

**SERT PORSELEN BÜNYELERDE MUKAVEMET
ARTTIRICI ÖNLEMLER**

Hatice HALICI
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak - 2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hatice HALICI'nın Sert Porselen Bünyelerde Mukavemet Arttırıcı Önlemler başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 13.02.2004 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Ferhat KARA
Üye : Yrd. Doç. Dr. Alpagut KARA
Üye : Yrd. Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17.02.2004 tarih ve6/4..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SERT PORSELEN BÜNYELERDE MUKAVEMET ARTTIRICI ÖNLEMLER

Hatice HALICI

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ferhat KARA

2004 , 45 sayfa

Porselen kaolen, feldspat ve kuvars'dan oluşan en karmaşık seramik malzemelerden biridir. Porselen mukavemetini kontrol eden genel faktörler ; fazların genleşme katsayıları, fazların elastik özellikleri, farklı fazların hacim kesri, kristal fazların tane boyutu ve faz dönüşümleridir. Bu çalışmada porselen bünyeye kuvars yerine alümina ilave edilerek mukavemette meydana gelen değişim incelenmiştir. Porselen bünyedeki mevcut fazların bulunması amacıyla X-Işınları Difraktometresi yöntemi kullanılmıştır. Değişik fazların kalitatif miktarları ise pik şiddetlerinin yaklaşık alanlarının bulunmasıyla hesaplanmıştır. 1380 °C'de sinterlenen numunelerin mikroyapıları Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. Veriler kuvars yerine bünyeye ilave edilen alüminanın mukavemeti % 70 oranında arttırdığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler : Porselen , Mukavemet , Alümina , Müllit , Kuvars

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE PROVISIONS THAT INCREASE THE STRENGTH OF HARD PORCELAIN BODIES

Hatice HALICI

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ferhat KARA

2004 , 45 pages

Porcelain is one of the most complex ceramic materials that consists of kaolin, feldspar and quartz. The typical strength – controlling factors in porcelains are thermal expansion coefficients and elastic properties of the phases, the volume fraction of the different phases, particle size of the crystalline phases and phase transformations. In this study, the variation of strength by replacing quartz with alumina was investigated. X-ray diffraction was used to investigate the phases present in porcelain body and their amounts were qualitatively determined by referring to the areal intensity of the chosen peaks. The microstructures of samples sintered at 1380 °C were analyzed by scanning electron microscope. The results indicated that using alumina instead of quartz increased strength nearly about seventy per cent.

Keywords : Porcelain, Strength, Alumina, Mullite, Quartz

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince göstermiş olduğu yardımlarından ve anlayışından dolayı danışman hocam Doç. Dr. Ferhat KARA'ya,

Laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen tüm Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü çalışanlarına ve Tübitak Seramik Araştırma Merkezi personeline,

Deneysel çalışmalarımda bana sınırsız yardımda bulunan PORLAND PORSELEN San. Tic. A.Ş. AR-GE çalışanlarına,

Çalışmamı işletme şartlarında yapma fırsatı tanıyan PORLAND PORSELEN San. Tic. A.Ş. personeline,

Her zaman yanımda olan aileme ve çalışmamda emeği geçen herkese

Sonsuz Teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2.PORSELEN.....	2
2.1. Hamur ve Sır Hammaddeleri.....	3
2.2. Proses.....	4
2.2.1. Hamur ve Sır Hazırlama.....	4
2.2.2. Şekillendirme.....	5
2.2.3. Kurutma.....	5
2.2.4. Pişirme.....	5
2.2.5. Taşlama.....	6
2.2.6. Dekorlama.....	6
2.2.7. Kalite Kontrol ve Kalite Ayırım.....	6
2.3. Porselen Mukavemeti.....	7
2.3.1. Müllit Oluşumu Hipotezi.....	7
2.3.1.1. Porselen bünyede oluşan müllit türleri.....	7
2.3.1.2. Isıl işlem öncesi ve sonrası porselen bünyedeki müllitin yapısı ve boyut dağılımı.....	9
2.3.2. Matris Kuvvetlendirme Hipotezi.....	12
2.3.3. Dağılım Kuvvetlendirme Hipotezi.....	13
2.3.4. Dolgu Malzemesi Boyutunun Mukavemet Üzerine Etkisi.....	14
2.3.4.1. Kantitatif XRD sonuçları.....	15
2.3.4.2. Kalıntı deformasyon ölçümleri.....	16

2.3.4.3. Çatlak mekanizması.....	17
2.3.4.4. Kalıntı gerilme ve mukavemet.....	18
2.3.4.5. Sonuçların yorumlanması.....	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
3.1. Kullanılan Hammaddeler.....	21
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	21
3.3. Numunelerin Hazırlama Süreçleri.....	22
3.3.1. Reçete Hazırlama.....	22
3.3.2. Hammaddelerin Tartılması ve Öğütülmesi.....	23
3.3.3. Granül Eldesi ve Şekillendirme.....	24
3.3.4. Sinterleme.....	24
3.4. Sinterlenen Numunelere Yapılan Testler.....	24
3.4.1. Pişme Küçülmesi.....	24
3.4.2. Su Emme.....	24
3.4.3. Harkord Testi.....	24
3.4.4. Yoğunluk ve Su Emme Ölçümü.....	25
3.4.5. Mukavemet Ölçümü.....	25
3.4.6. X Işınları Difraktometresi ile Karakterizasyon.....	25
3.4.7. Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikroyapı Tayini.....	25
4. SONUÇLAR ve YORUM.....	27
4.1. Tane Boyut Dağılımı Sonuçları.....	27
4.2. Pişme Küçülmesi Sonuçları.....	28
4.3. Yoğunluk ve Su Emme Ölçüm Sonuçları.....	28
4.4. Harkord Testi Sonuçları.....	30
4.5. Mukavemet Testi Sonuçları.....	30
4.6. XRD Sonuçları.....	36
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

2.1. $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ faz diyagramının Leusit-Müllit-Kuvars kısmı.....	2
2.2. Farklı tipteki müllitlere ait SEM görüntüleri.....	8
2.3. Porselendeki müllit morfolojisinin şematik diyagramı.....	9
2.4. Porselen numuneleri içindeki müllit kristallerinin boyut dağılımı.....	10
2.5. Isıl işlem öncesi ve sonrası numunelerin TEM görüntüleri.....	11
2.6. Partikül boyutuna karşı kuvars porselen örneğinin kantitatif XRD sonuçları.....	15
2.7. Partikül boyutuna karşı kuvars ve alümina porselenlerinin deformasyon davranışı.....	16
2.8. Çatlak bir kuvars tanesini gösteren porselen mikroyapısı.....	17
2.9. Kuvars tanesiyle çevrelenmiş porselen matriste kuvarsta görülen gerilmeler.....	18
2.10. Kuvars porseleni için kuvarsın tane boyutuna karşı mekanik mukavemet ve kalıntı gerilme eğrisi.....	19
4.1. Farklı tane boyutlarında kuvars içeren porselen bünyelerin pişirim sıcaklığına bağlı olarak bulk yoğunluk değişimi.....	29
4.2. Kuvars içeriğine bağlı olarak mukavemet değişimi.....	31
4.3. İşletme denemesinin SEM görüntüsü.....	32
4.4. H-3 denemesinin SEM görüntüsü.....	32
4.5. H-5 denemesinin SEM görüntüsü.....	34
4.6. Hazırlanan tüm numunelerin karşılaştırmalı XRD sonuçları.....	38
4.7. (Kuvars/LiF)'ün pik alanına karşı mukavemet değişimi.....	39
4.8. (Müllit/LiF)'ün pik alanına karşı mukavemet değişimi.....	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

2.1. Üretimde kullanılan birincil hammaddeler.....	3
2.2. Üretimde kullanılan ikincil hammaddeler.....	4
2.3. Deney numunelerinin içerikleri	9
2.4. TEM ile ölçülen müllit kristallerinin ortalama uzunluğu.....	10
3.1. Denemelerde kullanılan hammaddeler ve kimyasal analizleri.....	21
3.2. Hazırlanan deneme numunelerinin reçeteleri.....	23
4.1. Hazırlanan çamurların tane boyut dağılımları,	27
4.2. Deneme numunelerinin pişme küçülmesi değerleri.....	28
4.3. Archimedes prensibine göre ölçülen numunelerin yoğunluk ve su emme değerleri.....	29
4.4. Hazırlanan tüm numunelerin mukavemet sonuçları.....	30
4.5. Pik alanları kullanılarak hesaplanan kuvars ve müllit'in yaklaşık miktarları.....	36

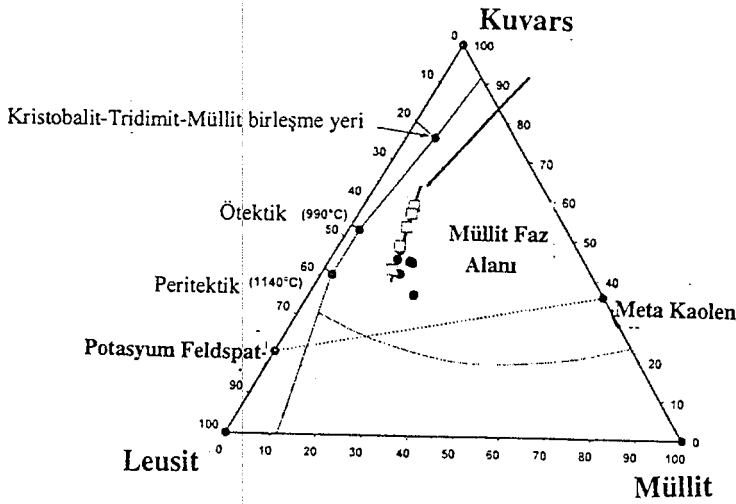
1. GİRİŞ

Sofra eşyası üretiminde özellikle otel porselenlerinde biçim ve formlar dayanıklılığını bir miktar daha arttırmak amacıyla özel olarak geliştirilmiştir. Mamül geliştirmede; yemek servisinin olanaklar elverdiğince rasyonel yapılabilmesi, temizleme işleminin güvenliği ve sofraya düzenindeki estetik ve iştah açıcılık dikkate alınmıştır. Bu amaçla özellikle otel porseleni olarak kullanılacak mamüllerin ilk olarak çarpma ve kopma dayanımlarının yüksek olmasına dikkat edilir. Bunun yanında taşıma kolaylığı ve göz estetiğine aykırı olmaması açısından da formlarının mümkün olduğunca ince olması istenir.

Bu amaçla bünye mukavemetini arttırıcı birtakım önlemlerin geliştirilmesi büyük önem taşır. Bu çalışmada kuvars yerine ilave edilen alüminanın mukavemete olan etkileri incelenmiştir.

2. PORSELEN

Porselen kaolen–feldspat–kuvars üçlü sisteminin içinde yer alan, gözeneksiz, ince, beyaz ve yarı saydam bir seramiktir. İki büyük grup altında incelenir. Sert porselen ve yumuşak porselen. Her iki tip porselen de kaolen – feldspat – kuvars üçlü sisteminin içinde yer alır. Sert porselen yumuşak porselene oranla kaolence zengin ve feldspatça fakir olup, daha yüksek sıcaklıkta pişer [1]. Şekilde $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ faz diyagramının Leusit-Müllit-Kuvars kısmı görülmektedir [2].



Şekil 2.1. $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ faz diyagramının Leusit-Müllit-Kuvars kısmı [2].

Sert porselen %50 kaolinit, %25 kuvars ve %25 feldspat karışımından oluşan $900 - 950 ^\circ C$ 'de bisküvi pişirimi yapılan, tam şeffaf toprak alkali ve alkali içeren bir ham sır ile sırlandıktan sonra $1380 - 1450 ^\circ C$ 'de indirgeyici atmosferde pişirilen bir üründür. Pişmiş porselenin önde gelen özellikleri; transparanlığı, bünyesinin beyazlığı, olağanüstü yüzey sertliği ve dayanıklılığıdır. Sırı şeffaf olduğundan sır altı ve sır içi dekorlamaya çok uygundur [3].

Yumuşak porselenler genelde ikiye ayrılır. Birincisi kemik porselen (Bone – China) dır. İkincisi ise Vitro porselendir. Bu porselen türlerinin her ikisinde de bisküvi pişirimi $1200 - 1280 ^\circ C$ 'de oksitleyici atmosferde yapılır. Bu derecede bünye tam camlaşır. Genellikle kurşun ve bor karışımlarını ihtiva eden sır ile sırlandıktan sonra, ikinci pişirim $920-1125 ^\circ C$ 'de yapılmaktadır. Sert

porselen ile karşılaştırıldığında bisküvi ve sır pişirim sıcaklıklarının birbirlerinin tersi olduğu görülür [3].

2.1. Hamur ve Sır Hammaddeleri

Porselen hamuru üretiminde kaolen, kuvars ve feldspat ana hammaddelerdir. Az miktarda kil de kullanılmaktadır. Porselen çok beyaz ve transparan bir malzeme olduğundan porselen üretiminde Fe_2O_3 oranı çok düşük, beyaz pişen kaolenin oranı yüksek ve plastik kaolenler kullanılır. Genel olarak yerli kaolenlerin Fe_2O_3 ve SO_3 içerikleri yüksek olduğundan tercih edilmezler. Fe_2O_3 içeriği pişme rengini etkilediğinden ve de porselende bisküvi pişirimi düşük sıcaklıkta, sır pişirimi ise yüksek sıcaklıkta yapıldığından ve porselen tam pekişmiş gözeneksiz bir malzeme olduğundan kükürdün bünyeden gaz şeklinde uzaklaşması porselen bünyeyi şişirmekte ve pişmiş porselende hava kabarcıkları oluşturduğundan istenmez [3].

Reçetede kullanılacak kuvars ve feldspatın da oldukça temiz olması gerekmektedir. Porselen bünyede erime aralığının geniş olması nedeni ile potasyum feldspat tercih edilir. Alümina pişmiş ürünün mekanik mukavemetini artırmak için kuvarsin yerine kullanılabilir ve feldspat'ın yerine de nefelin siyanit kullanılabilir. Porselen üretiminde birincil ve daha az oranda kullanılan ikincil hammaddeler aşağıdaki iki çizelgede belirtilmiştir [2].

Çizelge 2.1. Üretimde kullanılan birincil hammaddeler [2].

