

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ BÜNYELERİNDE CAMSI FAZ KOMPOZİSYONUNUN PİŞİRİM SICAKLIKLARINA ETKİSİ

Hasan SARI, Semra KURAMA

Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, İki Eylül Kampüsü,
26555, Eskişehir/TÜRKİYE

hsari@anadolu.edu.tr, skurama@anadolu.edu.tr

(Geliş/Received: 15.08.2011; Kabul/Accepted: 25.04.2013)

ÖZET

Bu çalışmada seramik sağlık gereçleri bünyelerinde, kimyasal kompozisyonla birlikte camsı faz viskozitesinin değişimi incelenmiştir. Ayrıca, bu değişimin sinterleme sıcaklıkları üzerine etkisi araştırılmıştır. Seramik bünyedeki, müllit, kuvars ve camsı faz miktarı eğimler oranı yöntemi kullanılarak sırasıyla %18,8, %22,1 ve %59,1 olarak hesaplanmıştır. Bünyede tespit edilen camsı fazın kimyasal kompozisyonundan yola çıkılarak düşük sıcaklıkta gelişen alternatif camsı faz kompozisyonları tasarlanmıştır. Bu tasarımda, en uygun sonucun gözlendiği kompozisyon tespiti için farklı $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranları ve toplam miktarları ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$) ile CaO/MgO oranları denenmiştir. Hazırlanan kompozisyonların ergime davranışları ısı mikroskobu ile analiz edilmiştir. Düşük sıcaklıkta ergime davranışı gösteren S0.3-1, S2T0.8, S2T0.8-1 ve S2T2 camsı faz kompozisyonları bünye reçetelerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Sonuç olarak 2,5-3,0 aralığında $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, 6,0-6,5 aralığında $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, 0,6-0,7 aralığında $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ve 5,0-6,0 aralığında $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ miktarı içeren S2T2 camsı faz kompozisyonu standart reçeteye göre $\sim 80^\circ\text{C}$ daha düşük sıcaklıkta sinterlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik Sağlık Gereçleri, Camsı Faz, Sinterleme Sıcaklığı, Eğimler Oranı Yöntemi

EFFECTS OF MODIFICATION OF GLASSY PHASE COMPOSITION ON SINTERING TEMPERATURE OF SANITARYWARE

ABSTRACT

In this study, the effect of glassy phase viscosity and chemical composition of sanitaryware body was investigated. Additionally, the effects of these parameters on the sintering temperature were researched. The amount of mullite, quartz and glassy phases were estimated by slope ratio method, as 18.8 %, 22.1 % and 59.1 %, respectively. The alternative glassy phase compositions which are enhanced at low temperatures were calculated starting from glassy phase chemical composition, determined in body of sanitaryware. In this section, different $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_2\text{O}$ and sum of them, different CaO/MgO ratios were researched to determine the best composition. The melting behaviors of prepared compositions were analyzed by heat microscope. The glassy phase compositions (S0.3-1, S2T0.8, S2T0.8-1 and S2T2) which are showed that melting behavior at low temperature, were used in preparation of body recipe. As a result, the composition (S2T2) with the ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (2.5-3.0), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (6.0-6.5), $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (0.6-0.7) and $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ (5.0-6.0) was sintered at 80°C lower temperature than that of standard composition (STD).

Keywords: Sanitaryware, Glassy Phase, Sintering Temperature, Slope Ratio Method.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Teknik ismi vitrifiye seramik olan sırlanmış veya camlaşmış seramik malzemeler, kir tutmaması, kolay temizlenebilmesi, görünüş yönünden istenilen nitelikte elde edilebilmesi, suya, kimyasal etkilere ve

ısıya dayanıklı oluşu, ayrıca uzun ömürlü bir malzeme olması gibi nedenlerle sağlık gereçleri sektöründe başta gelen malzemelerdir. Bu bünyeler, kil, kaolen, kuvars ve feldispat hammaddelerinin $1200-1250^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında sinterlenmesi ile üretilirler. Sinterleme sürecinde hammaddelerin eşzamanlı

olarak çözünmesi ve birbirleriyle reaksiyona girmesi sonucunda oluşan cam ve kristal fazlar sistemin yoğunlaşmasını sağlar [1].

Sinterleme sürecinde oluşan reaksiyonlar sonucunda müllit ve kuvars gibi kristal fazlarla birlikte bu fazları çevreleyen camsı faz, seramik sağlık gereçleri bünyelerinin nihai mikroyapısını oluşturur. Seramik sağlık gereçleri mikroyapısının büyük bir bölümünü oluşturan camsı fazın miktarı ~ağ. % 60 olup, viskozitesi ve miktarı, sinterleme hızında belirleyici rol oynamaktadır [2]. Camsı fazın viskozitesini ve mevcut kuvarsin çözünme miktarını etkileyen parametrelerin belirlenmesi büyük ölçüde pişmiş bünyede oluşan camsı faz kompozisyonun tespitiyle mümkün olabilmektedir [3]. Viskoz sinterleme davranışından alkali ve toprak alkali oksitlerin kombinasyonu ile oluşan silikat bileşenleri sorumludur [4]. Alkali dengesi sağlanarak gerek porselen gerekse sağlık gereçleri bünyelerinde sinterleme kinetiklerinin artırılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Alkali dengesi üzerine yapılan bu çalışmalarda çoğunlukla $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı üzerinde durulmuştur. Yoğunlaşma hızı, farklı alkali miktarlarına ve oranlarına göre değişkenlik göstermektedir. Oluşan camsı fazın kompozisyonu ve viskozitesi çeşitli feldispatlar ile ayarlanmaktadır [5-9]. Dolayısıyla potasyum ve sodyum feldispat dengesinin kurulması önem taşımaktadır.

Literatür incelendiği takdirde, sağlık gereçleri ve porselen ürünlerin sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi için yapılan çalışmalar; plastik olmayan hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi, alternatif ergitici kullanılması ve alkali oranının değiştirilmesi temeline dayanır. Yüksek ergiticilik potansiyeline sahip olan lityumun, seramik bünyelerdeki kullanımını giderek artış göstermektedir. Tulyaganov ve ark. [10] yaptığı çalışmada lityum oksitin geleneksel porselen bünyelerdeki etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, % 1, % 2 ve % 3 lityum karbonat içerikli reçetelerin standart reçeteye göre daha düşük sıcaklıkta sinterlendiğini göstermişlerdir. Cook'un [11] yaptığı çalışmada ise bünyede B_2O_3 kullanılarak camsı fazın viskozitesinin ve sinterleme sıcaklığını düşürülmesi hedeflenmiştir. Bir başka çalışmada seramik sağlık gereçleri bünyelerinde geri dönüşüm camlarının ergitici olarak kullanımı sonrasında sinterleme sıcaklığının 50°C düştüğü rapor edilmiştir [12]. Alkali oranı değiştirilerek sinterleme

sıcaklığının düşürülmesinde etkili parametre bünyedeki camsı faz miktarının ve viskozitesinin artırılmasıdır. Bu nedenle, bünye içerisindeki fazların (müllit, kuvars ve camsı faz) miktarlarının bilinmesi önemlidir. Bu amaçla kullanılan eğimler oranı metodu iç standart yöntemiyle benzerlik gösterir. Miktarı belirlenmek istenen faz, birden fazla fazın bulunduğu bir sistemde yer alabilir. Yüksek kristal simetriye sahip olması ve diğer fazların pikleriyle çakışmayan sadece birkaç tane pik içermesi, standarttan istenen en önemli özellikler olup, bu yöntem sadece toz numunelere uygulanabilir [13, 14].

