

**FARKLI HAMMADDELERİN
PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARIN
BAZI ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

Asuman ÜNLÜER
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz 2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Asuman Ünlüer'in Farklı Hammaddelerin Parlatılmış Porselen Karoların Bazı Özelliklerine Etkileri başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 16/06/2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. EMEL ÖZEL
Üye :	Doç. Dr. ENDER SUVACI
Üye :	Yard. Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurul'nun
..... Tarih ve Sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI HAMMADELERİN PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARIN BAZI ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Asuman ÜNLÜER

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Emel ÖZEL

2008, 87 sayfa

Porselen karolar aşınma, dona, lekelenmeye ve kimyasallara karşı yüksek dayanıma, yüksek mekanik özelliklere sahip ürünlerdir. Bu ürünlerde teknik özelliklerinin yanında estetik görünüm de oldukça önemlidir. Özellikle parlatılmış porselen karoda estetik kalitesini arttırmak için iyi parlatılmış yüzey istenmektedir. Bu nedenle aşınma ve parlatma esnasında yüksek mekanik özellikler gerektirmektedir. Bu çalışmanın amacı, farklı hammaddelerin parlatılmış porselen karo bazı özelliklerine etkilerini araştırmaktır. Parlatılmış porselen karoda yüzey kalitesini etkileyen en önemli parametrelerden biri sinterlenme esnasında oluşan kapalı porlardır. Sıvı fazın viskozitesi düşürülerek kapalı porlar minimize edilebilir. Bu nedenle, bu çalışmada ergiticilik özelliği yüksek olan borik asit, cam kırığı, nefelin siyenit ve petalit gibi hammaddeler kullanılmıştır. İki ayrı standart reçeteye farklı oranlarda bu hammaddeler ilave edilerek hazırlanan numuneler parlatılıp, leke, mukavemet, renk, pişme küçülmesi ve su emme gibi testler uygulanmıştır. Böylece kullanılan hammaddelerin porselen karo teknik ve estetik özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Porselen karo, leke direnci, yardımcı hammaddeler

ABSTRACT

Master of Science Thesis

EFFECTS OF DIFFERENT RAW MATERIALS ON SOME PROPERTIES OF POLISHED PORCELAIN TILES

Asuman ÜNLÜER

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

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Emel ÖZEL

2008, 87 pages

Porcelain tiles which have high wear, freezing, stain and chemical resistance, high mechanical properties. Aesthetical appearance is very important near the technical properties in these products. Especially, for increasing aesthetical quality, good polished surface is wanted in polished porcelain tiles. For this reason, high mechanical properties are needed during wearing and polishing. The aim of this study was investigated effects of different raw materials on some properties of polished porcelain tile. In polished porcelain tile, one of the important parameter of affecting stain resistance is closed porosity which is occurred during sintering. By the liquid phase viscosity decreasing, closed pores can be minimized. For this reason, boric acid, waste glass, nepheline syenite and petalite which have higher fluxing ability were used in this study. These raw materials were added to two different composition with different ratios and prepared samples were polished and applied stain, strength, color, firing shrinkage and water absorption tests. Thus, the effects of using raw materials on the technical and aesthetical properties of porcelain tiles were investigated.

Keywords: Porcelain tile, stain resistance, fluxing agents

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım esnasında bilgisini, deneyimlerini ve sonsuz yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Do Dr. Emel ÖZEL'e;

alıŐmalar esnasında tüm hammaddeler ve teknik olanaklardan yararlanmamı sağlayan HİTİT SERAMİK A.Ő. fabrikasına;

Hayatım boyunca beni hiç yalnız bırakmayan ve daima beni destekleyen canım annem ve babama;

Varlığıyla ve desteğiyle bana güç veren sevgili niŐanlım Sami BAYAZIT'a;

Tez çalıŐmalarım esnasında bana destek ve yardımcı olan canım arkadaşlarım Pınar UĞUR ve Derya YeŐim TUNÇEL'e

Tüm kalbimle teşekkür ederim.

Asuman ÜNLÜER

Temmuz 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. PARLATILMIŞ PORSELEN KARODA LEKELENME DİRENCİ 4	
2.1. Lekelenme Direncini Etkileyen Parametreler.....	6
2.1.1. Başlangıç kompozisyonunda kullanılan kuvars miktarı.....	6
2.1.2. Başlangıç kompozisyonunda kullanılan kuvars tane boyutu.....	8
2.1.3. Hammadde karışımının öğütme süresi.....	9
2.1.4. Sinterleme davranışı.....	11
2.1.5. Sinterleme sıcaklığı.....	13
2.2. Kullanılan Yardımcı Hammaddeler.....	14
2.2.1. Borik asit.....	15
2.2.2. Nefelin siyenit.....	16
2.2.3. Spodümen ve petalit.....	17
2.2.4. Cam kırığı (atığı).....	19
2.2.5. Manyezit.....	20
2.3. Yardımcı Hammaddelerin Porselen Karo Özelliklerine Etkileri Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	22
2.3.1. Borik asidin porselen karoya etkileri.....	22
2.3.2. Nefelin siyenitin porselen karoya etkileri.....	23
2.3.3. Spodümenin porselen karoya etkileri.....	24
2.3.4. Cam kırığının porselen karoya etkileri.....	26
2.3.5. Manyezitin porselen karoya etkileri.....	27
3. AMAÇ	29
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30

4.1. Porselen Karo Üretim Süreci.....	30
4.1.1. Kullanılan hammaddeler.....	31
4.2. Yapılan Ölçümler ve Analizler.....	34
4.2.1. Tane boyut analizi.....	34
4.2.2. X-Işınları difraktometre cihazı (XRD) ile kantitatif faz analizi.....	34
4.2.3. Çamur viskozite ve yoğunluk ölçümü.....	34
4.2.4. Ham karo yoğunluğu.....	34
4.2.5. Pişme küçülmesi.....	34
4.2.6. Su Emme, yığınsal yoğunluk ve açık porozite ölçümü.....	34
4.2.7. Optik dilatometre ve ısı mikroskobu analizi.....	35
4.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı karkterizasyonu.....	35
4.2.9. Mukavemet analizi.....	35
4.2.10. Renk ölçüm analizi.....	35
4.2.11. Lekelenmeye dayanıklılık testi.....	35
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	38
5.1. Hammaddelerin XRD ile Kantitatif Faz Analizi.....	38
5.2. Hammaddelerin Tane Boyut Analizi Sonuçları.....	40
5.3. Isı Mikroskobu Sonuçları.....	41
5.4. Çamur Viskozite ve Yoğunluk Sonuçları.....	42
5.5. Optik Dilatometre Sonuçları.....	44
5.6. Ham Yoğunluk, Pişme Küçülmesi, Su Emme, Yığınsal Yoğunluk ve Açık Porozite Sonuçları.....	53
5.7. Pişmiş Bünyelerin XRD Analizleri.....	58
5.8. Renk Analizi Sonuçları.....	60
5.9. Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikroyapı Karakterizasyonu...	62
5.10. Ham ve Pişmiş Mukavemet Sonuçları.....	78
5.11. Lekelenmeye Dayanıklılık Testi Sonuçları.....	80
6. GENEL SONUÇLAR VE TAVSİYELER.....	84
KAYNAKLAR.....	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Porselen karo yüzey mikroyapısında parlatma sonrası gözlemlenen por ve çatlak çeşitleri.....	4
2.2. a) ve b) kolay temizlenebilen yüzeylerin mikroyapı görüntüleri, c) kısmen temizlenebilen yüzeyin mikroyapı görüntüsü, d) zor temizlenebilen yüzeyin mikro yapı görüntüsü.....	6
2.3. Başlangıç kompozisyonundaki kuvars miktarının pişmiş üründe kalan kuvars miktarına oranı	7
2.4. Kuvars miktarının artışı ile % porozite değişimi.....	7
2.5. a) %12,5 kuvars içeren ve b) %50 kuvars içeren numunelerin SEM görüntüleri.....	8
2.6. Kuvars tane boyutu ile pişmiş üründe kalan kuvars miktarının kıyaslanması.....	9
2.7. a) Ortalama tane boyutu 42,5 µm olan ve b) ortalama tane boyutu 3,4 µm olan numunelerin SEM görüntüleri.....	9
2.8. Farklı sürelerde öğütülen numunelerin por boyut dağılımı.....	10
2.9. Farklı öğütme süreleri uygulanan numunelerin SEM görüntüleri.....	11
2.10. Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi.....	12
2.11. Porselen bünyede izotermal sinterlemede (1200°C) kabalaşmaya örnek.....	13
2.12. a) 1160, b)1220 ve c)1240°C’de sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri.....	13
2.13. Porozite ile sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki.....	14
2.14. Dünya Bor Rezervleri.....	15
2.15. Toplam Bor Rezervi.....	15
4.1. Parlatılmış porselen karo üretim şeması.....	30
4.2. TS EN ISO 10545-14’e göre leke sınıfları.....	37
5.1. Nefelin siyenitin XRD analizi sonucu.....	38
5.2. Petalitin XRD analizi sonucu.....	39
5.3. Cam kırığı XRD analizi sonucu.....	39
5.4. Kuvars tane boyut dağılımı.....	40

5.5. Cam kırığı tane boyut dağılımı.....	41
5.6. Cam kırığı ısı mikroskobu sonucu.....	42
5.7. 1. standart reçetenin (S-1) maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafiği.....	44
5.8. 1. standart reçeteye ağırlıkça a) % 10 cam kırığı (C-1), b) % 0,5 borik asit (B-1), c) % 10 nefelin siyenit (N-1), d) % 3 petalit (P-1) ilaveleriyle elde edilmiş bünyelerin, maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafikleri.....	47
5.9. 2. standart reçetenin (S-2) maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafiği.....	48
5.10. 2. standart reçeteye ağırlıkça, a) % 10 cam kırığı (C-2), b) % 0,5 borik asit (B-2) c) % 10 nefelin siyenit (N-2), d) % 3 petalit (P-2) ilaveleriyle elde edilmiş bünyelerin, maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre sonuçları.....	51
5.11. 2. standart reçetede ağırlıkça sırasıyla % 0,1 (0,1-B), % 0,3 (0,3-B) ve % 0,5 (B-2) borik asit içeren bünyelerin, maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafikleri.....	52
5.12. 2. standart reçetede ağırlıkça sırasıyla % 5 (5-C), % 10 (C-2) ve % 15 (15-C) cam kırığı içeren bünyelerin, maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafikleri.....	53
5.13. 1220 °C’de sinterlenen 2. reçetelerin XRD analizi sonuçları.....	59
5.14. 1220°C’de sinterlenmiş a) S-1, b) C-1, c) B-1, d) N-1, e) P-1 bünyelerinin SEM görüntüleri.....	65
5.15. 1210°C’de sinterlenmiş a) S-2, b) C-2, c) B-2, d) N-2, e) P-2 bünyelerinin SEM görüntüleri.....	68
5.16. 1220°C’de sinterlenmiş a) S-2, b) C-2, c) B-2, d) N-2, e) P-2 bünyelerinin SEM görüntüleri.....	71