<u>Hammadde</u>	<u>Kompozisyon</u>	<u>Genel Safsızlıklar</u>
Ball (plastic) clay	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Kuvars, TiO_2 , Fe_2O_3
Kaolin (china) clay	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Montmorillonit, kuvars
Sodyum feldspat	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	K_2O , CaO, MgO, kuvars
Potasyum feldspat	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Na_2O , CaO, MgO, kuvars
Nefelin Siyanit	$K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$	CaO, MgO, kuvars
Alumina	Al_2O_3	Na_2O
Kuvars	SiO_2	TiO_2 , Fe_2O_3

Çizelge 2.2. Üretimde kullanılan ikincil hammaddeler [2].

<u>Hammadde</u>	<u>Kompozisyon</u>	<u>Genel Safsızlıklar</u>
Bentonit montmorillonit	$(M^{2+})(M3^{+})_4 (Si,Al)_8O_{20} (OH)_4 nH_2O$	
Frit	Firmaya özel	
Petalit (lityum felspat)	$Li_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	Na_2O, K_2O
Kemik külü	$Ca_3 (PO_4)_2$	
Talk	$3MgO.2SiO_2.2H_2O$	CaO
Beyazlatıcı	$CaCO_3$	$MgCO_3$
Zirkon	$ZrO_2.SiO_2$	

Bunun yanında proseste kullanılacak su, içerdiği Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} ve K^{+} kationlarının süspansiyon reolojisini ve plastikliğini etkilemesi açısından oldukça önemlidir. Bu yüzden proses suyunun sık aralıklarla kontrol edilerek belirlenen limitler dahilinde olduğundan emin olunmalıdır [2].

2.2. Proses

2.2.1. Hamur ve Sır Hazırlama

Toz halinde olan kuvars ve felspat gibi toz hammaddeler ve bir miktar kaolen değirmende öğütüldükten sonra, açıcı mikserlerde açılan yıkanmış kil ve kaolenlere ilave edilmekte ve mikserde sert ve plastik hammaddeler homojenize edilmektedir. Daha sonra elek ve mıknatıstan geçirilen çamur filter preslerde suyu alındıktan sonra, vakum prestan çekilerek torna hamuru elde edilmektedir [3].

Döküm hamuru doğrudan değirmenlerde hazırlanabildiği gibi, filter keklerden de hazırlanabilir. Döküm hamurlarında genel deflokulant olarak sodyum silikat kullanılmaktadır [3].

İzostatik presleme hamurları püskürtmeli kurutucularda hazırlanmaktadır. Granüller'in 100 μm ile 500 μm arasında olması ve rutubetlerinin de % 2-3 arasında olması istenir. Pres hamurlarında ayrıca organik bağlayıcı kullanmak gerekmektedir [3].

Sır hazırlanmadan önce bütün hammaddeler değirmende istenilen tane boyutuna gelinceye kadar öğütülür. Elek ve mıknatıstan geçirildikten sonra

stoklama havuzlarında kullanıma hazır hale gelir. Burada elek ve manyetikten geçirme işlemi çok önemlidir. Çünkü 1400 °C'de porselen sırina karışan her türlü yabancı madde leke ve kabarcık yapmaktadır [3].

Porselen sırları için en zararlı yabancı madde, porselen işletmelerinde çok bol olan SiC tanecikleridir. Bu tanecikler sıra karıştığında sır adeta bir sünger gibi aşırı derecede köpürmektedir. Porselen sırlarında kalsine kaolen yerine porselen kırığı da kullanıldığından, porselen kırıklarını seçerken üzerlerinde SiC taneciği olmamasına dikkat edilmelidir [3].

2.2.2. Şekillendirme

Porselen ürünler, geometrik yapılarına ve üretim miktarlarına göre değişik yöntemlerle şekillendirilebilirler.

Üretimde kullanılan şekillendirme yöntemleri; [1]

- a) Torna ile şekillendirme
- b) Döküm ile şekillendirme
- c) Basıncılı döküm metodu ile şekillendirme
- d) İzostatik pres metodu ile şekillendirir.

2.2.3. Kurutma

Tornada şekillendirilen parçalar, içinde veya üzerinde şekillendirildikleri alçı kalıplar ile birlikte kurutulurlar. Bu kurutma sıcaklığının alçı kalıplara zarar vermemesi için, 60 °C'nin üzerine çıkılmamasına dikkat edilmelidir. Bu türdeki şekillendirmeye uygulanabilecek en uygun kurutma yöntemi hızlı ve sağlıklı çalışması nedeniyle salıncaklı kurutuculardır [1].

Periyodik ve kontinü çalışan kurutma odaları, kurutma bant ve kanalları proseste yer alan diğer kurutma şekilleridir [1].

2.2.4. Pişirme

Sert porselen'de bisküvi pişirimi 900-950 °C'de oksitleyici atmosferde yapılmaktadır. Gözenekli olan yarı mamüller sırlandıktan sonra yaklaşık 1400 °C'de indirgeyici atmosferde sır pişirimine tabi tutulmaktadır. Bone-China ve Vitro Porselen'de ise bisküvi pişirimi 1200-1280 °C'de oksitleyici atmosferde

yapılmakta, iyice camlaşmış ve pekişmiş yarı mamüller kurşun ve bor ihtiva eden sırlarla sırlanarak 920-1125 °C'de yine oksitleyici atmosferde pişirilmektedir [3].

2.2.5. Taşlama

Taşlama pişirilmiş ürünlere yapılan, malın kalitesini yükselten ve ufak tefek pürüzleri ve hataları yok eden bir düzeltme işlemidir. Taşlama işlemi sofrası ürünlerinde üçe ayrılır [3].

- 1- Ağız taşlama
- 2- Ayak taşlama
- 3- Hata taşlama

2.2.6. Dekorlama

Dekorasyonun amacı ürüne estetik bir değer katmaktır. Çeşitli dekorların uygulanmasında manuel ve mekanik olarak bilinen değişik işlem teknikleri kullanılır. Dekorların asit ve baz etkilerine karşı dayanıklı olması, Pb ve Cd bileşikleri içermemesi, solmaması, mekanik etkilerle silinmemesi oldukça önemlidir. Yumuşak porselen türleri sır altı dekorlamaya daha uygundur. Çünkü bisküvi pişirimi yüksek sıcaklıkta (1200-1280 °C'de) sır pişirimi ise düşük sıcaklıkta (925-1125 °C) yapılmaktadır. Tam pekişmiş, camlaşmış bisküviye sır altı dekor tatbik etmek çok kolaydır [1, 3].

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

2.2.7. Kalite Kontrol ve Kalite Ayırım

Mamüllerin estetik, işlev, dayanıklılık ve güvenilirlik kalitesi açısından standartlara ve şartnamelere uygun olmasını güvence altına almak üzere yürütülen geniş kapsamlı işlevler kalite kontrol ve kalite ayırımın bir bütünüdür. Her kuruluşun kendine özgü belirlemiş olduğu bir kalite kontrol sistemi vardır [3].

2.3. Porselen Mukavemeti

Porselenlerin mukavemetini açıklamak üzere geliştirilmiş bazı teoriler vardır. Aşağıda kısaca bunlara değinilecektir [2].

2.3.1. Müllit Oluşumu Hipotezi

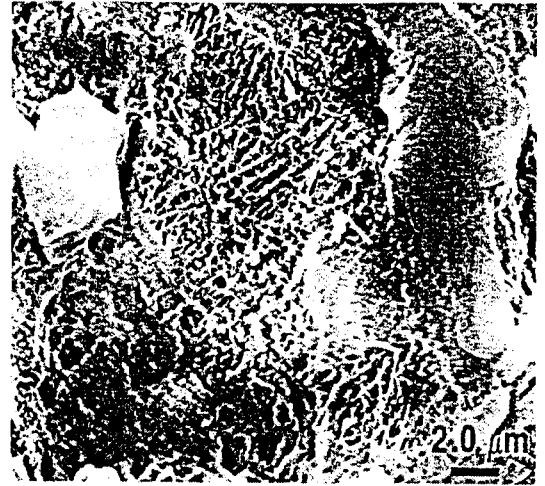
Porselen mukavemetinin en eski teorilerinden biri olan müllit hipotezi ilk olarak Zoelner [4] tarafından önerilmiştir ki Zoelner iğnemsî müllit tanelerinin birbirine kenetlenerek porselen bünyenin tabanını oluşturmasıyla mukavemeti artırdığını belirtir. Bu hipotezin sonraki versiyonları da müllit içeriğinin artmasıyla mukavemetin arttığını göstermektedir [5,6]. Yüksek sıcaklıklarda, iğnemsî müllitler az sayıda büyük iğneler oluşturacak şekilde irileşirler. Büyük olan iğnemsî taneler küçükler kadar etkili bir şekilde birbirlerine bağlanamazlar. Bu da mukavemeti düşürür. Bu yüzden pişirme sıcaklığı ve doğru miktardaki uygun boyutlu müllit iğnemsî tanelerinin oluşumu oldukça önemlidir. Ayrıca mevcut iğnelerin morfolojisi ve daha küçük iğnemsî boyutlara sahip olması dolayısıyla ikincil müllit, mukavemeti, birincil müllitten daha fazla artırabilir [2].

2.3.1.1. Porselen bünyede oluşan müllit türleri

Porselen içinde müllitin değişik formları yer alır. Saf killerin bozunuma uğraması sonucu birincil müllit oluşur. Feldspat ile kilin ve feldspat, kil ve kuvarsın tepkimeye girmesiyle ikincil müllit oluşur. Bu formlardan hangisinin kuvvetli olduğu, bünyedeki hammaddelerin karışma derecesine bağlıdır. Şekil 2.2'de farklı tipteki müllitlere ait SEM görüntüleri ve Şekil 2.3'de müllit morfolojisinin şematik diyagramı görülmektedir.



(a)



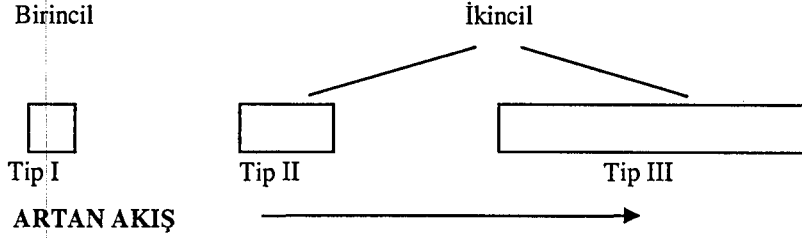
(b)



(c)

Şekil 2.2. Farklı tipteki müllitlere ait SEM görüntüleri

- (a) Tip I. 1200 °C'de sinterlenen bir kaolinit partikülü yüzeyindeki birincil müllit taneleri [30].
- (b) Tip II. Ticari bir sofraya porselen örneğinde feldspat kalıntısı içinde oluşan ikincil müllit kristalleri. Örnek parlatılmış ve %10 HF çözeltisinde 20 s dağlanmıştır [31].
- (c) Tip III. Ticari bir sofraya porselen örneğinde alümina taneleri ve etrafında oluşan iğnesel müllit kristalleri. Örnek parlatılmış ve HF çözeltisinde dağlanmıştır. A: Alümina [31].



Şekil 2.3. Porselendeki müllit morfolojisinin şematik diyagramı [7].

Müllit kristallerinin boyutu, şekli ve kompozisyonu çöktüldükleri ve geliştirildikleri sıvı matrisin akışkanlığı ile kontrol edilir ki bu da orijinal toz yığınının karışma derecesinin belirlenmesiyle olur. Ayrıca ergitici de kritik bir rol oynar [7,8].

2.3.1.2. Isıl işlem öncesi ve sonrası porselen bünyedeki müllitin yapısı ve boyut dağılımı

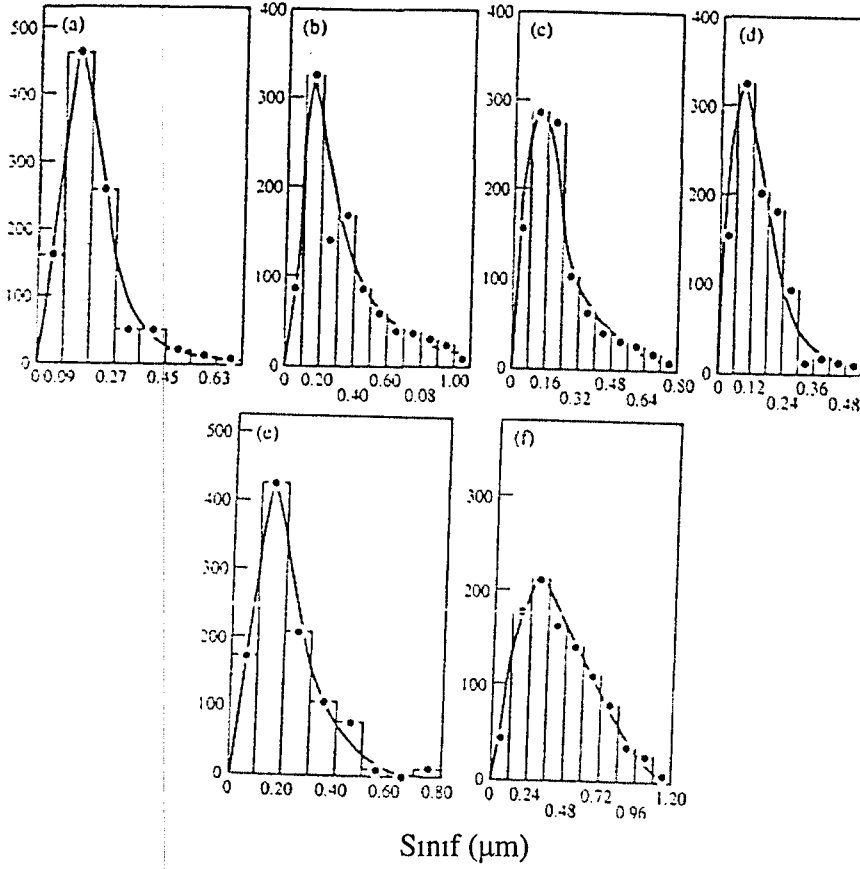
Porselenlerin minerolojik kompozisyonlarının; cam fazın kristalizasyon sıcaklığında, ısıl işlem den önce ve sonra farklılık gösterdiği uzun yıllardır bilinmektedir. Chaudhuri ve Sarkar [9] yaptıkları bu çalışmada ısıl işlem öncesi ve sonrası müllit kristallerinin boyutu, boyut dağılımı, şekli ve mineralizörlerin bunlar üzerine olan etkilerini anlatmaya çalışmışlardır. Çizelge 2.3.'de deney numunelerinin içerikleri ve Şekil 2.4.'de porselen numuneleri içindeki müllit kristallerinin boyut dağılımı verilmiştir.