Sinterleme süresince oluşan camsı fazın viskozitesi süre ve davranış açısından önemlidir. Bu nedenle, düşük sıcaklıkta camsı faz gelişimini sağlayan kompozisyon tasarımları için bünyedeki fazların miktarının tespiti önemlidir [15]. Bu çalışmada, seramik sağlık gereçleri bünyelerinin sinterleme kinetiğini kompozisyona bağlı olarak arttıracak yeni reçetelerin geliştirilmesi ve daha düşük sıcaklıklarda pişirilen ürünlerin üretilebilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda eğimler oranı yöntemi kullanılarak, standart bünyedeki, müllit, kuvars ve camsı faz miktarı hesaplanmış ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranları değiştirilerek düşük sıcaklıkta gelişen alternatif camsı faz kompozisyonları tasarlanmıştır.

2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Kantitatif Faz Analiz Çalışmaları (Quantitative Phase Analyse Studies)

Standart numune hazırlanmasında Serel Seramik ve Ticaret A.Ş'nin üretimde kullandığı reçete kullanılmıştır. Hazırlanan numunelerde kullanılan tüm hammaddeler Serel Seramik ve Ticaret A.Ş'den temin edilmiş olup, kimyasal analizleri Rigaku ZSX Primus marka x-ışınları floresans spektrometresi (XRF) ile yapılmıştır (Tablo 1).

Kuvars ve müllit fazlarının kantitatif olarak tespiti: (Quantitative determination of quartz and mullite phase):

Referans doğrusunun hazırlanmasında yüksek saflıkta (% 99) kuvars farklı oranlarda Si metali ile karıştırılarak her kompozisyon için x-ışınları analizleri yapılmıştır. Elde edilen x-ışınları

Tablo 1. Hammaddelerin kimyasal analizi (Chemical analyses of raw materials)

| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | TiO_2 | CaO | MgO | Na_2O | K_2O | K.K |
|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|-------|
| Na-feldspat | 68,72 | 18,38 | 0,11 | 0,22 | 0,59 | 0,08 | 11,01 | 0,29 | 0,38 |
| Silis Kumu | 90,71 | 6,06 | 0,29 | 0,19 | 0,03 | 0,04 | 0,1 | 0,25 | 2,37 |
| Kaolen-1 | 47,23 | 36,08 | 0,87 | 0,07 | 0,06 | 0,32 | 0,59 | 2,81 | 11,92 |
| Kil-1 | 57,91 | 25,48 | 1,16 | 1,55 | 0,15 | 0,34 | 0,33 | 2,29 | 10,67 |
| K-feldspat | 66,62 | 17,58 | 0,13 | 0,02 | 0,23 | 0,03 | 3,11 | 11,98 | 0,29 |
| Eskişehir Kili | 9,42 | 1,58 | 0,62 | 0,06 | 2,16 | 41,81 | 0,42 | 0,18 | 43,45 |
| Kaolen-2 | 49,31 | 35,47 | 0,84 | 0,28 | 0,19 | 0,15 | 0,1 | 0,81 | 12,79 |
| Kil-2 | 54,03 | 28,54 | 2,04 | 1,26 | 0,46 | 0,55 | 0,23 | 2,56 | 10,21 |
| Dolomit | 0,23 | - | 0,09 | - | 38,88 | 18,23 | - | - | 42,57 |

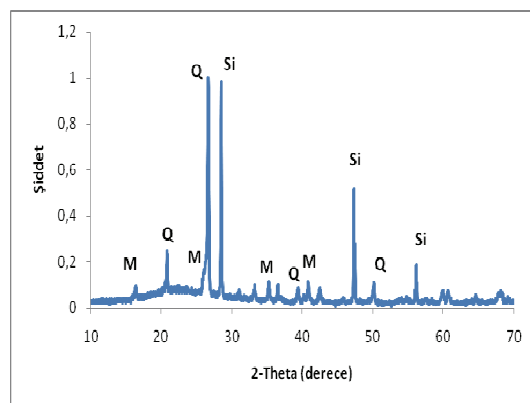
Tablo 2. Camsı faz kompozisyonları (Glassy phase compositions)

| Na ₂ O+K ₂ O | CaO+MgO | Na ₂ O/K ₂ O | | | | | | Si ₂ O/Al ₂ O ₃ |
|------------------------------------|---------|------------------------------------|-----|-----|---------|-----|-----|--|
| | | 1,6 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,6 | |
| 0,8 | 0,2 | S16 | S2 | S25 | S3 | S35 | STD | 7,0 |
| | | S16 | S2 | S25 | S3 | S35 | | 7,5 |
| | | S16 | S2 | S25 | S3 | S35 | | 6,5 |
| | | S16 | S2 | S25 | S3 | S35 | | 6,0 |
| | | S16 | S2 | S25 | S3 | S35 | | 5,5 |
| 0,7 | CaO/MgO | 0,5 | | | S0.3-05 | | | 6,5 |
| | | 1,0 | | | S0.3-1 | | | |
| | | 1,5 | | | S0.3-15 | | | |
| 0,6 | CaO/MgO | 0,5 | | | S0.4-05 | | | |
| | | 1,0 | | | S0.4-1 | | | |
| | | 1,5 | | | S0.4-15 | | | |
| 0,5 | CaO/MgO | 0,5 | | | S0.5-05 | | | |
| | | 1,0 | | | S0.5-1 | | | |
| | | 1,5 | | | S0.5-15 | | | |

analizinden seçilen Si ve kuvars pikleri şekil 1’de belirtilmiştir. Benzer yöntem ile müllit fazı referans doğrusu da hazırlanmıştır. Her bir referans doğru için ölçümler en az 3 kez tekrarlanarak hata oranı azaltılmıştır. Sarı [16] tarafından bünyedeki fazların miktarının tespitinde kullanılan eğimler oranı yöntemi kullanılarak standart olarak hazırlanan bünyedeki artık kuvars ve müllit miktarı hesaplanmıştır.

Camsı faz kompozisyon tasarımı (Determination of glassy phase composition):

Camsı faz kompozisyon tasarımı standart bünyeden hesaplanan müllit ve kuvars miktarları da hesaba katılarak yapılmıştır. Hazırlanan kompozisyona standart camsı faz kompozisyonu adı verilmiştir. Farklı cam kompozisyonları bu standart reçetede Na₂O/K₂O, Na₂O+K₂O, SiO₂+Al₂O₃ ve SiO₂/Al₂O₃ oranları değiştirilerek hazırlanmıştır (Tablo 2).