5.17. 1220°C’de sinterlenmiş , a) 0,1B-2 (% 0,1 borik asit ilavesi), b) 0,3B-2 (% 0,3 borik asit ilavesi), c) 0,5B-2 (% 0,5 borik asit ilavesi) bünyelerinin SEM görüntüleri.....	73
5.18. 1220°C’de sinterlenmiş, a) 5C-2 (% 5 cam kırığı ilavesi), b) 10C-2 (% 10 cam kırığı ilavesi), c) 15C-2 (% 15 cam kırığı ilavesi) bünyelerinin SEM görüntüleri.....	75
5.19. 1230°C’de sinterlenmiş, a) S-2, b) N-2, c) P-2 bünyelerinin SEM görüntüleri.....	77
5.20. 1220°C’de sinterlenen S-2, B-2 ve C-2 numunelerinin asitte bekletilmeden önceki leke testi sonuçları.....	80
5.21. 1220°C’de sinterlenen S-2, B-2 ve C-2 numunelerinin asitte bekletildikten sonraki leke testi sonuçları.....	81
5.22. 1230°C’de sinterlenen S-2, P-2 ve N-2 numunelerinin asitte bekletilmeden önceki leke testi sonuçları.....	82
5.23. 1230°C’de sinterlenen S-2, P-2 ve N-2 numunelerinin asitte bekletildikten sonraki leke testi sonuçları.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Kuvars miktarı sabit tutulan numunelerde kullanılan kuvars tane boyutları.....	8
2.2. Öğütme süresine bağlı olarak yığınsal yoğunluk değişimleri.....	10
2.3. Ticari öneme sahip lityum mineralleri.....	17
2.4. Dünyada lityum üreten ülkeler.....	18
2.5. Lityum fiyatları.....	18
2.6. Manyezit dünya rezervleri.....	20
2.7. Türkiye manyezit rezervleri.....	20
2.8. 1997 ve 1998 yılı Türkiye manyezit üretimi.....	21
2.9. Manyezitli ve manyezitsiz bünyelerin kimyasal, fiziksel ve teknik özelliklerinin kıyaslanması.....	27
4.1. Hammaddelerin kimyasal analizleri.....	31
4.2. 1. standart reçeteye göre hazırlanmış reçeteler.....	31
4.3. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış reçeteler.....	32
4.4. Borik asit ve cam kırığının farklı kompozisyonları.....	33
5.1. Çamur viskozite ve yoğunluk değerleri.....	43
5.2.1. reçete ve katkı maddeleri içeren bünyelerin ham karo yoğunluk ve 1210°C’de pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığınsal yoğunluk değerleri.....	54
5.3. 1220°C’de 1.reçetelerin pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığınsal yoğunluk değerleri.....	55
5.4. 2.reçete ve katkı maddeleriyle hazırlanan bünyelerin ham karo yoğunluk ve 1210°C’de pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığınsal yoğunluk değerleri.....	55
5.5. 1220°C’de 2.reçetelerin pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığınsal yoğunluk değerleri.....	56
5.6. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış cam kırığı ve borik asitin farklı oranlarda kullanılması ile elde edilen bünyelerin ham yoğunluk ve 1220°C’de pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığınsal yoğunluk değerleri.....	57
5.7. 1230°C’de 2.reçetelerin pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığınsal yoğunluk değerleri.....	57

5.8. 1. standart reçeteye göre hazırlanmış, 1210 ve 1220 °C’de sinterlenen bünyelerin renk değerleri.....	60
5.9. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış, 1210 ve 1220 °C’de sinterlenen bünyelerin renk değerleri.....	61
5.10. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış, 1230°C’de sinterlenen bünyelerin renk değerleri.....	61
5.11. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış, 1220°C’de sinterlenen cam kırığı ve borik asitin farklı oranlarda kullanılması ile elde edilen bünyelerin renk değerleri.....	62
5.12. Tüm numunelerin ortalama por boyutları ve standart sapmaları.....	78
5.13. 1. ve 2. standart reçeteye göre hazırlanmış bünyelerin kuru ve pişme mukavemet değerleri (N/mm ²).....	79

1. GİRİŞ

Porselen karolar yüksek mekanik özellik, aşınma direnci, dona ve kimyasallara karşı yüksek dayanım gibi mükemmel teknik özellikleri taşıyan cam bağlı malzemelerdir. Son yıllarda dünya çapında porselen karo üretimi diğer seramik ürünlere oranla artmıştır. Bunun nedeni porselen karonun mükemmel teknik özelliklerinin yanında estetik özelliklerinin de gelişmesidir [1]. Özellikle sırsız ürünlerde estetik kalitesini arttırmak için iyi parlatılmış yüzey istenmektedir bu da aşındırma ve parlatma esnasında yüksek mekanik özellikler gerektirmektedir. Bunun sonucu olarak son yıllarda mükemmel teknik performans ve estetik özelliğin kombine edilmiş ürünler üretilmektedir [2].

Porselen karo üretimi son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. Dünya çapında en büyük iki porselen karo üreticisi Çin ve İtalya son beş yıl içinde üretimlerini iki katından fazla arttırmıştır. Aynı zamanda bu iki ülkenin porselen karo üretimi toplam seramik karo üretiminin %50'sinden daha fazladır. Çin üretimi parlatılmış porselen karo üzerine odaklanırken İtalya üretimi parlatılmamış sırlı porselen karo üzerine yönelmiştir. Dünyanın üçüncü porselen karo üreticisi olan İspanya porselen karo üretimindeki büyümeyi yavaş ama güçlü bir şekilde sürdürmektedir [2]. Türkiye'de ise porselen karo üretimindeki artış her geçen yıl hızla artmaktadır. Porselen karo yerel piyasanın %15'ini paylaşmaktadır ve daha da artması beklenmektedir [3].

Porselen karo bünyesi temelde kil (%30-40), feldispat (%45-50), kuvars kumu (%10-15) ve cam-seramik, firit ve pigmentler gibi bazı ilavelerden oluşmaktadır. Kimyasal kompozisyonları ergiticilerin (sodyum veya potasyum feldispat) türüne ve bunların oranına bağlı olarak değişmektedir [4]. Kullanılan hammaddelerde, renklendirici pigment ilavesinin bünye üzerindeki etkisi bünyenin beyazlığına bağlı olduğu için minimum miktarda demir oksit içermelidir [5]. Killer, üretim aşamalarında bünyeye plastiklik ve yaş mukavemet kazandırılırlar aynı zamanda

içerdikleri safsızlıklara göre pişmiş ürünün rengini verirler. Ergitici olarak kullanılan feldispatlar düşük sıcaklıklarda reaksiyon oluşturarak sinterleme sıcaklıklarını düşürürler. Kuvars bünyeye gerçek bir bileşen olarak ya da kil ve feldispattan gelen bir bileşen olarak katılan dolgu maddesidir. Geniş tane boyutu kurutma sırasında çatlaklara karşı direnç sağlar ve pişirme sırasında iskelet ağı oluşturarak pyroplastik deformasyonu engeller. Bünyenin kuru çekmelerini azaltarak ısıl genişmesini kontrol eder. Eriyiğin yüksek sıcaklıklarda viskozitesini kontrol eder [6-7].

Karolar hızlı tek pişirimle, 60 dakikadan daha kısa zamanlarda maksimum $\cong 1200^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktan hızlı soğutmayla ve 5-10 dakikalık bekleme zamanlarıyla sinterlenir ve elde edilen faz kompozisyonu kristal fazlardan, camsı matris içinde yeni bir oluşum olan müllit ve artık fazlar olan kuvars ve feldispattan oluşur [4].

Porselen bünyeler için istenen ana standart çok düşük su emmedir (ISO 13006 ya göre $< \% 0,5$). Endüstriyel sinterleme prosesinde kalan kapalı porozite (genellikle $\% 2-8$ aralığında) tamamen uzaklaştırılmaz. Bünyede kalan kapalı porozite, $<10\mu\text{m}$ den küçük küresel, gazla dolu olan düzensiz şekilli ve küçük porların birleşmesiyle oluşan $50\mu\text{m}$ ye kadar olan kaba porlardan oluşmaktadır. Bu da porselen bünyelerin daha fazla geliştirilmesini sınırlayan ana nedendir [4].

Son günlerde ürünlerin estetik görünümünü arttırmak amaçlı endüstriyel proseste parlatma geniş yer tutmaktadır. Parlatma prosesinde karo yüzeyinden $0,4-0,8\text{ mm}$ aralığında malzemenin çıkarılmasıyla sağlanır [9-10]. Bu aşındırma/parlatma işlemleri karonun yüzey karakteristiğinde çatlak başlangıcı, kusur veya bünye içindeki kapalı porların açık pora dönüşmesi gibi önemli bozunmalara neden olur [11-12]. Tüm parlatılmış karolar özellikle lekelenme etkenlerinin hassaslığında kötü fonksiyonel performans gösterirler. Bu da iç ve dış uygulamalarda kullanımı sınırlamaktadır [12-13].

Lekelenme direnci karonun yüzey mikroyapısal kalitesiyle bire bir bağlantılıdır. Böylece hataların (porlar, çatlaklar, yivler v.b.) miktarı, boyutu ve morfolojisi önem kazanmaktadır [12-14].

Bu çalışmada farklı hammaddelerin porselen karoların fiziksel ve mikroyapı özelliklerine etkileri ve dolayısıyla lekelenme direncine etkileri araştırılmıştır.

