175	2.31	2.33	2.37	0.0306
T1033/1200	2.16	2.11	2.21	0.05
T-1033/1250	0.71	0.79	0.84	0.0656

Çizelge 6.31. Su emme değeri için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Kuvars	2	20.3978	20.3978	10.1989	2220.61	0
Ortoklas	2	0.6273	0.6273	0.3137	68.29	0
Sıcaklık	3	38.666	38.666	12.8887	2806.26	0
Kuvars*Sıcaklık	6	2.8996	2.8996	0.4833	105.22	0
Hata	94	0.4317	0.4317	0.0046		
Toplam	107	63.0224				



Şekil 6.40. Su emme değeri için pasta grafiği



Şekil 6.41. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için su emme değişimi temel etki grafiği

Çizelge 6.32'de açık porozite ölçüm sonuçları ve standart sapma değeri ve Çizelge 6.33'de Anova Tablosu verilmiştir. Paket program ile oluşturulan pasta grafiği Şekil 6.42'de, temel etki grafiği ise Şekil 6.43'da verilmiştir. Pasta grafiği, açık porozite değerinin değişimde sıcaklığın etkisini %64,4, kuvars tane boyutunun etkisini % 30,3, ortoklas tane boyutunun etkisini %0,8, kuvars ve sıcaklığın etkileşiminin % 4 olarak vermektedir. Temel etki grafiği sıcaklık artışı ile açık porozite değerinin azaldığını, kuvars ve ortoklas tane boyutunun artması ile açık porozite değerinin arttığını göstermektedir.

Çizelge 6.32. Açık porozite ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri

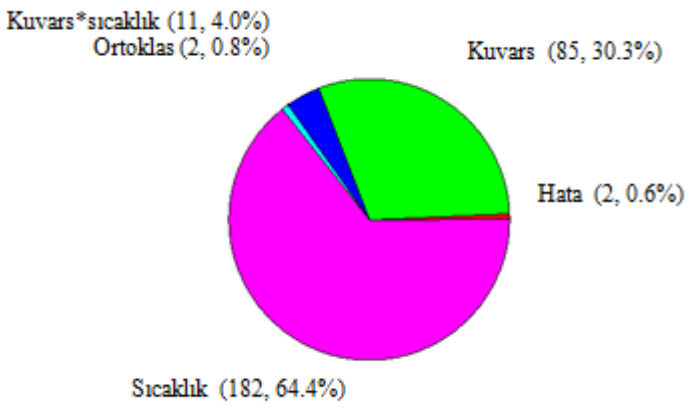
Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T1011/1150	2.57	2.54	2.67	0.0681
T1011/1175	2.34	2.4	2.54	0.1026
T1011/1200	1.09	1.03	1.11	0.0416
T1011/1250	0	0	0	0
T1012/1150	2.84	2.81	2.93	0.0624
T1012/1175	2.54	2.49	2.65	0.0819
T1012/1200	1.17	1.16	1.19	0.0153
T1012/1250	0	0	0	0
T-1013/1150	2.91	2.93	2.99	0.0416
T-1013/1175	2.84	2.71	2.91	0.1015
T-1013/1200	1.29	1.34	1.17	0.0874
T-1013/1250	0	0	0	0
T-1021/1150	3.27	3.23	3.49	0.14
T-1021/1175	3.19	3.23	3.23	0.0231
T-1021/1200	2.88	2.84	2.78	0.0503
T-1021/1250	0	0	0	0
T-1022/1150	3.34	3.29	3.37	0.0404
T-1022/1175	3.31	3.25	3.29	0.0306
T-1022/1200	2.97	2.83	2.86	0.0737
T-1022/1250	0.25	0.28	0.27	0.0153
T-1023/1150	3.44	3.56	3.4	0.0833
T-1023/1175	3.43	3.51	3.41	0.0529
T-1023/1200	3.37	3.14	3.24	0.1153
T-1023/1250	0.29	0.21	0.31	0.0529
T-1031/1150	4.68	4.72	4.65	0.0351
T-1031/1175	4.37	4.4	4.41	0.0208

Çizelge 6.32. devamı

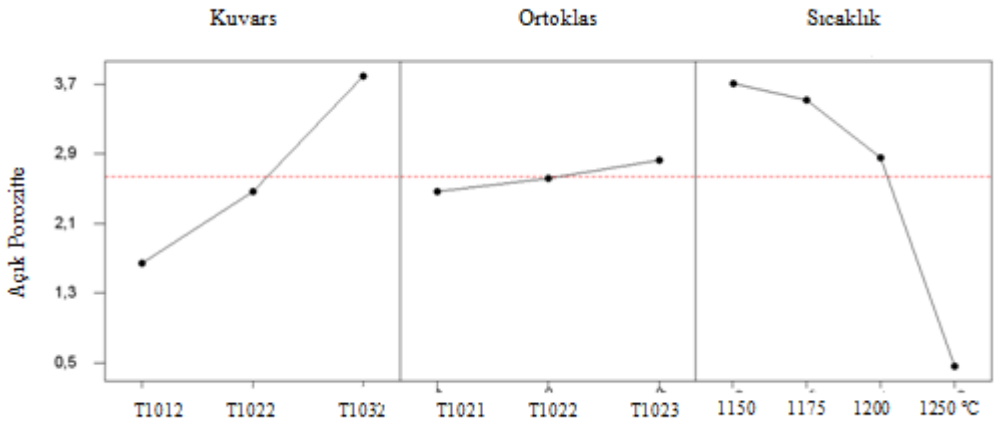
Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T-1031/1200	4.27	4.11	4.3	0.1021
T-1031/1250	0.86	0.93	0.76	0.0854
T-1032/1150	4.89	4.99	4.97	0.0529
T-1032/1175	4.64	4.71	4.78	0.07
T-1032/1200	4.36	4.44	4.39	0.0404
T-1032/1250	0.93	0.99	0.97	0.0306
T-1033/1150	5.14	5.19	5.47	0.1779
T-1033/1175	4.89	4.63	4.91	0.1562
T1033/1200	4.61	4.47	4.63	0.0872
T-1033/1250	1.67	1.87	1.82	0.1041

Çizelge 6.33. Açık porozite için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Kuvars	2	85.343	85.343	42.671	2326.61	0
Ortoklas	2	2.303	2.303	1.152	62.8	0
Sıcaklık	3	181.59	181.59	60.53	3300.34	0
Kuvars*Sıcaklık	6	11.154	11.154	1.859	101.36	0
Hata	94	1.724	1.724	0.018		
Toplam	107	282.114				



Şekil 6.42. Açık porozite değeri için pasta grafiği



Şekil 6.43. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için açık porozite değişimi temel etki grafiği

Sabit üretim şartları altında, toplam küçülme ve su emme değerleri üretim şartlarının kontrolünü sağlayan önemli parametrelerdir. Üretim sonucu elde edilen ürünün küçülme davranışları, onların su emme ve teknik özellikleri ile ilişkilendirilir. Pişirimin başarısını ölçmek için; su emme, açık porozite ve toplam küçülme değerlerinin ölçümü sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Bondioli ve ark., 2006, Salem ve ark., 2009).

Sürekli üretim yapan bir fabrikada, bünye için yeni bir reçete çalışması yapılırken toplam küçülme değerinin sabit tutulması önemli bir parametredir. Çünkü hali hazırda üretimde kullanın kalpların yeni reçete ile de kullanılabilir

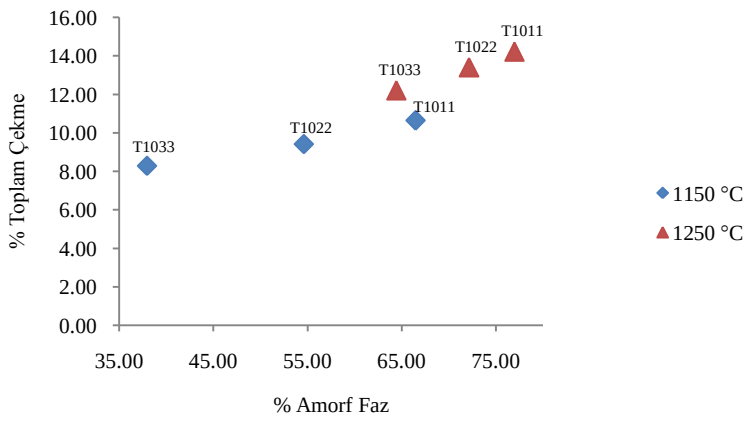
olması bu şekilde sağlanabilir. Aksi takdirde, kullanılan kalıpların değiştirilmesi hem maliyet artışına hem de zaman kaybına neden olur.

Toplam küçülme değeri, fırın pişiriminin başarısının ölçülmesi açısından her ne kadar etkin bir parametre olsa da, bu değerin değişimi sadece fırın pişirim rejimine bağlı değildir. Toplam küçülme değerini etkileyen diğer önemli parametreler,

- Kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonu,
- Kullanılan hammaddelerin mineralojik yapısı,
- Kullanılan hammaddelerin karışım oranı,
- Kullanılan hammaddelerin tane boyut ve dağılımları,
- Şekillendirme koşulları, örneğin pres basıncı. (Correria ve ark., 2004, Bondioli ve ark., 2006).

Bu parametrelere, kullanılan kalıbın boyutlarının doğru ölçümü de eklenmelidir. Her yeni giren kalıp için bu boyutlar hassas bir şekilde ölçülmelidir.

Pişirim esnasında oluşan sıvı faz katı tanelerin etrafını sarar ve kapiler etki ile birlikte bünye içindeki boşlukları doldurur. Oluşan sıvı fazın miktarına bağlı olarak küçülme ve yoğunluk değerleri değişir (Sallam ve ark., 1985, Bondioli ve ark., 2006). Oluşan camsı faz oranının küçülme değerine olan etkisinin belirlenmesi için Şekil 6.44 ’de amorf faz (camsı faz) oranına karşılık 1150 ve 1250 °C için % toplam küçülme değerleri grafiklendirilmiştir. Grafikler, camsı faz oranının artışı ile toplam küçülme değerinin arttığını göstermektedir.



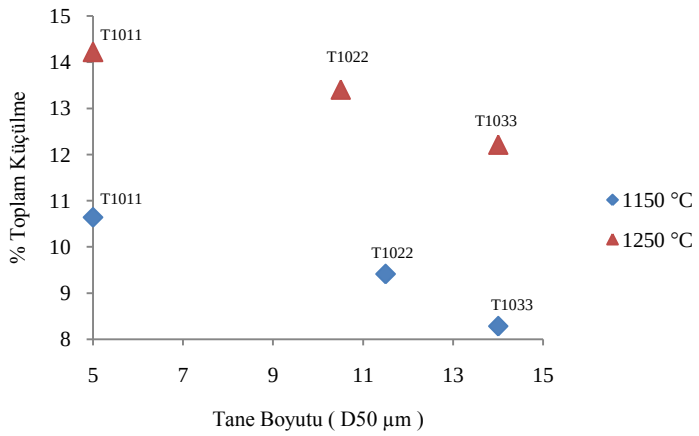
Şekil 6.44. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranının toplam küçülme değeri ile olan etkileşimi grafiksel gösterimi

Seramik malzemelerin sinterlenmesi başlangıç taneleri arasındaki porların uzaklaşması ve birbirine komşu taneler arasında güçlü bağlanma olarak ifade edilir. Taşınım için temel mekanizmalar, difüzyon ve viskoz akıştır. Enerji kaynağı ısıdır. Isının etkisi ile taneler birbirine yaklaşırlar (Yürüyen ve ark., 2009).

Sinterleme için gerekli kriterler:

- Malzeme taşınım mekanizması olmalıdır.
- Aktivasyon için enerji olmalıdır ve bu enerji malzeme taşınımını sürdürmelidir.

Tane boyutunun kalınlaşması ile toplam küçülme oranı azalmaktadır. Şekil 6.45'de küçülme değerinin tane boyutu ile olan etkileşimi grafiklendirilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi tane boyutu arttıkça küçülme değeri azalmaktadır. Toplam küçülme oranının azalmasının nedeni, tane boyutunun küçülmesi ile şekillendirme esnasında daha iyi paketlenme sağlanması ve dolayısı ile difüzyon mesafesinin kısalmasıdır.



Şekil 6.45. Toplam küçülme değeri ve tane boyutu (D50) ilişkisi

Tane boyut dağılımı da paketlenme davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tek boyutlu taneler tam bir paketlenme sağlayamazlar ve taneler arasında büyük porlar oluşur. Birbirine temas eden iki tane ele alındığında, tanelerin yüzey kısımlarına nazaran 'ρ' eğriliğinin küçük negatif yarıçapında negatif basınç

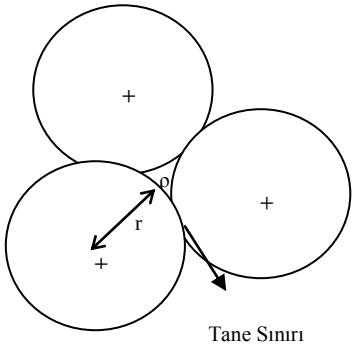
bulunmaktadır. Bu durum por alanına doğru viskoz akışa neden olur. Difüzyon süreci için analiz edildiğinde, başlangıç boyun büyümesi aşağıda verildiği gibidir,

$$x/r = (3\gamma/2\eta\rho)^{1/2}\ t^{1/2} \qquad (6.19)$$

Bu Eşitlikte, x; iki tane merkezi arası mesafe, r; tane yarıçapı, γ; yüzey gerilimi, η; viskozite ve t ise zamandır. Temas çapındaki artış $t^{1/2}$ ile yani zamanın karekökü ile direkt orantılıdır. Bu sürecin hızını belirleyen en önemli faktörler; yüzey gerilimi, viskozite ve tane boyutudur.

Küçülme, tanelerin merkezleri arasındaki yakınlaşma ile tanımlanır. Küçülme davranışı aşağıdaki 6.20 nolu Eşitlikte de görüldüğü gibi yüzey gerilim ile doğru orantılıdır fakat viskozite ve tane boyutu ile ters orantılı olup, tane boyutu inceldikçe küçülme oranı artar. Bu Eşitlikte, ΔV; oluşan hacim farkı, V_0; başlangıç hacmi, ΔL; lineer uzunluk farkı, L_0; başlangıç uzunluğu, γ, yüzey gerilimi, η; viskozite, r; tane yarıçapı ve t ise zamandır Şekil 6.46'da taneler arası geometrik etkileşim görülmektedir (Kingery, 1976).

$$\Delta V/ V_0 = 3\ \Delta L/ L_0 = (9\gamma/4\eta r)t \qquad (6.20)$$

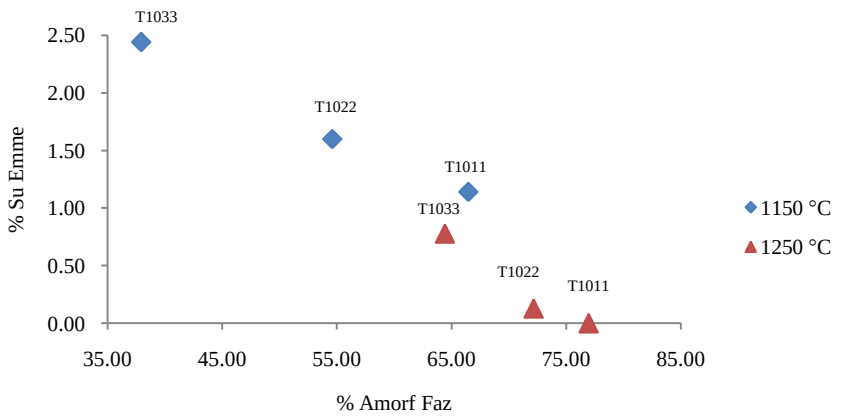


Şekil 6.46. Taneler arası geometrik etkileşim

Şekil 6.40'da belirtilen pasta grafiği incelendiğinde su emme değerini etkileyen en önemli değişkenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Ölçüm verileri incelendiğinde 1250 °C'de pişirilen numunelerin su emme değerinin 1150 °C'de pişirilenlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, pişirim

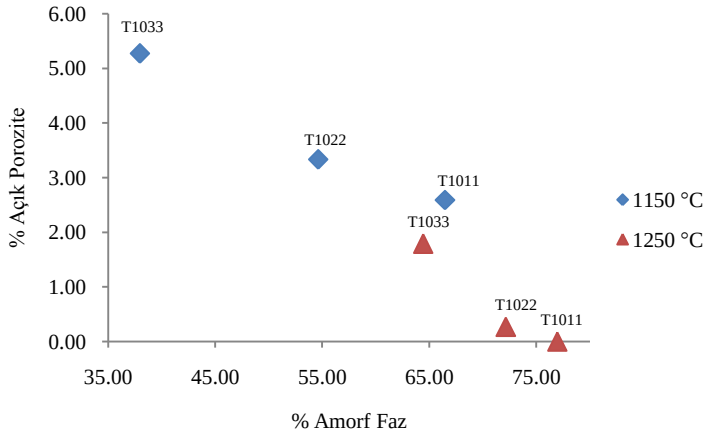
sıcaklığının artması ile feldispattan kaynaklanan camsı faz oluşumunun hızlanması ve sıvı faz viskozitesini azalmasıdır. Feldispat düşük ergime sıcaklığına sahip bir mineral olduğu için, pişirim esnasında akışkanlaştırıcı olarak hareket eder ve sıvı fazın miktarını arttırarak, porların dolmasını sağlar (Marquez ve ark., 2010).