Şekil 1. Kuvars, müllit ve Si analizleri için kullanılan pikler (Q:Kuvars; M:Müllit; Si:Silika) (Peaks which were used in the analyses of quartz, mullite and Si)

Bu çalışmada, SiO₂+Al₂O₃ miktarı sabit tutularak Na₂O/K₂O, Na₂O+K₂O ve SiO₂/Al₂O₃ oranları değiştirilmiştir (Tablo 2). Bu parametreler değiştirilirken dört farklı aşamada çalışmalar yapılmıştır. İlk aşamada, Na₂O ve K₂O’in etkisini incelemek amacı ile Na₂O/K₂O oranı 1,6-4,6

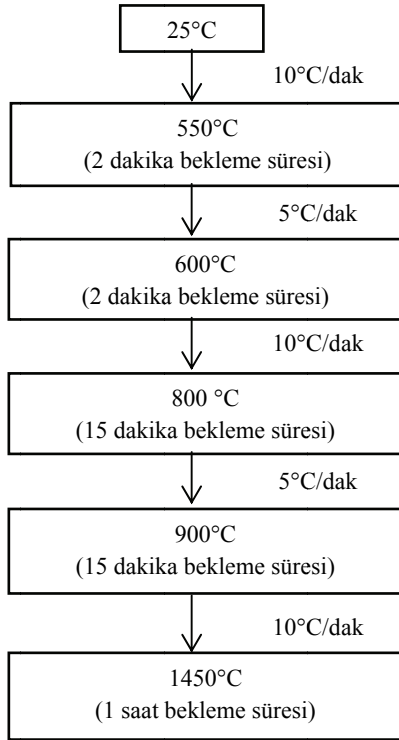
aralığında değiştirilirken diğer değişkenler olan SiO₂/Al₂O₃ oranı 7,0 ve toplam alkali ve toprak alkali miktarları sırasıyla 0,8 ve 0,2 olarak sabit tutulmuş ve beş farklı oranda kompozisyon geliştirilmiştir.

İkinci aşamada, toplam alkali (0,8) ve toprak alkali (0,2) miktarları sabit tutularak sadece SiO₂/Al₂O₃ değerleri (7,0-5,5 aralığında) değiştirilmiştir. Standart reçetede SiO₂/Al₂O₃ oranı 7,5 iken bu bölümde oran 7,5-5,5 arasında değiştirilerek çalışmalar yapılmıştır. Her bir değer için ilk gruptaki çalışmalarda belirlenen beş farklı Na₂O/K₂O (1,6-4,6) oranı kullanılmıştır. Tüm reçetelere göre hazırlanan kompozisyonlar ısı mikroskobu ile incelenmiş, camsı fazların ergime noktaları ve viskozitelerine göre uygun kompozisyonlar seçilmiştir. Üçüncü aşamada ise seçilen bu reçetelerde toplam alkali miktarının ve toprak alkaliler arasında MgO/CaO oranının (0,5-1,5) değiştirilmesinin camsı fazların ergime davranışına nasıl bir etkide bulunduğu incelenmiştir. Son aşamada, SiO₂+Al₂O₃ toplamının cam oluşum sıcaklıkları ve viskozitesi üzerine etkisi araştırılmıştır (Tablo 3).

Belirlenen camsı faz reçetelerine göre hazırlanan karışımlar halkalı öğütücüde öğütülerek 150 µm’lik eleklerden elenip, alümina krozeler içerisinde Prothem PLF 150/9 marka cam ergitme fırınında şekil 2’de verilen ısıtma rejimi ile ergitilmiştir.

Tablo 3. SiO₂+Al₂O₃ oranı değişimine göre hazırlanan camsı kompozisyonları (Glassy phase compositions prepared according to changing of SiO₂+Al₂O₃ ratio)

| Reçeteler | SiO ₂ + Al ₂ O ₃ |
|-----------|--|
| S2T0.8-2 | 9,0 – 8,0 |
| S2T0.8-3 | 8,0 – 7,0 |
| S2T | 7,0 – 6,0 |
| S2T2 | 6,0 – 5,0 |
| S2T0.8 | 5,0 – 4,0 |
| S2T0.8-1 | 4,0 – 3,0 |
| S2T1 | 3,0 – 2,0 |



Şekil 2. Camı faz kompozisyonlarına uygulanan ergitme rejimi (Firing cycle of glassy phase composition)

Tepe sıcaklığında (1450°C) 1 saat bekletilen kompozisyonlar, oda sıcaklığındaki suya dökülerek cam haline getirilmiştir. Elde edilen cam faz halkalı kırıcılarda tane boyutu 63 μm 'nin altına düşürülerek ergime davranışları ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobu ile incelenmiştir.

2.2. Bünye Çalışmaları (Body Formulations)

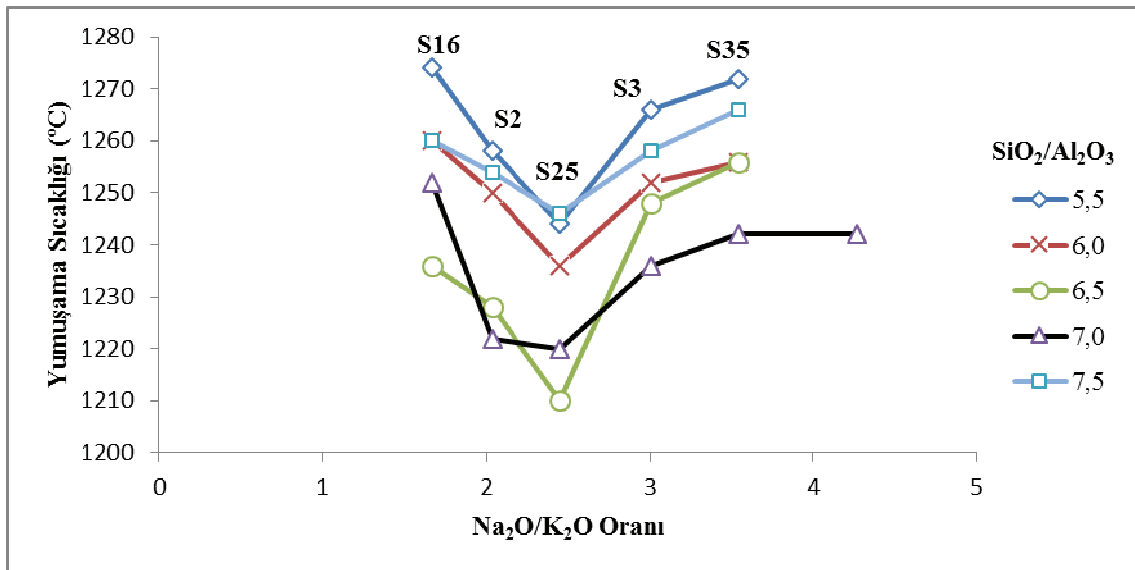
Camı faz kompozisyonları tasarımı çalışmaları sonucunda standart camı faz kompozisyonundan daha düşük sıcaklıkta amorf yapı oluşturan yeni camı

faz reçeteleri hazırlanmıştır. Bu camı faz reçetelerinden yararlanılarak ve sağlık gereçleri üretim aşaması dikkate alınarak yeni bünye kompozisyonları oluşturulmuştur. Hem camı faz hem de bünye kompozisyonları için oksit mol oranları ve seger hesaplamaları sonucunda elde edilen seger değerleri kullanılmıştır. Hazırlanan çamurdan deformasyon çubukları hazırlanmış, numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sıcaklıkla çubuklarda meydana gelen deformasyon (eğilme, mm) ölçülerek sıcaklık-deformasyon grafikleri oluşturulmuştur. Numunelerin su emme değerleri hesaplanmış, deformasyon grafikleri ile karşılaştırılarak numunelerin sinterlenme davranışları belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Camı Faz Çalışmaları (Glassy Phase)