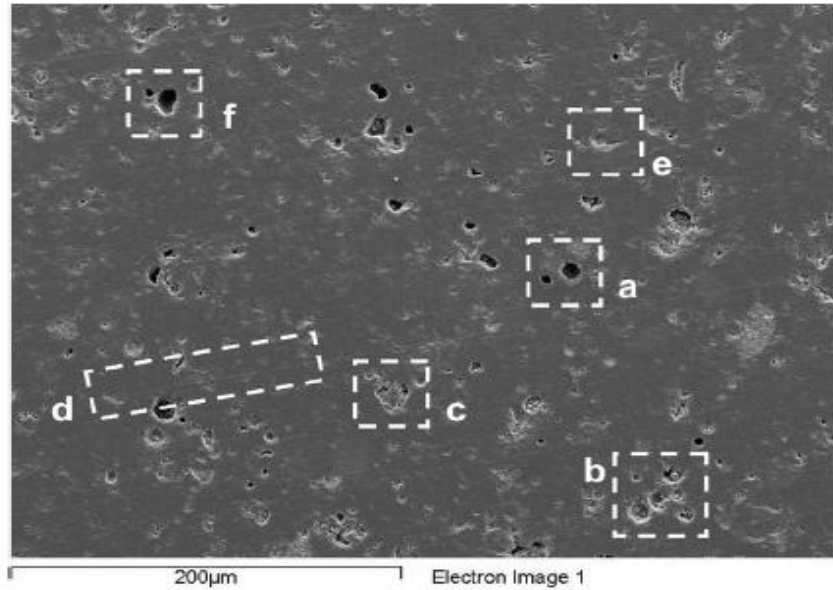
2. PARLATILMIŞ PORSELEN KARODA LEKELENME DİRENCİ

Porselen karo sırlı ve sırsız olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. Sırsız ürünlerde estetik görünüm için çeşitli aşındırma ve parlatma araçları kullanılarak yüzey pürüzsüzlüğü sağlanır. Burada en çok dikkat edilen karo yüzeyinin parlaklığı ve sertliğidir. Ancak bu parametrelerin yanında leke direnci daha da önem kazanmaktadır [15].

Lekelenme direnci büyük ölçüde yüzey mikroyapısına bağlıdır. Yüzeyin lekelenme direncini düşüren başlıca nedenler ya bünye içindeki kapalı porlar ya da parlatma esnasında oluşan çizgiler ve yivlerdir [15]. Parlatma sonrası bu çizikler ve yivlerin minimum olması için SiC (silisyum karbür) ve türevi aşındırıcılarla kabadan inceye doğru parlatma yapılır [16].

Yüzeyin leke direncini ölçerken temizlenebilme terimi devreye girmektedir. Yüzeydeki hataların (por, çatlak, çizik v.b.) miktarı, boyutu ve dağılımına göre temizlenebilme testleri uygulanır ve lekelenme direnci ölçülür [15].

M. Dondi ve ark. (2005) parlatılmış porselen karoda lekelenme direnci üzerine yaptıkları çalışmada porselen karo yüzeyinde bulunan porları leke tutma durumuna ve mikro yapısına göre sınıflandırmıştır (Şekil 2.1.) [15].



Şekil 2.1. Porselen karo yüzey mikroyapısında parlatma sonrası gözlemlenen por ve çatlak çeşitleri [15].

Şekil 2.1’de gösterile por ve çatlak çeşitleri şöyle sıralabilir;

- a) Endüstriyel pişirim esnasında oluşmuş gaz dolu 10 µm’den küçük boyuttaki porlar.
- b) Sinterleme esnasında küçük porların birleşmesiyle ya da yaş kompaktın büyük hatalarından kalma 20 µm’den büyük düzensiz şekilli porlar.
- c) Artan streslerle türeyen büyük partikül etrafındaki süreksizlikler. Bunlar genellikle kuvarsın polimorf dönüşümleri esnasında oluşur.
- d) Birkaç milimetre uzunluğunda ve mikrometre genişliğinde çizgiler ve ince yivler.
- e) Genelde genişlikleri 10-20 µm arasında geniş yivler ve yongalar.
- f) İri porların kenarlarındaki aşınmalar [15].

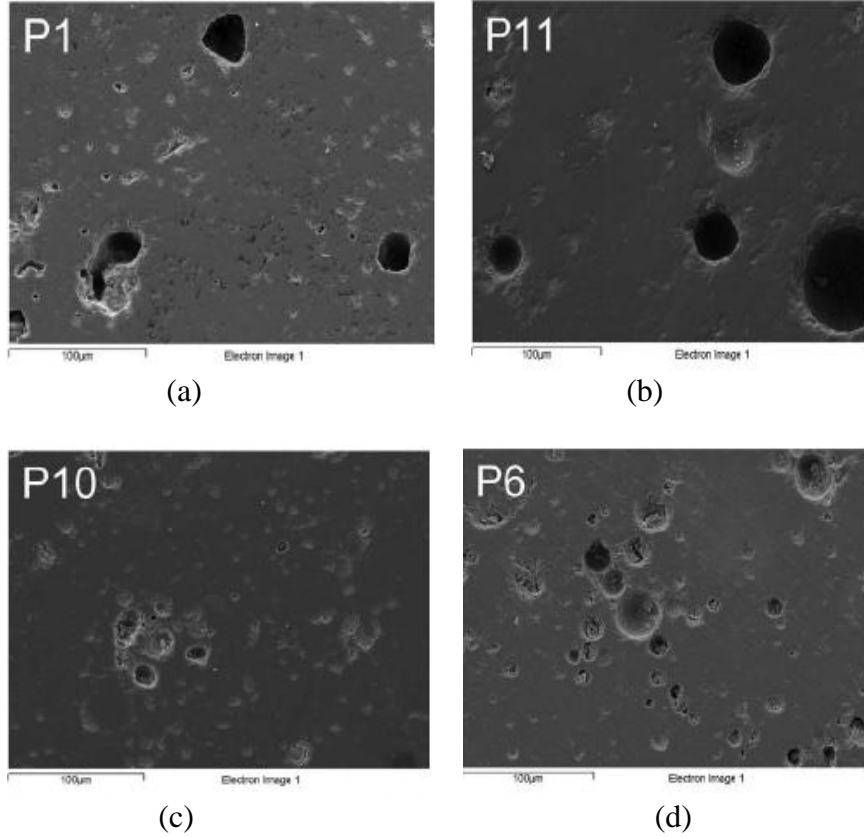
Leke direnci, kirli yüzeyin temizlenebilme özelliğine göre belirlenmektedir. Yüzeylerin temizlenebilmeleri üç ayrı aşamada test edilmektedir;

1. aşama: yüzeylerin su ile hafif yıkanması.
2. aşama: yüzeylerin sıcak su ve nötr deterjanla yıkanması.
3. aşama: alkali deterjan ve fırça yardımıyla yıkanması.

Bu çalışmada, aşamaların sonunda mikroyapı ve leke direnci arasındaki ilişkiyi dört ayrı grupta sıralanmıştır.

- a) 2. aşama ile temizlenen numuneler; kolay temizlenebilen, düşük poroziteye, çok kompakt bir yüzeye ve biraz da kaba porlara (50 µm’nin üzerinde) sahipler.
- b) 3. aşama ile tamamen temizlenmiş numuneler; kaba yuvarlak porlara sahipler.
- c) 3. aşama ile kısmen temizlenmiş numuneler; düzensiz morfolojiye sahipler.
- d) Standart temizleme teknikleri ile temizlenememiş numuneler; geniş por boyut dağılımına sahipler.

Şekil 2.2’de farklı mikroyapıya sahip bu numunelerden SEM görüntüleri verilmiştir [15].



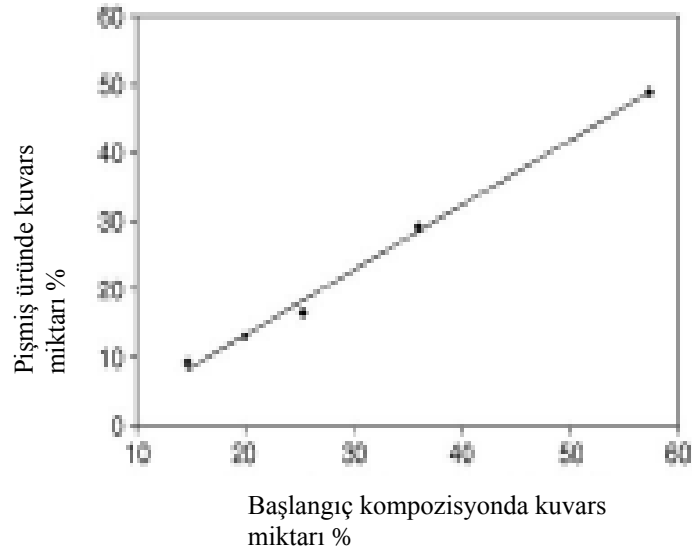
Şekil 2.2. a) ve b) kolay temizlenebilen yüzeylerin mikroyapı görüntüleri, c) kısmen temizlenebilen yüzeyin mikroyapı görüntüsü, d) zor temizlenebilen yüzeyin mikro yapı görüntüsü [15].

2.1. Lekelenme Direncini Etkileyen Parametreler

2.1.1. Başlangıç kompozisyonunda kullanılan kuvars miktarı

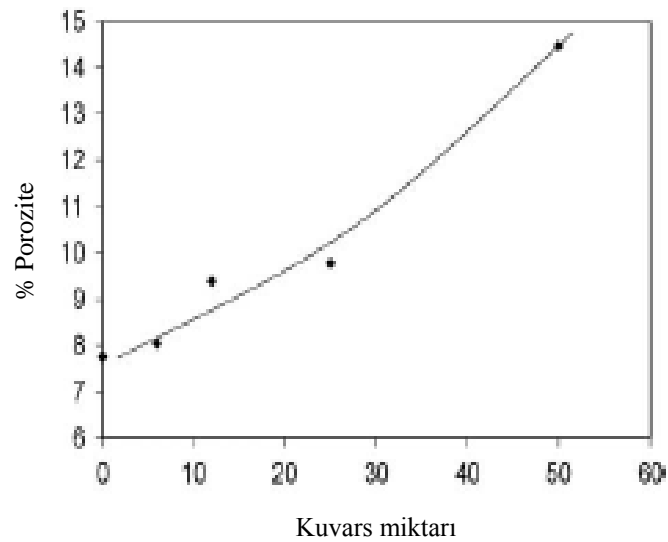
Porselen karolar camısı, kuvars ve müllit gibi kristalin fazları içeren feldispatik anafazından oluşur. Porselen karo üretimine hızlı pişirim uygulandığından dolayı müllit miktarı az (<%7-8) oluşur [17]. Kuvars ana kristalin fazdır. Hızlı pişirimden dolayı başlangıç kuvarsın % 70'inden fazlası çözünmeden kalır. Pişmiş bünyede kuvars içeriği %30 ya da daha fazlası olmalıdır ve hammadde karışımına öğütme prosesi uygulanması sonucu maksimum tane boyutu 45µm'nin altında olmalıdır. Sonuç olarak porselen karonun mikroyapısı ve mekanik özellikleri büyük oranda kuvars miktarına bağlıdır [18]. Kuvars miktarı arttıkça çözünmeyen artık kuvars miktarı da artar (Şekil 2.3) bu da pişmiş ürünün bünyesinde artık kuvars tanelerinin etrafında porlara ve bir takım mikro çatlaklara

neden olur. Bu porlar ve mikro çatlaklar parlatma esnasında yüzeye çıkarak lekelenme direncini düşürürler [16].