Aynı sıcaklıkta pişirilmiş, fakat farklı tane boyut ve dağılımına sahip tanelerin su emme değerleri incelendiğinde tane boyutunun küçülmesi ile su emme değerinin azaldığı görülmektedir. Bunun 2 temel sebebi bulunmaktadır. Bunlar partikül paketlenmesi ve oluşan camsı faz miktarının artmasıdır. Şekil 6.47'de mikroyapıda oluşan amorf faz oranın su emme değerine olan etkisi görülmektedir. Grafik camsı faz oranının artması ile su emme değerinin azaldığını göstermektedir. Paketlenme davranışı ince tane boyutuna sahip bünyede daha iyi sağlanır. Seramik yaş ürünlerde partikül paketlenmesindeki homojenite, ürünün sinterleme davranışı ve final özelliklerini belirleyen önemli anahtar faktörlerden biridir. Partikül paketlenmesindeki temel faktörler; tane boyutu ve tane boyut dağılımıdır. İnce tane boyutuna ve ideal bir tane boyut dağılımına sahip yapı ile homojen bir paketlenme sağlanır (Olhero ve ve ark., 1992, Velamakanni ve ark. 1991, Ferreira ve ark., 1992). Daha ince tane boyutuna sahip kuvars kullanımı ile, ince kuvars tanelerinin camsı faz içinde çözünmesi ile oluşan camsı faz miktarı artmaktadır. Sıvı faza giren kuvars miktarı ile sıvı faz kompozisyonundaki değişim kuvarsın tane inceliğine ve bünye kompozisyonuna bağlıdır (Kingery, 1976).



Şekil 6.47. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranın su emme değerine olan etkisi

Şekil 6.48 ‘de açık porozite değerinin mikroyapıda bulunan amorf faz oranına olan etkisi verilmiştir. Bu grafik de, amorf faz oranı arttıkça, açık porozite oranının azalmakta olduğu görülmektedir. Seramik bünyedeki porlar tarafından oluşan yüzey enerjisi kuvvetleri altında, sıvı faz tanelerin arasındaki boşluklara girerek açık porları doldurur. Viskoz akış sinterlemesinin gelişimi sıvı fazın viskozitesi ile sınırlıdır ve difüzyonla hızlanır.



Şekil 6.48. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranın açık porozite değerine olan etkisi

Yoğunlaşmanın sağlanması üç temel değişkenden etkilenir. Bu değişkenler tane boyutu, viskozite ve yüzey gerilimidir. Silikat malzemelerde yüzey gerilimi kompozisyonla çok fazla değişmez. Hem bu nedenle hem de kontrol edilmesinin güçlüğü nedeniyle yüzey gerilimi kompozisyon dizaynında ve süreç kontrolünde göz ardı edilir. Tane boyutu sinterleme hızı üzerinde çok önemli etkiye sahiptir. Tane boyutunun 10 µm’dan 1 µm’a düşmesi ile sinterleme hız faktörü 10’a yükselir. İnce tane boyut ve dağılımına sahip çamurlardan oluşturulan ham bünyelerde bulunan porların daha küçük boyutlarda olduğu ve bunların pişirim sırasında bünyeden daha kolay uzaklaştığı düşünülmektedir. Diğer önemli faktör ise viskozitedir. Viskozite; yoğunlaşma için gereken süre boyunca üründe yer çekimi etkisi ile çarpılmaların oluşmasına neden olmayacak kadar düşük olmalıdır. Bu durumda tane boyutu, yer çekimi kuvvetinden kaynaklanan gerilimlerden daha yüksek yüzey gerilimi kaynaklı stresi sağlayacak aralıkta

olmalıdır (Kingery, 1976, Amoros ve ark., 2007, Vilches ve ark., 2002, Arantes ve ark., 2002).

Tane boyutunun azalması ile bünyelerin açık porozite değerindeki azalma birbirine paraleldir. Bünyelerin su emme davranışları açık porozite miktarına bağlı olarak değişmektedir. Su emmenin azalması ve sıfıra ulaşması açık porozitenin azaldığını ve sıfıra ulaştığını göstermektedir (Bondioli ve ark., 2006, Andreola ve ark., 2008)

Pişmiş numunelerin porozitesi, lineer küçülme ve su emme değerleri ile paralellik gösteren bir özelliktir. Su emme değeri doğrudan açık porozite ile ilgilidir. Su emme (şekil 6.40) ve açık porozite (şekil 6.42) için oluşturulmuş pasta grafikleri incelendiğinde faktör etki değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

Optimum vitrifikasyon aralığı açık porozite miktarı sıfıra yaklaştığında ve lineer küçülme maksimum değerine ulaştığında sağlanır. Vitrifikasyon aralığının üzerinde pişirim, bünyede hapis kalmış gazların bünyeyi terk etme kuvvetini arttırarak pişmiş ürün yüzeyinde kabarcıklaşma ve kabarma benzeri hatalar oluşturarak fiziksel özellikleri olumsuz etkiler (Yürüyen ve ark., 2009). Yapılan çalışmada kuvars ve ortoklasın en ince kullanıldığı T1011 kodlu numunenin 1250 ºC ‘de pişirilmiş örneğinde, vitrifikasyon aralığının üzerinde pişirimin gerçekleşmesi nedeniyle, Şekil 6.49 ‘de görüldüğü gibi kabarcıklar gözlenmiştir.

Şekil 6.49. 1250ºC - 830 dak. rejiminde pişirilmiş T1011’da gözlemlenen kabarcıklanma hatası (kabarcıklar elips içinde gösterilmiştir)

6.6.10. Deformasyon ölçüm sonuçları

Deformasyon ölçüm ve standart sapma değerleri Çizelge 6.34'de, Anova Tablosu Çizelge 6.35'de verilmiştir. Paket program ile oluşturulan pasta grafiği Şekil 6.50 ve temel etki grafiği Şekil 6.51'de verilmiştir. Pasta grafiği incelendiğinde, deformasyon değerinin değişimine sıcaklığın etkisi %73.1, kuvars tane boyutunun etkisi %25.2 ve ortoklas %0.6 'dır. Temel etki grafiğinde elde edilen veriler, sıcaklığın artışı ile deformasyon değeri artarken, tane boyutunun kalınlaşması ile deformasyon değerinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 6.34. Deformasyon ölçüm sonuçları ve standart sapma değerleri

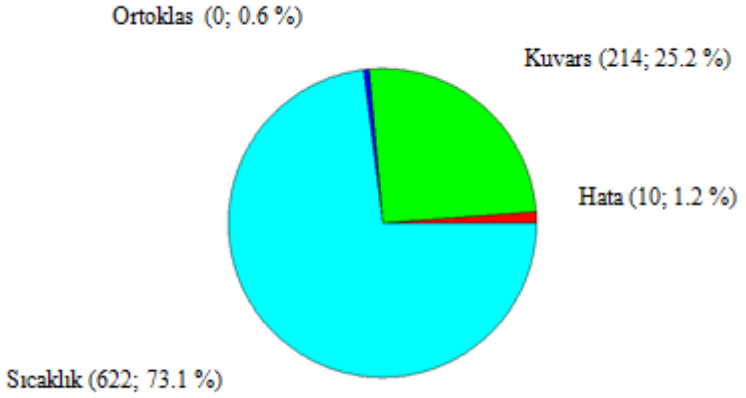
Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T1011/1150	8.93	8.77	8.77	0.092
T1011/1175	9.82	9.97	9.74	0.117
T1011/1200	11.29	11.45	11.21	0.122
T1011/1250	14.68	14.77	14.74	0.046
T1012/1150	8.12	7.99	8.02	0.068
T1012/1175	8.97	8.93	8.76	0.112
T1012/1200	10.84	10.91	11	0.08
T1012/1250	14.59	14.66	14.71	0.06
T-1013/1150	7.96	8.06	7.77	0.147
T-1013/1175	8.64	8.77	8.25	0.271
T-1013/1200	10.63	10.79	10.55	0.122
T-1013/1250	14.56	14.63	14.66	0.051
T-1021/1150	6.21	6.29	6.09	0.101
T-1021/1175	6.42	6.45	6.55	0.068
T-1021/1200	7.97	7.99	7.79	0.11
T-1021/1250	12.16	12.34	12.11	0.121
T-1022/1150	5.99	5.78	6.03	0.134

Çizelge 6.34. devamı

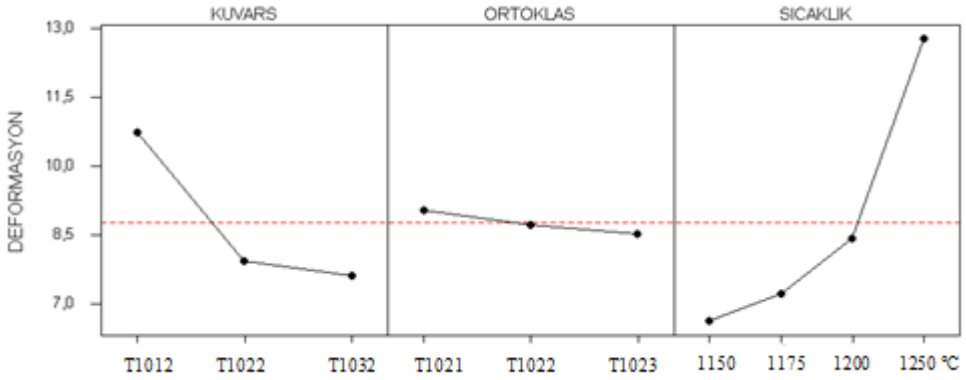
Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T-1022/1175	6.35	6.25	6.41	0.081
T-1022/1200	7.24	7.16	7.38	0.111
T-1022/1250	11.94	11.82	12.09	0.135
T-1023/1150	5.81	5.77	5.73	0.04
T-1023/1175	6.33	6.25	6.02	0.161
T-1023/1200	7.11	7.05	6.94	0.086
T-1023/1250	11.87	11.83	11.85	0.02
T-1031/1150	5.79	5.71	5.64	0.075
T-1031/1175	6.59	6.44	6.47	0.079
T-1031/1200	7.03	7.14	6.79	0.179
T-1031/1250	11.74	11.89	11.98	0.121
T-1032/1150	5.75	5.79	5.59	0.106
T-1032/1175	6.26	6.34	6.09	0.128
T-1032/1200	6.99	7.06	7.06	0.04
T-1032/1250	11.58	11.61	11.61	0.017
T-1033/1150	5.73	5.64	5.43	0.154
T-1033/1175	6.18	6.01	5.99	0.104
T1033/1200	6.94	6.57	6.57	0.214
T-1033/1250	11.46	11.54	11.29	0.128

Çizelge 6.35. Deformasyon değeri için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Kuvars	2	214.04	214.04	107.02	1057.92	0
Ortoklas	2	4.92	4.92	2.46	24.3	0
Sıcaklık	3	621.51	621.51	207.17	2047.91	0
Hata	100	10.12	10.12	0.1		
Toplam	107	850.58				



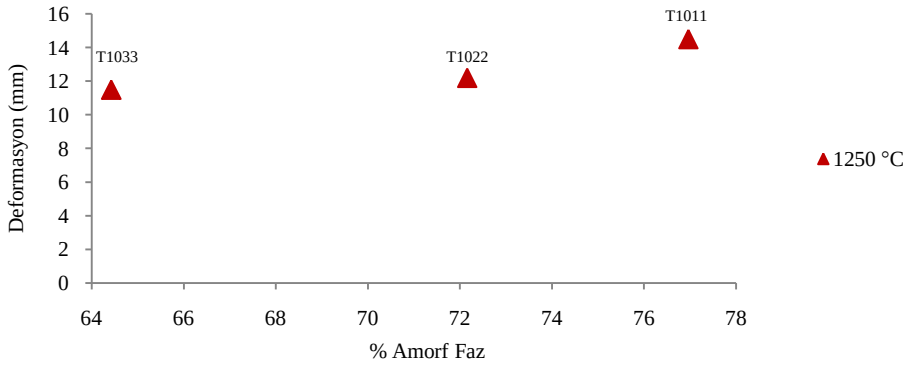
Şekil 6.50. Deformasyon değeri için pasta grafiği



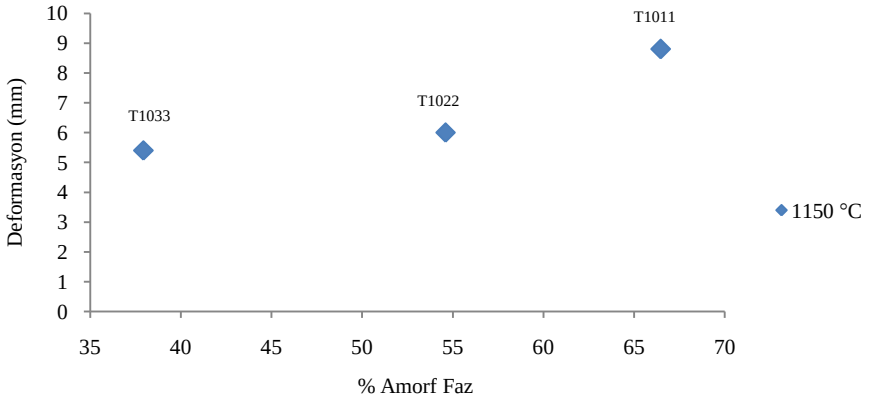
Şekil 6.51. Kuvars, ortoklas ve sıcaklık için deformasyon değişimi temel etki grafiği

Şekil 6.52'de mikroyapıda bulunan camsı faz oranına karşılık deformasyon oranındaki değişim verilmiştir. Deformasyon miktarının artmasının sebebi bünye içinde pişirim esnasında oluşan camsı faz miktarının artmasıdır. Şekil 6.53'de D97 değerine karşın deformasyon değerindeki değişim görülmektedir. Cam faz miktarındaki artışa bağlı olarak deformasyon değerindeki artışın nedeni ise; sıcaklık artışı ve kullanılan hammaddelerin tane boyutlarının azalmasıdır. Pişirim sıcaklığında viskoz sıvı silikat oluşur ve bünye için bağlayıcı görevi görür. Yoğunlaşmanın sağlandığı bir pişirim için sıvı fazın miktarı ve viskozitesi kabul edilebilir bir sürede ve yeterli miktarda olmalıdır. Taneler arasında fazla miktarda ve düşük viskozitede camsı fazın oluşumu ile taneler

boyunca kayma gerçekleşir. 1250 °C'de pişirilen numuneler için mikroyapıda bulunan camsı fazın viskozite değişiminin, deformasyon değerine olan etkisi Şekil 6.54'de grafiklendirilmiştir. Sıcaklık artışı ile tanelerin arasında oluşan camsı faz yumuşar ve viskozitesi düşerek sürünme davranışını hızlandırarak ürünü deforme eder ve çarpılmalara sebep olur. Küçülme ve deformasyon ölçüm sonuçları, reçete kompozisyonu ve fırın rejiminin belirlenmesi açısından önemli parametrelerdir. (Kingery, 1976).