Çizelge 2.3. Deney numunelerinin içerikleri (% ağırlıkça) [9].

1	BC *
2	BC + % 8 TiO ₂
3	BC + % 3 V ₂ O ₅
4	BC + % 2.6 TiO ₂
5	BC + % 1,5 V ₂ O ₅ + % 1,3 TiO ₂
6	BC + % 2 Nb ₂ O ₅

* BC = (%63 kil + %12 kuvars + %25 feldspat)

Relatif Sıklık ($\times 10^3$)



Şekil 2.4. Porselen numuneleri içindeki müllit kristallerinin boyut dağılımı [9].

- (a) BC + %8 TiO₂ (b) BC + %3 V₂O₅ (c) BC + %1,5 V₂O₅ + %1,3 Fe₂O
(d) Ana kompozisyon (e) BC + %2 Nb₂O₅ (f) BC + % 2,6 TiO₂

* (e) ısıt işlem öncesi, (a),(b),(c),(d) ve (f) ısıt işlem sonrası

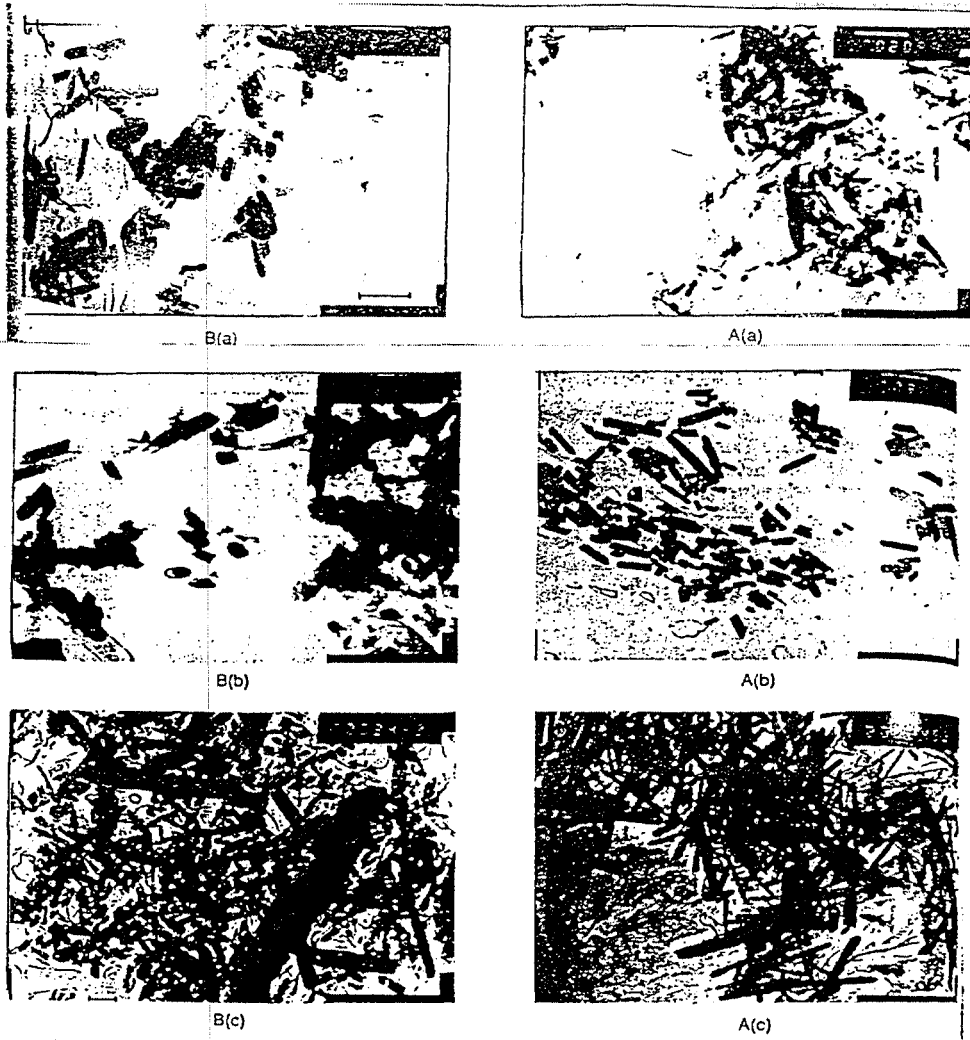
Aynı örneklerin ısıt işlem öncesi ve sonrası içerdikleri müllit kristallerinin ortalama boyutu (uzunluk olarak) Çizelge 2.4.'de verilmiştir [9].

Çizelge 2.4. TEM ile ölçülen müllit kristellerinin ortalama uzunluğu [9].

Örnek No	Kompozisyon (% ağırlıkça)	Isıl İşlem Öncesi (B) (μm)	Isıl İşlem Sonrası (A) (μm)
1	BC *	0,1364	0,1443
2	BC + % 8 TiO ₂	0,1460	0,1791
3	BC + % 3 V ₂ O ₅	0,2428	0,3228
4	BC + % 2,6 TiO ₂	0,1790	0,4473
5	BC + % 1,5 V ₂ O ₅ + % 1,3 TiO ₂	0,1298	0,2086
6	BC + % 2 Nb ₂ O ₅	0,2084	0,2550

Çizelge 2.4.' de görüldüğü gibi mineralizörlerin ilavesi müllitin gelişimini etkiler. TiO_2 'nin yaklaşık olarak %2,6 gibi düşük bir konsantrasyonda ilave edilmesinin yaklaşık olarak %150 civarında müllit boyutunun artmasına neden olduğu görülmektedir [9].

Bu mineralizörlerin etkisi ergime durumu ve cam faz içindeki çözünübilirliğine dayanır. Bu yüzden yüksek miktarda TiO_2 ve düşük çözünürlüğe sahip Cr_2O_3 daha zayıf müllit kristallerinin gelişimine neden olmuştur [9]. Şekil 2.5.'de ısıtılma öncesi ve sonrası numunelerin TEM görüntüleri verilmiştir [9].



Şekil 2.5. Isıl işlem öncesi ve sonrası numunelerin TEM görüntüleri [9].

(Bar = 0.2 μm , x200 büyütme)

(a) Ana kompozisyon

(b) BC + %8 TiO_2

(c) BC + %2,6 TiO_2

B: Isıl işlem öncesi

A: Isıl işlem sonrası

Chaudhuri ve Sarkar [9] yapmış oldukları bu çalışmada kısaca aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir.

- 1- Porselen numunelere ısı işlem uygulanması, müllit kristallerinin boyutunun (uzunluğunun) artmasına neden olur.
- 2- Isıl işlemden sonra, porselen numuneler içindeki asimetrik müllit kristalleri daha simetrik ve iğnemsî şekle gelir.
- 3- TiO_2 en etkili mineralizördür.

2.3.2. Matris Kuvvetlendirme Hipotezi

Cam matris ve dağılmış partiküller (kuvars ve alümina gibi) veya pişirim sırasında oluşan kristalin fazlar (müllit ve kristobalit gibi) cam faz üzerinde güçlü basma gerilmeleri oluştururlar. Termal genişleme katsayısının farklılığı nedeniyle oluşan bu basma gerilmeleri porselen bünyenin mukavemetinin artmasına neden olur. Matris kuvvetlendirme literatürde öngerilme teorisi olarak bilinir ki genelde bu teoride cam matris içindeki kuvars partiküllerinin termal genişleme farklılığı nedeniyle yarattıkları gerilmelerden bahsedilir [2].

İzotropik ortamda tek bir küresel tane için, termal genişleme katsayıları arasındaki farklılık, yarı-çapsal ve teğetsel gerilmelere neden olur. Tane üzerindeki toplam gerilme P;

$$P = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2 E_m} + \frac{1 - 2 \nu_p}{E_p}} \quad (2.1) \quad [2]$$

$\Delta\alpha$: Cam matris ve partikül arasındaki termal genişleme farkı

ΔT : Matris- partikül sisteminin soğuma aralığı

ν_m, ν_p : Matris ve partikülün Poisson oranı

E_m, E_p : Matris ve partikülün Elastik modülü

Porselen bünyedeki çatlakların varlığı matris ve partiküllerin genişleme katsayılarına dayanır. Partiküller matristen daha fazla küçülürse yani tane üzerindeki toplam gerilme eksi ise, partiküller etrafında çevresel çatlaklar meydana gelir. Porselen bünyedeki feldspatik cam matris içinde bulunan kuvars partikülleri için bu doğrudur [2]. Gerilme oluşumu ve kuvars partiküllerinin varlığı nedeniyle meydana gelen çatlaklar, soğuma esnasında kuvarsın hızlı yer değiştirme dönüşümü göstermesi nedeniyle mukavemeti olumsuz etkilerler [2]. Eğer matris, partiküllerden daha fazla küçülürse yani tane üzerindeki toplam gerilme pozitif ise, partiküllerden radyal çatlaklar yayılır ve mukavemeti olumsuz yönde etkiler. Ancak porselen bünyede cam fazdan daha düşük genişleme katsayısına sahip partikül ya da kristalin fazlar olmadığı için bu etki önemsenmeyebilir [2].

2.3.3. Dağılım Kuvvetlendirme Hipotezi

Dağılım kuvvetlendirme hipotezi [2] dağılmış partiküllerin Griffith kusurlarının büyüklüğünü sınırladığını öngörür. Hasselman ve Fulrath [19] cam içerisindeki alümina kürelerinin cam-seramik kompozitlerinin mukavemetine olan etkisi üzerinde çalışmışlardır. Mukavemet çalışmaları cam-seramik kompozitlerinin mukavemetinin, düşük hacim oranlarında dağılmış fazın hacim kesrinin bir oranı olduğunu gösterir. Dağılmış fazın yüksek hacim oranlarında mukavemet; hacim kesrine ve dağılmış fazın tane boyutuna dayalıdır [19]. Maity ve arkadaşları [20,21] bir miktar kuvarsın sillimanit ve feldspatın da kordierit ile yer değiştirmesi durumunda mukavemetin arttığını belirtmişlerdir. Onların hipotezine göre cam matris içinde sillimanit ve kordierit dağıtıcı katılar olarak davrandıklarından mukavemet artışı dağılımı kuvvetlendirme etkisi ile olmuştur. Blodgett [22] ve Harada ile arkadaşları [23] porselen bünyeye zirkon gibi güçlü partiküllerin ilavesiyle mukavemet mekanizmasının olumlu yönde artış göstereceğini desteklemişlerdir.

Porselen bünyelerde cam matrisin termal genişleme katsayısı bu dağılmış partiküllerle nadiren uyar ki bu yüzden matrisin kuvvetlendirilmesi nedeniyle daima bir güçlendirme etkisi söz konusudur [2].

2.3.4. Dolgu Malzemesi Boyutunun Mukavemet Üzerine Etkisi

Carty ve Pinto [10] yaptıkları çalışmada dolgu malzemesi boyutunun porselen bünyelerin mukavemeti üzerine olan etkisini araştırmışlardır. Kuvars ve alümina destekli porselenlerde mevcut gerilme ve deformasyon seviyeleri araştırılmış ve veriler dolgu malzemesinin partikül boyutunun artmasıyla kalıntı deformasyonun ancak kritik bir değere kadar arttığını göstermiştir. Daha sonra deformasyonda meydana gelen düşüş, kuvars tanelerinin yumuşama hareketi nedeniyle kendiliğinden mikroçatlaklara sebep olmasından dolayıdır [10].

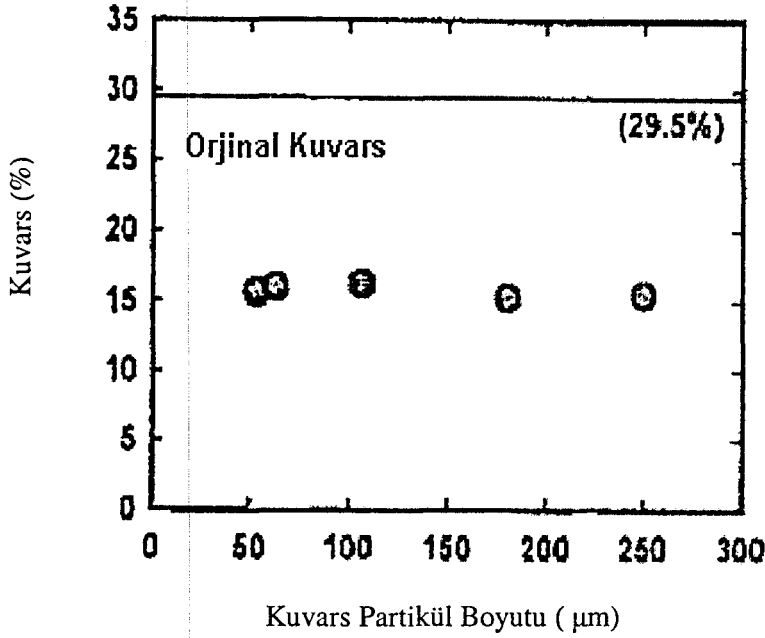
Kullanılan bütün kuvars porselen deney numuneleri % 36,5 kil (kaolen ve ball kili), % 34 ergitici (nefelin siyanit) ve % 29,5 kuvars karışımından hazırlanmıştır. 12-180 μm lik tane boyutuna sahip kuvars kullanılmıştır. Alümina porselen deney numuneleri ise kuvars yerine alümina kullanılarak hazırlanmıştır. Örnekler için 5 cm boyutlarında alçı döküm diskleri kullanılmıştır. Kullanılan alümina 15-300 μm boyutlarındadır. Hazırlanan tüm örnekler endüstriyel bir tünel fırında 1290 ± 4 $^{\circ}\text{C}$ 'de 33 saat pişirilmiştir [11].