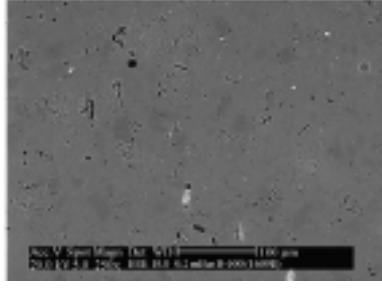


Şekil 2.3. Başlangıç kompozisyonundaki kuvars miktarının pişmiş üründe kalan kuvars miktarına oranı [17].

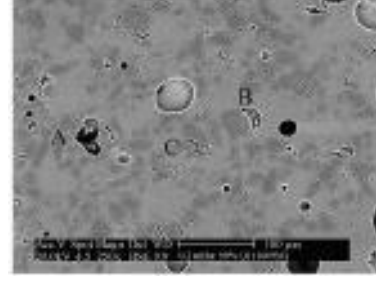
Hunchings ve ark. (2006) yaptığı çalışmada farklı oranda kuvars içeren numunelerde porozite miktarlarını belirlemişlerdir. Bu çalışmada kuvars miktarı artıkça porozite miktarının azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Kuvars miktarının artışı ile % porozite değişimi [16].



(a)



(b)

Şekil 2.5. a) %12,5 kuvars içeren ve b) %50 kuvars içeren numunelerin SEM görüntüleri.

Yine aynı çalışmada kuvars miktarının artmasıyla birlikte porozitenin arttığını elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir (Şekil 2.5). %12,5 miktarında kuvars içeren numunenin mikroyapısındaki por sayısı oldukça az ve por boyutları çok küçüktür. Bununla birlikte %50 oranında kuvars içeren numunenin por boyutu ve miktarı oldukça fazladır [16].

2.1.2. Başlangıç kompozisyonunda kullanılan kuvars tane boyutu

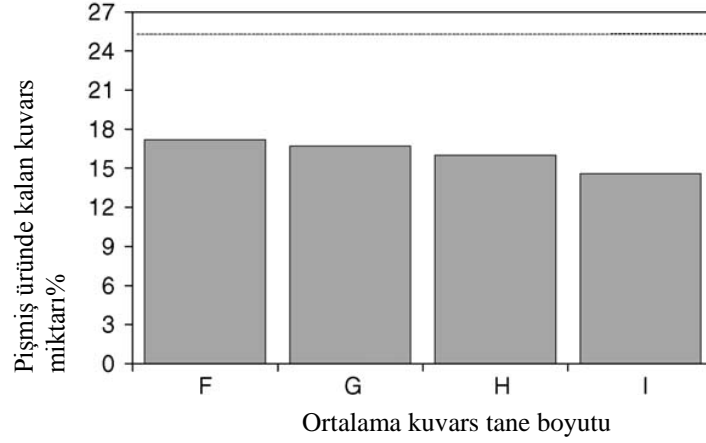
Sanches ve ark. (2006) parlatılmış porselen karolardaki porozite üzerine yaptıkları çalışmalarda kuvars miktarının yanında kuvars tane boyutunun da çok etki olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada, kuvars tane boyutu arttıkça porozitenin arttığı gözlemlenmiştir [17].

Çizelge 2.1’de hazırlanan kompozisyonlarda kullanılan kuvarsın tane boyutları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kuvars miktarı sabit tutulan numunelerde kullanılan kuvars tane boyutları [17].

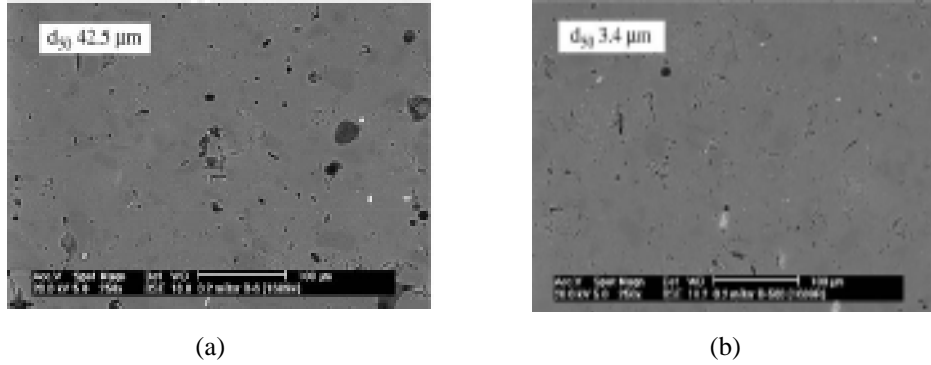
Kompozisyon	F	G	H	I
Ortalama kuvars tane boyutu d_{50} (μm)	42.5	23.5	13.4	3.4

Kuvars tane boyutu azaldıkça artık kuvars miktarı ve bununla birlikte porozite azalmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.6. Kuvars tane boyutu ile pişmiş üründe kalan kuvars miktarının kıyaslanması [17].

Şekil 2.6’da görüldüğü gibi kuvars tane boyutu azaldıkça pişmiş üründe çözünmeden kalan artık kuvars miktarı da azalmıştır. Bu da poroziteyi olumlu yönde etkilemektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. a) Ortalama tane boyutu 42,5 µm olan ve b) ortalama tane boyutu 3,4 µm olan numunelerin SEM görüntüleri [17].

Şekil 2.7’de de görüldüğü üzere kuvars tane boyutu arttıkça mikroyapıdaki por miktarı ve boyutu artmaktadır [17].

2.1.3. Hammade karışımının öğütme süresi

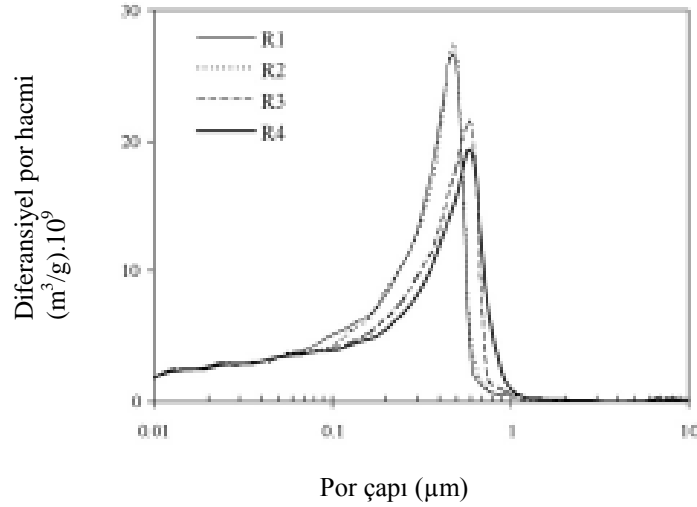
Öğütme süresi birçok seramik üründe olduğu gibi porselen karo ürünlerinde de önemlidir. Hammaddelerin öğünme sürelerine bağlı olarak nihai ürünün yığınsal yoğunluğu ve por boyutları ve miktarı değişir. Amoros ve ark. (2007) yaptığı çalışmada sabit kompozisyonda öğütme süresinin yığınsal

yoğunluklarına, por boyut dağılımlarına, por genişliklerine ve por miktarına etkisi incelemiştir [19]. Elde edilen sonuçlarda öğütme süresi azaldıkça yığınsal yoğunluğun arttığı gözlenmiştir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Öğütme süresine bağlı olarak yığınsal yoğunluk değişimleri [19].

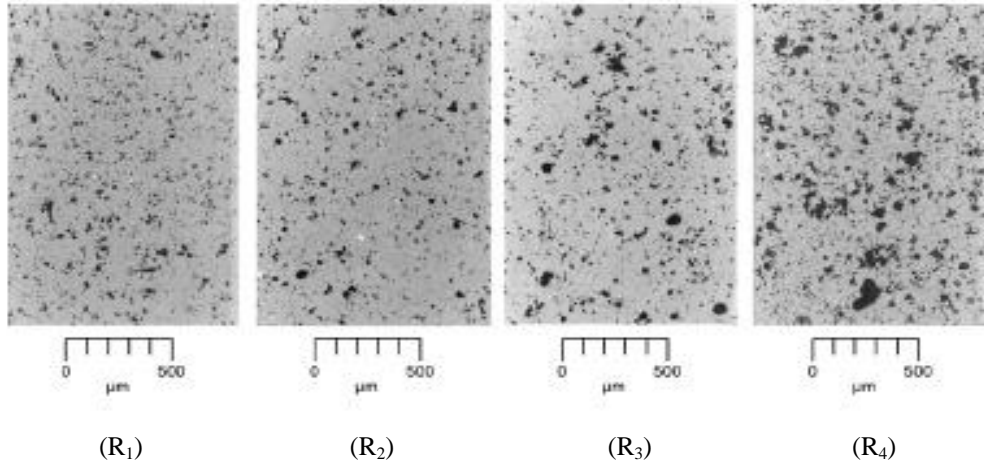
Karışım	Öğütme süresi (dakika)	Bulk yoğunluk (kg/cm ³)
R ₁	30	1885 ± 4
R ₂	26	1903 ± 5
R ₃	16	1934 ± 3
R ₄	10	1962 ± 2

Farklı sürelerde öğütülen numunelerin por boyut dağılımı incelendiğinde ise R₁ ve R₂ numunelerinin daha geniş por boyut dağılımına sahip olduğu ancak por boyutunun küçük olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte R₃ ve R₄ numunelerin de ise daha dar por boyut dağılımı olduğu ancak por boyutunun geniş olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Farklı sürelerde öğütülen numunelerin por boyut dağılımı [19].

Yine aynı çalışmada üretilen numuneler parlatıldıktan sonra mikro yapılarına bakıldığında az öğünmüş numunelerde daha geniş porlar olduğu ve bu numunelerin leke dirençlerinin düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Farklı öğütme süreleri uygulanan numunelerin SEM görüntüleri [19].