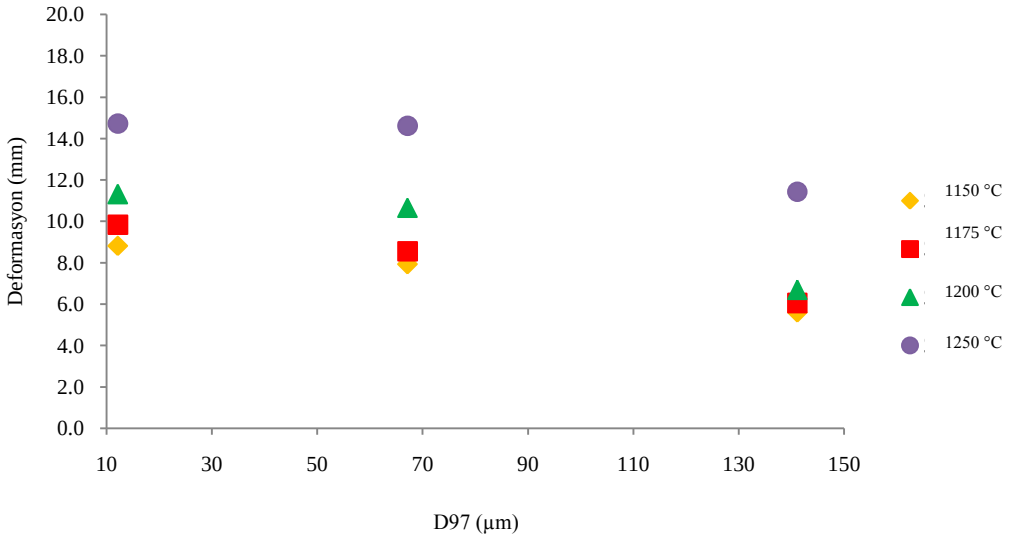


(a)

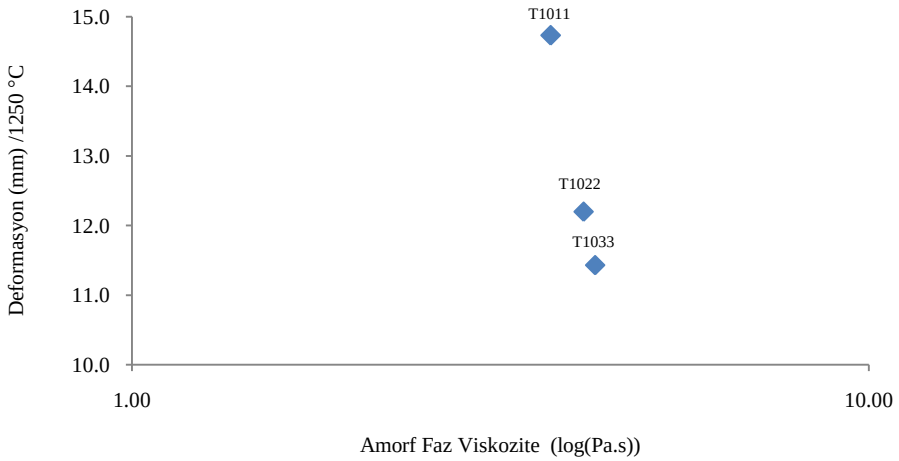


(b)

Şekil 6.52. Mikroyapıda bulunan camsı (amorf) faz oranının deformasyon değerine olan etkisi (a) 1250 °C için, (b) 1150 °C için



Şekil 6.53. Farklı sıcaklıklarda pişmiş numunelerin deformasyon değerinin tane boyutu D97 µm değerine bağlı olarak değişim grafiği



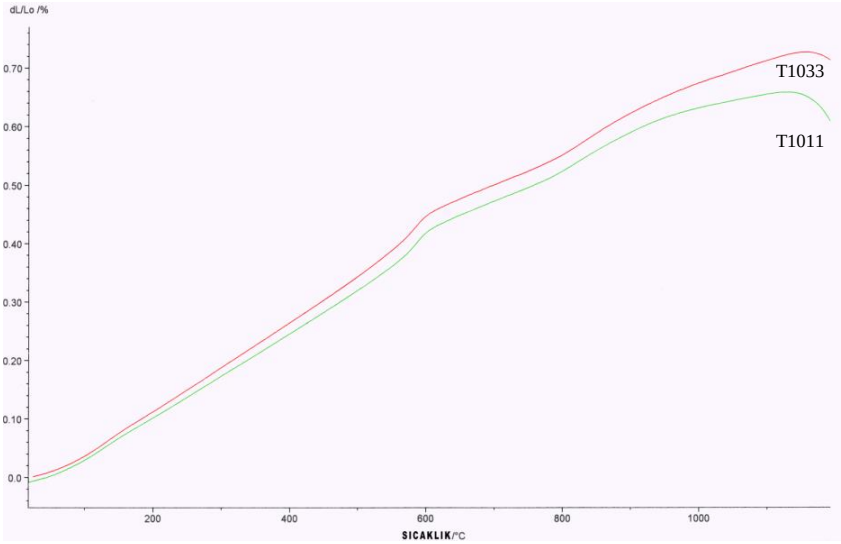
Şekil.6.54. 1250 °C'de pişirilmiş numuneler için amorf faz viskozite değişiminin deformasyon değerine olan etkisi

Bu çalışmada 1250 ºC'de pişirilen T1011, T1012, T1013 kodlu numunelerde %14'den fazla deformasyon gözlenmiştir. Döküm yöntemi ile Şekillendirilen fincanların ağız kısımlarında Şekil 6.55'de görüldüğü gibi çarpılma olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle 1250 ºC'de pişirilen numuneler için T1011 kodlu kuvarsın kullanımının uygun olmayacağı kanısına varılmıştır.

Şekil 6.55. T1011 kodlu numunenin 1250 ºC/830 dakika rejiminde gösterdiği deformasyon sonucu bardağın ağız kısmında meydana gelen şekil bozukluğu

6.6.11. Isıl genleşme davranışları

Hazırlanan bünye reçetesinde ısıl genleşme davranışları 1200 ºC – 410 dakika rejiminde pişirilmiş numunelerde ölçülmüştür. Şekil 6.56'de T1011 ve T1033 kodlu numunelerin dilatometre eğrileri verilmiştir. Çizelge 6.36'da tüm numunelerin 30-550 ºC aralığında termal genleşme katsayıları verilmiştir.

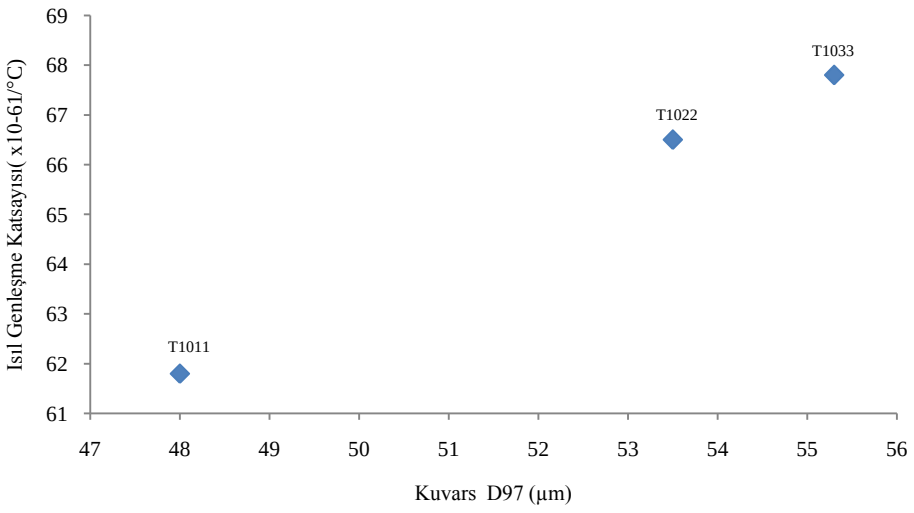


Şekil 6.56. T1011 ve T1033 koldu numuneler için dilatometre eğrisi

Çizelge 6.36. 1200 ºC'de pişirilmiş numunelerin 30-550 ºC aralığında saptanmış termal genleşme katsayıları

Numune Kodu	Termal Genleşme Katsayısı x10^{-6}1/°C
T1011	61.87
T1012	61.89
T1013	61.91
T1021	66.58
T1022	66.63
T1023	66.71
T1031	67.83
T1032	67.98
T1033	68.21

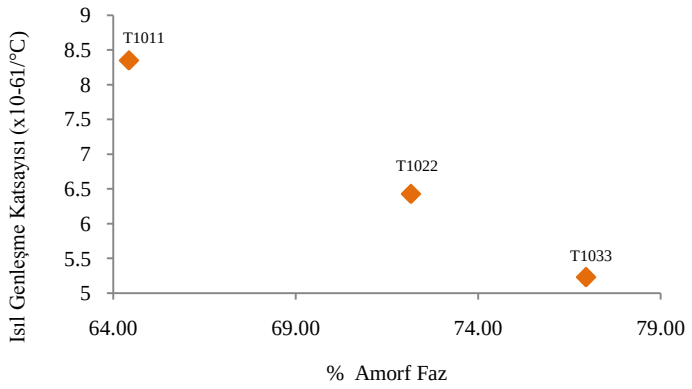
Tüm reçete bileşenleri aynı olmasına rağmen, tane boyutlarındaki değişiklik, ısıl genleşme katsayısının da değişimine neden olmuştur. Bütün bünyelerin ısıl genleşme değerleri tane boyutu inceldikçe düşmektedir. XRD analizinde de tane boyutunun küçülmesi ile kuvars pikinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Kuvars, kristalin ve amorf halde iken farklı termal genleşme katsayısına sahiptir. Kristalin haldeki kuvars için 20 - 750 ° C aralığı için termal genleşme katsayısı 23x10^{-6} iken camsı fazda termal genleşme katsayısı 3x10^{-6} dır (Iqbal ve ark., 2000). Ortoklas tane boyutunun sabit kalmasına karşılık kuvars tane boyutunun değişimi ile (D97µm) ısıl genleşme katsayısında meydana gelen değişim Şekil 6.57'de verilmiştir. İnce kuvars (Kuvars-101 kodlu) içeren numunelerin termal genleşme katsayılarının, orta ve kalın olan kuvars 102 ve kuvars 103 kodlu numunelerden daha düşük olduğu görülmektedir.



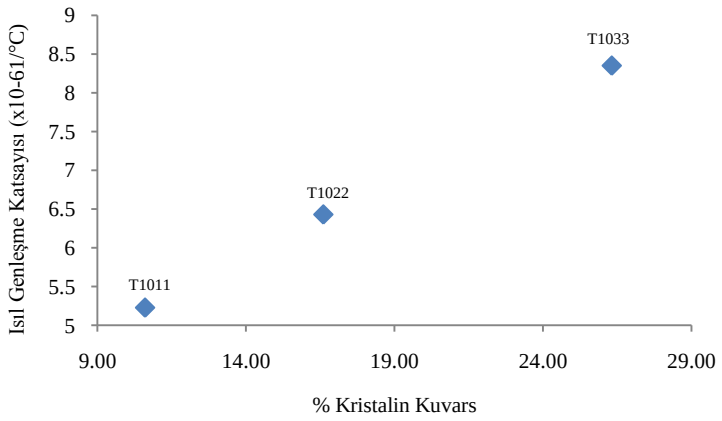
Şekil. 6.57. Kuvars tane boyutundaki değişimin ısıl genleşme katsayısı değerine olan etkisi

Kuvars çözünürlüğünün artması ile birlikte artan amorf faz miktarındaki değişimin ısıl genleşme katsayısı üzerine etkisinin belirlenmesi için 1250 °C'de pişirilmiş numunelerin kuramsal ısıl genleşme katsayısı değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama için 6.21'deki Eşitlik kullanılmıştır. Müllit fazı için ısıl genleşme katsayısı 4x 10^{-6} , kristalin kuvars için 23x10^{-6} ve amorf faz için 3x10^{-6} olarak alınmıştır (Braganca ve ark., Iqbal ve ark., 2000)]. Hesaplanan ısıl genleşme katsayıları ile amorf faz % oranı ve kristal kuvars % oranı arasındaki ilişki sırasıyla Şekil 6.58'de ve Şekil 6.59'da grafiklendirilmiştir. Şekiller, mikroyapıda amorf faz miktarının artması, kristalin kuvars miktarının azalması ile ısıl genleşme katsayısının azaldığını göstermektedir. Kuvarsın camsı faz içindeki çözünürlülüğü onun tane boyutuna bağlıdır. Porselen camı içinde kuvars çözünürlülüğü doygunluk sınırına ulaşana kadar sürer ve bu sınıra ulaşıldıktan sonra çözünürlülük sona erer. Bünyelerde kullanılan kuvars tane boyutunun düşürülmesi ile pişirme sırasında kuvarsın çözünürlülüğünün arttığını ve buna bağlı olarak ısıl genleşme katsayısının azaldığını gösteren çalışmalar literatürde yer almaktadır (Junior ve ark., 2008, Mukhopadyay ve ark., 2006, Zeuberas ve ark., 2006, Amoros ve ark., 2000).

$$\alpha \text{ Bünye} = \frac{(\alpha_{\text{Amorf faz}}.V_{\text{amorf faz}}) + (\alpha_{\text{Kuvars}}.V_{\text{Kuvars}})+(\alpha_{\text{Müllit}}.V_{\text{Müllit}})}{V_{\text{Amorf Faz}}+V_{\text{Kuvars}}+V_{\text{Müllit}}} \quad (6.21)$$



Şekil 6.58. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranının ısıl genleşme katsayısına olan etkisi



Şekil 6.59. Mikroyapıda bulunan kristalin kuvars oranının ısıl genleşme katsayısına olan etkisi

6.6.12. Işık geçirgenliği sonuçları

Işık geçirgenliği ve standart sapma değerleri Çizelge 6.37'de, Anova Tablosu Çizelge 6.38'de verilmiştir.

Çizelge 6.37. Işık geçirgenliği ve standart sapma değerleri

Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T1011/1150	21.34	21.59	21.04	0.2754
T1011/1175	29.55	30.01	28.99	0.5108
T1011/1200	33.54	34.19	33.07	0.5624
T1011/1250	49.84	49.97	49.59	0.1931
T1012/1150	21.05	21.47	20.99	0.2615
T1012/1175	29.24	29.59	29.34	0.1803
T1012/1200	33.06	33.56	33.09	0.2804
T1012/1250	49.76	49.62	49.77	0.0839
T-1013/1150	20.96	21.04	20.9	0.0702
T-1013/1175	28.59	28.27	28.5	0.165
T-1013/1200	32.17	32.39	32.21	0.1172
T-1013/1250	49.73	49.89	49.66	0.1179
T-1021/1150	19.95	20.09	19.77	0.1604
T-1021/1175	27.63	27.84	27.41	0.215
T-1021/1200	30.11	30.23	30.01	0.1102
T-1021/1250	48.86	48.67	48.88	0.1159
T-1022/1150	19.92	19.81	19.7	0.11
T-1022/1175	27.09	26.84	27	0.1266
T-1022/1200	29.69	29.77	29.55	0.1114
T-1022/1250	48.84	48.88	48.88	0.0231
T-1023/1150	19.87	19.81	18.55	0.7454
T-1023/1175	26.64	26.55	26.09	0.295
T-1023/1200	29.08	28.88	28.88	0.1155
T-1023/1250	48.79	48.61	48.81	0.1102
T-1031/1150	18.26	18.36	18.09	0.1365

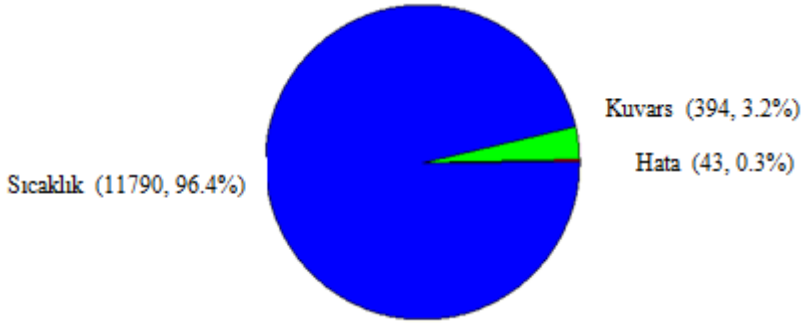
Çizelge 6.37. devamı

Numune Kodu	1.Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Standart Sapma
T-1031/1200	27.19	27.29	27.22	0.0513
T-1031/1250	45.52	45.97	45.36	0.3163
T-1032/1150	18.26	18.2	18.29	0.0458
T-1032/1175	24.05	23.89	24.11	0.1137
T-1032/1200	26.84	26.77	26.88	0.0557
T-1032/1250	45.51	45.44	45.45	0.0379
T-1033/1150	18.25	18.17	18.18	0.0436
T-1033/1175	23.94	23.79	23.25	0.3629
T1033/1200	26.53	26.42	26.4	0.07
T-1033/1250	45.47	45.09	45.11	0.2139

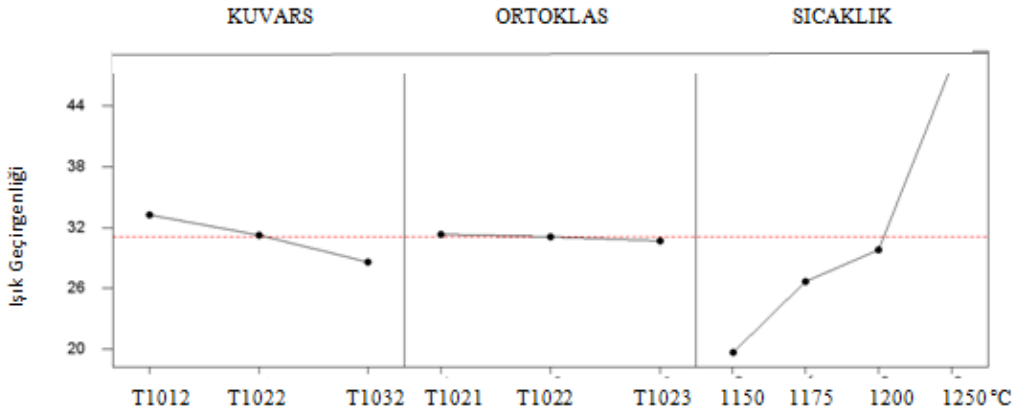
Çizelge 6.38. Işık geçirgenliği için Anova Tablosu

Faktörler	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Kuvars	2	393.7	393.7	196.9	463.54	0
Ortoklas	2	7.1	7.1	3.5	8.35	0
Sıcaklık	3	11790.1	11790.1	3930	9253.78	0
Hata	100	42.5	42.5	0.4		
Toplam	107	12233.4				

Paket program ile oluşturulan pasta ve temel etki grafikleri sırasıyla Şekil 6.60 ve Şekil 6.61'de görülmektedir. Pasta grafiği incelendiğinde, etkili faktörlerin sıcaklık ve kuvars tane boyutu olduğu görülmektedir. Sıcaklığın etkisi kuvars tane boyutundan daha fazladır. Temel etki grafiği sıcaklık artışının ve kuvars tane boyutunun küçülmesinin ışık geçirgenlik değerini arttırdığını göstermetedir. Ortoklas tane boyutunun küçülmesi de ışık geçirgenlik değerini arttırsa da bu etki sıcaklık ve kuvars tane boyut değerindeki değişim kadar fazla değildir.