Her pişmiş porselen örneğine içindeki mevcut kuvars miktarının hesaplanması amacıyla kantitatif XRD analizi yapılmıştır. Pişmiş numunelere %10 fluorit ilave edilerek XRD numuneleri hazırlanmış ve bazı fluorit ve kuvars piklerine ait alanlar her örnekteki mevcut kristalin kuvars miktarını hesaplamak üzere karşılaştırılmıştır [12]. Alümina ve kuvars taneleri içindeki mevcut kalıntı deformasyonu hesaplamak üzere standart Bragg-Brentano XRD metodu [10] kullanılmıştır. Bunun için başka bir pikle çakışmayan yüksek şiddetli bir pik seçilir. Pikin konumu ve düzlemler arası mesafe(d) değeri kaydedilir. Örneğe bağlı olarak, pikin konumundaki sapma incelenir. Kristallografik düzlemlerin d değerindeki relatif değişikliklere standart deformasyon işlemleri uygulanır ve kalıntı deformasyonun bir fonksiyonu olarak bu sapma hesaplanır [10]. Tüm örneklerde kuvars için [112] piki, alümina için [116] piki kullanılmıştır. Bu ölçümlerden ortalama dolgu partikül boyutunun bir fonksiyonu olarak, dolgu tanelerinin içindeki kalıntı gerilme hesaplanmıştır. Lineer elastik bir malzeme olduğundan alümina için Hooke kuralı geçerli olurken ($\sigma = E.\epsilon$), kuvars anizotropik davranış göstermektedir. Bu bir kuvars kristali için hesaplamada herhangi bir kristallografik yönde gerilmeye olanak sağlayacak şekilde

düzenlenen gerilme tensörü kullanılarak hesaplanmıştır. Örnekler mukavemet testine tabi tutulmuş ve elde edilen değerler kuvars tane boyutuna karşı grafiğe geçirilmiştir [10].

2.3.4.1. Kantitatif XRD Sonuçları

Şekil 2.6.'da görülebileceği gibi başlangıçta %29,5 kuvars içeriğine sahip örneklerde sonuçta yaklaşık olarak %15 kuvars (45-250 μm tane boyut aralığına sahip) olduğu görülmüştür.



Şekil 2.6. Partikül boyutuna karşı kuvars porselen örneğinin kantitatif XRD sonuçları [10].

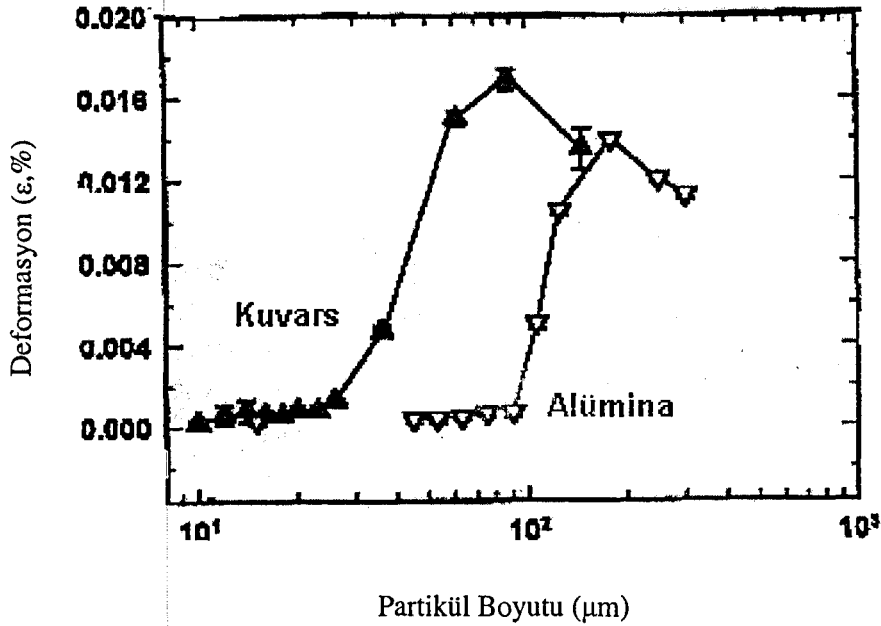
Başlangıç yığın kompozisyonu tüm örneklerde aynı olduğundan son kuvars konsantrasyonu dolayısıyla da cam kompozisyonu aynı olmalıdır. Carty ve Pinto [10] yaptıkları bu çalışmada cam fazın bir doygunluk limitine sahip olduğunu ve bu aşıldığında kuvarsın daha fazla çözünmediğini öne sürmüşlerdir. Buna bağlı olarak, cam faz içindeki çözünmüş kuvars miktarının, kuvars partikül boyutu (yüzey alanı) tarafından değil de cam faz kompozisyonu tarafından kontrol edildiği belirtilmiştir. Bu, partikül yüzey alanının kuvarsın çözünme oranını etkilemediği anlamına gelmez. Küçük kuvars taneleri yüzey alanlarının daha

büyük olması dolayısıyla, büyük kuvars tanelerinden daha hızlı çözünebilir. Ancak uzun pişirim çevrimlerinde, çözünme oranı önemsenmeden cam fazın doyuluk limitine ulaşılır [13].

2.3.4.2. Kalıntı deformasyon ölçümleri

Kuvars için [112] doğrultusu, alümina için [116] doğrultusu kullanılarak kalıntı deformasyonlar hesaplanmıştır.

Şekil 2.7.'de partikül boyutuna karşı kuvars ve alümina porselenlerinin deformasyon davranışı görülmektedir.

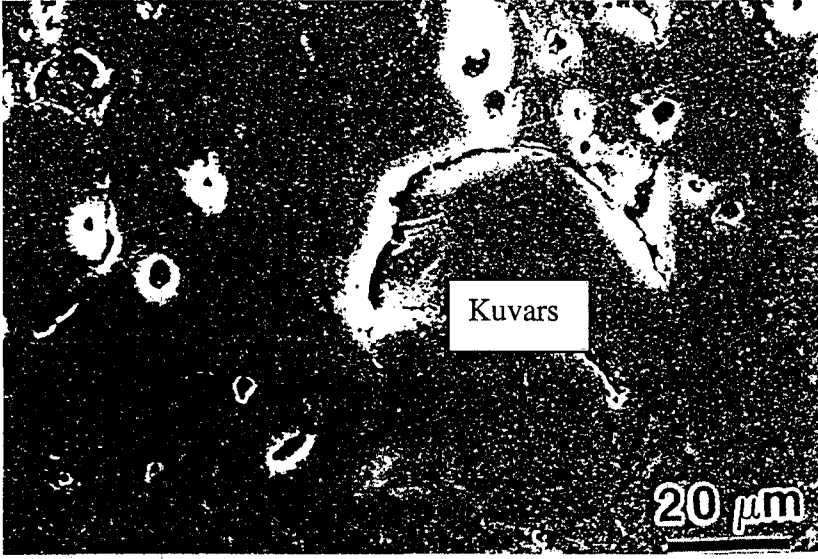


Şekil 2.7. Partikül boyutuna karşı kuvars ve alümina porselenlerinin deformasyon davranışı [10].

Başlangıçta partikül boyutunun artmasıyla deformasyon artar. Deformasyon doruk noktasına ulaşır ve daha sonra partikül boyutunun artmasına karşın deformasyon düşer. Maksimum deformasyon seviyesi ve maksimum noktadaki partikül boyutu her iki dolgu malzemesi için çakışmaz. Deformasyonun kritik bir partikül boyutunun üzerinde azalmasının bazı deformasyonları hafifleten dolgu tanelerinin içindeki mikro çatlaklardan kaynaklandığı belirtilmiştir [10].

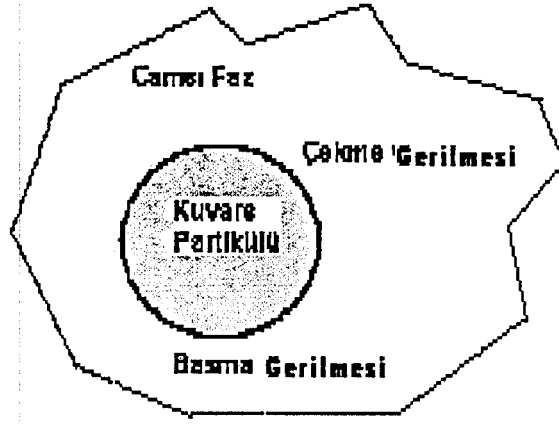
2.3.4.3. Çatlak Mekanizması

Alümina ve kuvars porselenleri için partikül boyutuna karşı deformasyon bağlantısı çatlakların cam faz içinde değil dolgu tanelerinin içinde meydana geldiğini gösterir. Şekil 2.8'de çatlak bir kuvars tanesinin mikro yapısı görülmektedir. Ancak burada kuvars tanesinde görülen çatlaklar numunenin hazırlanması esnasında örneğin öğütme ya da parlatmada serbest kalan gerilmeler nedeniyle oluşmuş gibi görünmektedir [10].



Şekil 2.8. Çatlak bir kuvars tanesini gösteren porselen mikroyapısı [10].

Bölüm 2.3.2 de de açıklandığı gibi kuvars ve cam faz arasındaki termal genişleme uygunsuzluğu nedeniyle kuvars taneleri üzerinde merkezde çekme gerilmesi teğette basma gerilmeleri görülmektedir [14,15,16,17,3] .



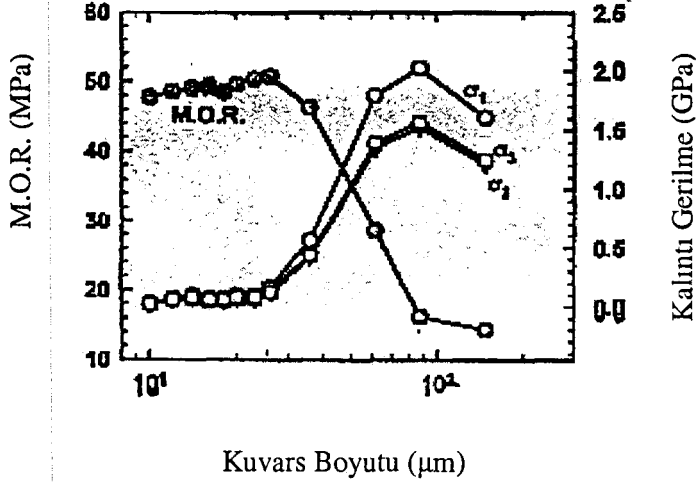
Şekil 2.9. Kuvars tanesiyle çevrelenmiş porselen matriste kuvarsta görülen gerilmeler [10].

Şekil 2.9'da bu güçler şematik olarak görülmektedir. Asıl (bozulmamış) cam faz; kuvars ve alüminadan daha fazla bir mukavemete sahiptir. Bu yüzden taneler üzerindeki gerilmeler cam fazda herhangi bir çatlak oluşmadan önce partikül içinde bir çatlaka neden olurlar.

Şekil 2.7 den de görüldüğü gibi alümin ve kuvars porselenleri arasındaki kalıntı gerilmelerin karşılaştırılması bu hipotezi destekler ki her iki durumda maksimum deformasyon seviyesi farklıdır. Deformasyondaki bu farklılık çatlakların matris çevresinde değil de tanelerin içinde olduğunu belirtir. Eğer çatlaklar önce cam faz içinde başlamış olsaydı cam faz yeterince benzer olduğundan maksimum deformasyon seviyesi her iki porselen için de aynı olurdu [10].

2.3.4.4. Kalıntı gerilme ve mukavemet

Kuvarsın [100], [010], [001] doğrultularındaki kalıntı gerilmeleri, kuvars tane boyutuna karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 2.7'deki deformasyon-tane boyutu eğrisine benzer bir şekilde Şekil 2.10'da da partikül boyutunun artmasıyla kalıntı gerilmelerin arttığı görülmektedir [10].



Şekil 2.10. Kuvars porseleni için kuvarın tane boyutuna karşı mekanik mukavemet ve kalıntı gerilme eğrisi [10].

Gerilme her iki durumda da 87 µm'lik kuvars tanelerinin bulunduğu örneklerde gerilme maksimumdur. Bununla birlikte kuvarın anizotropik olması nedeniyle maksimum gerilmeler farklı doğrultular için değişir. Çatlak mekanizması devreye girdiğinde, kalıntı gerilmenin serbest kalmasıyla birlikte gerilme azalır. Şekil 2.10'da diğer eksen kuvarın tane boyutuna karşı mukavemette meydana gelen değişimi göstermektedir. Tane boyutunun artmasıyla porselen mukavemeti de bir miktar artmakta ancak kritik boyut (26 µm) dan sonra mukavemetin azaldığı görülmektedir [10].

2.3.4.5. Sonuçların yorumlanması

Sonuçlardan görülebileceği gibi kalıntı gerilme ve deformasyonda başlangıçta bir artış görülürken, dolgu tanelerinde meydana gelen çatlak nedeniyle daha sonra azalma gözlenmiştir. Kantitatif XRD sonuçları, kuvarın başlangıç tane boyutu önemsizdir, bütün sinterlenmiş örneklerde kalıntı kuvars miktarının sabit olduğunu göstermiştir. Bu bütün örneklerde cam kompozisyonunun aynı olduğunu gösterir ki cam içinde silisyumun bir doygunluk limiti vardır. Ve eriyik içindeki çözünmüş silika miktarı partikül yüzey alanı tarafından değil de cam içindeki alkali seviyesi tarafından kontrol edilir [10].

Mekanik mukavemet verileri de 26 μm 'lik kuvars partikülleri içeren örneklerde maksimum mukavemetin olduğunu gösterir. Bu boyut aşıldığında mukavemet düşer ki bu düşüş kuvars tanelerinin (87 μm) kalıntı gerilmelerinde meydana gelen büzülme ile bağlantılıdır. Kuvars ve alümina porselen bünyelerindeki maksimum deformasyon seviyelerinin farklı olduğunun bulunması, sınırlayıcı faktörün cam fazdan ziyade partiküller olduğunu gösterir. Aksi takdirde her iki porselen tipi için de maksimum deformasyonun sabit olması gerekmektedir [10].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada yer alan denemelerde kullanılan hammaddeler, çamurların hazırlanması, sinterlenmesi ve ilgili tüm testlerin yapılması PORLAND Porselen San.Tic.A.Ş. İşletmesinin tedarikinde ve işletme şartlarında yapılmıştır.