2.1.4. Sinterleme davranışı

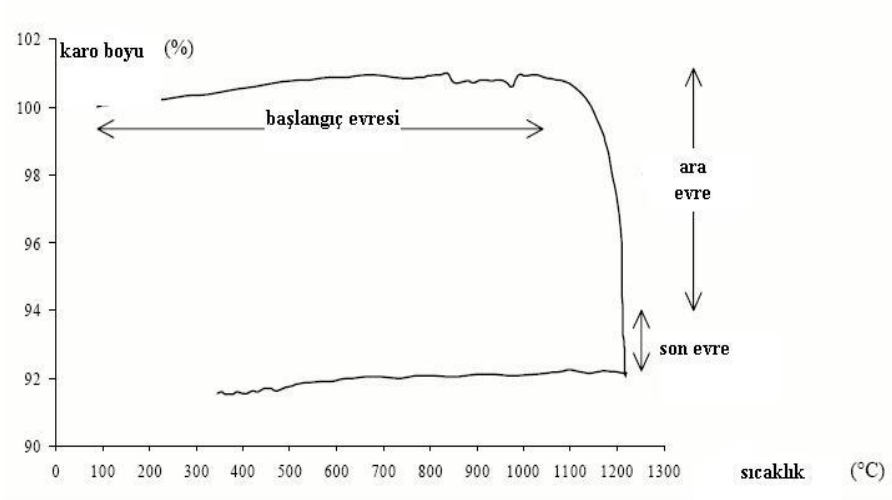
1100°C üzerinde sinterlenen porselen karo bünyelerinde, yoğunlaşma partiküllerin yeniden düzenlenmesi ve viskoz akışla gerçekleşir. Lineer çekme yaklaşık olarak 8 cm/m civarındadır. Yaş bünyedeki geniş tane boyut ve por oranından dolayı pek çok sinterleme mekanizması (erime, porların birleşmesi ve kabalaşma) aynı anda aktif haldedir. Bu da porselen karo bünyesi için yapılmak istenen etkili mikroyapı dizaynını zorlaştırır. Yoğunlaşma, belirli sıcaklıkta eriyiğin viskozitesine bağlı olarak ve sıvı faz içinde katıların çözünürlüğüyle hız kontrollü olarak görülür. Bununla birlikte, son evrede, kabalaşma ve kapalı porları dolduran gazların çözünürlüğü mikroyapıyı etkileyen en önemli olgu haline gelir [4].

Porselen bünyelerin sinterlenmesi süresince etkin olan farklı mekanizmaların her biri hem sıvı fazın kimyasal kompozisyonunu hem de gelişecek faz kompozisyonunu etkilemektedir. Porselen karo bünyelerinin pişirme davranışı üç ana aşamayla karakterize edilmektedir (Şekil 2.10):

- Başlangıç evresi: Düşük boyutta değişiklikler gözlenir, 1050 - 1100 °C arasında oluşur.

- Ara evre: En yüksek yoğunlaşmanın olduğu evredir. Genellikle 1100 - 1200 °C arasında gerçekleşir.

- Son evre: Bu evrede kabalaşma etkisinden dolayı belirgin bir şekilde az veya çok miktarda genişlemeler meydana gelir [4].

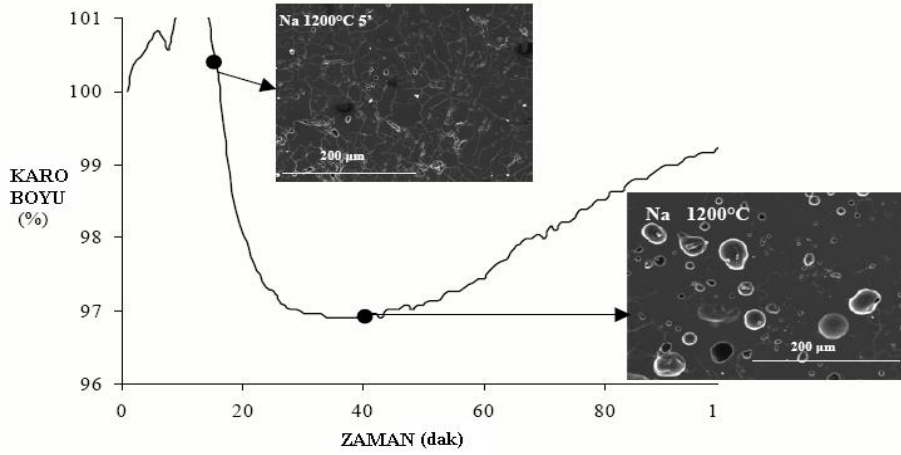


Şekil 2.10. Endüstriyel porselen karo numunesinin sabit hızda sinterleme eğrisi [4].

Sinterleme esnasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan ve sistemden uzaklaştırılmayan porların şekilleri ve boyutları, birbirleriyle etkileşimleri leke dayanımını direk olarak etkiler.

Sıcaklığın artması sonucunda poların kabalaşması söz konusudur. Çünkü por içerisindeki gaz basıncı sıcaklık arttıkça artar. Bu yüzden sinterlemenin son evresi mikroyapıyı birinci dereceden etkileyen en önemli faktörlerden biridir.

Camsı faz sinterleme esnasında porları doldurduğundan camsı fazın viskozitesi büyük önem taşımaktadır. Porların uzaklaştırılması için camsı fazın viskozitesi düşük olmalı ve sinterlemenin son aşamasında gerekli zaman verilmelidir. Por uzaklaşması için verilen zamanın aşılması halinde sıvı fazdaki kaynama sonucu bünyedeki kapalı por sayısında artış olur (Şekil 2.11) [4].

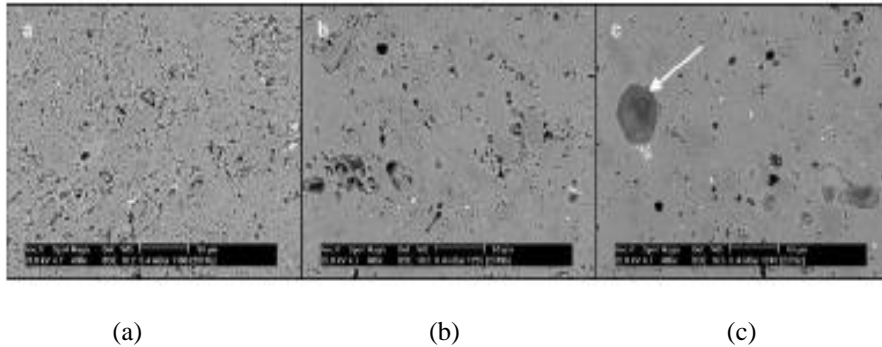


Şekil 2.11. Porselen bünyede izotermal sinterlemede (1200°C) kabalaşmaya örnek [4].

2.1.5. Sinterleme sıcaklığı

Sinterleme sıcaklığı porselen karoda oldukça önemli bir parametredir. Sinterleme esnasında sıvı fazın oluşması ve porları doldurabilmesi için yeteri kadar viskozitesinin düşük olması için yüksek sıcaklık istenir. Ancak bu sıcaklığın çok yüksek olması durumunda sıvı fazda kaynama meydana gelir ve bu kaynamadan dolayı por kabalaşması olur. Sinterleme sıcaklığının çok düşük olması halinde ise çözünmeyen artık kuvars miktarı artar. Bununla birlikte bu artık kuvarsların etrafında oluşan por miktarı da artar ve bunlar da lekelenme direncini azaltır.

Sanches ve ark. (2006) yaptığı çalışmalarda farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikroyapılarını incelemiştir (Şekil 2.12).

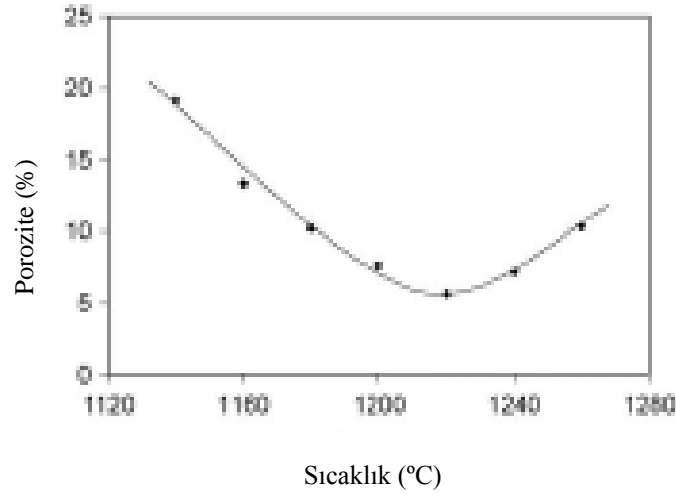


Şekil 2.12. a) 1160, b) 1220 ve c) 1240°C'de sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri [17].

Şekil 2.12'de görüldüğü üzere sinterleme sıcaklığı düşük olduğu zaman çözünmeyen artık kuvars miktarı arttığından dolayı porozite miktarı da fazladır.

Sinterleme sıcaklığının çok yüksek olması durumunda ise porlar birleşerek daha büyük porları oluşturmuştur. Bu nedenlerden dolayı sinterleme optimum seviyede tutulmalıdır. Bu çalışmada kullanılan kompozisyon için en uygun sıcaklığı 1220°C olduğu belirlenmiştir [17].

Bu çalışmaya benzer bir çalışmada Hunchings ve ark. sinterleme sıcaklığı arttıkça porozitenin düştüğü ve belli bir değerden sonra tekrar yükseldiğini göstermişlerdir (Şekil 2.13) [16].



Şekil 2.13. Porozite ile sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki [16].

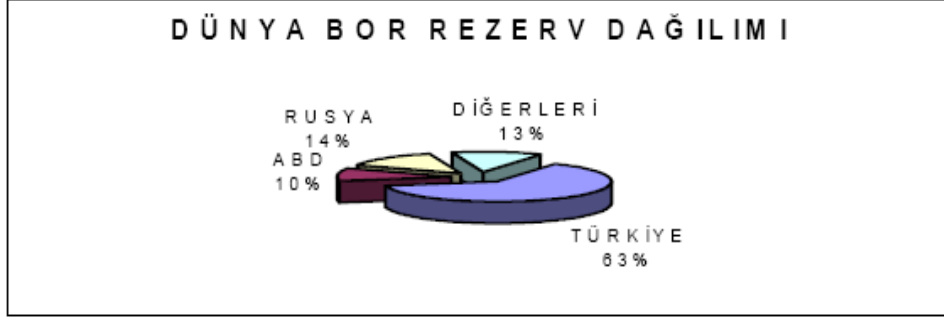
Şekil 2.13'de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığının yaklaşık optimum değeri 1220°C olduğu gösterilmiştir. Bunun altındaki değerlerde artık kuvars fazlalığından numunedeki porozite miktarı fazla; üstündeki değerlerde ise kaynama ve por kabalaşmasından dolayı porozite fazladır [16].