Şekil 6.60. Işık geçirgenliği için pasta grafiği



Şekil 6.61. Işık geçirgenliği için temel etki grafiği

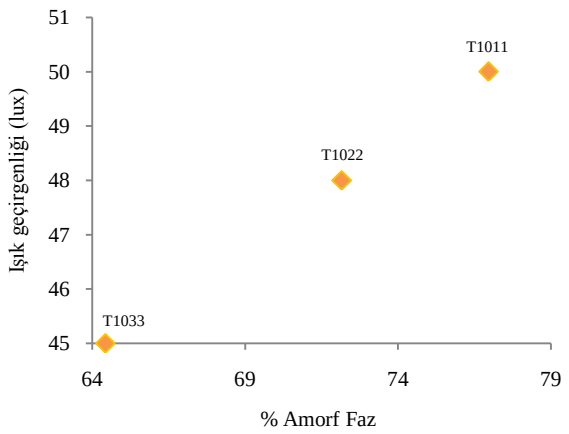
Işık geçirgenliği değeri, sıcaklık ve tane boyutu değişimine bağlı olarak değişmektedir. Kuvars tane boyutu ince olan numuneler aynı pişirim sıcaklığında daha yüksek ışık geçirgenlik değerini sağlamıştır. Ortoklasın tane boyutundaki değişim Şekil 6.60'da temel etki grafiğinde de görüldüğü gibi ışık geçirgenliğini çok daha az etkilemiştir.

Eğer sıvı fazın içine girmiş olan kristaller, sıvı faz ile aynı refraktif indis değerinde ise, görünmez olurlar çünkü ışık yolu kırınıma uğramaz. Porselen; cam, kristaller, hava boşlukları içerir ve transparant olmamasının sebebi; cam, kristaller ve havanın farklı refraktif indise sahip olmasıdır. Ancak porselen yarı şeffaftır. Çünkü porselen içinde yer alan fazlar arası refraktif indis farkı azdır. Pişirim sonrası sert porselen içindeki fazlar ve refraktif indisleri Çizelge 6.39'da verilmiştir (Rado, 1988).

Çizelge 6.39. Sert porselen mikroyapısında bulunan fazların refraktif indisleri (Rado, 1988)

Fazlar	Refraktif İndis
Cam	1.48
Kuvars	1.52
Müllit	1.64

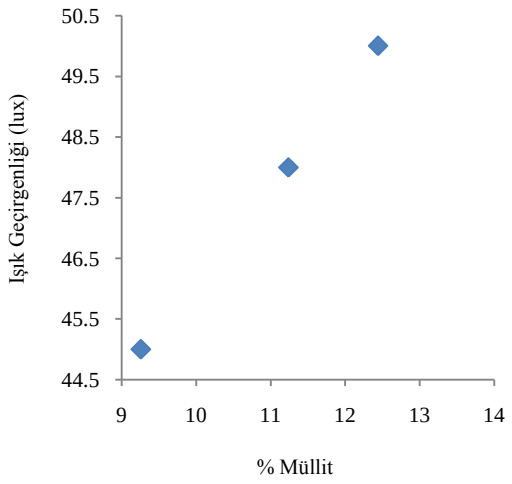
Yarı şeffaflığın sebebi porselen mikroyapısında bulunan camsı fazdır (Rado, 1988). Işık geçirgenlik değeri ile amorf faz (camsı faz) arası etkileşim 1250°C için Şekil 6.62'de verilmiştir.



Şekil 6.62. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranının ışık geçirgenliği değerine olan etkisi

Yoğun bir porselen bünye mikroyapısında camsı matrix içinde ince iğne Şekilli müllit kristalleri ve çözünmemiş veya kısmen çözünmüş kuvars kristalleri bulunur. Müllit tane boyutu mikron aralığında küçük bir değerde iken kuvars tane boyutu daha büyüktür. Porselen bünyelerde; hem tane boyutlarındaki hem de refraktif indekslerindeki büyük farktan dolayı müllit fazı, saçılımı sağlayan ana fazdır ve bu nedenle faz miktarının artması ile transparanttık azalır. Transparanlığı

arttırmak için yapılabilecek temel işlem camsı faz miktarını arttırmak ve müllit fazının miktarını azaltmaktır (Kingery, 1976). Yapılan çalışmada XRD analizi ile belirlenmiş 1250'C için müllit faz oranına karşılık Şekil 6.63'de ışık geçirgenlik değeri grafiklendirilmiştir. Sonuç müllit faz oranın artışı ile ışık geçirgenliğinin azalmadığı aksine arttığını görülmektedir. Müllit fazına rağmen camsı faz miktarı arttırılarak ışık geçirgenlik değerinde artış sağlanabildiği literatürde yer almaktadır (Kadıoğlu, 2009). Bunun sebebi, müllit fazı artarken aynı zamanda camsı faz oranının da artmasıdır. Her ne kadar müllit faz oranının artmasının, ışık geçirgenliğini azaltması beklense de, beraberinde amorf faz miktarının çok daha fazla oranda artması ışık geçirgenlik değerinin yükselmesine sebep olmuştur.



Şekil 6.63. Mikroyapıda bulunan müllit oranının ışık geçirgenliği değerine olan etkisi

Bone China ürünlerden daha fazla oranda camsı faz içeren earthenware ürünlerin ışık geçirgenliği Bone China ürünlerden çok daha düşüktür. Bunun sebebi, Earthenware ürünlerin içinde yüksek oranda birbirine bağlı porların bulunmasıdır. Porların içi hava ile doludur ve havanın refraktif indisi cam ve kristallerden farklıdır ve bu nedenle ışık geçirgenlikleri düşüktür. Işık geçirgenliğini etkileyen diğer bir önemli parametre ise, bünye kalınlığıdır. Bünye et kalınlığının artması ile ışık geçirgenliği değerinde azalma olurken, bünye et kalınlığının azalması ile ışık geçirgenliği değeri artar (Rado, 1988).

6.6.13. Renk ölçüm sonuçları

Çizelge 6.40'da belirtilen sıcaklıklarda pişirilen numunelerin renk ölçüm sonuçlar verilmiştir. Renk ölçüm sonuçları sıcaklık artışı ile bünyelerin beyazlık değerinin azalmaya başladığını göstermektedir. Beyazlık değerindeki azalma aynı sıcaklıkta pişirilen tane boyutu daha ince kuvars ve ortoklas içeren numunelerde de gözlenmiştir.

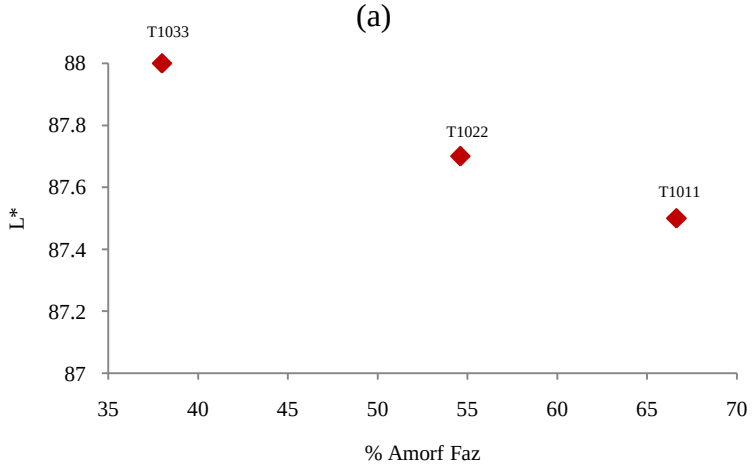
Çizelge 6.40. Renk ölçüm sonuçları

Sıcaklık	**1150 °C**			**1175 °C**			**1200 °C**			**1250 °C**		
Reçete Kodu	**L***	**a***	**b***	**L***	**a***	**b***	**L***	**a***	**b***	**L***	**a***	**b***
T1011	90.74	0.83	3.73	89.43	0.29	4.19	88.24	-0.21	4.78	87.47	-0.47	5.95
T1012	90.75	0.82	3.71	89.46	0.31	4.11	88.26	-0.19	4.74	87.51	-0.39	5.87
T1013	90.74	0.83	3.71	89.47	0.31	4.15	88.27	-0.19	4.72	87.54	-0.36	5.83
T1021	90.87	0.87	3.54	89.56	0.36	4.07	88.41	-0.17	4.73	87.63	-0.35	5.81
T1022	90.88	0.88	3.56	89.67	0.38	4.04	88.41	-0.15	4.71	87.66	-0.33	5.78
T1023	90.87	0.87	3.53	89.79	0.37	4.04	88.43	-0.15	4.69	87.68	-0.33	5.73
T1031	90.93	0.9	3.41	89.89	0.41	3.98	88.46	-0.15	4.54	87.71	-0.31	5.67
T1032	90.97	0.91	3.44	89.91	0.45	3.96	88.51	-0.14	4.52	87.73	-0.29	5.64
T1033	90.98	0.9	3.43	89.91	0.44	3.97	88.54	-0.13	4.52	88.02	-0.27	5.62

Mikroyapıda bulunan camsı faz oranının beyazlık (L*) değerine olan etkisi Şekil 6.64'de verilmiştir. Sıcaklık artışı ve aynı sıcaklıkta pişirilmesine rağmen tane boyutunun küçülmesi ile oluşan camsı faz miktarındaki artış, beyazlık değerinin azalmasına sebep olmaktadır. Ancak bone china görünümlü yumuşak porselenlerin rengi sert porselenlerden daha az beyazdır ve sarımsı bir görünüme sahiptir. Ticari olarak satılan yumuşak veya kemik porseleni ürünlerden numuneler alınmıştır. Tümü için renk kızılımsı bir sarı olarak görülse de her

firmanın renk ölçüm sonuçları birbirinden farklıdır. Bu nedenle bu ürünlerle bire bir renk kıyaslaması yapılarak ΔE* değeri hesaplanmamıştır. Tüm numuneler kızılımısı sarı renge sahiptir.

(a)

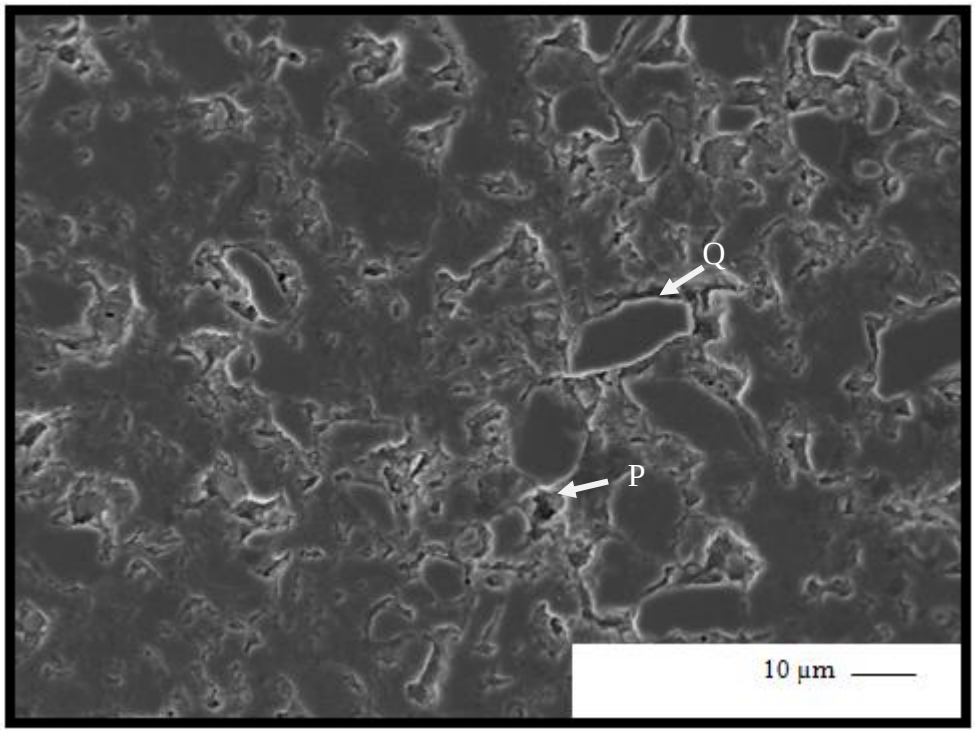


(b)

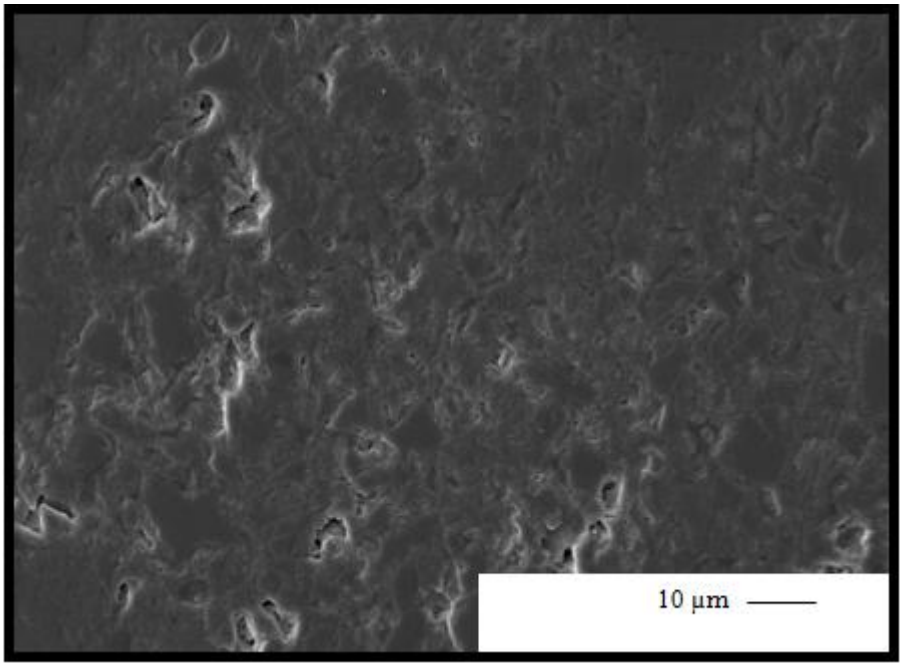
Şekil 6.64. Mikroyapıda bulunan amorf faz oranının beyazlık (L*) ölçüm sonucuna olan etkisi (a) 1250 °C için, (b) 1150 °C için

6.6.14. Mikroyapı analizi sonuçları

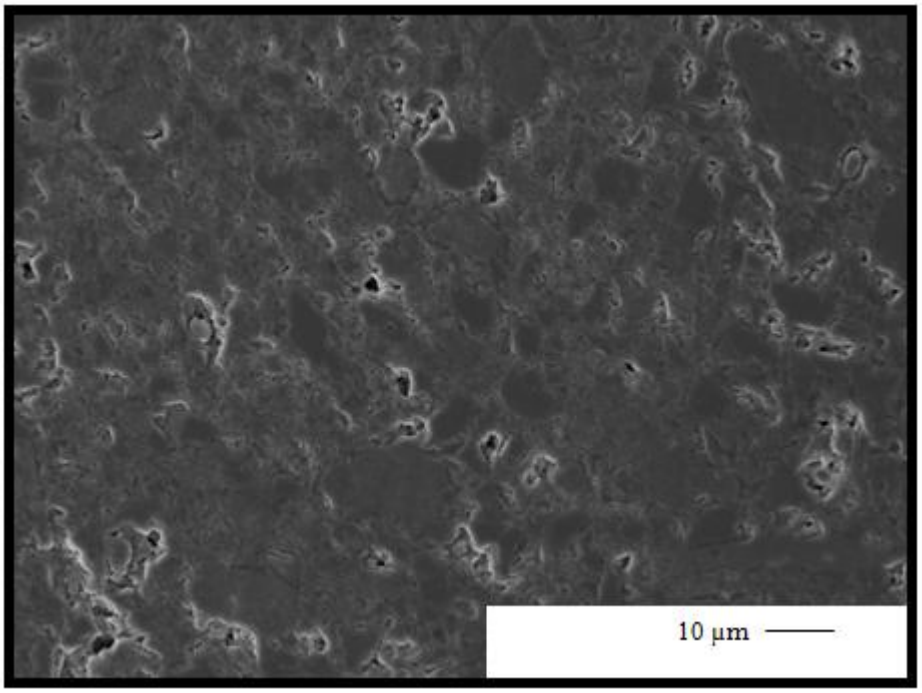
Belirlenen sıcaklıklarda pişirim sonrası üretilen numunelerin parlatılmış yüzeylerine ait geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 6.65, 6.66, 6.67, 6.68, 6.69 ve 6.70 ‘de verilmiştir. Geri yansıyan elektron görüntülerinde ağır elementler diğer elementlere göre daha beyaz görünmektedir. Mikroyapı görüntülerinde koyu gri ton ile gözüken parçalar kuvars tanelerini, siyah renkli olanlar poroziteleri göstermektedir.