Mevcut reçete ve yeni camı faz reçeteleri oluşturulmasında kullanılan hammaddelerin sinterleme süresince davranışı ürünün yumuşama noktası ile tespit edilebilmektedir. Yumuşama noktası, sıvı fazın yüzey geriliminden dolayı numune şeklinin belirgin bir şekilde değiştiği ve sıvı fazın numune yüzeyinde görüldüğü sıcaklık değeridir. Bu nedenle, çalışmada yumuşama noktası, cam fazın ilk oluştuğu sıcaklık olarak kabul edilmiş ve yumuşama noktası dikkate alınarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Şekil 3'de toplam alkali miktarı ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}=0,8$) sabit tutularak $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ değerlerinin değiştirilmesiyle hazırlanan kompozisyonların yumuşama sıcaklıkları verilmiştir. Tüm $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarında hazırlanan cam numunelerin yumuşama sıcaklıkları incelendiğinde, Na_2O ve K_2O 'in kullanıldığı kompozisyonlarda camı fazın oluşmaya başladığı sıcaklık ve viskozite değerlerinin, Na_2O veya K_2O 'den herhangi birinin artan oranda kullanıldığı kompozisyonlardan elde edilen



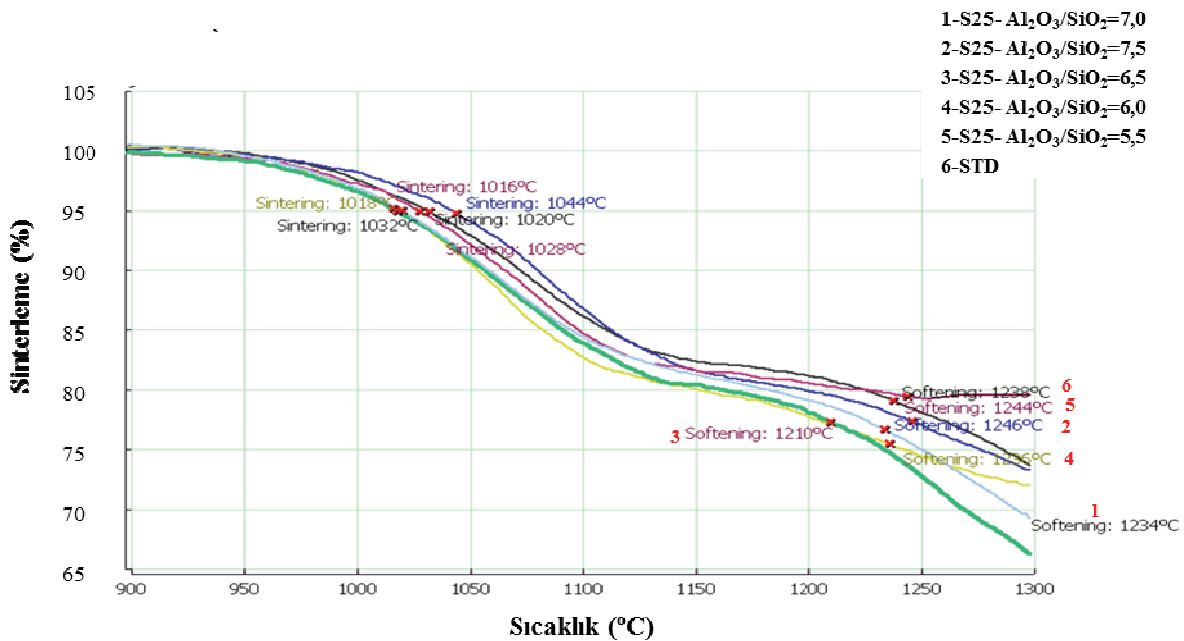
Şekil 3. Toplam alkali miktarı sabit olan reçetelerin yumuşama sıcaklıkları (The softening point of compositions that have a fixed total alkaline amount)

yumuşama değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Oksitlerin birlikte gösterdikleri bu etki, karışık alkali etkisi olarak adlandırılmaktadır. Bu olayda ikili metal oksit silikat ve alümina silikat camlarında sisteme ikinci bir oksit eklenmesi, elektriksel iletkenlik ve viskozite gibi bazı özelliklerin doğrusallıktan sapmasına yol açar. Farklı iyonizasyon potansiyeline sahip katyonların sisteme girmesiyle enerji dengesi sağlanmamış atom pozisyonlarının varlığı azalır [17]. Yüksek miktarda Na_2O ve K_2O içeren sırasıyla S35 ve S16 kompozisyonlarında yumuşama sıcaklıklarının yükseldiği saptanmıştır. Bunun yanında S2 ve S25 kompozisyonları ile en düşük yumuşama noktalarına ulaşılmıştır. $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4$ [7] üçlü denge diyagramı incelendiğinde ise 2,04 ve 2,47 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ mol oranları içeren S2 ve S25 reçetelerinin ötektik noktasındaki $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ mol oranına çok yakın olduğu görülmektedir.

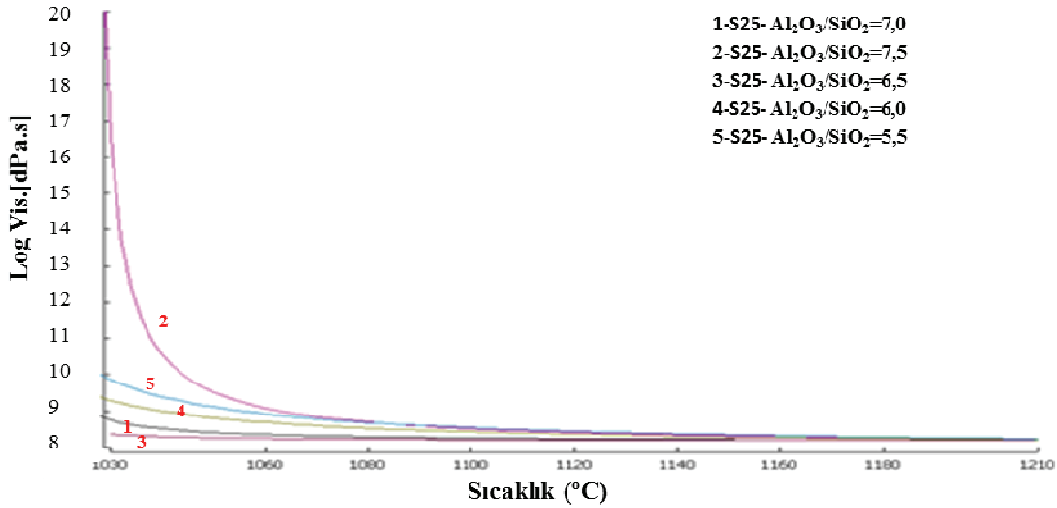
Standart reçetenin (STD) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 7 iken camsı faz kompozisyon tasarımında bu değer 7,5-5,5 aralığında değiştirilerek reçeteler hazırlanmıştır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 7,5 olduğu kompozisyonlardan elde edilen numunelerde camsı fazın ilk oluşmaya başladığı sıcaklık ve viskozite değerleri, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 7,0 olduğu reçetelerden daha yüksektir. SiO_2 miktarındaki artış, yumuşama sıcaklıklarının ve viskozitenin artmasına sebep olmuştur. Silikat ve alüminasilikat camların viskoziteleri, bağ yapısıyla yakından ilişkilidir [18]. Bağ kuvvetini azaltan değişiklikler viskoziteyi düşürür. Dolayısıyla SiO_2 miktarının artışıyla bağ kuvvetlerinin artması, viskoziteyi arttırmıştır. Al_2O_3 'ün artması halinde ise bu durumun tersi beklenmektedir. Bu nedenle $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 6,5 olduğu kompozisyonlarda daha düşük yumuşama noktaları elde edilmiştir (şekil