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Yapılan denemelerde kullanılan hammaddeler ve hammaddelerin firma kataloglarında yer alan ilgili kimyasal analizler Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Denemelerde kullanılan hammaddeler ve kimyasal analizleri.

Hammadde Adı	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	KK *
Kil A	48	33,5	1,1	0,8	0,1	0,2	0,1	1,7		15
Kil B	57,6	26,8	1	1,3			2,6			10
Kil C	72,3	14,1	0,9	0,1	1,8	1,4	0,4	2		6
Kaolen A	47	36	0,7	0,05	0,06	0,2	0,02	1,9	0,08	12,2
Kaolen B	47,8	36,5	0,7	0,05	0,06	0,2	0,01	1,7	0,08	12,4
Kaolen C	49	35	0,7	0,4	0,1	0,3	0,02	0,9	0,08	12,5
Kaolen D	44,5	37	0,7	0,2	0,1	0,2		0,03	0,4	16,5
Kuvars	99	0,4	0,1	0,02	0,1	0,01	0,04	0,07		0,14
K-Feldspat	67	17	0,09	0,02	0,2	0,04	3	11		0,1
Bisküvi Kırığı	65	23	0,6	0,2	0,2	0,05	0,3	2,7		7,2
HTM-30(Kalsine Al ₂ O ₃) •	0,01	99,5	0,02				0,3			0,15

* KK :Kızdırma Kaybı

• d₅₀ (HTM-30) = 5,7 µm

3.2. Kullanılan Cihazlar

Reçetelere göre belirlenen miktardaki hammaddeler Sartorius marka nem ölçerde nem miktarları belirlendikten sonra yine Sartorius marka laboratuvar

terazisinde tartılmıştır. Hammaddeler 2 kg'lık Kale marka porselen değirmende sulu olarak öğütülmüştür. Mastersizer 2000 G marka Tane Boyut Dağılımı cihazında sulu çamurun tane boyutu ölçülmüştür. Hazırlanan sulu çamur Nüve FN 400 marka etüvde kurutulduktan sonra Ünal Mühendislik marka Halkalı öğütücüsünde öğütülerek homojenleştirilmiş ve tane boyutu düşürülmüştür. İstenen neme getirilen granüllerden Gabrielli marka kuru preste 10x20 cm² boyutlarında karo basılmıştır. Basılan numuneler tekrar Nüve FN 400 etüvde kurutulduktan sonra 1380 °C'lik Riedhammer marka işletme sırlı fırında tek pişirim olacak şekilde sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin mukavemeti Gabrielli marka mukavemet cihazında ölçülmüştür. Archimedes terazisi ile numunelerin yığınsal yoğunlukları ölçülmüştür. Numunelerin yapısında bulunan fazların belirlenmesi amacıyla Rigaku Rint 2200-H serisi X ışınları Difraktometresi (XRD) cihazı kullanılmıştır. Numunelerin mikroyapı tayini için Camscan S4 serisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.3. Numunelerin Hazırlanma Süreçleri

3.3.1. Reçete Hazırlama

Yapılan çalışmada standart olarak işletme reçetesi baz alınmıştır. Reçetede diğer tüm bileşenler sabit kalmak üzere; işletme reçetesinde bulunan kuvars belirlenen oranlarda alümina ile karıştırılmış ve alüminanın mukavemet üzerine olan etkileri araştırılmaya çalışılmıştır. İşletme reçetesi de dahil olmak üzere toplam 6 farklı deneme yapılmıştır. Her bir deneme reçetesi Çizelge 3.2' de belirtildiği gibidir.

Çizelge 3.2. Hazırlanan deneme numunelerinin reçeteleri

HAMMADDELER	REÇETEDEKİ KULLANIM YÜZDELERİ					
	İŞLETME	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
Kaolen (A+B+C+D)	51	51	51	51	51	51
Kil (A+B+C)	3	3	3	3	3	3
K- Feldspat (-45 μ)	19	19	19	19	19	19
Bisküvi Kırığı	3	3	3	3	3	3
Kuvars (-45 μ)	24	19,2	14,4	9,6	4,8	---
HTM-30 (Kalsine Al ₂ O ₃)	---	4,8	9,6	14,4	19,2	24

Yukarıdaki çizelgeden de görüldüğü gibi ;
İşletme reçetesinde % 100 Kuvars kullanırken ,
H- 1 'de bu %100 lük kuvars yerine %80 kuvars , %20 Alümina
H- 2 'de %60 Kuvars , %40 Alümina
H- 3'de %40 Kuvars , %60 Alümina
H- 4'de %20 Kuvars , %80 Alümina
H- 5'de %100 Alümina kullanılmıştır.

3.2.3. Hammaddelerin Tartılması ve Öğütülmesi

Reçetede ki yüzdelerine göre tartılan hammaddeler 2 kg'lık porselen değirmenlerde %0.15 deflokulant (Reotan - L) ve %0,05 soda ilavesiyle birlikte yaklaşık 4'er saat sulu ortamda öğütülmüştür. Öğütülen numuneler 100 μ m'lik elekten geçirildikten sonra hammaddelerden gelebilecek kirliliği engellemek üzere birkaç kez mıknatıs yardımıyla devir daim yapılmıştır. Hazırlanan çamur etüvde kurutulduktan sonra 45 sn. halkalı öğütücüde öğütülmüştür.

3.3.3. Granül Eldesi ve Şekillendirme

Halkalı değirmende öğütülen toz öncelikle yağmurlama yöntemiyle (bir püskürtücü yardımıyla tozun su ile ıslatılması) % 4-5 neme getirilen toz tekrar elenerek granül haline getirilmiş ve poşetlere alınarak nemini kaybetmeyecek şekilde stoklanmıştır.

Hazırlanan granüllerden laboratuvar presinde 215 bar basınçta 10x20 cm² boyutlarında karolar basılmıştır. Öncelikle her bir denemeden yaklaşık 5'er adet numune hazırlanmıştır. Daha sonra mukavemet sonucu diğerlerine oranla daha yüksek çıkan numunelerden (H-4, H-5) ve karşılaştırma yapabilmek içinde işletme'den 15'er adet daha numune basılmıştır. Hazırlanan numunelerin boyutları, küçülmenin hesaplanabilmesi için kumpasla ölçülmüştür.

3.3.4. Sinterleme

Hazırlanan tüm numuneler etüvde nemlerini atana dek kurutulduktan sonra, işletme fırınında, redüktif atmosferde 1380 °C 'de 6 saat süre ile tek pişirim olacak şekilde sinterlenmiştir.

Sinterlenen numunelerin boyutları kumpas yardımı ile ölçülmüştür.

3.4. Sinterlenen Numunelere Yapılan Testler

3.4.1. Pişme Küçülmesi

Hazırlanan karoların ham ve pişmiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş ve her bir numunenin % pişme küçülmesi hesaplanarak ortalama değerleri alınmıştır [24].

3.4.2. Su Emme

Sinterlenen numunelerden alınan örneklere su emme testi; numunelerin alüminyum bir tencerede yaklaşık 2 saat süre ile kaynatılması yoluyla yapılmış ve ilgili formülden değerler hesaplanmıştır [24].

3.4.3. Harkord Testi

Hazırlanan çamurlardan granül elde edilmeden önce bir miktar ayrılarak her birinden döküm yöntemiyle 1'er adet kayık tabak dökülmüştür. Döküm

mamulleri kurutulduktan sonra işletme sırası ile daldırma yöntemi ile sırlanarak (Sırın litre ağırlığı =1400 gr / lt) tekrar kurutulmuş ve diğer karo numuneleri ile birlikte aynı koşullarda sinterlenmiştir.

Sinterlenen numunelere 140, 160, 180, 200 °C 'ler de Harkord testi uygulanmış ve sır yüzeyinde genişleme katsayıları farkından ileri gelebilecek herhangi bir çatlağın oluşup oluşmadığı gözlenmiştir [24].

3.4.4. Yoğunluk ve Su Emme Ölçümü

Sinterlenen numunelerin Archimedes prensibine göre bulk ve görünen yoğunlukları hesaplanmıştır [24]. Ayrıca her bir numune işletme laboratuvarında su emme testine tabi tutulmuştur [24].

3.4.5. Mukavemet Ölçümü

Denemelerden H-1, H-2, H-3, için 3'er adet örnek, H-4, H-5, İşletme için 15'er adet örnek 3 noktalı eğme cihazında mukavemet testine tabi tutulmuştur. Herbiri için ortalama değerler alınmış ve numunelerin standart sapmaları hesaplanmıştır [24].

3.4.6. X Işınları Difraktometresi ile Karakterizasyon

Toz haline getirilen sinterlenmiş numunelerin her birine standart olarak %5 LiF ilave edilmiştir. Numunelere Rigaku Rint 2200-H serisi X-ışınları difraktometresi yardımıyla, $CuK_{\alpha 1}$ ışınması ile faz analizi yapılmıştır. Numuneler 10-50° 2θ açısı aralığında taranmışlardır. Bu analiz sonucunda mevcut fazlardan kuvars ve müllit miktarlarının yaklaşık olarak oranları bulunmuştur. Bu miktar hesaplanırken her numunedeki kuvars ve müllite ait pik şiddetlerinden üçgen alan formülü kullanılarak alan hesabı yapılmış ve bu alanlar her numuneye standart olarak ilave edilen LiF'ün pik alanına oranlanmıştır.

3.4.7. Taramalı Elektron Mikroskopuyla Mikroyapı Tayini

Taramalı elektron mikroskobu için parlatılan numuneler %10'luk HF çözeltisinde 30 sn süreyle dağlanmıştır. Daha sonra numune yüzeyleri su ile yıkanmış ve ardından numuneler kurulanmıştır. Analiz sırasında elektron

demetinin yüzeyi yüklememesi için, yüzey iletkenliğini sağlamak amacıyla vakum ortamında numuneler altın ile kaplanmıştır. Bu şekilde kaplanan numuneler, numune tutucuya yerleştirilirken yüzeyde yük birikmemesi için iletken bir bant ile numune tutucuya doğru yapıştırılmıştır.

Mikroyapısal analizler Camscan S4 serisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Mikroyapı görüntülerini elde etmek için ikincil elektron ve geri yansıyan elektronlarla görüntüleme teknikleri kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR VE YORUM

4.1. Tane Boyut Dağılım Sonuçları

Hazırlanan tüm numuneler aynı miktarda su ve elektrolit ilavesi ile karıştırıldıktan sonra aynı koşullarda ve sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Bu sürenin sonunda numunelere ait elde edilen tane dağılım sonuçları Çizelge 4.1. de görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.1. Hazırlanan çamurların tane boyut dağılımları (μm)

	İşletme	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
d_{10}^*	2,67	2,67	2,70	2,72	2,73	2,75
d_{50}	9,08	8,42	8,35	8,06	8,12	8,10
d_{90}	32,5	31,1	29,4	27,4	27,3	25,4

d_{10}^* :Tanelerin %10'u belirtilen boyutun altındadır.

Numunelerin ortalama tane boyutları (d_{50}) arasında önemli bir farklılık yoktur. d_{90} değerlerinde görülen farklılık ise kullanılan kuvarsın tane boyutunun alüminaya oranla daha büyük olması nedeniyle olabilir. Kuvars ve Alüminanın tane boyutları (μm) aşağıda belirtildiği gibidir.

	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Kuvars	2.023	14.821	53.200
HTM-30	2.936	5.702	11.228

Kuvarsın ortalama tane boyutu $5\mu\text{m}$ 'ye indirilerek yada işletme denemesinin öğütme süresi tane boyutları eşitlenecek şekilde ayarlanarak denemelere devam edilebilir. Yada ortalama tane boyutu $15\mu\text{m}$ olan alümina kullanılabilir. Böylelikle büyük taneler küçük tanelere göre daha az sıkı paketleneyeceğinden Çizelge 4.2'de belirtilen H-5'e ait pişme küçülmesi değerinde de azalma görülebilir. Aynı zamanda tane boyutu daha büyük alümina kullanılacağından maliyet yönünden de kazanç sağlanmış olur.

4.2. Pişme Küçülmesi Sonuçları

Hazırlanan her bir numuneden basılan karoların boyutları ölçülerek aşağıda Çizelge 4.2.'de belirtilen pişme küçülmesi değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Deneme numunelerinin pişme küçülmesi değerleri

%	İşletme	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
Pişme Küçülmesi	10,07	10,79	10,61	10,95	11,17	11,49

Çizelge 4.2.'den de görülebileceği gibi, reçetede kuvars yerine ilave edilen alümina miktarı arttıkça pişme küçülmesi de artmıştır. Kullanılan alümina'nın tane boyutunun kuvars oranla daha küçük olması, dolayısıyla da alümina'nın daha sıkı paketlenmeye olanak sağlaması nedeniyle, reçetede alümina miktarı arttıkça pişme küçülmesi de artmıştır.

Ancak H-2 denemesi H-1'e oranla daha fazla alümina, daha az kuvars içermesine rağmen H-2'nin pişme küçülmesi H-1'den daha düşük çıkmıştır. Bölüm 4.6'da da belirtildiği gibi yapılan XRD analizi sonucu H-2'deki yaklaşık kuvars miktarı H-1'e göre daha fazla çıkmıştır. Bu nedenle daha fazla miktarda büyük kuvars tanelerini içeren H-2 denemesi H-1'e göre daha az sıkı paketlenmiş ve buna bağlı olarak da pişme küçülmesi de H-1'e oranla daha düşük çıkmış olabilir.