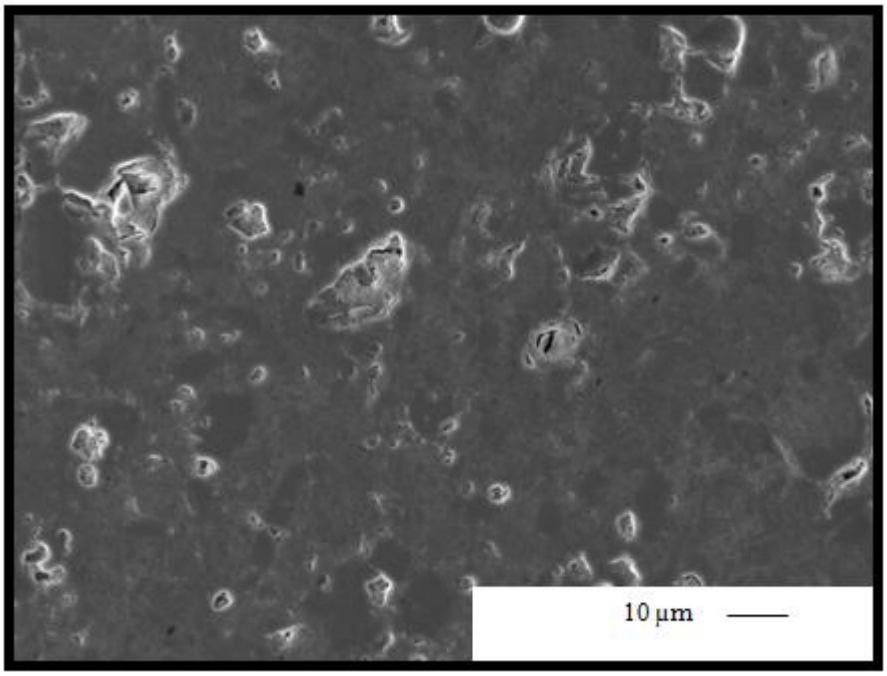
Şekil 6.65. T1033 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (Q: Kuvars, P:Por)



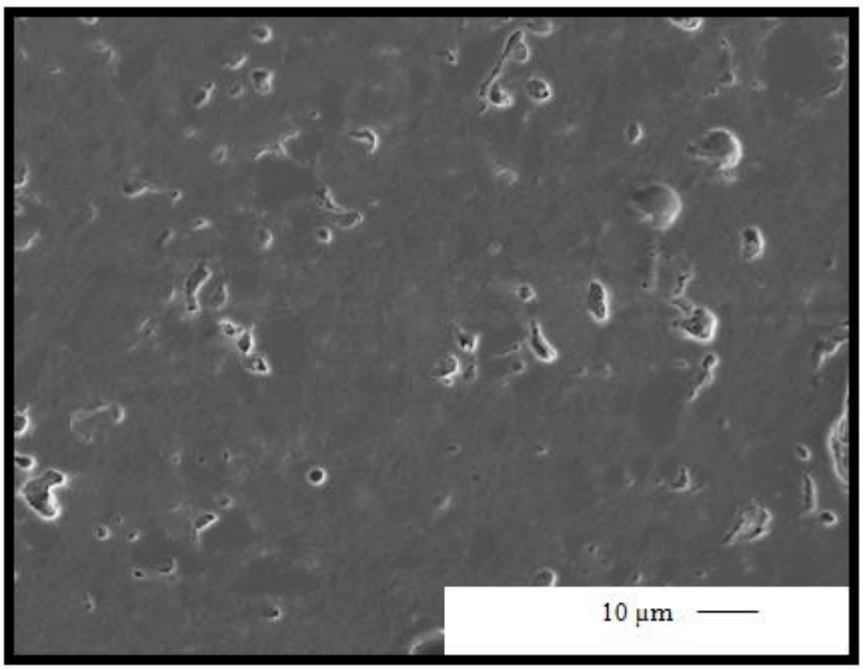
Şekil 6.66. T1022 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü



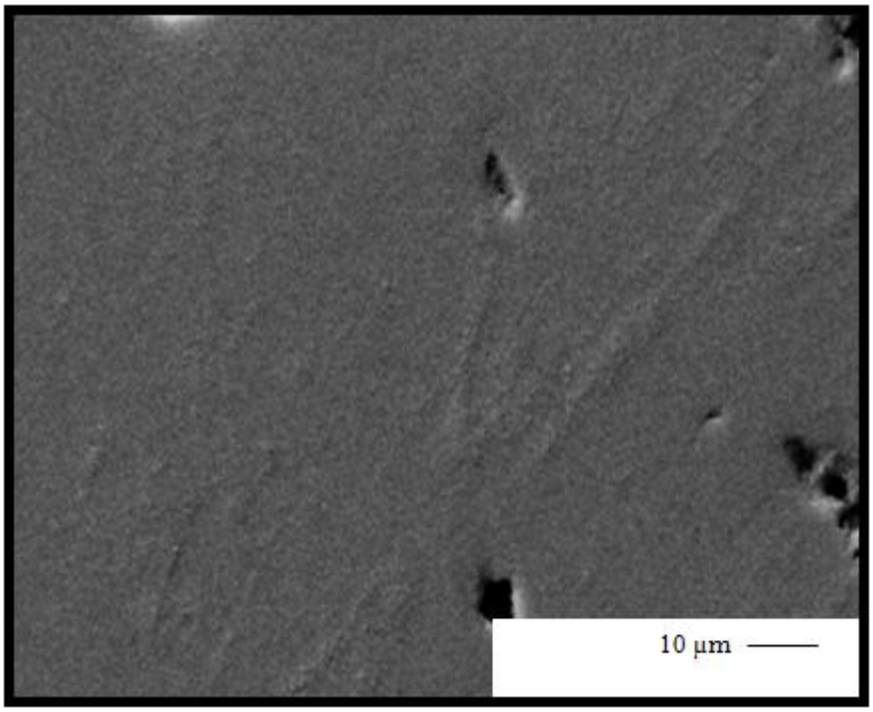
Şekil 6.67. T1031 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 6.68. T1033 kodlu numune için 1250 °C pişirim parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü



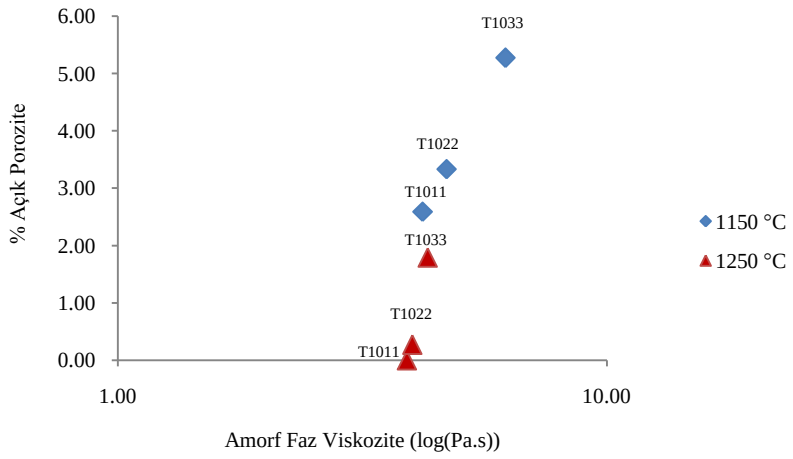
Şekil 6.69. T1022 kodlu numune için 1250 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 6.70. T1011 kodlu numune için 1250 °C pişirim sonrası parlatılmış yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü

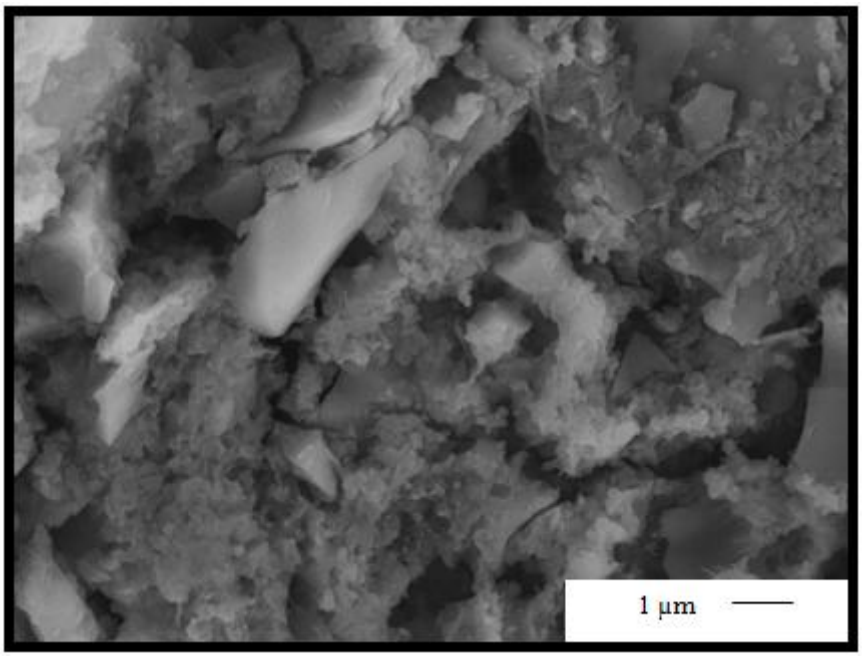
Şekil 6.65-6.70'da verilen pişmiş bünyelere ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, pişirim sıcaklığı ve tane boyut ve dağılımındaki farklara göre, kalıntı kuvars ve porların miktarında farklar olduğu göze çarpmaktadır. Bünyeleri oluşturan çamurların tane boyutları inceldikçe oluşan porların miktarı azalmıştır. Bunun yanı sıra bünyelerde oluşan kalıntı kuvars tanelerinin de hem miktarları azalmış hem de boyutları küçülmüştür. Yine çamur tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak kalıntı kuvars tanelerinin etrafında oluşan çatlaklarda azalmıştır ve bünyelerin yapısı daha homojen bir hal almıştır. Elde edilen mikroyapı görüntüleri, XRD sonuçları ile belirlenmiş olan, tane boyutu inceldikçe kalıntı kuvars miktarındaki azalmanın gerçekleştiğini görmektedir. Ayrıca dilatometre analizi ile serbest kuvarsın, amorf faza dahil olduğunu ifade eden termal genleşme katsayısındaki azalmaya dair sonuçları da desteklemektedir. Bu veriler, porozite, su emme, deformasyon, ışık geçirgenliği değerleri için yapılmış olan yorumları da desteklemektedir. Hammaddelerin ergime süreci ile sıvı faz oluşur. Oluşan sıvı fazın viskozitesi azaldıkça, sıvı faz porların içini doldurur. Kuvars, sıvı fazın

içinde çözünme eğilimindedir. Kil minerallerinden metakaolenin oluştuğu ve ardından da iğnesel şekilli müllit kristallerinin ve silika camının meydana geldiği sıcaklıkta karakteristik çekme davranışı gözlemlenir. Sıvı faz 1000 – 1150 °C aralığında oluşur. Porozitenin eliminizasyonu, kapiler basınç ve sistemin viskozitesi ile kontrol edilir (Jazayeri ve ark., 2007). Yapılan çalışmada, amorf faz viskozite değerine karşılık porozite değeri Şekil 6.71'de verilmiştir. Bu şekilden anlaşıldığı gibi viskozite değerindeki artış, açık porozite oranını azaltmaktadır. Sinterleme zamanının ve sıcaklığının arttırılması, matriksde yer alan camsı fazın viskozitesinin azalmasını sağlayarak viskoz akışı hızlandırır ve böylece porselen bünye yoğunlaşır. Camsı faz oluşumu ile sinterleme hızla artarak toplam porozite düşerken, yoğunluk artar ve böylece difüzyon kolaylaşır ve aktivasyon enerjisi azalır (Yürüyen ve ark., 2009).

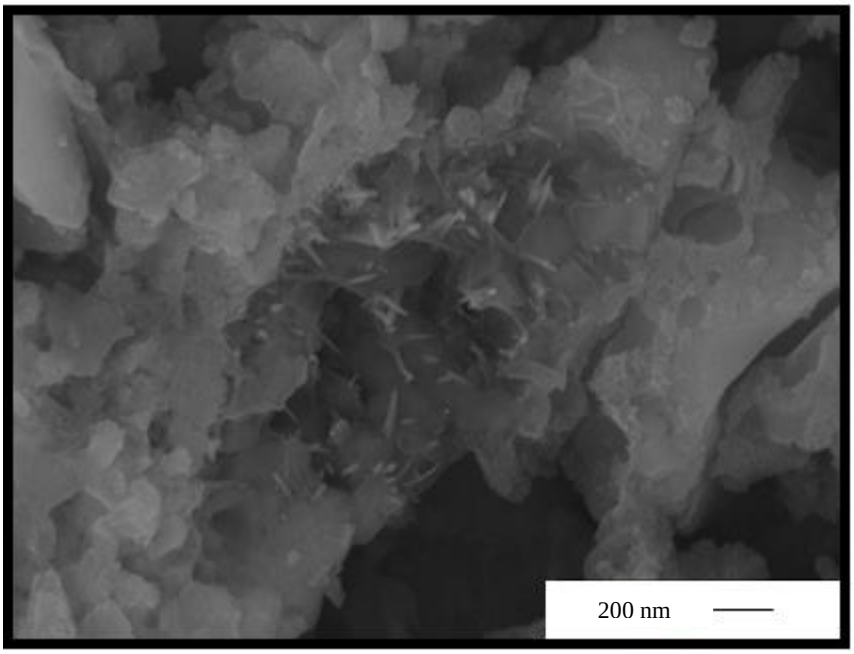


Şekil 6.71. Amorf faz viskozite değerinin, açık porozite oranına olan etkisi

1150 ve 1250 °C'de pişirilmiş ve dağlanmış numunelerin kırık yüzeylerinden alınan ikincil elektron görüntüleri Şekil 6.72- 6.76'da verilmiştir.