3). Ayrıca S25 kompozisyonunun ilk sıvı oluşum sıcaklığının, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 7,0 ve 7,5 olduğu reçetelerden daha düşük olduğu görülmüştür. Al_2O_3 miktarının daha fazla artması ile yumuşama sıcaklıkları ve viskozitenin tekrar yükseldiği tespit edilmiştir. Al^{+3} ve Si^{+4} iyonlarının yer değiştirmesiyle oluşan yük dengesizliği alkali veya toprak alkali iyonlar ile dengelenmektedir [19]. Bunun yanında bu iyonlar köprü oluşturmeyen oksijenler ile bağ kurarak silika yapısında kırılmalara neden olmakta viskoziteyi düşürmektedir. Al_2O_3 oksit miktarının artması ile ağ düzenleyici iyonlar, yük dengesini sağlamak için kullanılmaktadır. Ağ düzenleyici iyon sayısının azalması ise viskoziteyi arttırmaktadır. Al_2O_3 miktarının belirli bir limitin üzerine çıkarılması yapıdaki ağ düzenleyici iyonların etkisinin azalmasına yol açmakta, bu da yumuşama sıcaklıkları ve viskoziteyi arttırmaktadır [18].

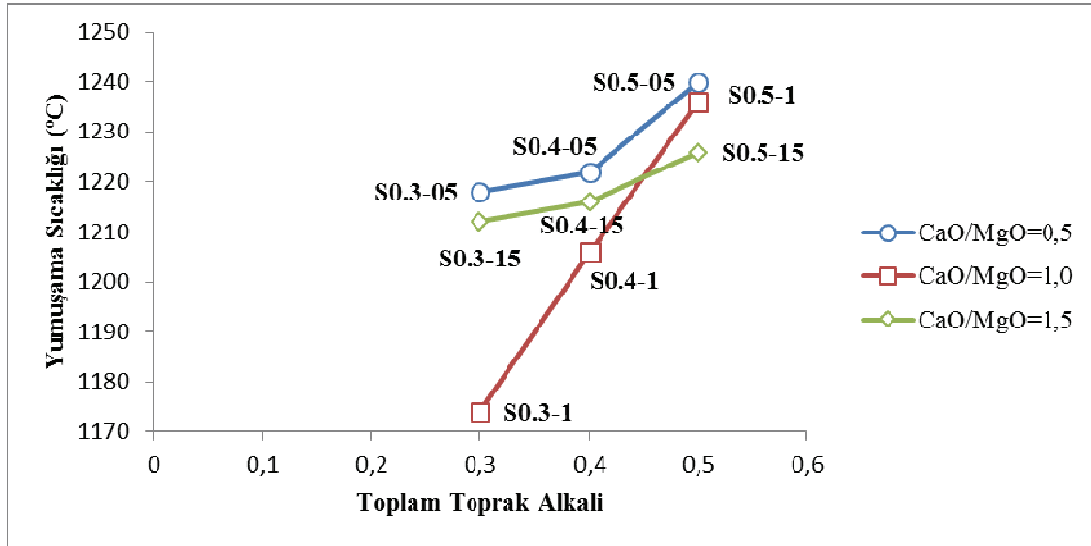
Tüm $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları incelendiğinde daha düşük yumuşama sıcaklığına sahip ve daha kısa sürede cam oluşturabilecek kompozisyonun, 6,5 değerine sahip S25 reçetesi olduğu belirlenmiştir. Isı mikroskobundan elde edilen analizde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ değerinin 6,5 olduğu S25 kompozisyonunun diğer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranındaki S25 kompozisyonlarından ve standarttan daha düşük yumuşama noktasına ve viskoziteye sahip olduğu gözlenmiştir (şekil 4 ve 5). Seçilen S25 kompozisyonu toplam alkali miktarı üzerinde yapılan çalışmalara temel oluşturmuştur. Bu çalışmanın ikinci aşamasında üç farklı toplam alkali oranı değiştirilerek çalışmalar yapılmıştır. Şekil 6'da toplam alkali miktarı ve CaO/MgO oranlarının değiştirilmesiyle hazırlanan kompozisyonların yumuşama sıcaklıkları görülmektedir. Toprak alkali miktarının belirli bir noktaya kadar artışı yumuşama sıcaklıklarını düşürürken daha fazla artışı camsı faz



Şekil 4. Tüm ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) oranları için S25 kompozisyonun ergime davranışı (The melting behaviour of S25 compositions)



Şekil 5. S25 kompozisyonlarının sıcaklıkla viskozite değişimi (Changing of viscosity values of S25 compositions with temperature)



Şekil 6. Toplam alkali miktarının değiştiği camlı faz reçetelerinin yumuşama sıcaklıkları (The softening point of glassy phase compositions in which changing total alkaline amount)

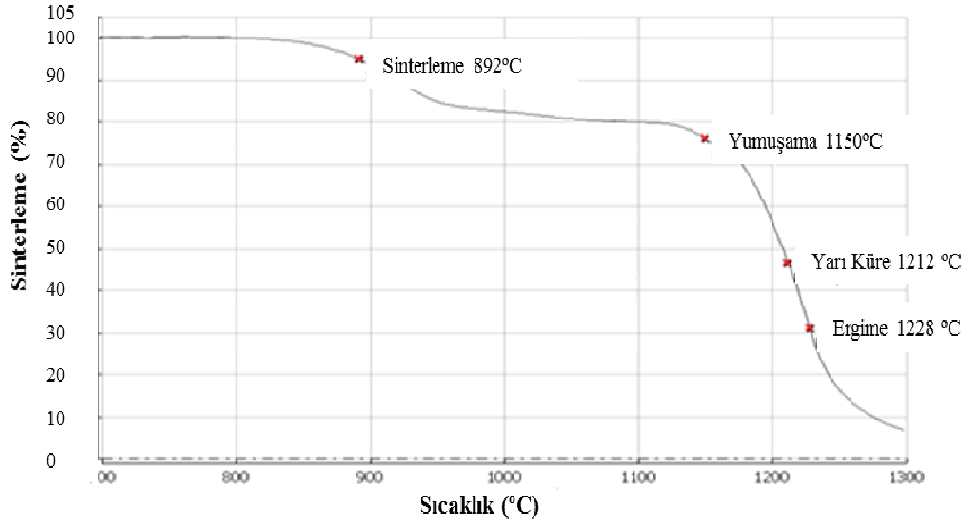
viskozitesini arttırmaktadır. Şekil 6 incelendiğinde yumuşama noktasının 1174°C olduğu CaO/MgO oranı 1 olan S0.3-1 kompozisyonunun en iyi ergime davranışı gösterdiği görülmektedir.