4.3. Yoğunluk ve Su Emme Sonuçları

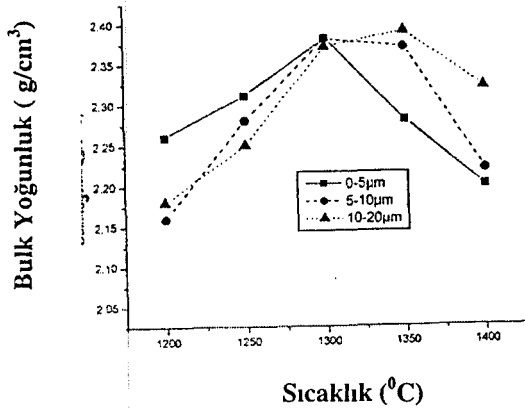
Tüm seramik sistemlerinde ve özellikle yüksek mukavemet ya da yüksek sıcaklık uygulamalarında malzemenin yoğunluğu büyük öneme sahiptir. Çünkü porozite ; bir malzemenin mekanik özelliklerini (mukavemet ve elastisite), termal özelliklerini (özellikle ısı transferini) ve ortam içinde bulunan malzemelerden dolayı korozyon ve mekanik aşınma davranışını etkiler [24]. Archimedes prensibine dayanarak ölçülen numunelerin yoğunluk ve su emme değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Archimedes prensibine göre ölçülen numunelerin yoğunluk ve su emme değerleri

Yoğunluklar	İşletme	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	2,416	2,498	2,476	2,588	2,642	2,708
Görünen Yoğunluk (g/cm ³)	2,416	2,498	2,476	2,588	2,642	2,708
%Görünen Porozite	0	0	0	0	0	0
Su Emme	0	0	0	0	0	0

Çizelge 4.3. incelendiğinde bünye kompozisyonları farklı olmasına rağmen kuvars yerine alümina ilave edildiğinde bulk yoğunluğun arttığı görülmektedir ki zaten yaklaşık olarak alüminanın yoğunluğu 3,98 mg/m³ iken, kuvarsın yoğunluğu 2,65 mg/m³ tür. Ölçümler sonucunda bulk yoğunluğun görünen yoğunluğa eşit çıkması ve tüm numunelerden alınan örneklere yapılan su emme sonuçlarının da sıfır çıkması, sinterlenen malzemenin %100 yoğun olduğunu yada mevcut porların hepsinin kapalı por olduğunu gösterir. %100 yoğun bir malzeme eldesi oldukça zor olduğundan numunelerde kapalı porların mevcut olduğu söylenebilir.

Ece ve arkadaşları [25] yapmış oldukları çalışmada pişirim sıcaklığına bağlı olarak farklı tane boyutlarında kuvars içeren porselen numunelerinin bulk yoğunluklarındaki değişimi incelenmiştir.



Şekil 4.1. Farklı tane boyutlarında kuvars içeren porselen bünyelerin pişirim sıcaklığına bağlı olarak bulk yoğunluk değişimi [25].

Şekil 4.1. de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte artan yoğunluk belli bir sıcaklıktan sonra azalma gösterir. Bunun nedeni şişme nedeniyle bünyedeki kapalı porların artma eğilimi göstermesidir. Şişmenin nedeni ise Fe_2O_3 'ün Fe_3O_4 'e dönüşümü esnasında O_2 'nin serbest kalması ve porların içindeki havanın genleşmesi olabilir [25].

Baki ve Naga [26] yaptıkları çalışmada α – alümina, kaolinit karışımına ağırlıkça %0,5 B_2O_3 ilavesinin sinterleşmiş bünyenin bulk yoğunluğunu dolayısıyla da mukavemeti arttırdığını öngörmüşlerdir. Ayrıca bu çalışmada B_2O_3 'ün sıvı fazın viskozitesini azaltıp difüzyon hızını artırdığı belirtilmiştir.

4.4. Harkord Testi Sonuçları

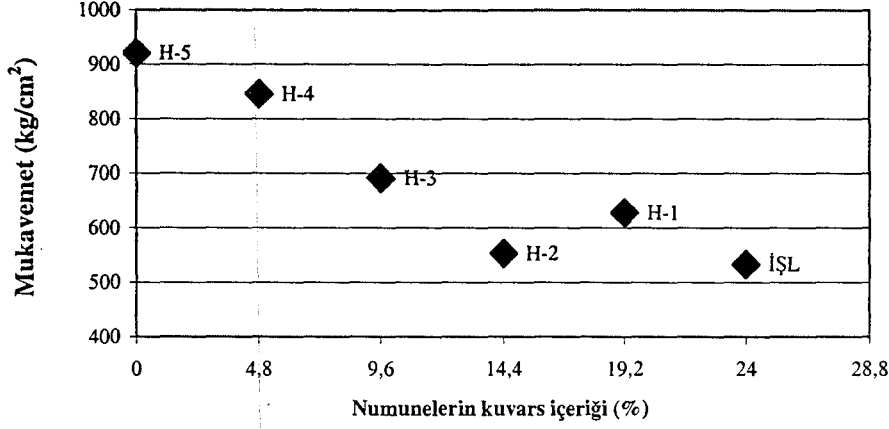
Döküm yöntemi ile hazırlanan kayık tabaklara 4 farklı sıcaklık için Harkord testi yapılmıştır. 140, 160, 180 ve 200 $^{\circ}C$ 'de Harkord testi sonucu numunelerin herhangi birisinde sır çatlağına rastlanmamıştır. Dolayısıyla hazırlanan tüm numunelerin genleşme katsayıları ve işletme sıcaklığının genleşme katsayısı arasında çatlağa neden olabilecek bir farklılığın olmadığı söylenebilir. Ancak yine de sonuçları kesin olarak elde edebilmek amacıyla dilatometre ile ölçüm yapılmalıdır.

4.5. Mukavemet Testi Sonuçları

Hazırlanan tüm numunelerin mukavemet sonuçları Çizelge 4.4.'de, kuvars içeriğine bağlı olarak mukavemetin değişimi de Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Hazırlanan tüm numunelerin mukavemet sonuçları

Mukavemet	İşletme	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
(kg/cm^2)	533 ± 21	628 ± 48	553 ± 59	691 ± 62	845 ± 90	920 ± 99

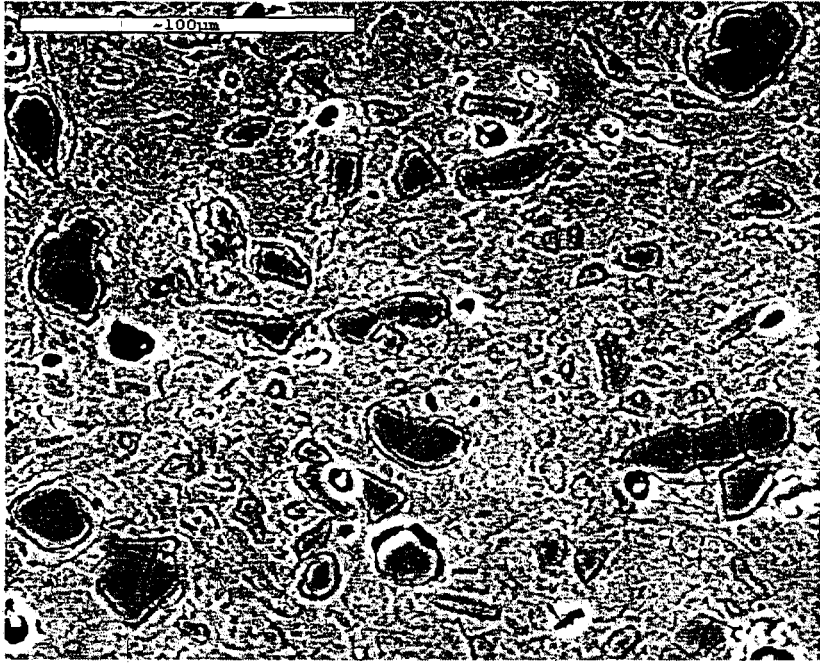


Şekil 4.2. Kuvars içeriğine bağlı olarak mukavemet değişimi

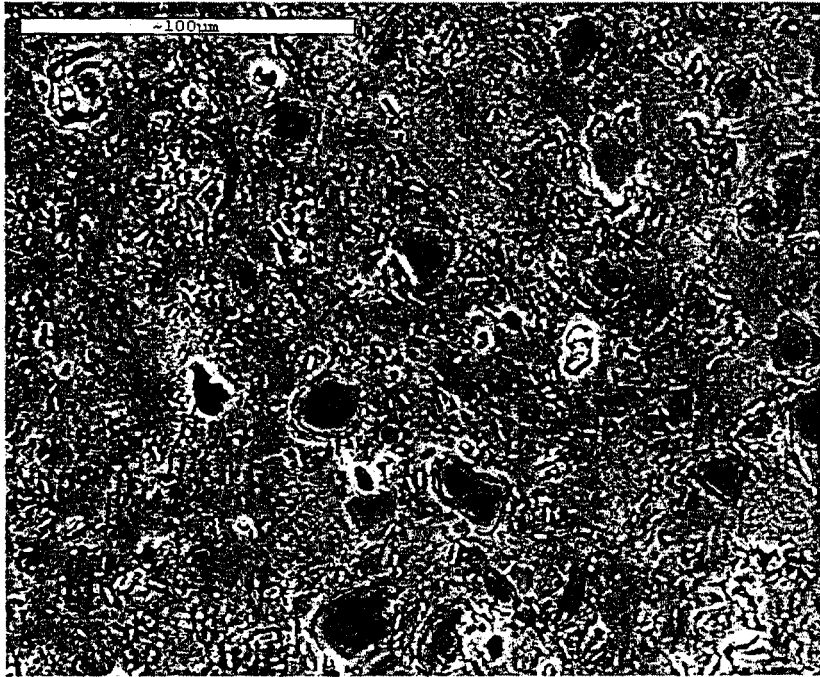
Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi bünye içerisinde mevcut kuvars miktarının en fazla olduğu işletme reçetesinde mukavemet en düşük iken, kuvars yerine ilave edilen alümina miktarı arttıkça mukavemet artmış ve H-5 reçetesinde mukavemet maksimuma ulaşmıştır. H-2 denemesi, H-1’e göre daha fazla alümina içermesine rağmen, mukavemet H-1’e göre daha düşük çıkmıştır. Bu farklılık deneme prosesi esnasında yapılmış muhtemel hatalar nedeniyle oluşmuş olabilir.

Bünye içinde mevcut kuvars miktarı arttıkça, kuvars ve cam faz arasındaki termal genleşme uygunsuzluğu nedeniyle, kuvars taneleri üzerinde merkezde çekme gerilmesi, teğette basma gerilmeleri oluşur [10]. Kuvars taneleri üzerinde meydana gelen bu kalıntı gerilmeler soğuma esnasında çatlakların oluşmasına neden olurlar [10]. Bu nedenle de kuvars içeriğinin en fazla olduğu işletme denemesinde en düşük mukavemet değeri elde edilmiş olabilir.

Şekil 2.8’de çatlak bir kuvars tanesini gösteren porselen mikroyapısı görülmektedir [10]. Benzer bir mikroyapı hazırlanan deney numunelerinden bünyesinde en fazla kuvars içeren işletme denemesinin SEM görüntüsünde elde edilmiştir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi kuvars taneleri ve cam faz arasındaki termal genleşme farklılığı nedeniyle kuvars taneleri üzerinde çok sayıda çatlak görülmektedir. Her ne kadar bu çatlakların %100 soğuma kaynaklı olduğu söylenemese de mevcut çatlakların mukavemeti olumsuz yönde etkilediği çıkan sonuçlardan da görülmektedir (Çizelge 4.4). Kuvars taneleri etrafında görülen çatlaklar numune hazırlanması esnasında, örneğin parlatmada, serbest kalan gerilmeler nedeniyle de oluşmuş olabilir [2].



Şekil 4.3. İşletme denemesinin SEM görüntüsü (x 500 büyütme)
(Örnek parlatılmış ardından %10'luk HF çözeltisinde 30 sn dağlanmıştır.)

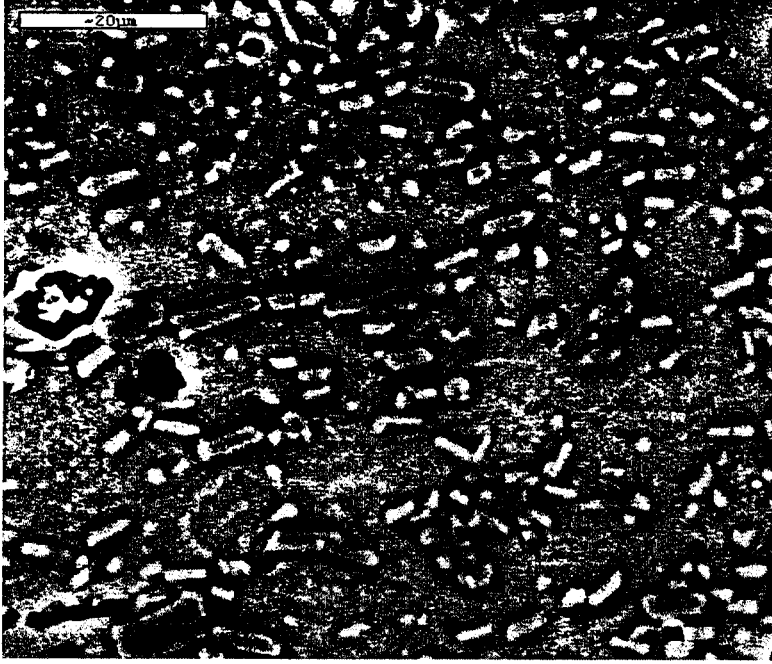


Şekil 4.4. H-3 denemesinin SEM görüntüsü (x 500 büyütme)
(Örnek parlatılmış ardından %10'luk HF çözeltisinde 30 sn dağlanmıştır.)