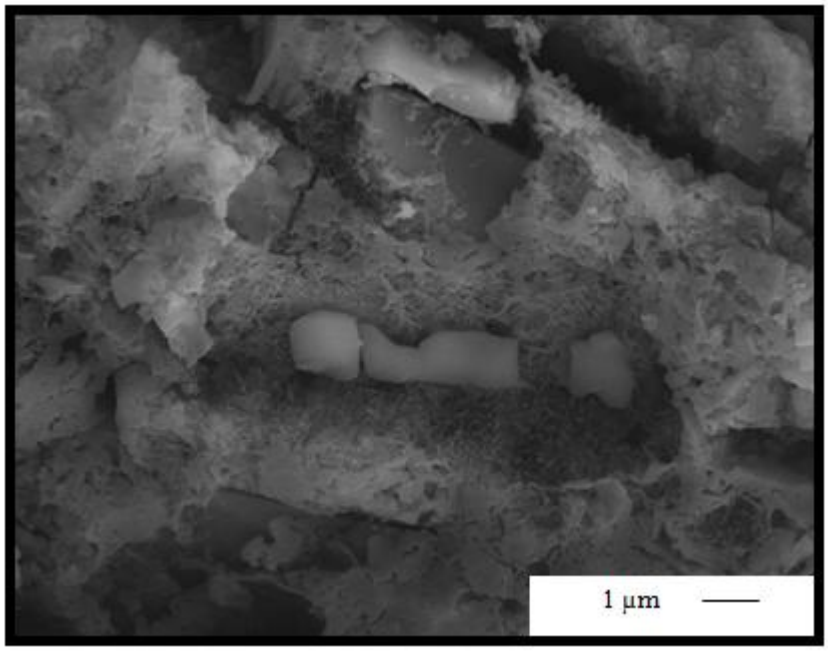


(a)

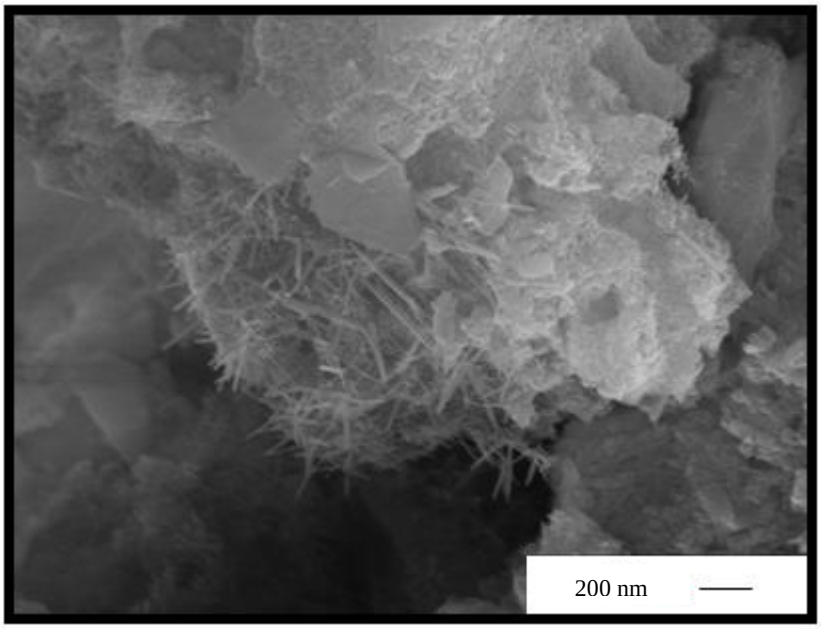


(b)

Şekil 6.72. T1033 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü (a) 10000 büyütme, (b) 35000 büyütme

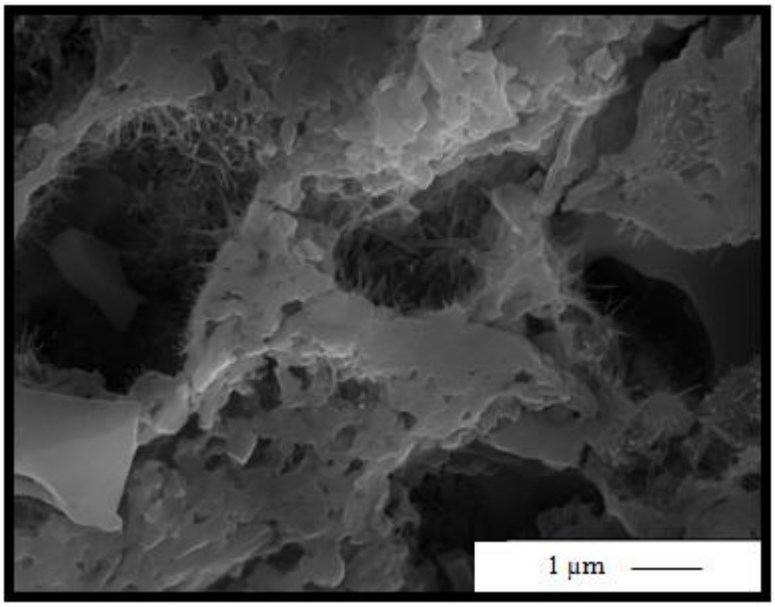


(a)

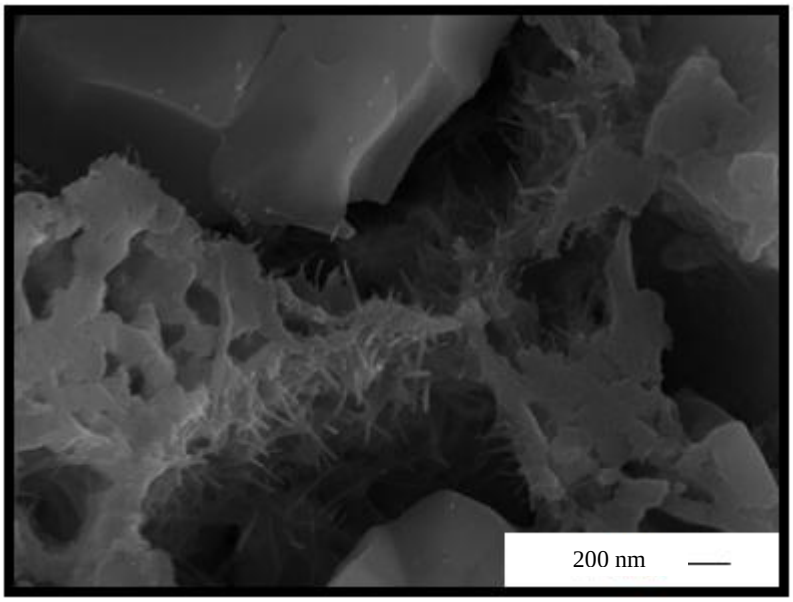


(b)

Şekil 6.73. T1022 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü (a) 10000 büyütme (b) 35000 büyütme

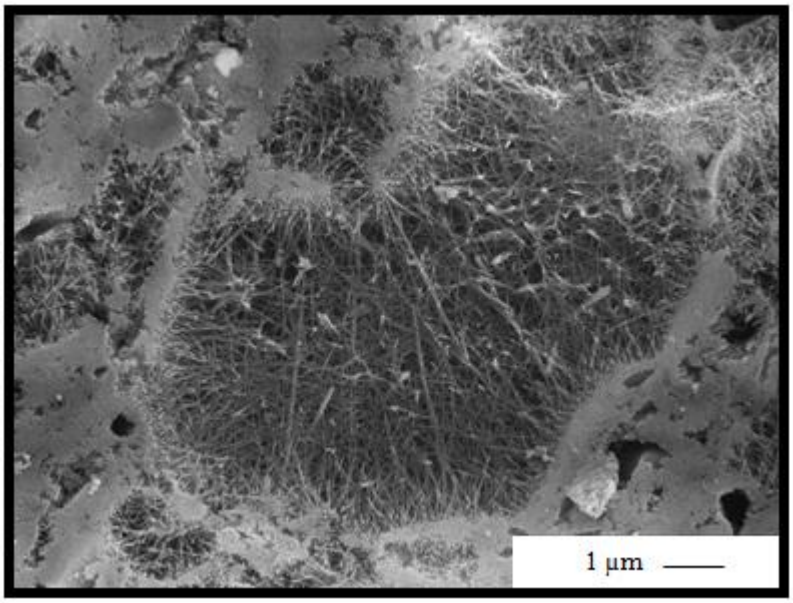


(a)

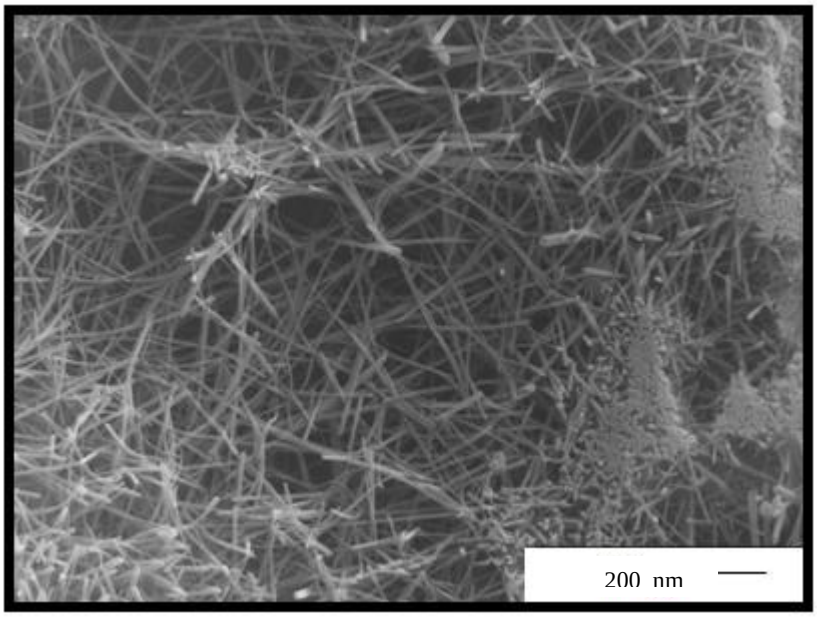


(b)

Şekil 6.74. T1011 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü (a) 10000 büyütme (b) 35000 büyütme

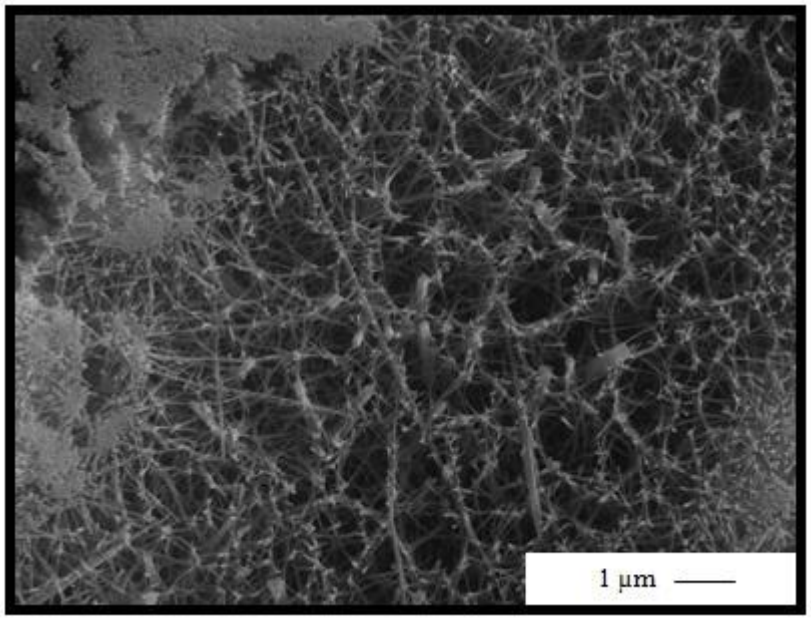


(a)

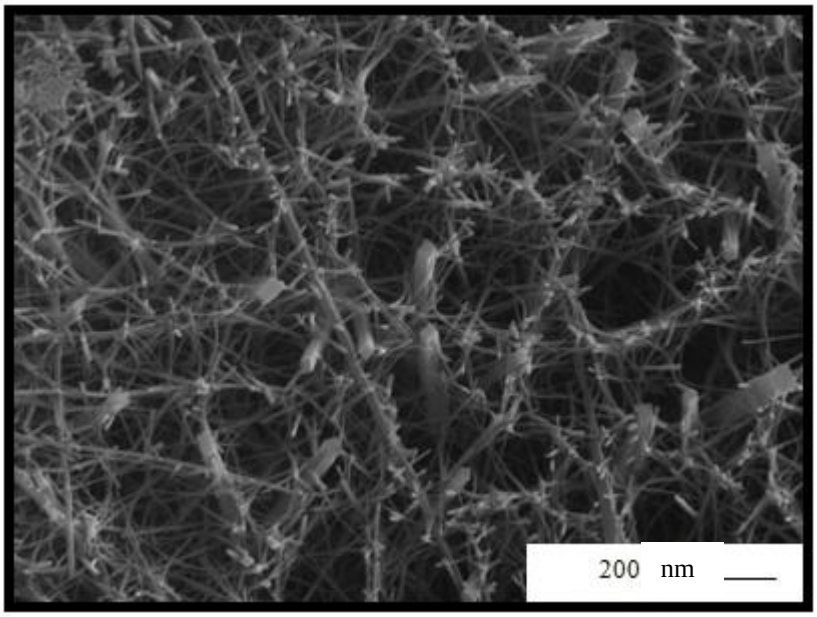


(b)

Şekil 6.75. T1022 kodlu numune için 1250 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü (a) 10000 büyütme, (b) 35000 büyütme



(a)

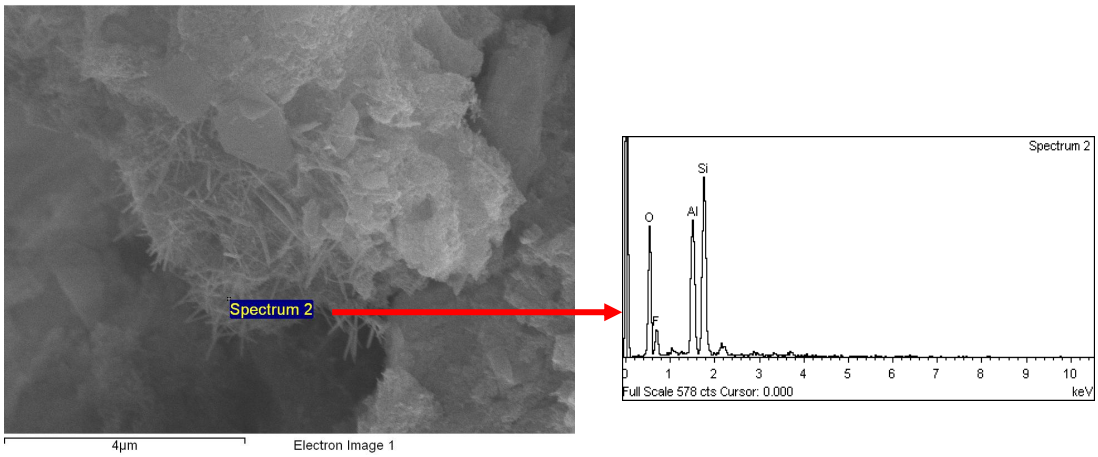


(b)

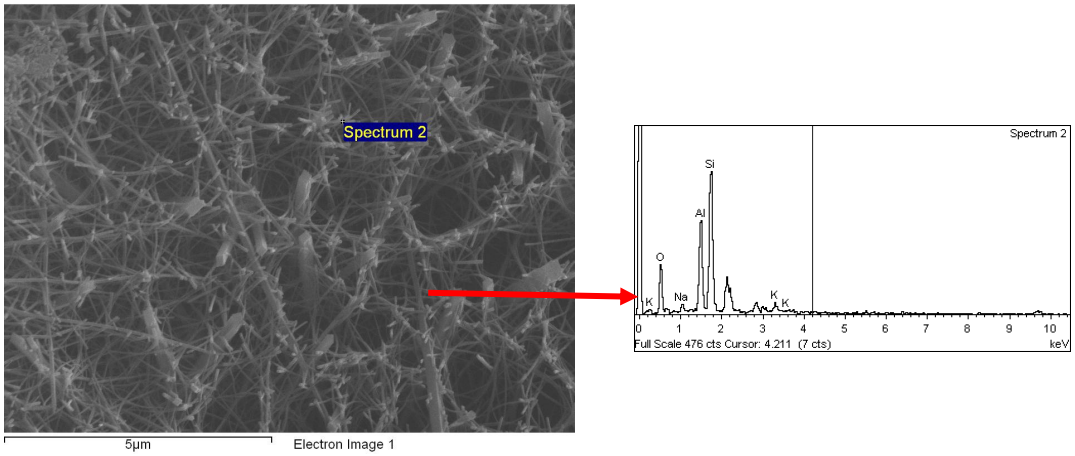
Şekil 6.76. T1011 kodlu numune için 1250 °C pişirim sonrası dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron göüntüsü (a) 10000 büyütme, (b) 35000 büyütme

Şekil 6.72-6.76'da verilen görüntüler, daha önce parlatılmış yüzeylerden alınan görüntülerde olduğu gibi kalıntı kuvars miktarının tane boyutunun küçülmesi ile azaldığını ve boyutlarının küçüldüğünü göstermektedir. Şekil 6.72'de T1033 kodlu numune için 1150 °C pişirim sonrası mikroyapı görüntüsünde sadece birincil müllit kristalleri görülürken, Şekil 6.73'da T1022 kodlu numume için ve Şekil 6.74'de T1011 kodlu numune için 1150 °C'de pişirim sonrası mikroyapı görüntülerinde tane boyutunun küçülmesi ile ikincil müllit kristallerinin oluştuğu ve miktarının arttığı görülmektedir. İkincil müllit kristallerinin oluşumu için düşük viskoziteli sıvı oluşumu gereklidir (Iqbal ve ark., 2000, Lee ve ark., 2001). Şekil 6.75 ve 6.76 birlikte incelendiğinde, tane boyutunun incelmesi ile oluşan ikincil müllit kristallerinin miktarının arttığı görülmektedir. Mikroyapı görüntülerinden anlaşıldığı üzere artan pişirim sıcaklığı ile birlikte vitrifikasyonun ilerlediği görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda sıvı fazın viskozitesi düşerek geniş porların ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır. Küçük porlarında sayısı azalırken, geniş porlar izole hale gelerek ve daha yuvarlak şekilli olmuştur.