Şekil 6'da camlı faz çalışmaları sonucunda standart reçeteden (STD) daha düşük yumuşama sıcaklığına sahip ve daha iyi ergime davranışları sergileyen kompozisyonlar görülmektedir. Yüksek toprak alkali içeren S0.5-1 reçetesi düşük yumuşama noktasına sahip olmasına rağmen ergime hızının standart kompozisyondan daha yavaş olduğu görülmektedir. Ayrıca toplam alkali miktarı sabit tutularak $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranları değiştirilmek suretiyle standart kompozisyondan geliştirilen S25 reçetesi ile toprak alkali ilavesiyle S25'den geliştirilen S0.3-1 reçetesinin ergime hızlarının birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ancak S0.3-1 kompozisyonunun yumuşamaya başladığı sıcaklık

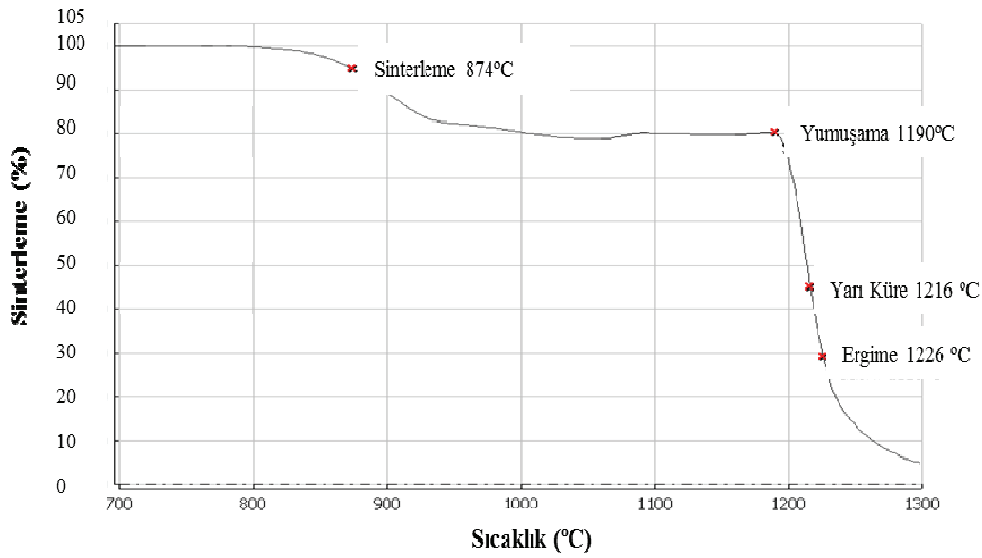
değeri S25 kompozisyonundan daha düşüktür. Dolayısıyla, daha düşük sıcaklıkta cam oluşturabilecek kompozisyon olarak S0.3-1 seçilmiştir. Alkali oksitlerde olduğu gibi toprak alkali oksitler için de kompozisyon viskozite ilişkisinin doğrusal olmadığı görülmüştür. Karışık toprak alkali etkisinin gözlemlendiği sistemde CaO/MgO oranının artmasıyla viskozite düşmekte ve minimum bir değer yakaladıktan sonra tekrar artmaktadır.

$\text{Si}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının sabit tutulduğu camlı faz çalışmaları sonucunda, en düşük yumuşama sıcaklığı ve viskozite değerlerine şu kompozisyon aralığında ulaşılmıştır;

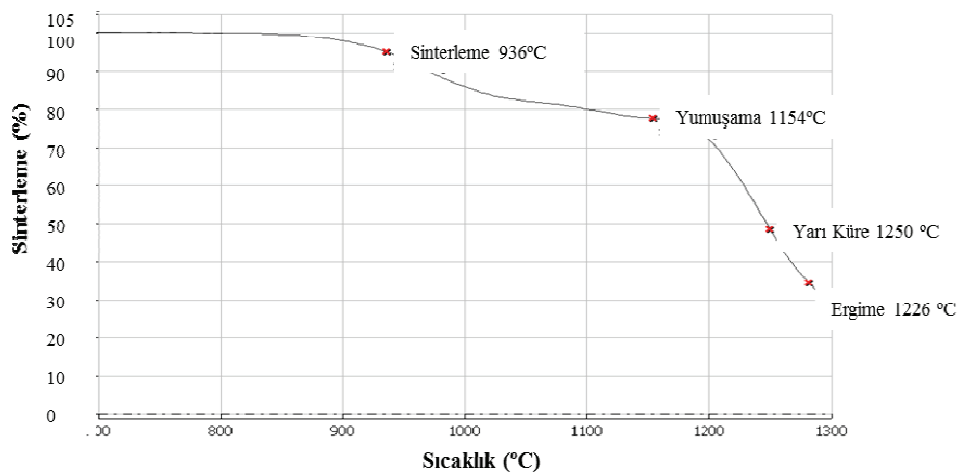
- $2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 2,5$
- $0,7 < \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} < 0,8$
- $6,5 < \text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 7$
- $\text{CaO}/\text{MgO} \sim 1$
- $0,2 < \text{CaO}+\text{MgO} < 0,3$



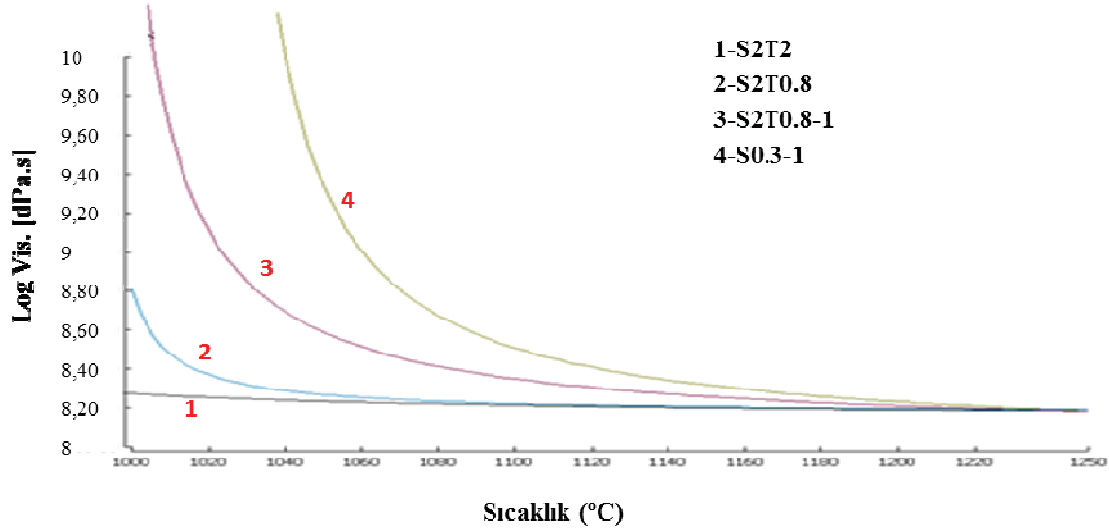
Şekil 7. S2T0.8 reçetesinin ergime davranışı (The melting behaviour of S2T0.8 composition)



Şekil 8. S2T0.8-1 reçetesinin ergime davranışı (The melting behaviour of S2T0.8-1 composition)



Şekil 9. S2T2 reçetesinin ergime davranışı (The melting behaviour of S2T2 composition)



Şekil 10. S2T0.8, S2T0.8-1, S2T2 ve S0.3-1 kompozisyonlarının viskozitesi (Viscosity of S2T0.8, S2T0.8-1, S2T2 and S0.3-1 glassy phase compositions)

Çalışmanın son bölümünde, yukarıdaki değerler sabit tutularak sadece $\text{Si}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarı değiştirilmiştir (tablo 2). Sonuç olarak ergimenin sağlandığı üç reçete (S2T0.8, S2T0.8-1 ve S2T2) hazırlanmıştır.