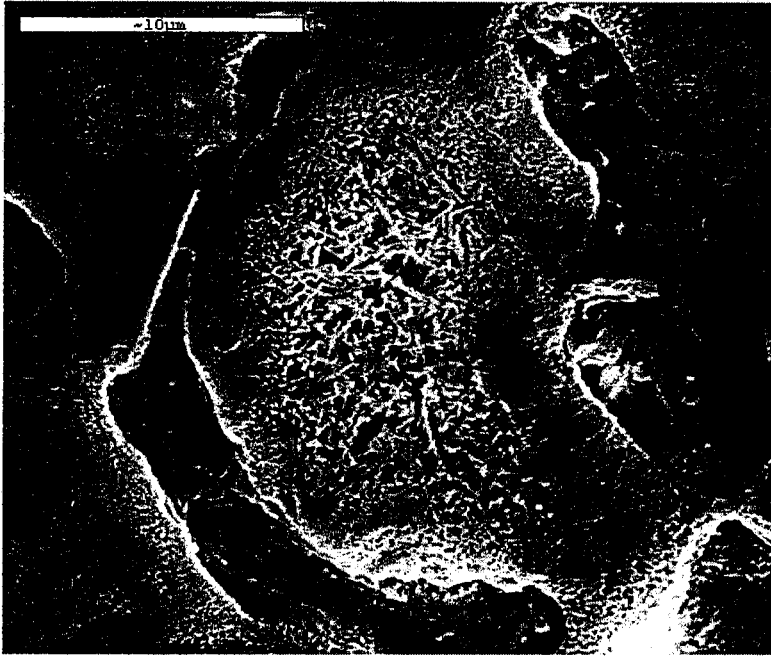
Şekil 4.4 işletme reçetesindeki %100 kuvars yerine %60 alümina, %40 kuvars ilave edilerek hazırlanan H-3 denemesinin SEM görüntüsünü göstermektedir. İşletmeye göre kuvars içeriği daha az olduğundan Şekil 4.4'ten de görüldüğü gibi kuvars taneleri ve mevcut çatlaklar Şekil 4.3'e göre daha azdır. Bu nedenle H-3 denemesinin mukavemeti işletmeye göre daha yüksek çıkmıştır. Bünyeye ilave edilen alümina'ların tamamının çözünmediği SEM mikro yapısında da (Şekil 4.4) rahatlıkla görülebilmektedir ki yapılan XRD analizinde çıkan korund fazı da bu fikri desteklemektedir. (Şekil 4.6)

İşletme reçetesindeki %100 kuvars yerine, %100 alümina'nın ilave edildiği H-5 denemesine ait SEM görüntüsü Şekil 4.5'de verilmiştir. Başlangıç yığın kompozisyonunda kuvars bulunmamasına rağmen, yapıda eser miktarda kuvars taneleri görülmektedir ki bu tanelerin, başlangıç hammaddelerinin içinde bulunan kuvars partiküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Eser miktarda kuvars bulunması dolayısıyla da kuvarsa ait kalıntı gerilmelerin ve mevcut çatlakların minimum olması nedeniyle H-5 denemesinin mukavemeti diğerlerine göre en yüksek çıkmıştır. Ayrıca Şekil 4.5. (a)'dan da görüldüğü gibi H-5 denemesinde alümina'nın tamamı bünye içinde çözünmemiştir. Yapılan XRD analizi sonucu denemelerde yüksek miktarda korund fazının bulunması da bu düşünceyi desteklemektedir. (Şekil 4.6)

Şekil 2.2 deki görüntüye benzer bir görüntü H-5 denemesinde de elde edilmiştir. Şekil 4.5. (b)'de H-5 bünyesinde kalıntı içinde büyümüş iğnemi ikincil müllit tanecikleri görülmektedir. Ayrıca alümina tanelerinin müllit alanlarının içinde ve çevresinde yoğunlaştığı, bu nedenle de mukavemetin H-5 denemesinde daha fazla çıktığı düşünülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.5. (a) H-5 denemesinin SEM görüntüsü (x 1500 büyütme)
(b) H-5 denemesinin SEM görüntüsü (x 4500 büyütme)
(Örnek parlatılmış ardından %10'luk HF çözeltisinde 30 sn dağlanmıştır.)

Maity ve arkadaşları [20, 21] bir miktar kuvarsın sillimanit ve feldspatında kordierit ile yer değiştirmesi durumunda mukavemetin arttığını belirtmişlerdir. Onların hipotezine göre sillimanit ve kordierit cam matris içinde dağıtıcı katılar olarak davrandıklarından burada mukavemet artışı Bölüm 2.3.3.'de belirtildiği gibi dağılımı kuvvetlendirme etkisi ile olmuştur. Benzer şekilde bu çalışma kapsamında kuvars yerine sillimanit, feldspat yerinede kordierit ilave edilerek mukavemet değişikliği incelenebilir.

Holmstrom [28, 29] yapmış olduğu çalışmada ergitici olarak feldspat yerine nefelin siyanitin kullanımıyla mukavemetin olumlu yönde değiştiğini belirtmiştir. Bunun nedeni nefelin siyanitin feldspattan daha az serbest kuvars içermesi ve kalıntı kuvars kristallerine yakın genleşme katsayısına sahip bir camsı faz oluşumuna neden olmasıdır. Böylelikle kuvarsın tersinme reaksiyonu nedeni ile oluşabilecek çatlak için bünyede daha az kuvvet mevcut olacaktır. Bu çalışmada da yapılan denemelerde (İşletme – H-5) feldspat yerine nefelin siyanit koyularak mukavemetin nasıl değiştiği gözlenebilir.

Chen ve arkadaşları [27] yaptıkları çalışmada toz kaolen ve kalıpla preslenmiş kaolenin sinterleme sonucunda yapılarındaki müllit morfolojilerinin farklı olduğunu belirtmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak tercihli yönlendirilmiş olarak hazırlanan kaolen kullanılması, sonuçta oluşan müllitin de bu özellikte olmasına imkan tanır. Müllit oluşumu fazla miktardaki sıvı faz nedeniyle. Sıvı faz düşük enerjili kristallografik yüzeylerin oluşumuna olanak sağlar ki bu bölgelerde de müllit iğnecikleri oluşur. Müllit oluşumu için başlangıç malzemesi olarak kalıpla preslenmiş kaolenin ekonomik olarak ek bir getirisi olmasına rağmen, düşük proses sıcaklığı ve homojen bir mikroyapı eldesi sağladığından birtakım avantajları da beraberinde getirir [27].

4.6. XRD Sonuçları

Hazırlanan tüm numunelerin toz haline getirildikten sonra %5 LiF ilavesi ile birlikte çekilen XRD analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6'da gösterildiği gibidir.

Şekil 4.6'dan da görüldüğü gibi %100 kuvarsın ilave edildiği işletme denemesinde diğerlerinden farklı olarak korund fazı bulunmamaktadır. İlave edilen alümina miktarı arttıkça korund fazına ait pikin şiddeti de artmakta ve H-5 denemesinde maksimuma ulaşmaktadır. Kuvars yerine %100 alümina'nın ilave edildiği H-5 denemesinde de eser miktarda kuvars bulunmaktadır.

Şekil 4.6'da pik yüksekliklerinden de görülebileceği gibi işletme denemesinde kuvars miktarı en fazladır. Kuvars yerine alümina ilave edildikçe yani azalan kuvars, artan alümina miktarına bağlı olarak kuvars pikinin şiddeti giderek azalmaktadır. Benzer şekilde kuvars yerine ilave edilen alümina miktarı arttıkça yani sırasıyla H-1, H-2, H-3, H-4, H-5 denemelerinde korund miktarında giderek bir artış görülmektedir.

Mevcut fazlardan kuvars ve müllit miktarlarının yaklaşık olarak oranları hesaplanmaya çalışılmıştır. Bu miktarlar hesaplanırken her numunedeki kuvars ve müllite ait pik şiddetlerinden, üçgen alan formülü kullanılarak, alan hesabı yapılmış ve bu alanlar her numuneye standart olarak ilave edilen LiF'ün pik alanına oranlanmıştır. Yapılan işlem sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Pik alanları kullanılarak hesaplanan kuvars ve müllitin yaklaşık miktarları

	İŞLETME	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
Kuvars'ın pik alanı / LiF pik alanı	0,38	0,18	0,26	0,13	0,04	-
Müllit'in pik alanı / LiF pik alanı	0,52	0,38	0,48	0,42	0,55	0,48

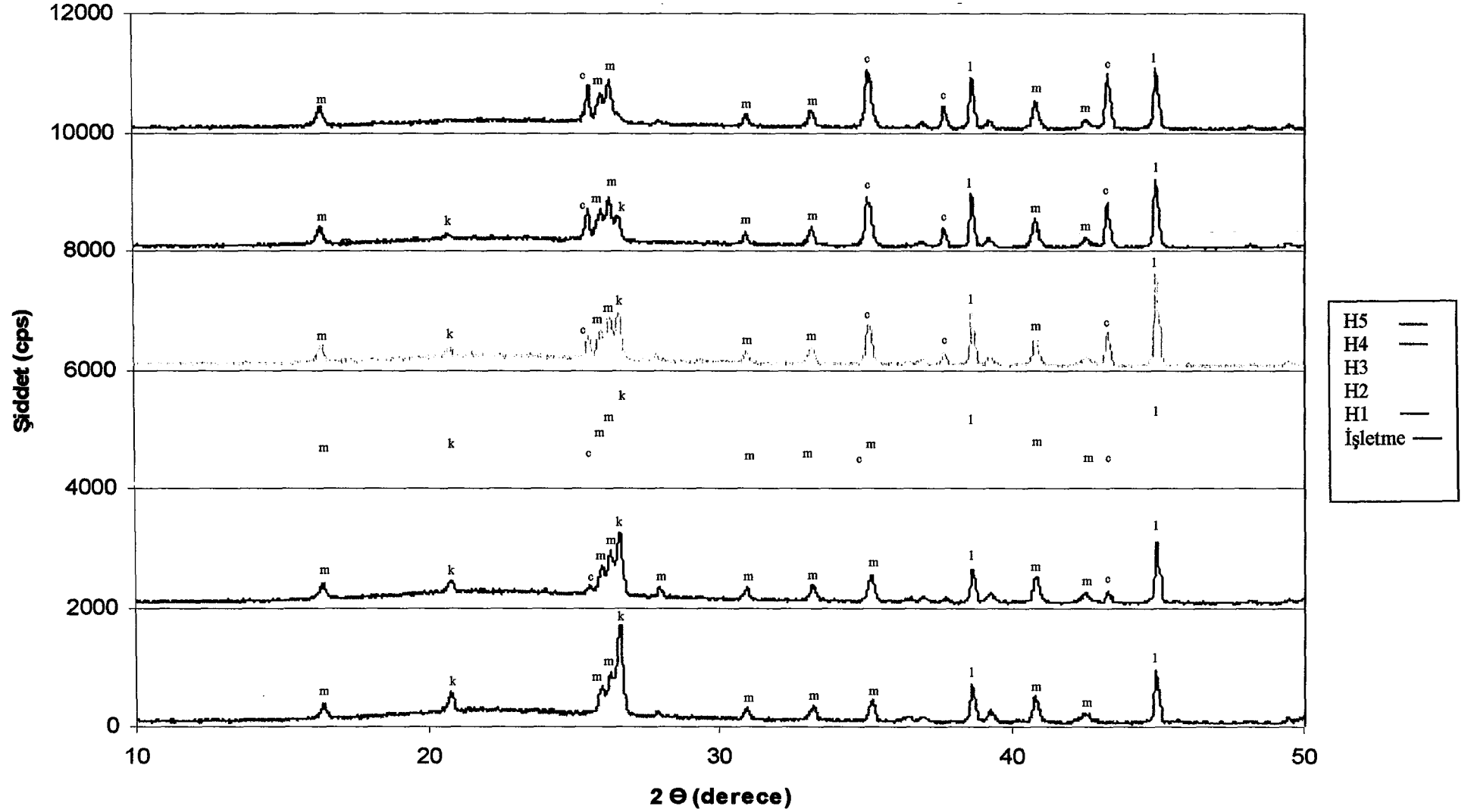
Hesaplamalarda kuvarsın 20,8; müllitin 40,8; LiF'ün 44,9 2θ açısı değerlerine karşılık gelen pikleri alınmıştır. Pik alanları üçgen alan formülü kullanılarak hesaplandığından ölçümlerin çok hassas olduğu söylenemez. Sadece

relatif olarak karşılaştırma yapabilmek amacıyla hesaplama yapılmıştır. Kesin sonuçları elde edebilmek için numunelerin Kantitatif XRD yöntemi ile analiz edilmesi gerekmektedir. Ancak bünyemizdeki laboratuvar koşulları uygun olmadığından dolayı bu analiz yapılamamıştır.

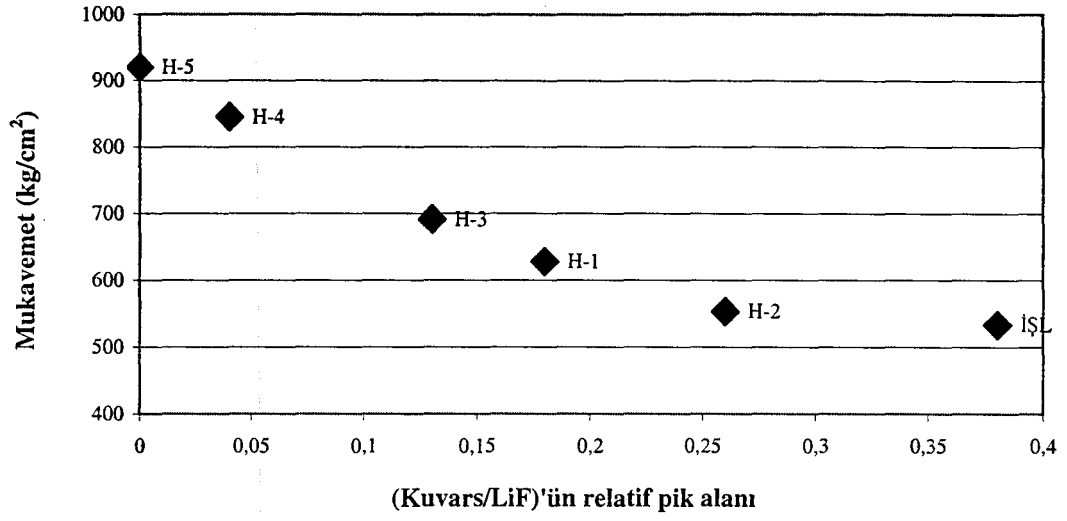
Çizelge 4.5'ten de görüldüğü gibi kuvars yerine alümina ilave edildikçe yani sırasıyla H-1, H-3 ve H-4'de kuvars miktarı azalmış ve H-5'de eser miktarda kuvars bulunmuştur (Şekil 4.7). Değerlerden H-2'ye ait olanlar bu yaklaşıma uymamaktadır. Bunun da deneme prosesi esnasında yapılmış olabilecek muhtemel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tüm denemeler için analizlerde yer alan müllit fazı Çizelge 4.5'e göre benzer şekilde relatif olarak karşılaştırıldığında, elde edilen değerler arasında mukavemet artışı açısından karşılaştırma yapılabilecek bir bağlantı bulunamamıştır. Dolayısıyla kuvars yerine alümina ilave edilmesiyle bünye mukavemetinde meydana gelen artışın direk olarak oluşan müllit faz miktarıyla alakalı bir durum olmadığı söylenebilir (Şekil 4.8).