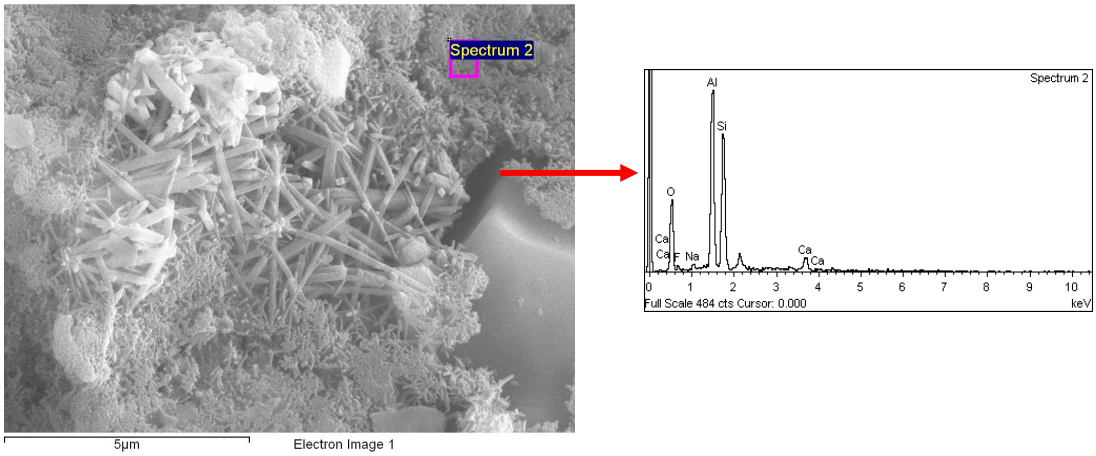
EDX analizi ile bu kristallere ait bilgiler elde edilmiştir ve alüminyum ve silisyumca zengin müllit kristalleri olduğu saptanmıştır. Şekil 6.77'de 1150 °C'de pişirilmiş T1022 kodlu numune için EDX analiz sonucu görülmektedir.



Şekil 6.77. 1150 °C'de pişirilmiş T1022 kodlu numunede yer alan ikincil müllit kristallerine ait EDX analizi



Şekil 6.78. 1250 °C'de pişirilmiş T1011 kodlu numunede yer alan ikincil müllit kristallerine ait EDX analizi



Şekil 6.79. 1250 °C'de pişirilmiş T1033 kodlu numunede yer alan birincil müllit kristallerine ait EDX analizi

Literatürde yer alan bilgilere göre müllit üç farklı morfolojide bulunur. Bunlar; eş eksenli şekle sahip birincil, iğnesel şekle sahip ikincil (pişirim sürecinin sonralarında oluştuğu için ikincil müllit) ve alüminaca zengin üçüncül müllittir. Birincil müllit kil aglomere kalıntılarından direkt olarak oluşur, ikincil müllit ise feldispatça zengin eriğin çözünümü ve yeniden kirstalenmesi ile oluşur. Üçüncü müllit ise alüminanın çözünümü ile elde edilen alüminaca zengin sıvının

çökelmesi ile oluşur. Eş eksenli, alüminyum pik şiddeti yüksek kristallerin birincil müllit, iğnesel çubuksu şekilli, silisyum pik şiddeti yüksek kristallerin ise ikincil müllit olduğu ifade edilmektedir. Üçüncül müllit kristalleri yüksek aspect oranına (30-40:1) sahip ikincil müllit kristallerinin bulunduğu bölgede oluşurlar (Lee ve ark., 2008, Lee ve ark., 2001, Kara ve ark., 2006) Şekil 6.77 ve 6.79'da görülen kristaller ikincil, Şekil 6.78'de görülen kristaller ise birincil müllit kristalleridir.

7. MALİYET ANALİZİ

Öncelikle her bir bünye reçetesi için hammadde maliyeti ve bu bünyeye uygun olarak kullanılacak olan sırın maliyeti hesaplanmıştır. Sır maliyeti hesaplanırken, bünyenin kuru sır alma oranı hesaplandıktan sonra (%15), fırın tonajı 10 kg'a tamamlanacak şekilde kullanılacak kuru sır ve bünye miktarı hesaplanmıştır. Bu miktarlar doğrulusunda fırından geçecek 10 kg malzeme maliyeti belirlenmiştir. Bu hesaplama için veriler Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kullanılan kuru bünye ve sır için % oranları ve miktarları

Malzeme	% (ağ)	Miktar (kg)
Sır	15	1.5
Masse	85	8.5

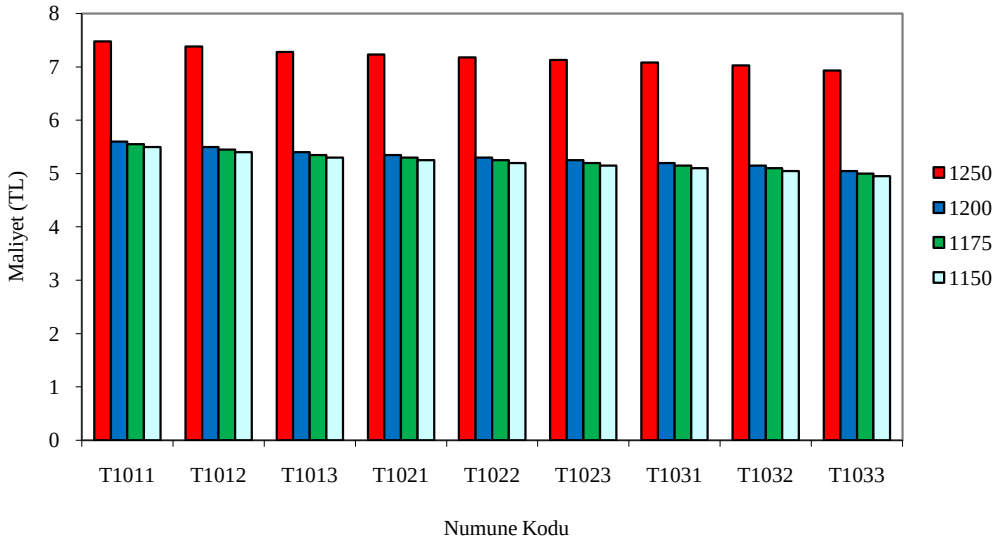
Laboratuar ölçekli fırında 10 kg malzemenin pişirilmesi için kullanılacak gaz miktarı sayaç ile belirlenmiştir. Sayaçtaki pişirim öncesi ve pişirim sonrası değerlerin farkı alınarak pişirim için kullanılan gaz miktarı hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Pişirimin yapıldığı fırın için gaz tüketim değerleri

Sıcaklık (ºC)/ Süre	Gaz Tüketim Miktarı/ m^3
1250 / 830 dak	7.26
1200 / 410 dak	3.57
1175 / 400 dak	3.48
1150 / 390 dak	3.40

10 kg. malzeme pişirimi için, kullanılan doğal gaz, masse ve sır için toplam maliyet değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler grafik haline

getirilmiştir. Grafik Şekil 7.1'de verilmiştir. Maliyet verileri, hammadde ve gaz tüketim miktarı üzerinden hesaplanmıştır. Değerler irdelendiğinde, pişirim sıcaklığı ve süresinin artması ile gaz tüketim miktarının arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, hammaddelerin öğütülmesi için harcanan enerji de hammadde kaynaklı maliyeti arttırmaktadır.



Şekil 7.1. Hammadde ve gaz tüketim yönü ile reçete maliyetleri kıyaslama

Öğütme ve pişirim maliyetleri ürünün piyasa şartları ile rekabetini etkileyecek önemli parametrelerdir. Bu nedenle ürünün kalitesine zarar vermeksizin optimum tane boyut değerlerinde ve pişirim rejiminde çalışmak önemlidir.

8. GENEL SONUÇLAR

Öncelikle kullanılması planlanan hammaddelerin özellikleri incelenmiştir. Bu bağlamda elde edilen sonuçlar;

- Kaolen-2 kodlu kaolenin reçete bileşiminde kullanımı ile bünyenin, kalınlık alma süresi kısaltılmıştır. Ayrıca ham mukavemet değeri artmıştır. Ancak deformasyon değeri yüksek olduğu ve kullanımı halinde nihai ürün rengini koyulaştıracağı için (b*= sarılık değeri yüksektir) reçete bileşiminde tek bir kaolen olarak kullanılamaz. Bu kaolenle birlikte bünyenin özellikle deformasyon ve renk değerlerini geliştirecek farklı kaolen/kaolenler kullanılması gerektiği belirlenmiştir.

- Halloysitin reçete bileşiminde kullanımı ile bünyenin, kalınlık alma süresinin kısaltılabileceği ayrıca nihai ürün renginin beyazlaması açısından önemli katkı sağladığı belirlenmiştir. Ancak kuru mukavemet değeri oldukça düşüktür. Bu nedenle tek başına kullanımı uygun değildir.

- Kaolen-1 kodlu kaolenin kullanımı, kaolen-2 ve halloysitin birlikte kullanımı halinde bünyenin deformasyon, renk ve kuru mukavemet değerlerinin dengelenmesi açısından önemlidir.

Yukarıda belirtilen sebeplerden dolayı reçete bileşiminde kuvars, ortoklas ve albit gibi özsüz hammaddelerle birlikte ürünün kalıptan kolay ve kısa sürede alınması, bisküvi pişirimine girene kadar mukavemet göstermesi, istenen nihai ürün renginin sağlanmasına yardımcı olması açısından halloysit, kaolen-1 ve kaolen-2 kodlu bileşenlerin birlikte ve uygun oranlarda kullanımının uygun olacağına karar verilmiştir.

Çalışmanın 2. aşamasında kuvars ve ortoklas tane boyut ve dağılımının ürün özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Kuvars ve ortoklas tane boyutunun küçülmesi ile,

- Birim hacimde bulunan tanecik sayısının artmasından dolayı hazırlanan çamurların akış sürelerinin uzadığı görülmüştür. Tüm numunelerde aynı değerde akışın sağlanması için, tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak sabit litre ağırlığında elektrolit miktarı arttırılmıştır. Aynı litre ağırlığında, aynı akış değerinin sağlanması için, tane boyutunun küçülmesi ile birlikte elektrolit ihtiyacının arttığı belirlenmiştir.
- Ham mukavemet ve ham yoğunluk değerlerinin arttığı, dolayısı ile; şekillendirilen numunenin paketlenme yoğunluğunun arttığı düşünülmektedir.
- TSu emme ve açık porozite değeri azalmıştır.
- Deformasyon değeri artmıştır.
- Pişme küçülmesi artmıştır.
- Işık geçirgenliği değeri artmıştır.
- Minitab-13.2 paket programı ile yapılan faktöriyel tasarım neticesinde, elde edilen sonuçları öncelikli olarak sıcaklık değişiminin etkilediği belirlenmiştir. İkinci önemli faktör ise kuvars tane boyut ve dağılımıdır. Üçüncü önemli faktör ise ortoklas tane boyut ve dağılımıdır.
- Mikroyapı görüntüleri kuvars tane boyutunun incelmesi ile kalıntı kuvars miktarı azaldığını, ikincil müllit kristallerin miktarının arttığını ve porların miktarı azaldığını ve boyutlarının küçüldüğünü göstermiştir.

Sonuçlar SEM, XRD ve optik ve ısıl dilatometre çalışmaları ile desteklenmiştir. Yapılan analizler, kuvars ve ortoklas tane boyutunun incelmesi camsı faz miktarının ve çözünerek camsı yapıya giren kuvars miktarının arttığını ve porların camsı faz ile doldurulduğunu göstermiştir. Bu nedenle, tane boyutunun küçülmesi ile su emme, porozite değerleri azalmış, deformasyon, ışık geçirgenliği ve toplam küçülme değerleri artmıştır. Tane boyunun küçülmesi ile bünyelerin genleşme katsayıları azalmış (amorf kuvars ısıl genleşme katsayısı, kristalin kuvars genleşme katsayısından düşüktür) ve küçülme hızı artmıştır.

Tüm değerler irdelendiğinde, kuvars 102 ve ortoklas 102 kodlu numunelerin tane boyut ve dağılımlarının optimum ürün özellikleri ve maliyet yönü ile uygun olacağı düşünülmüştür. Çünkü kuvars 103 ve ortoklas 103 kodlu numuneler istenen teknik özellikleri (su emme, ışık geçirgenlik) olumsuz yönde etkilerken, bu teknik özelliklerin sağlanması için daha yüksek fırın sıcaklıkları gerektirmektedir. Ancak bu durumda üretim maliyeti artmaktadır. Kuvars 101 ve ortoklas 101 kodlu numuneler ise, daha ince tane boyut ve dağılımına sahip oldukları için öğütme kaynaklı maliyeti arttırmaktadırlar.

9. ÖNERİLER

Reçete bileşiminde kullanılan hammaddelerin arasından özellikle kuvars tane boyutunun kademeli olarak azaltılması ve elde edilen sonuçların değerlendirilerek, üretimin bu yönde yapılması porselen üretim maliyetlerinin azaltılarak, dünya çapında rekabet imkanının sağlanması açısından önemlidir.

Düşük sıcaklıkta sinterlenebilen bir bünye için, istenen özellikleri sağlayabilen (parlaklık, beyazlık, iğne deliği, portakal kabuğu vb. hataları olmayan, yüksek çizilme dayanımına sahip) bir sır geliştirilmesi gereklidir. Sır çalışmaları içinde, öncelikli olarak, kuvars ve feldispat (albit ve/veya ortoklas) tane boyut ve dağılımının kademeli olarak inceltilmesi ile istenen özelliklere sahip bir sır geliştirilebilir.

İdeal tane boyut ve dağılımının optimum koşullarda sağlandığı bir bünye ve sır için, daha fazla enerji maliyetinin sağlanması yönü ile ergiticilerden yararlanabilir.

KAYNAKLAR

Amoros, J.L., Garcia J., Orts M.J., Mestre S ve Bachero L. (2000), ‘‘Effect of quartz particle size on the thermal expansion of porous whiteware bodies’’, Qualicer 2000, Castellon, Spain, Pos-35-37.

Amoros, J.L., Orts M.J., Garcia-Ten J., Gozalbo A ve Sanchez E. (2007), ‘‘Effect of the green porous texture on porcelain tile properties’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **27**, 2295-2301.

Andreola, F., Barbieri L., Karamanova E., Lancellotti I ve Pelino M. (2008), ‘‘Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production’’, Ceram Int., **34**, 1289-1295.

Arcasoy, A. (1983), Seramik teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Ana Sanat Dalı Yayınları, **2,** İstanbul.

Arcasoy, A. (1995), Seramik Teknolojisi, Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, İstanbul.

Arantes, F.J.S., Galesi D., F., Quinterio E ve Boschi A. (2002), ‘‘Closed porosity in porcelain tile’’, Qualicer 2002, Castellon, Spain, Pos-139-142.

Baran, B., Sarıkaya Y., Alemdaroğlu T. ve Önal M. (2003), ‘‘The effect of boron containing frits on the anorthite formulation temperature in kaolen wollastonite mixtures’’, Jour. Euro. Ceram. Soc. **23**, 2061-2066.