2.2. Kullanılan Yardımcı Hammaddeler

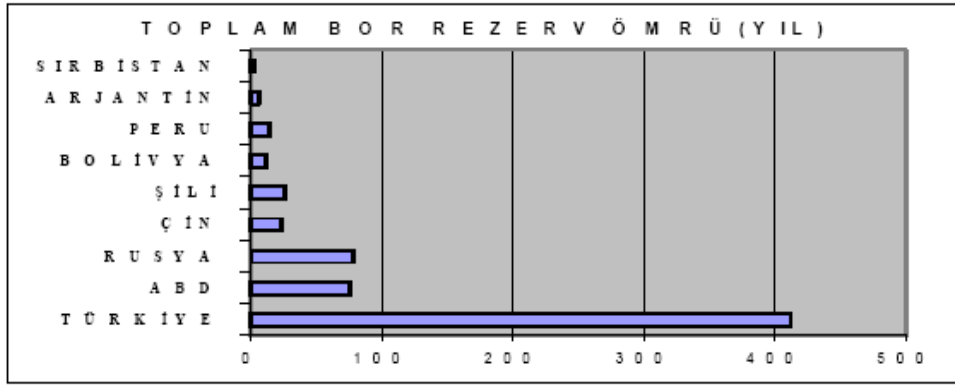
Porselen karo bünyesini oluşturan kil, kuvars, kaolen ve feldispat gibi ana hammaddelerin yanı sıra sinterlemeyi hızlandırmak, sinterlenme sıcaklığını düşürmek, sıvı fazı arttırmak, sıvı fazın viskozitesini düşürmek ve minimum kapalı porazite elde ederek lekelenme direncini arttırmak amaçlı borik asit, cam kırığı, nefelin siyenit, petalit ve manyezit gibi yardımcı hammaddeler kullanılmıştır.

2.2.1. Borik asit

Dünya bor rezervlerinin dağılımı ve her bir ülkenin dünya tüketimini tek başına karşılama süresi (rezerv ömrü) Şekil 2.14’de, ülkemizdeki görünür bor rezerv miktarı ve bu rezervin cevher gruplarına göre dağılımı ise, Şekil 2.15’de verilmiştir [20].



Şekil 2.14. Dünya Bor Rezervleri [21].



Şekil 2.15. Toplam Bor Rezervi [21].

Türkiye’de borik asit üretimi tüketimin üzerindedir. Yurt içi borik asit tüketimi yılda 2000 ton civarındadır. Borik asit üretimi ihracata dönüktür. Yılda yaklaşık 15.000 ton borik asit ihraç edilmektedir. Borik asit çok özel amaçlar için az miktarlar dışında ithal edilmemektedir.

İhracatın ve üretim kapasitesinin artırılmasına çalışılmaktadır. Ticari olarak önemi olan bor oksit (B_2O_3) dir. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüşlüdür [22]. Oda sıcaklığında hidroskopiktir. Ticari olarak satılan bor oksit genellikle %1 su içermektedir [20].

Borik asit cam sanayinde, borosilikat camları, izolasyon cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe ve düz camlarda kullanılır. Cam

kompozisyonlarında akışkanlaştırıcı ve ağ yapıcı olarak rol oynar. Özellikle, alkali oranının diğer özelliklere etkisi nedeniyle düşük olduğu durumlarda, borik asit ergime sıcaklığının düşürülmesini sağlar. Borik asit ergime, faz dönüşüm ve vitrifikasyon sıcaklıklarını düşürmesinin yanı sıra, kimyasal dayanımı artırması, termal genleşme katsayısını düşürmesi ve düşük elektriksel iletkenlik sağlaması bakımından cam üretiminde önemli bir bileşendir [23].

2.2.2. Nefelin siyenit

Silisce fakir kristalin bir kayaç olup albit ve mikroklin türü feldspat ile nefelinden oluşur. Az miktarda mafik silikatlar ve diğer aksesuar mineralleri içerir. Dünyada geniş yayımlıdır. Ancak ticari olarak halen Kanada, Norveç, SSCB ve ABD'de işletilmektedir. Kanada'da 1930'larda, Norveç'de ise 1950'lerde işletilmeye başlanmıştır. Serbest silis içermemesi, yüksek alkali ve alümina içeriği, yüksek ergitme gücü ve dar erime aralığı, cam endüstrisine ideal uyum gösteren özelliklerdendir. Bu mineralin feldspata kıyasla daha yüksek alümina ve alkali katılımı anlamına gelmektedir. Kayacın endüstriyel özelliklerini temin eden nefelin minerali $Na_3KAl_4Si_4O_{16}$ kimyasal bileşimine sahip, Na/K=3/1 olan, hegzagonal sistemde kristallenen, Moh's sertliği 5, 5-6 ve özgül ağırlığı 2,5 -2,7 gr/cm³ olan bir mineraldir. Alterasyon sonucunda sodalit, kankrinit, zeolit türleri ve özellikle de analsime dönüşür. Nefelinli siyenitin bazı türleri: kongressit, kregmantit, ditroit, fenit, foyait, iyolit, laurdalit, litfieldit, melteigit, miyaskit, monmoutit, raglanit, rouillit ve urtit'tir. Nefelinli siyenit, Türkiye açısından da feldspat kaynağı olarak değerlendirilme potansiyeline sahip olup, Kırşehir masifindeki sodalitli siyenit ve miyaskit türü kayaçlar, zenginleştirme çalışmaları sonucunda Norveç nefelinli siyenitine eşdeğer alkali zenginleşmesi ve demir oksit/karbonat impüriteleri alt limit değerlerinde oldukça iyi verimle kazanılmış bulunmaktadır [24].

Nefelinli siyenitin seramik sanayiinde kullanımı, 200, 325 ve 400 mesh inceliğinde öğütülmüş ürün şeklindedir. Hem camsı faz oluşturucu, hem de eritici olarak yararlı özellikler sunar. Pişirme sıcaklığı ve zamanını önemli ölçüde düşürür. Sağlık gereçleri reçetesinde %25-30, kimyasal porselende %15-30, yarı vitröz porselende ise %15-55 oranında kullanılır [24].

2.2.3. Spodümen ve Petalit

Lityumun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu yaklaşık %0,006 oranında olup, deniz suyunda da yaklaşık 0,1 ppm lityum olduğu sanılmaktadır. Lityumun doğadaki ana kaynakları killer, mineraller ve salamuralar (tuzlu yer altı suları) olup, ticari ölçekte üretim mineraller ve salamuralardan yapılmaktadır. Yaklaşık 150'den fazla lityum mineralinin varlığı bilinmesine rağmen, bunların çok azının ticari olarak önemi bulunmaktadır. Ticari olarak öneme sahip lityum mineralleri; spodümen, lepidolit, petalit ve amblygonit'tir [25].

Lityumun çok çeşitli endüstrilerde kullanım alanı bulunmakta olup; seramik, cam, alüminyum, yağ, eczacılık ve pil sektörü bunlar içerisinde en önemlilerindedir. Ayrıca çeşitli metallerle alaşımlar da oluşturmaktadır (Li-Al, Li-Mg alaşımları).

Çizelge 2.3. Ticari öneme sahip lityum mineralleri [25].

Mineral	Formül	Teorik % Li ₂ O	Ticari % Li ₂ O
Spodümen	LiAl(Si ₂ O ₆)	8	1,5-7,0
Lepidolit	K ₂ (Li,Al) ₅₋₆ [Si ₆₋₇ Al ₂₋₁ O ₂₀ (OH,F) ₄]	Değişken	3,0-4,0
Petalit	LiAl(Si ₄ O ₁₀)	4,9	3,0-4,5
Amblygonit	LiAl(PO ₄)(F,OH)	10,1	8,0-9,0

Lityum mineralleri ile bunların işlenmesi ve göllerden direkt olarak elde edilen Li₂CO₃ çeşitli endüstri sektörlerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Lityum mineralleri üretiminde Avustralya (Sons of Gwalia), Zimbabve (Bikita) ve Kanada (Tanco) sırasıyla 150.000 ton, 55.000 ton ve 21.000 ton üretim kapasiteleriyle dünyada en önemli üretici konumunda yer almaktadırlar [26]. Li₂CO₃ üretiminde ise Salar de Atacama'daki salamuralardan üretimi gerçekleştiren SQM Chemicals ilk sırada yer almaktadır.

Ülkemizde ekonomik değere sahip lityum kaynağı bulunmamaktadır. Ancak, Yozgat-Sorgun bölgesinde pegmatitler içinde lepidolitin varlığı bilinmesine rağmen yapılan çalışmalardan önemli sonuçlar elde edilememiştir [27]. Dünyadaki lityum üreten ülkeler Çizelge 2.4'de gösterilmiştir ancak A.B.D.'deki üretim, üretici firmanın isteği olarak gizli tutulmaktadır, bilinmiyor.

Çizelge 2.4. Dünyada lityum üreten ülkeler (metalik lityum olarak, ton) [28].

Ülke	1999	2000	2001	Baz Rezerv
A.B.D.	410000
Arjantin	200	200	200	...
Avusturalya	2200	2400	2000	260000
Kanada	710	710	700	360000
Çin	2300	2400	2400	...
Portekiz	140	140	200	...
Rusya	2000	2000	2000	...
Zimbabve	700	740	700	27000
Şili	5300	5300	6800	3000000

Yaklaşık 50 yıl boyunca lityum pazarı iki Amerikan üretici firma tarafından kontrol edilmesine rağmen, 1998 yılında SQM'in piyasaya girmesi ve fiyatların %50 oranında düşmesi neticesinde spodümeden üretimi gerçekleştiren bu iki firma ocaklarını kapatmak zorunda kalmıştır. SQM'in piyasaya girmesi ayrıca lityum pazarında rekabeti çok artırmış ve bundan dolayı fiyatlar hakkında sağlıklı bilgi edinmek zorlaşmıştır. Firmalar, müşterilerle karşılıklı pazarlıklar yaparak fiyatları belirlemektedir. 1999 yılı sonunda %10 artan fiyatlar, 2000 ve 2001 yılında da aynı trendi izlemiştir [28]. Lityum fiyatları 2002 senesinde, 1998 yılı seviyelerine yaklaşmaya başlamıştır.