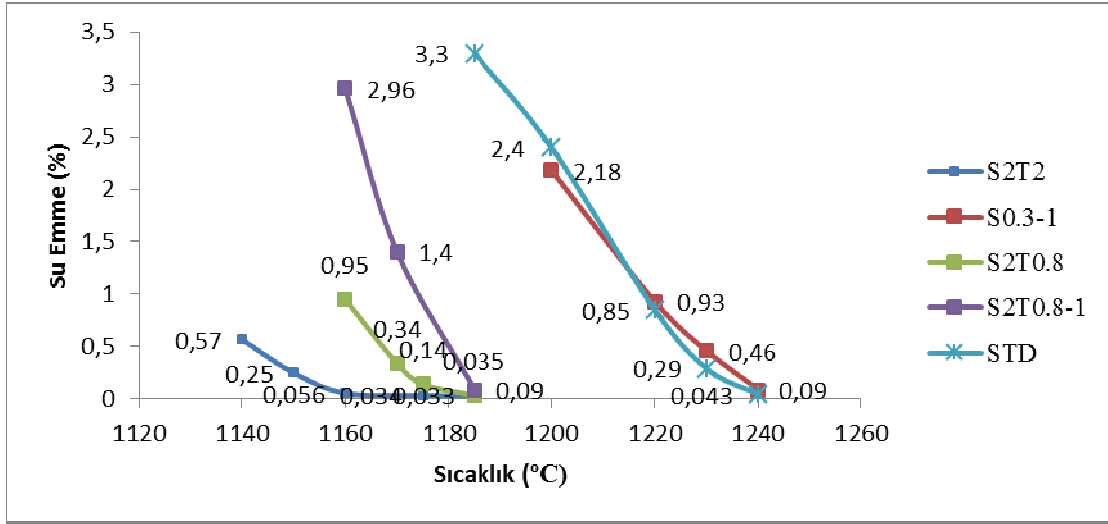
Şekil 7, 8 ve 9'da sırasıyla S2T0.8, S2T0.8-1 ve S2T2 reçetelerinin ergime davranışları görülmektedir. S2T0.8-1 kompozisyonunda, S2T0.8 ve S2T2 kompozisyonlarına göre daha geç yumuşama gözlenmesine rağmen daha hızlı ergime tespit edilmiştir. S2T2 kompozisyonu ise, diğer kompozisyonlara göre daha yüksek sıcaklıkta ergimektedir.

Bu reçetelerde (S2T0.8, S2T0.8-1 ve S2T2) $\text{Si}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarı 3,0-6,0 aralığında değişmekte olup, hem standart kompozisyon (STD) hem de S0.3-1 ve S25 reçetelerinden daha iyi ergime davranışı gözlenmiştir. Şekil 10'da S0.3-1, S2T0.8, S2T0.8-1 ve S2T2 camlarının viskozite eğrileri verilmiştir.

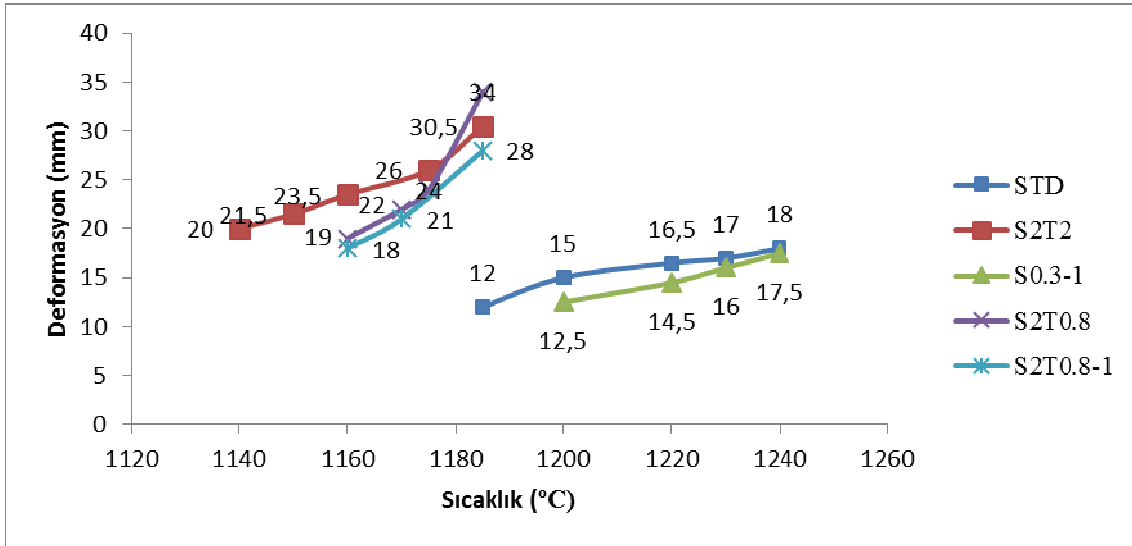
3.2. Bünye Çalışmaları (Body Compositions)

Standart ve tespit edilen dört camsı faz (S2T0.8, S2T0.8-1, S2T2 ve S0.3-1) reçetesinin bünye kompozisyonları oluşturulmuş ve yoğunlaşma davranışları incelenmiştir. Şekil 11 ve 12 incelendiğinde standart reçetede (STD), sinterlemenin 1230°C 'de başladığı ve 1240°C de bünyenin su emme değerinin sıfıra düştüğü görülmektedir. Seramik sağlık gereçleri sinterleme standartları düşünüldüğünde su emme değerinin % 0,5'den küçük olması istenmektedir. Deformasyon için ise bu değer ölçüm yöntemine ve işletmelere göre farklılık arz edebilmektedir. Bu çalışmalar için kullanılan ölçüm yöntemi göz önünde bulundurulduğunda 25 mm deformasyon değeri, standart değer olarak kabul edilmiştir. Standart reçetenin (STD) deformasyon

değerleri 1230°C de 17 mm iken 1240°C de 18 mm olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte deformasyon değişiminin dar bir aralıkta gerçekleştiği belirlenmiştir. $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının sabit tutulduğu camsı faz çalışmaları sonucunda belirlenen S0.3-1 reçetesine göre hazırlanan bünyenin yoğunlaşma davranışlarının standart ile büyük bir farklılık göstermediği görülmüştür. S2T0.8 kompozisyonuna göre hazırlanan bünyelerin pişme davranışları incelendiğinde ise 1170°C de sinterlendiği ve bu sıcaklıktaki deformasyon değerinin 22 mm olduğu tespit edilmiştir. 1230°C 'de sinterlenen standart reçete ile karşılaştırıldığında sinterleme sıcaklığının 60°C düştüğü belirlenmiştir. Deformasyon değeri standart reçetenin deformasyon değerinden (17mm) büyük olmasına rağmen sanayide standart olarak kabul edilen 25 mm'nin altında kabul edilebilir değerdedir. Ancak sıcaklıkla deformasyon değişimi geniş bir aralıkta gerçekleşmektedir. 1185°C 'de deformasyon değeri 34 mm iken 1175°C 'de 24 mm değerine ani bir düşüş görülmektedir. Seramik sağlık gereçleri ürünlerinin büyük ebatlı ürünler olduğu düşünüldüğünde böyle ani düşüşler sinterlemede büyük sorunlara yol açabilmektedir. S2T0.8-1 kompozisyonu sinterleme davranışları, yoğunlaşma sıcaklıkları ve yoğunlaşma sıcaklıklarındaki deformasyon değerleri açısından S2T0.8 reçetesi ile benzerlik göstermektedir. Deformasyon değeri yine standart bünyeye göre daha yüksektir. Bunun en önemli sebebi ise bünyenin refrakter karakterini arttıran ve bünyeyi taşıyan $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının düşük olmasıdır. S2T0.8-1 kompozisyonu, S2T0.8 kompozisyonuna göre daha fazla CaO ve aynı miktarda MgO içermektedir. S2T0.8-1 reçetesine göre hazırlanan bünyenin S2T0.8 reçetesine göre hazırlanan bünyeden daha yüksek sıcaklıkta piştiği fakat deformasyon değerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. MgO miktarı azaltılıp CaO miktarı artırıldığında deformasyon değeri düşmüş, sıcaklık