Barba, A. (2005), From chemical engineering to ceramic technology: a review of research at the Instituto de Tecnologia Ceramica, Bol. Soc. Esp. Ceram, **44**, 155-168.

Bayraktar, İ., Anceschi G. (2004), ‘‘Çok Kaliteli Porselen Yer Karoları için Ultra Beyaz Sodyum Feldispat Üretimi’’, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu., İzmir.

Binal, G. (2006), ‘‘Yer karosu süreç parametrelerinin faktöriyel tasarım ile incelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.

Bondioli, F., Ferrari A.M. ve Romagroli M. (2006), ‘‘The effect of sintering conditions on linear shrinkage in porcelainized stoneware tiles as studied in a two level full factorial design’’, Tile & Brick Int., 18-21.

Braganca, S.R., Bermann C. P., Hübner H. (2006), ‘‘Effect of Quartz particle size on the Strength of Triaxial Porcelain’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **26**, 3761 – 3768.

Brandley, W.F., Grim R.E. (1951), ‘‘High temperature thermal effects of clay and related materials’’, Am. Miner, **36**, 182-201

Carty, W. M. (2002), ‘‘Observations on the glass phase composition in porcelains’’, Ceram. Eng. Sci. Proc. **23** (2), 79-94.

Chackraborty Correria S.L., Hotza D., ‘Segdaes A.M. (2004), ‘‘Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water adsorbtion of ceramic bodies using experimental design’’, Ceram. Int., **30**, 917-922.

Chen, C.Y., Lee G.S. (2000), ‘‘Ivan w. H., Microstructural Evolution of Mullite During Sintering of Kaolen Powder’’, Ceram. Int., **26**, 715-720.

Chakraborty, A.K. (2003), ’‘DTA study of preheated kaolenite in mullite formation region’’, Thermochimica Acta **398**, 203-209.

Cooper, J.J. (1995), ‘‘Bone for Bone China’’, Br. Ceram. Trans., **94** (4), 165-168.

Çömlekçi, N. (2003), Deney Tasarımı İlke ve Teknikleri, Alfa Yayınları, İstanbul.

Ctibor, P., Sedlacek J., Neufuss k., Dubsky J. ve Chraska P. (2005), ‘‘Dielectric properties of plasma-sprayed silicates’’, Ceram. Int., **31** (2), 315-321.

Eren, E. (2006), Çinko Oksit ilavesinin Porselen Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Esposito, L., Salem, A., Tucci, Gualtieri, A., Jazayeri, S.H. (2005), ‘‘The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles’’, Ceram. Int., **3**, 233-240.

Feldispat raporu (2009),

http://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=2074&tipi=48

Ferreira, J.M.F. ve Diz H.M.M. (1992), ‘‘Effect of the amounth of deflocculant and powder size distribution on the gren properties of silicon carbide bodies obtained by slip casting’’, J. Hard Mater. **3**, 17-27.

Flugel, A. (2007a), ‘‘Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling aproach’’, Euro. J. Glass Sci. Technol. A, **48**, 13-30.

Flugel A. (2007b), Statistical Calculation and Development of Glass Properties,

http://www.glassproperties.com/viscosity/

Fortuna, D. (2000), Ceramic Technology Sanitaryware, Italy.

German, R.M. (1996), Fundamentals of Sintering, Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook, **4**, 260-269.

Gennaro, R., Cappelletti P., Cerri G., Gennarro M., Dondi M., Guarini G., Langella A., Naimo D. (2003), ‘‘Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **23**, 2237-2245.

Glass D. (1954), Am. Miner., **39**, 193.

Gökçe, B., Taşgetiren S. (2009), ‘Kalite için deney tasarımı’, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6, 1, 71-83.

Göncü, Y., Erginel N., Ay N. (2005), ‘Yer karosu sırlarında Nevşehir pomzasının kullanımı’, Seres 4. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, Eskişehir.

Grimshaw, R.W. (1971), The Chemistry and Physics of Clays, Tech Books, New York.

Hench, L.L. (1998), ‘‘Bioceramics’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **81**(7), 1705-1728.

Hicks, C.R. (1994), Deney Düzenlemede İstatiksel Yöntemler, (Çeviri: Muluk Z., Kurt S., Toktamış Ö., Karaağaoşlu E.) Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova-İzmir.

Ilie, N., Hickel, R. (2008), ‘‘Correlation between ceramics translucency and polymerization efficiency through ceramics’’, Dental Materials, **24**, 908–914.

Işık, İ. (1996), ‘Kil ve Kil Minerali Tanımı, aipea ve cms Terminoloji Komitelerinin Ortak Raporu (çeviri)’, Seramik Dünyası dergisi, Temmuz – Ağustos 15.

Iqbal, Y., Lee E. W. (2000), ‘‘Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **83**, 3121 – 3127.

Jazayeri, S.H., Salem A., Timellini G., Rastelli E. (2007), ‘‘A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering’’, Bol. Soc, Esp. Ceram., **46** (2) 1-6 2007.

Junior, A.D.N., Hotza D., Soler V.C. ve Vilches E.S. (2008), ‘‘Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particle in porcelain tile’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **28**, 2629-2637.

Kadıoğlu, H. (2009), ‘‘Sert ve Yumuşak Porselenlerde Pişirim Sıcaklıklarının Düşürülmesi’’, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.

Kang, S-J.L. (2005), Basis of sintering science, Sintering; Densification, Growth and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, U.K.

Kara, A., Özer F., Kaycı K., Özer P. (2006), ‘Development of a multipurpose tile body: Phase and microstructural development’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **26**, 3769-3782.

Karamanov, A., Karamanova E., Ferrari A., Ferrante F. Ve Pelino M. (2006), ‘‘The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain’’, Ceram Int., **32**, 727-732.

Khoe, GK., Grace J.R. (1991), ‘‘Rheological and fluidsation behaviour of powders of different particle size distribution’’, Powder Tech, **66**, 127-141.

Kingery, W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R. (1976), Introduction to Ceramics, New York.

Kobayashi, Y., Ohira O. Ve Kato E. (1992), ‘‘Effect of firing temparature on bending strenght of porcelains for tableware’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **75**, 1801-1806.

Koenig, C.J. (1942), ‘‘Nepheline syenite in Hotel China ware bodies’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **25**, 90-93.

Kopeliovich D. (2011), Methods of shape forming ceramic powders,

http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods_of_shape_forming_ceramic_powders&s=isostatic%20pressing

Kurama, S., Kara, A., Kurama, H. (2007),‘‘Investigation of borax waste behaviour in tile production’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **27**, 1715–1720.

Kulaksız, S., Özçelik Y. (1997), Türkiye ve dünya da Feldispat Üretim ve Fiyat Değişim Politikası, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

Küçüker, A.S. (2009), ‘‘Porselen Karo Üretiminde Üretim verimliliği ve Üretim süreçlerine Etkileri’’, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Lakatos T., Johansson L.G., Simmingsköld B. (1972), ‘‘Viscosity temperature relations in the glass system SiO2-Al2O3-Na2O-K2O-CaO-MgO in the composition range of technical glasses’’, Glass Technology, **13**, 3, 88-95.

Lange, F.F. (1989), ‘‘Powder procesing science and technology for increased reliability’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **72**, 3-15.

Lee, W.E. ve Rainforth W.M. (1994), Ceramic Microstructures- Property Control by Processing, Chapman & Hall, London, 255-312.

Lee, W.E., Iqbal I Y. (2001), ‘‘Influence of Mixing on Mullite formation in Porcelain’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **21**, 2583 – 2586.

Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T. ve Iqbal, Y. (2008),“Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics,” Jour. Euro. Ceram. Soc., **28**, 465–471.

Lepkova, D., Pavlova Z. (1998), ‘‘Low Temparature Porcelain Synthesis and Properties’’, Interceram, **47**, 6.

Liu, K.C.,Thomas G., Caballero A., Moya J.S. (1987), ‘‘Time,-Temperature-Transformation curves for kaolenite to mullite reaction series’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **70**, 837-842.

Luz, A.P., Ribeiro, S. (2007), ‘‘Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures’’, Ceram. Int., **33**, 761–765.

Mackenzie, R.C. (1970), Differential Thermal Analysis, Academic Press, London and New York’.

Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, (1995), Seramik, Refrakter, Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, D.P.T., 24, Ankara.

Manfredini, T., Pellacani G., Romagnoli M., Pennisi L. (1995), ‘‘Porcelanized stoneware tile’’, Am. Ceram. Soc., Bull., **74**, 76-79.

Marquez, J.M., Rincon J.M., Romero M. (2010), ‘‘Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **30**, 1599-1607.

Matteucci, F., Dondi, M., Guarini, G. (2002), ‘‘Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles’’, Ceram. Int., **28**, 873–880.

Merivale, C. (2003), ‘‘Lithium in ceramics’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **82**, 61.

Meyers K.S. (2003), Speyer R.F., Thermal analysis of clays, Handbook of Thermal Analysis and calorimetry, 2.

Milton, A. (1949), ‘‘Fundamental study of crystalline and glassy phase in whiteware bodies’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **32**, 279-294.

Moreno, A. (2006), ‘‘Ceramic tiles: above and beyond traditional applications’’, Bol. Soc. Esp. Ceram.,**45**, 65-69.

Montgomery, D.C. (2001), Design and Analysis of experiments, John Willey@Sons, New York.

Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S., Ghatak, S. (2003), ‘‘Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing ıllitic clay’’, Ceram. Int., **29**, 587–597.

Mukhopadhyay, T.K., Ghosh S., Ghatak S. Ve Maiti H.S. (2006), ‘‘Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain’’, Ceram. Int., **32**, 871-876.

Müller, A. (2008), Low Temperature Sintering Ceramic Bodies for Tableware, Ceramic Forum International, DKG 85, No. 11.

Norton, F.H. (1983), Fine ceramics: Technology and applications, McGraw-Hill, New york.

Oberschmidt, L.E. (1957), ‘‘The use of nepheline syenite in electrical porcelain bodies’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **36**, 464-465.

Olhero, S.M., Ferreira J.M.F. (2004), ‘‘Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica based suspensions’’, Powder Tech., **139**, 69-75.

Ohya, Y.(1992), Takahashi Y., ‘‘Acoustic emission from a porcelain body during cooling’’. Jour. Am. Ceram. Soc., **82**, 445-448.

Pabst, W., Kunes K., Havrda J., Grogorov E. (2000), ‘‘A note on particle size anlyses of kaolens and clays’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **20**, 1429-1437.

Paganelli, M. (2002), ‘‘Using Optical Dilatometer’’, Am. Ceram. Soc. Bull, **81**, 25-30.

Pontikes, Y., Nikolopoulos, P., Angelopoulos, G.N. (2007), ‘‘Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **27**, 1645–1649.

Poyraz, H.B., Erginel N., Ay N. (2005), ‘‘The use of pumice in transparent roof tile glaze composition’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **26**, 741-746.

Rado, P. (1988), An Introduction to the Technology of Pottery, Pergamon Press, Oxford.

Rahaman (2003), M.N. Ceramic Processing and Sintering, Taylor and Francis Group, U.S.A..

Rawson, H. (1980), Properties and Applications of Glass, Amsterdam; New York: Elsevier Scientific Pub. Co., New York: distributor for the U.S. and Canada, Elsevier, North Holland.

Reed, J. (1995), Principles of Ceramics Processing, U.S.A..

Richerson, D.W. (1992), Modern Ceramic Engineering, The University of Utah, Marcel Dekker, INC.

Rocak, D., Kesec M., ve Desen A. (2002), ‘‘Ceramic suspansition optimization using factorial design of experiments’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., **22**, 391-395.

Ryan, W., Redford C. (1997), Whitewares: production, testing and quality control, Institute of Ceramics, Pergamon Press, Oxford.

Salem, A., Jazayeri S.H., Rastelli E., Timellini G. (2009), ‘‘Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite’’, J. Mat. Process Tech., **209**, 1240-1246.

Sallam, E. M. H. ve Chaklader A.C.D. (1985), ‘’Sintering Characteristics of Porcelain’’, Ceram Int., **11**, 151-161.

Sanchez – Munoz L., Cava S., Paskocimas C. A. (2002), ‘’Modelling of the vitrification process of ceramic bodies for whiteware’’, Ceramica **48** (308), 217-222.

Sanchez, E.C., Torres E. M., Diaz C ve Saito F.(2004), ‘’Effects of grinding of feldspar in the sintering using a planetary ball mill’’, J. Mat Process Tech., **152**, 284-290.

Scherer, G. W. (1987), ‘’Viscous Sintering of Inorganic Gels, Surface and Colloidal Science’’, Plenum Publishing Corporation, Wilmington, A.B.D., 266-296.

Smith, W.F. (1990), Material Science and Engineering, University of Central Florida.

Stathis, G, Ekonomakou A., Stournaras C.J, Ftikos C. (2004), ‘’Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and

physical properties of sanitaryware porcelain'', Jour. Euro. Ceram. Soc., **24**, 2357-2366.

Storms, R.F., Ramara B.V., Weiland R.H. (1990), ''Low shear rate viscosity of bimodally dispersed suspensions'', Powder Tech, **63**, 247-259.

Tarhan, M. (2010), ''Porselen karo Bünyelerinde Sinterleme hızı-Kompozisyon İlişkileri'', Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskiehir.

Tayçu, A. (2009), ''Seramik Sağlık Greçleri Pişirim koşullarının İncelenmesi'', Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Töre, İ., (1999) 'Siyenit Hammaddesinni Seramik Bünyelere Etkilerinin İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği, Eskişehir.

TS 10850 (2004), Porselen Sofra Esyası.

TS EN 1184 (2002), Gıda Maddeleriyle Temas Eden Malzemeler-Seramik Malzemelerin Yarı Şeffaflıgı için Deney Yöntemleri.

Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L.,Rambaldi, E. (2007), ''New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics'', Jour. Euro. Ceram. Soc., **27**, 1875–1881.

Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F (2006), ''Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies'', Jour. Euro. Ceram. Soc., **26**, 1131 – 1139.

Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F. (2007), ''The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains'', Jour. Euro. Ceram. Soc., **27**, 1665–1670.

Uda, M., Kanno, H. ve Mukoyama, T. (1999) , ''Preliminary report on porcelain in Meissen (Germany) and Arita (Japon), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B'', **150**, 597-600.

Uz, V., Özdağ H., Hacıoğlu E. (2008), ‘‘Investigation of $CaSO_4.2H_2O$ addition to Kaoin used in Porcelain Production’’, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16.

Vela, E., Peiteado M., Garcia F., Caballero A.C., Fernandez J.F. (2007), ‘’Sintering behaviour of steatite materials with barium carbonate flux’’, Ceram. Int., **33**, 1325-1329.

Velamakanni, B.V ve Lange F.F (1991), ‘’Effect of interparticle potentials and sedimentation on particle packing density of bimodal particle distributions during pressure filtration’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **74**, 166-172.

Vlahou, M., Chistofides G., Sikalidis C., Kassoli-Foumaraki A., Eleftheriadis G. (2000), ‘’Investigation of some characteristics of K- Feldspars from Samothraki igneous rocks for use in the ceramic industry’’, Interceram, **49**, 290-297.

Vilches, E.S. (2002), ‘‘Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process’’, Qualicer 2002, Castellon, Spain, **1**, 57-83.

Villegas-Palacio, S. ve Dinger D.R. (1996), ‘’PSD effects on firing properties on firing properties of porcelains’’, Jour. Am. Ceram. Soc., **75**, 71-83.

Worrall W.E. (1982), Ceramic Raw Materials, Pergomon Press, UK.

Yanga, Y., Fenga, M., Lingb, X., Maoa, Z., Wanga, C., Sunc, X. ve Guo, M. (2005), ‘’Microstructural analysis of the color-generating mechanism in Ru Ware, Modern Copies and its Differentiation with Jun Ware’’, J. of Arc.Sci., **32**, 301-310.

Yürüyen, S., Toplan H.Ö., (2009) ‘‘The sintering kinetics of porcelain bodies made from waste glass and fly ash’’, Ceram. Int., **35**, 2427-2433.

Zaubers, R.T., ve Boschi A.O. (2004), ‘‘2^k Factorial design applied to porcelain stoneware tile processing’’, General conference papers, posters and panel databaze, Qualicer Spain, **3**, 217-220.

Zeuberas, R.T., ve Riella H.G. (2002), ‘‘Effect of quartz on wall tile properties and microstructure’’, Acta Microscopia, **11**, 23-26.

Zhang, Y., Griggs J, Benhamm J.A. (2004), ‘‘Influence of Powder Liquid Mixing Ratio on Porosity and translucency of dental porcelain’’, The Journal of Prosthetic Dentisty, **91**, 128-135.