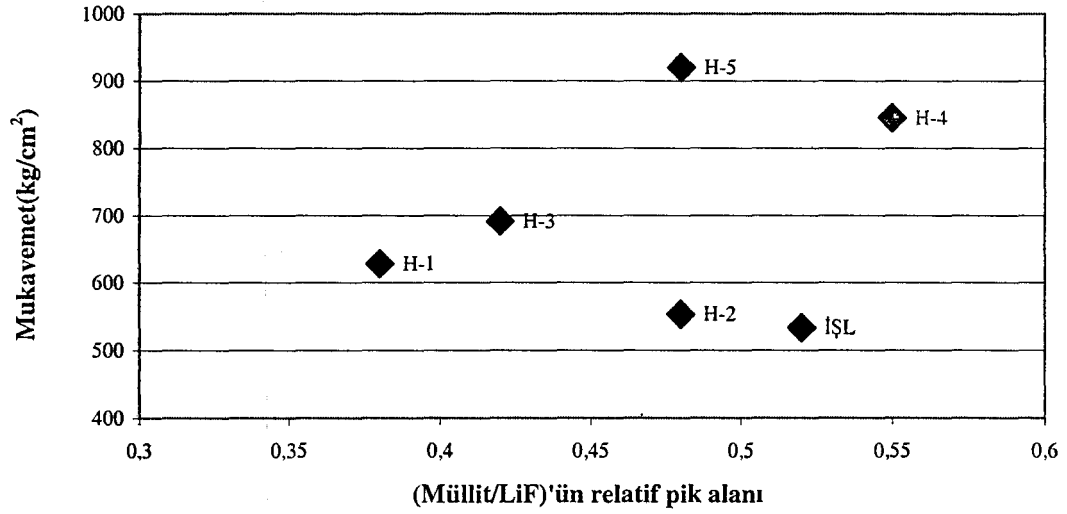
Yukarıda belirtilenler doğrultusunda Çizelge 4.5'de ki verilerden yola çıkarak, (Kuvars / LiF)'ün ve (Müllit / LiF)'ün pik alanlarına karşı mukavemet eğrileri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.3. Hazırlanan tüm numunelerin (İşletme, H-1, H-2, H-3, H-4, H-5) karşılaştırmalı XRD sonuçları.
 (m: Müllit [$Al_6Si_2O_{13}$], k: Kuvars [SiO_2], l: Griceite [LiF], c: Korund [Al_2O_3])



Şekil 4.7. (Kuars / LiF)'ün pik alanına karşı mukavemet değişimi



Şekil 4.8. (Müllit / LiF)'ün pik alanına karşı mukavemet değişimi

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada porselen bünyesinde kuvars yerine alümina ilave edilerek mukavemette meydana gelen değişim incelenmiştir. Yapılan çalışmada standart olarak işletme reçetesi baz alınmıştır. Reçetede tüm bileşenler sabit kalmak üzere; işletme reçetesinde bulunan kuvars belirlenen oranlarda alümina ile karıştırılmış ve alümina'nın mukavemet üzerine olan etkileri araştırılmaya çalışılmıştır.

%100 Kuvarsın kullanıldığı işletme reçetesine göre, kuvars yerine %100 alüminanın kullanıldığı H-5 reçetesinde bünye mukavemetinde görülen artış yaklaşık olarak %73 dolaylarındadır.

Bu çalışmada kullanılan kuvarsın tane boyutu alümina dan daha büyük olduğundan, bünyede kuvars içeriği arttıkça iri taneli kuvarsta çatlak oluşma olasılığı da artarak mukavemette bir düşüşe neden olmuş olabilir. Dolayısıyla başka bir çalışmada bire bir karşılaştırma yapabilmek için aynı tane boyutuna sahip kuvars ve alümina birbirlerinin yerine kullanılarak mukavemette oluşan değişim incelenebilir. Yada ortalama tane boyutu $15\mu\text{m}$ olan alümina kullanılabilir. Böylelikle büyük taneler küçük tanelere göre daha az sıkı paketleneceğinden Çizelge 4.2'de belirtilen H-5'e ait pişme küçülmesi değerinde de azalma görülebilir. Aynı zamanda tane boyutu daha büyük alümina kullanılacağından maliyet yönünden de kazanç sağlanmış olabilir. Çizelge 4.2'ye göre işletme ve H-5 denemelerinde pişme küçülmesini dengeleyebilmek için sıcaklık bir miktar artırılabilir. Optimum sıcaklık yapılacak denemelerle belirlenebilir. Böylelikle sıcaklık artışı aynı zamanda müllit morfolojisini iğnesel tanelerin oluşumu yönünde daha da geliştireceğinden mukavemette de bir artış gözlenebilir.

Çizelge 4.3'ten de görüldüğü gibi bünye kompozisyonları farklı olmasına rağmen kuvars yerine alümina ilave edildiğinde yani bünyenin kuvars içeriği azaldıkça bulk yoğunluğun arttığı görülmektedir. Çünkü α -alümina'nın yoğunluğu kuvars'a oranla daha yüksektir ($d_{\alpha\text{-Alümina}}=3,98\text{ mg/m}^3$, $d_{\text{kuvars}}=2,65\text{ mg/m}^3$).

Çizelge 4.3'ten de görüldüğü gibi ölçümler sonucunda bulk yoğunluğun görünen yoğunluğa eşit çıkması ve tüm numunelerden alınan örneklere yapılan su

emme sonuçlarının da sıfır çıkması, sinterlenen malzemenin %100 yoğun olduğunu yada mevcut porların hepsinin kapalı por olduğunu gösterir. %100 yoğun bir malzeme eldesi oldukça kontrollü bir proses gerektirdiğinden, numunelerde kapalı porların mevcut olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi bünye içinde mevcut kuvars miktarının en fazla olduğu işletme reçetesinde mukavemet en düşük iken, kuvars yerine %100 alümina’nın ilave edildiği H-5 reçetesinde mukavemet maksimuma ulaşmıştır. İşletme reçetesinde kuvars miktarı yüksek olduğundan, kuvars ve cam faz arasındaki termal genleşme uygunsuzluğu nedeniyle soğuma esnasında bu genleşme farklılığının kuvars taneleri üzerinde çatlaklar meydana getirdiği düşünülmektedir.

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi kuvars taneleri üzerinde çok sayıda çatlak görülmektedir ve bu çatlaklar mukavemeti olumsuz yönde etkilemektedir.

Şekil 4.6’da hazırlanan tüm numunelerin XRD sonuçlarına karşılaştırmalı olarak bakıldığında genel olarak bünyeye kuvars yerine alümina ilave edildiğinde kuvars pikinin şiddetinin giderek azaldığı, korund pikinin şiddetinin de giderek arttığı görülmüştür. Şekil 4.5’ten de görülebildiği gibi ilave edilen alümina’nın tamamı H-5 bünyesi içerisinde çözünmemiştir. Zaten Şekil 4.6’daki XRD analizinden de görüldüğü gibi bünyeye alümina ilave edildikçe müllit pikinin şiddetinde bariz bir artış görülmezken, korund pikinin şiddeti giderek artmaktadır. Bu da mevcut alümina tanelerinin tamamının müllit oluşumuna katkı sağlayabilecek şekilde çözünmediği fikrini desteklemektedir. Ancak alümina tanelerinin keskin köşeli değil de yuvarlak köşeli hatlara sahip olması kısmen çözündüğünün bir göstergesidir (Şekil 4.5).

Şekil 4.5’de H-5 denemesinde kalıntı içinde büyümüş iğnesel ikincil müllit tanecikleri görülmektedir. Ayrıca alümina tanelerinin müllit alanlarının içinde ve çevresinde yoğunlaştığı bu nedenle de mukavemetin H-5 denemesinde fazla olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda; kuvars ve alüminanın hammadde maliyetleri arasında ton başına yaklaşık 500 Euro gibi bir farklılığın olmasına (Kuars: 65 Euro/ton ; Alümina: 565 Euro/ton) ve bununda işletme reçetesine oranla H-5 reçetesinin maliyetini yaklaşık 2 katına çıkarmış olmasına rağmen

mukavemette görülen %70'lik büyük artış, işletmeciler tarafından alüminanın tercih edilebileceğini göstermiştir.

Sofra eşyası üretiminde özellikle otel porselenlerinde formlar dayanıklılığı bir miktar daha artırmak amacıyla oldukça kalın tasarlanmaktadır. Bu da hem mamülün ağırlığını arttırmakta hem de göz estetiği açısından hoş karşılanmamaktadır. Oysa alüminalı porselen hamuru kullanılarak diğer tüm sofras eşyası ürünleri ve özellikle otel porselenleri içinde ince formlar rahatlıkla tasarlanabilir.

MOR eşitliği kullanılarak işletme ve H-5 denemeleri için diğer tüm bileşenler sabit kalmak üzere, kalınlık açısından bir karşılaştırma yapılacak olursa; işletme çamuru ile şekillendirilecek mamüllerin kalınlığının H-5'e oranla 1,3 kat daha fazla olacağı sonucuna ulaşılır. Alümina'nın yoğunluğunun, kuvarsın yoğunluğundan ($d_{\alpha\text{-Alümina}} = 3,98 \text{ mg/m}^3$, $d_{\text{kuvars}} = 2,65 \text{ mg/m}^3$) daha yüksek olmasına rağmen göze daha hoş görünmesi nedeniyle ince formların tercih edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] ARCASOY, A., *Seramik Teknolojisi*, Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları, İstanbul, 130-139 (1995).
- [2] CARTY, W.M. ve SENAPATI, U., *Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior*, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 3-20 (1998).
- [3] TANIŞAN, H.H. ve METE, Z., *Seramik Teknoloji'si ve Uygulaması*, İzmir, 213 (1986).
- [4] ZOELLNER, A., *Some chemical and physical properties of porcelains*, Sprechsaal, **41**, 471-73 (1908).
- [5] SANE, S.C. ve COOK, R.L., *Effect of grinding and firing treatment on the crystalline and glass content and the physical properties of whiteware bodies*, J. Am. Ceram. Soc., **34**, 145 (1951).
- [6] MATTYASOVSKY, L. ve SOLNAY, Z., *Mechanical strength of porcelain*, J. Am. Ceram. Soc., **40**, 299-306 (1957).
- [7] LEE, W.E. ve IQBAL, Y., *Influence of mixing on mullite formation in porcelain*, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 2583-86 (2001).
- [8] SAINZ, M.A., SERRANO, F.J., AMIGO, J.M., BASTIDA, J. ve CABALLERO, A., *XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures*, J. Eur. Ceram. Soc., **20**, 403-12 (2000).
- [9] CHAUDHURI, S.P. ve SARKAR, P., *Constitution of porcelain before and after heat-treatment. Part II; Aspect ratio and size-distribution of mullite*, J. Eur. Ceram. Soc., **16**, 851-55 (1996).
- [10] CARTY, W.M. ve PINTO, B.M., *Effect of filler size on the strength of porcelain bodies*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **23**, 95-105 (2002).
- [11] PINTO, B., *Effect of filler particle size on porcelain strength*, M.S. Thesis, New York State College of Ceramics, Alfred University, Alfred, New York, (2001).
- [12] SEYMOUR, D., *Phase evolutions in electrical porcelains during firing*, M.S. Thesis, New York State College of Ceramics, Alfred University, Alfred, New York (2000).

- [13] CARTY, W., *Observations on the glass phase composition in porcelains*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **23**, 79-94 (2002).
- [14] LUNDIN, S.T., *Microstructure of porcelain*, NBS Misc. Publ., 257, 93-106 (1964).
- [15] RADO, P., *The strange case of hard porcelain*, Trans. Br. Ceram. Soc., **70**, 131-39 (1971).
- [16] WARSHAW, S.I. ve SEIDER, R., *Comparison of strenght of triaxial porcelains containing alumina and silica*, J. Am. Ceram. Soc., **50**, 337-42 (1967).
- [17] DAVIDGE, R.W., *Mechanical properties of ceramic materials*, Contemp. Phys., **10**, 105-24 (1969).
- [18] DAVIDGE, R.W., *Mechanical properties of ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K, 86 (1979)
- [19] HASSELMAN, D.P.H ve FULRATH, R.M., *Proposed fracture theory of a dispersion- strengthened glass matrix*, J. Am. Ceram. Soc., **49**, 68-72 (1966).
- [20] MAITY, S. ve SARKAR, B.K., *Development of high-strength whiteware bodies*, J. Eur. Ceram. Soc., **16**, 1083-88 (1996).
- [21] MAITY, S., MUKHOPADHYAY, T.K. ve SARKAR, B.K., *Sillimanite sand feldspar porcelains: I. Vitrification behavior and mechanical properties*, Interceram, **45**, 305-12 (1996).
- [22] BLOOGETT, W.E., *High-strength alumina porcelains*, J. Am. Ceram. Soc. Bull., **40**, 74-77 (1961).
- [23] HARADA, R., SUGIYAMA, N. ve ISHIDA, H., *Al₂O₃- strengthened feldspathic porcelain bodies: Effects of the amount and particle size of alumina*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **17**, 88-98 (1996).
- [24] DOĞAN, Ş., *Açıklamalı Seramik Teknolojisi*, Birsen yayınevi, İstanbul, Türkiye, 65-72 (1985).
- [25] ECE, O.I., NAKAGAWA, Z., *Bending strength of porcelains*, Ceramic International, **28**, 131- 40 (2002).

- [26] BAKR, I.M. ve NAGA, S.M., *Role of B₂O₃ in formation of mullite from kaolinite and α -Al₂O₃ mixtures*, British Ceramic Transactions, **101**, 133-135 (2002).
- [27] CHEN, C.Y., LAN, G.S. ve TUAN, W.H., *Microstructural Evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts*, Ceramic International, **26**, 715-720 (2000).
- [28] HOLMSTROM, N.G., *Fast-firing of triaxial porcelain*, Am. Ceram. Soc. Bull., **60**, 470 – 73 (1981).
- [29] HOLMSTROM, N.G., *Fast firing of triaxial porcelain*, Eng. Sci. Proc., **1**, 780-87 (1980).
- [30] COMER, J.J., *Electron microscopy studies of mullite development in fired kaolinites*, J. Am. Ceram. Soc., **43**, 378-84 (1960)
- [31] PERRY, C., *Microstructural evolution in alumina porcelains*, B. S. Thesis, New York State College of Ceramics, Alfred Univesity, Alfred, New York (1997).