Şekil 11. Sıcaklık ile su emme değişimi (Changing of water absorption with temperature)



Şekil 12. Sıcaklık ile deformasyon değişimi (Changing of deformation with temperature)

değişim aralığı daralırken yoğunlaşma davranışlarını olumsuz etkilemiştir. Camı faz çalışmalarından elde edilen S2T2 reçetesinin su emme-sıcaklık grafiği incelendiğinde, 1150°C de sinterlendiği ve deformasyon değerinin 21,5 mm olduğu tespit edilmiştir. Standart bünye ile karşılaştırıldığında yaklaşık 80°C'lik düşüş gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklık ile deformasyon değişimi de dar bir aralıkta gerçekleşmektedir. SiO₂+Al₂O₃ miktarının artması bu bünyede (S2T2) deformasyon direncini arttırmıştır. S2T2 reçetesinden elde edilen camı faz yapısı incelendiğinde, bu fazın en düşük viskozite değerine sahip olduğu görülmektedir (şekil 10). Düşük viskozite, S2T2 bünyesinin daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşmasına imkan tanımıştır. Deformasyon davranışları incelendiğinde ise diğer bünyelerden daha dar bir aralıkta değişim gösterdiği tespit edilmiştir. İlk sıvı oluşumunun düşük sıcaklıklarda başlaması ve diğer bünyelere göre (S2T0.8, S2T0.8-1 ve S0.3-1) daha yüksek sıcaklıklarda ergime davranışı sergilemesi daha geniş bir sıcaklık aralığı oluşturmuştur.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Standart kompozisyonlardan hazırlanan camların yumuşama noktası 1238°C iken SiO₂+Al₂O₃ değerinin sabit tutulmasıyla oluşturulan kompozisyonlar sonucunda yumuşama noktası 1174°C olan S0.3-1 camı faz reçetesi hazırlanmıştır. SiO₂+Al₂O₃ değerlerinin düşürülmesi ile oluşturulan kompozisyonlarda ise ergime noktasının 1150°C, 1190°C ve 1154°C olduğu sırasıyla S2T0.8, S2T0.8-1 ve S2T2 camı faz reçeteleri geliştirilmiştir.

Genel olarak incelendiğinde toprak alkalilerin ilavesi sinterleme sıcaklığını düşürmektedir. Ancak hem CaO hem de MgO için bu durum değişkenlik göstermektedir. CaO/MgO oranına bağlı olarak belirli bir değere kadar sinterleme sıcaklığı düşerken bir noktadan sonra artış gözlenmiştir. CaO ve MgO için bu kritik değeri yakalamak sinterleme kinetiğinin artışı ve sıcaklıkların düşüşü açısından büyük önem arz etmektedir. Dolayısıyla toplam alkali miktarı, SiO₂+Al₂O₃ değeri ile optimum Na₂O/K₂O ve

CaO/MgO oranı ayarlanarak düşük yumuşama sıcaklığına ve viskozitesine sahip camsı faz kompozisyonları üzerinden geliştirilen bünye kompozisyonlarında sinterleme hızı artmıştır. Böylece standart reçeteden (1230°C) daha düşük sıcaklıkta (1150°C) sinterlenebilen ve deformasyon değeri (21,5 mm) kabul edilebilir limit altında olan yeni bir bünye kompozisyonu tasarlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Reed, J.S., **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons Inc, New York, A.B.D., 1995.
2. Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann D.R., **Introduction to Ceramics** John Wiley & Sons, New York, A.B.D., 1976.
3. William, M. Carty, “Observations on the Glass Phase Composition in Porcelains”, **Materials & Equipment and Whitewares Ceramic Engineering and Science Proceedings**, Cilt 23, Editör: William, M. Carty, John Wiley & Sons Indianapolis A.B.D., 2001.
4. Rahaman, M.N., “**Special Topics in Sintering**”, **Ceramic Processing and Sintering**, Marcel Dekker Inc, New York, ABD, 2003.
5. Tarhan, M., **Porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkileri**, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
6. Chatterjee, A., Chitwadgi, S., Kulkarni ve M., Kaviraj, A.K., “Effect of sodium and potassium feldspar ratio on the phase development and microstructure of fired porcelain tiles”, **Tile&Brick International**, 17, 104-107, 2001.
7. Dağ, P., **Sağlık gereçlerinde kompozisyon değişimlerinin sinterleme üzerine etkileri**, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
8. Çiğdemir, G., Kara, A. ve Kara, F., “Porselen karo bünyelerinin kompozisyon sinterleme davranışı ilişkilerinin incelenmesi”, **SERES III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri**, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2005.
9. Das, S.K. ve Dana, K., “Differences in densification behavior of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies”, **Thermochimica Acta**, 406, 199-206, 2003.
10. Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F., “Influence of Lithiumoxide as Auxiliary Flux on the Properties of Triaxial Porcelain Bodies”, **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 1131-113, 2006.
11. Cook, S.G., “Borate Fluxes in Ceramic Bodies”, **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, 23, 47-55, 2002.
12. Hancock, P., **Use of Recycled Glass as a Flux in Vitreous China Sanitaryware**, The Waste & Resources Action Programme, 2005.
13. Monshi, A. ve Messer, P. F., “Ratio of Slope Method for Quantitative X-Ray Diffraction Analysis”, **Journal of Materials Science**, 26, 3623-3627, 1991.
14. Arslan, G., Kara, F. ve Turan, S., “Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Reactive Infiltrated Boron Carbide-Aluminium Composites”, **Journal of the European Ceramic Society**, 23, 1243-1255, 2003.
15. Rahaman, M. N., “Densification Process, Variables and Densification Practise”, **Ceramic Processing and Sintering**, Marcel Dekker Inc, New York, ABD, 779-845, 2003.
16. Sarı, H., **Seramik Sağlık Gereçlerinde Pişirim Sıcaklık ve Sürelerinin Azaltılması**, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2012.
17. Mysen, B.O. ve Richet P., **Binary Metal Oxide-Silica Systems II. Structure, Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure**, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda, 199-230, 2005.
18. Mysen, B.O. ve Richet, P., **Silicate Glasses and Melts – Properties and Structure**, Elsevier B. V., Amsterdam, The Netherlands, 2005.
19. Yıldız B., **Diopsit Esaslı Duvar Karosu Sır ve Angoplarının Geliştirilmesi**, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.