Çizelge 2.5. Lityum fiyatları[28].

	Fiyatlar(\$/ton)	Yıl
Spodümen	350, % 7,6 Li ₂ O	1997
	170, %5,0 Li ₂ O	1997
	365-395, % 6,9-7,5 Li ₂ O	2001
	215-235, % 4,8-5,0 Li ₂ O	2001
Petalit	115, % 1,8 Li ₂ O	1997
	175, % 4,2 Li ₂ O	1997
	180-270, %4,3 Li ₂ O	2001
Li₂CO₃	950, % 40,4 Li ₂ O	1967
	3420, % 40,4 Li ₂ O	1987
	4410, % 40,4 Li ₂ O	1996
	2070-2600, % 40,4 Li ₂ O	2001
Lityum Metal	16520	1967
	66000	1991
	95000	1998

2.2.4. Cam kırığı (atığı)

Cam, kum (kuvars), soda, kireç, feldispat ve iz elementler gibi hammaddelerin yüksek sıcaklıkta ergitilmesiyle üretilir. Bu hammaddelerin çıkarılması doğal kaynakların tüketimine ve üretim esnasında kullanılan enerji, su ve oluşturulan kirlilik çevreye zarar vermektedir. Doğal kaynakların tükendiği ve çevre kirliliğinin önemli boyutlara ulaştığı günümüzde, tüm atıkların geri kazanımında olduğu gibi cam geri kazanımı da önemli ve yaygındır. Camların toplanarak geri kazanılması depolama sahalarının ömrünü uzatır, doğal kaynakları korur ve atık bertaraf maliyetlerini azaltır. Cam geri kazanımının tercih edilmesinin nedeni, eski camdan üretimin daha ekonomik olmasıdır. Cam endüstrisinin tahminine göre her 1 ton camın geri kazanımı 9 galon (34,1 litre) fueloile eşdeğerdir. Buda geri dönüştürülen % 1'lik camla, cam eritme ocağında 2400 feet³ (11338,6 cm³) gazın korunması demektir [29].

Ülkemizde çöp içindeki geri kazanılabilir madde oranı yaklaşık olarak % 12'dir. Cam şişelerin Türkiye genelindeki geri kazanım oranı % 36'dır ve cam geri kazanım çalışmaları Şişecam Grubu bayileri kanalıyla toplanmakta ve 6570 bin ton atık cam tekrar işlenerek geri kazanılmaktadır. Bursa'da ise çöp içindeki geri kazanılabilir madde oranı % 10 ve geri kazanılan materyal kompozisyonu içindeki cam oranı % 43'tür [29].

Cam atıkları kırma ve öğütme işleminden sonra hammadde haline getirilerek başta cam üretiminde olmak üzere, seramik, tuğla, beton ve asfalt hammaddesi olarak kullanılırlar.

2.2.5. Manyezit

Manyezit teorik olarak % 47,7 MgO ve % 52,3 CO₃ içerir ve doğada iri kristalli ve kriptokristalen olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır. Magnezyum metali çeşitli bileşikler halinde yer kabuğunda en yaygın halde bulunan 8 elementten birisidir.

Magnezyum gümüş renkli, hafif ve parlak bir metaldir. Havada hemen mat renkli ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Şayet 500 °C'nin üzerinde ısıtılırsa parlak bir alevle yanarak MgO'e (magnezya) dönüşür. Bu özelliğinden dolayı

fotoğrafçılıkta kullanılır. Kolaylıkla şekil verilip ince plaka haline getirilebilir [30].

Manyezit Dünya’da ve Türkiye’de bol bulunan bir mineraldir. Dünya ve Türkiye rezervleri Çizelge 2.6 ve 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.6. Manyezit dünya rezervleri [30].

Ülkeler	Görünür rezerv	%	Toplam rezerv (x milyon ton)
ABD	10	0,4	15
Kanada	30	1,1	40
Brezilya	140	5,4	180
Avusturya	15	0,6	20
Çekoslavakya	20	0,8	30
Yunanistan	30	1,1	30
Türkiye	44	1,7	160
BDT	650	25,1	450
Yugoslavya	5	0,2	10
Diğerleri	25	1,0	30
Afrika	5	0,2	10
Çin	750	28,9	1 050
Hindistan	30	1,1	50
Kuzey Kore	450	17,3	750
Diğer	300	11,6	310
Okyanusya	90	3,5	150
Toplam	2 594	100,0	3 285

Çizelge 2.7. Türkiye manyezit rezervleri [30].

İli	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam	Potansiyel
Ankara	57 087	18 814	15 000	90 901	65 000
Antalya		120 000		120 000	
Bilecik	96 572	128 000		224 822	
Burdur		85 000		85 000	
Bursa	160 000	470 000		68 000	
Bolu		14 000		14 000	4 300 000
Çankırı		3 055 220	418 000	3 473 000	510 000
Denizli		1 110 000		1 110 000	
Erzincan	4 200 000	128 600	5 200 000	9 528 600	
Erzurum		50 667	389 000	439 667	400 000
Eskişehir	12 487 000	18 209 000		30 696 000	
Konya	16 905 000	22 850 000	39 861 000	79 616 000	
Kütahya	10 154 000	8 958 560	9 713 000	28 825 560	
Muğla		150 000	60 000		
Toplam	44 059 659	55 198 111	55 747 000	155 199520	5 335 000

Jel tipi doğal manyezitlerin en önemli üretici ülkesi Türkiye, Avusturya ve Yunanistan'dır. Yunanistan ve Avusturya'daki rezervlerin tükenmeye yüz tutması, ülkemizin önemini arttırmıştır. Ancak Çin ve Avustralya' da bulunan sedimanter kökenli manyezit yataklarından üretilen sinter manyezit, Dünya pazarlarını istila etmiştir. Bunun temel sebebi, Çin' in 1990' dan itibaren batılı yatırımcılara kapılarını açması ile zenginleştirme ve sinter yatırımlarının bu ülkeye kayması olmuştur. Bu arada söz konusu ülke, teknoloji transferlerini de gerçekleştirerek, milyarlarca tonlarla ifade edilen büyüklükteki rezervlerini çok ucuz iş gücü ile harekete geçirip, çok düşük maliyetlerle ürettikleri sinteri düşük fiyatlarda Dünya pazarlarına sürmüşlerdir. Avustralya' nın da yine çok büyük rezervleri ile fused manyezit (elektrik ark ocaklarında üretilen sinter manyezit) üretebilecekleri teknolojileri bulunmaktadır. Dünya manyezit pazarına büyük rezervleri ve düşük maliyetleri ile 1998 yılından itibaren Kuzey Kore de girmiş durumdadır.

Türkiye' nin 1997 ve 1998 yılı manyezit üretimi Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. 1997 ve 1998 yılı Türkiye manyezit üretimi [30].

Madenin cinsi	1997 yılı üretimi (ton)			1998 yılı üretimi (ton)		
	Özel	Devlet	Toplam	Özel	Devlet	Toplam
Manyezit	1930514	133 461	2063975	2701343	2 377	2703720

2.3. Yardımcı Hammaddelerin Porselen Karo Özelliklerine Etkileri Üzerine Yapılan Çalışmalar

2.3.1. Borik asidin porselen karo etkileri

Günümüzde borik asidin seramik bünye kompozisyonlarında alternatif bir başlangıç hammaddesi olarak kullanımı söz konusudur. Borik asit seramik karo bünye kompozisyonlarında alternatif bir akışkanlaştırıcı ve güçlü bir inorganik bağlayıcı olarak rol oynar. Bünyelerde az miktarda borik asit kullanımı pişme esnasında düşük vizkoziteye sahip camsı faz miktarını önemli ölçüde etkiler. Preslenmiş ham karo mukavemetini yaklaşık % 40 oranında artırır. Pişme süresini % 10-20 oranında düşürerek ve fırına giren ürün miktarını artırarak üretim verimliliğinin artmasını sağlar. Kuru mekanik mukavemetin (%30-80) artmasını sağlayarak, ham karo kalınlığını düşürür. Örneğin, mekanik mukavemetin %25

artması durumunda karo kalınlığı yaklaşık olarak %10 azalacaktır. Borik asitin güçlü bir akışkanlaştırıcı olması nedeniyle kompozisyonda feldispat miktarı %20 oranında azaltılabilir. %1 Borik asit kullanımı ile sağlanan akışkanlaştırıcı etki %10-20 oranında Na-Feldispat ile sağlanan akışkanlaştırıcı etkiyle aynıdır. Ayrıca borik asit güçlü bağlayıcı özelliği ile reçetede plastik özelliği yüksek ithal kil miktarının azaltılabilmesine olanak sağlar. Bu durum ise reçetede maliyetlerini önemli ölçüde azaltır. Son olarak pişme sıcaklıklarının uygun oranlarda kullanımlarında, yaklaşık %25 düşmesine neden olur ve dolayısıyla enerjiden tasarruf sağlar [23].

Porselen karo üretiminde borik asitin alternatif akışkanlaştırıcı olarak bünye kompozisyonlarında kullanıma yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, kullanılan farklı bor bileşiklerinin, çamurun reolojik özellikleri, elde edilen granüllerin preslenme davranışları ve sinterleme gibi proses kademelerini ve nihai ürünün mikroyapısını ne şekilde etkilediği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kompozisyonlarda az miktarda B_2O_3 kullanımı vitrifikasyon hızını artırarak, bünyenin pişme sıcaklığını ve o sıcaklıkta bekleme süresini azaltır. Düşük miktarlarda kullanımı, elde edilen tozların presleme davranışını etkilemediği gibi pişme sonrası boyutsal farklılıklara neden olmaz. Bununla birlikte, borik asitin çamur reolojisini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Kullanılan borik asit bağlayıcı hammadde çeşidine bağlı olarak değişen bu etki, farklı kompozisyonlar için farklı deflokulant eğrileri ile belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, hydroboracite ve borax kullanıldığında çamurun normal vizkozite değerlerinde olması için gerekli deflokulant miktarı artmaktadır. Ağırlıkça % 0,9 oranında borik asit kullanımının ise çamur reolojisini çok fazla etkilemediği görülmüştür. Borik asit kullanılan bünyelerde çamurun akış özelliklerini iyileştirmek ve normal değerlerde tutmak amacıyla, kullanılması gereken uygun deflokulant miktarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılması gereklidir [31].

Yapılan diğer bir çalışmada ise borik asit bileşenleri içeren porselen karo bünyelerinde pişme sonrası kapalı porozite miktarında önemli ölçüde artış görüldüğü tespit edilmiştir. Borik asit bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda buhar basınçlarının yüksek olmasından dolayı sinterleme esnasında gazların dışarı

atılmasını zorlaştırdığı ve kabarcıklanma eğilimini artırdığı görülmüştür. Porselen bünyelerde %1 üzerinde borik asit kullanımının kapalı porozite miktarında artışa neden olmasından dolayı bu miktarın üzerinde kullanılması porselen karo fiziksel özelliklerini kötü yönde etkileyecektir. Bu nedenle, yapılan ilavelerin sistematik olarak yapılması ve etkilerinin bilimsel verilerle ve teknolojik ölçümlerle desteklenmesi gerekmektedir [32].

2.3.2. Nefelin siyenitin porselen karoya etkileri

Nefelin siyenit, porselen karo bünyelerinde hem camsı faz oluşturucu, hem de eritici olarak yararlı özellikler sunar. Pişirme sıcaklığı ve zamanını önemli ölçüde düşürür.

Esposito ve ark. (2005)'nın, nefelin siyenitin porselen karoya etkileri üzerine yaptıkları çalışmada, standart kompozisyonda ağırlıkça % 10 kil 1, % 38,6 kil 2, % 15,6 potasyum feldispat ve % 35,5 sodyum feldispat kullanılmıştır. Etkisi araştırılmak istenen nefelin siyenit ise bünyede ağırlıkça % 5, 10 ve 15,6 oranlarında potasyum feldispatla yer değiştirilerek kullanılıp üç, ayrı numune hazırlanmıştır.

Nefelin siyenitli numunelerin standart reçeteye oranla daha kısa bekleme zamanlarında sinterleme sağlandığı gözlemlenmiştir. Bekleme zamanlarının kısa olmasına rağmen nefelin siyenitli ürünlerinde daha yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir.

Tüm numunelerin mikroyapıları incelendiğinde nefelin siyenit ilaveli numunelerde mikroyapıların standart reçeteli numuneye oranla daha homojen olduğu, por boyutlarının daha küçük olduğu ve por boyut dağılımının dar olduğu gözlenmiştir.

Üç farklı oranda kullanılan nefelin siyenitli numuneler kıyaslandığında ise en iyi sonuçların % 5 oranında nefelin siyenitli numunede olduğu gözlenmiştir. Nefelin siyenit oranı arttıkça bünyede çekmenin arttığı ve nihai ürünlerde boyutsal denge sağlanamadığı gözlenmiştir [33].

2.3.3. Spodümenin porselen karoya etkileri

Lityumun seramik malzemelerin üretiminde temel kullanım amacı ergiticilik kapasitesinden kaynaklanmaktadır. Lityum en küçük katı element olduğu için ergitici elverişliliği en etkindir ve enerji gereksinimini azaltma fırsatını yaratır. Spodümen – feldispat karışımlarının lityum miktarına bağlı olarak sadece feldispatlara göre ergime sıcaklıkları daha düşüktür. Spodümenin %2 gibi oldukça az miktarları ergiticiliği sağlar. Lityum ergitici olarak camsı faz içinde tamamen çözünür ve pişirim sıcaklığı ve zamanını düşürdüğü gibi genleşmeyi de azaltır.

Büyük lityum minerali ilaveleri, ısı olarak kararlı ürünlerin yaratılmasını sağlar. Bu durumda spodümen β fazına dönüşür ve bünyenin genleşme katsayısını azaltan düşük genleşmeli alüminyum silikatları oluşturur. Bu da hızlı pişirime olanak sağlar ve ısı şok dirençli uygulamalar için nihai ürünlerin üretilmesini sağlar.

Pişirim döngüsü veya sıcaklıklarında oluşan değişimlerin lityum içeren seramik bünyeler üzerinde çarpıcı bir etkisi gözlenir. Bu lityumun lineer olmayan bir davranış sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Bu farklı sonuçlar lityumun farklı ısı genleşmesine bağlanmaktadır.

Lityumun düşük ilaveleri diğer ergiticilerle kombinasyonlu olarak seramik bünyelerde düşük sıcaklıklarda camsı faz oluşumunu destekler. Bünyedeki daha fazla spodümen ilavesi, soda ile ötektik oluşturduğu için daha düşük vitrifikasyon sıcaklığı demektir. Tamamen vitrifiye seramiklerde lityumun kullanılması camsı fazın daha hızlı oluşmasını sağlar ve bünyenin mukavemetini artırır.

Gres porcellanato, lityumu düşük porozite elde etmek ve darbe dayanımı, sertlik ve kararlılık gibi iyi mekanik özellikleri sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Terra tile ise bünyedeki spodümenle karolarında düzlüğü sağlamış ve pişirim sıcaklıklarını düşürmüştür.

Lityum camsı faz için hızlandırıcı etki yaratarak su emme miktarını düşürür. Spodümenin bünyenin porozitesi üzerine etkisi, miktarına ve kullanılan diğer ergiticilere bağlı olarak poroziteyi düşürücü ya da artırıcı olabilir. Nefelinli siyenit ve spodümen yoğunluğu artırarak poroziteyi düşürür. Feldispat ve spodümen ise yoğunluğu düşürürken poroziteyi artırır.

Yapılan pek çok çalışmaya göre de lityum oksidin bünyenin mekanik mukavemetini önemli derecede artırdığı belirlenmiştir.

Fishwick yaptığı çalışmasında spodümenin, pişirim sırasında serbest silikanın β spodümen içinde erimesini sağlayarak bünyenin ısıl genişmesini düşürdüğünü öne sürmüştür [34].

Spodümen bünyede ergitici olarak kullanımın yanında özellikle süper beyaz sırsız porselen karolarda beyazlatıcı etki göstermesi nedeniyle kullanılabilir. Gines ve ark. (2004) ağırlıkça % 34 kil harmanı, % 38 feldispat, % 25,5 feldispatik kum ve % 2,5 Gres-flux spodümen kullanarak oluşturdukları bünyenin renk değerlerini incelemiştir. Yapılan analizler sonucunda alternatif bünyeye ait kuru yığınsal yoğunluk, maksimum yoğunlaşma noktasındaki pişme sıcaklığı ve pişmiş lineer çekme değerleri temel bünye kompozisyon değerlerine yakın elde edilmiştir. Bu sonuçlar farklı üretim proses aşamalarındaki bünye davranışlarının temel üçlü kompozisyon bünyesine benzer olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmayla, üretilebilirlik ve yüksek beyazlık açısından süperbeyaz bünye ile temel porselen karo bünyesi en iyi özellikleriyle kombine edilerek, daha iyi renk gelişim kapasitesiyle geliştirilmiştir.

Bu karakteristikler bünyenin üretilebilirliğinin korumasını sağlayan kil miktarındaki azalmayla sağlanmıştır. Kil miktarındaki azalma feldispatik kumla yer değiştirmesiyle gerçekleşmiş, böylece bünyenin transparanlığı azalarak toplamdaki renklendirici oksit de azalmıştır. Bu hammaddenin ilavesiyle artan refrakterlik özelliği az miktarlarda yapılan Gres-Flux spodümen ilavesiyle dengelenmiştir.

Yapılan çalışmaya göre, alternatif bünyenin hem renklendirilmiş temel bünye için hem de süperbeyaz bünye uygulamaları için kullanılabileceği endüstriyel deneyimlerle doğrulanmıştır. Ayrıca kullanılan mavi ve pembe gibi pigment ilaveleri için tüketim de önemli derecede azaltmaların yapılabileceği, hatta farklı porselen karo bünyeleri için kullanılan hammadde miktarında da azaltma yoluna gidilebileceği belirlenmiştir [35].

2.3.4. Cam kırığının porselen karoya etkileri

Cam kırığı porselen karolarda ergitici olarak kullanılır. Sinterlenme sıcaklığını düşürürken sinterlenmeyi de hızlandırır.

Matteucci ve ark. (2002) porselen karo üretimi için sodyum feldispat yerine ergitici olarak artık soda-kireç camının kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla yaptıkları çalışmada, ağırlıkça % 5 ve % 10 oranlarında atık soda kireç camı kullanmışlardır.

Çalışmanın sonucunda kırık cam kullanımının çamurun reolojisinde ve öğütülmesinde çok farklı etki yaratmadığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ürünün presleme genişmesi, kuru küçülme ve eğilme mukavemeti gibi değerlerinin standart ürüne benzer elde edilmiştir. Cam kırığı kullanılan numunelerde hızlı sinterleme olduğu ve bu nedenle pişme küçülme değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

Yoğunluk değerlerine bakıldığında, cam kırığı kullanılan ürünlerin referans bünyeye yakın olmasına rağmen referans bünye için daha yüksek yoğunluk değerlerinin elde edildiği gözlenmiştir.

Cam kırığı kullanımının miktarındaki artışla beraber su emme ve açık porozite değerlerinin azaldığı fakat kapalı porozite miktarının daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Bünye renkleri kıyaslandığında, cam kırığı kullanımı bünye renginde koyulaşmaya neden olduğu tespit edilmiştir [36].

2.3.5. Manyezitin porselen karoya etkileri

Manyezit ergiticilik özelliği oldukça yüksek bir malzemedir. Bünyenin pişme sırasında sinterleşmesini ve sağlamlaşmasını sağlar.

Genellikle beyaz toprak ürünlerinde kullanılır. Bünyeye beyaz renk verir ve genişmeyi düzenler.

Porselen karo bünyesine ağırlıkça % 2-3 oranında katıldığında düşük ergime sıcaklığına sahip magnezyum silikatları oluşturarak vitrifikasyon sıcaklığını azaltır. Çok fazla katıldığında ise vitrifikasyon aralığında düşüşe neden olarak deformasyonlara neden olabilir [37].

Biffi'nin (1999) porselen karo üzerine yazdığı kitabında manyezitli ve manyezitsiz bünyelerin kimyasal, fiziksel ve teknik özelliklerini karşılaştırmıştır (Çizelge 2.9).

Çizelge 2.9. Manyezitli ve manyezitsiz bünyelerin kimyasal, fiziksel ve teknik özelliklerinin kıyaslanması [37].

		Manyezitsiz	Manyezitli
% Kompozisyon	1301 Kil	15	15
	V28 Kil	10	10
	TSMA Kil	5	5
	ZY Kaolen	9	11,4
	Türk Kaloeni	3	3,8
	Sardinya Pegmatiti	15	15
	Türk Na-Feldispatı	43	37,5
	Manyezit	-	2,3
% Alkali	MgO+CaO	0,25	1,37
	Na ₂ O+K ₂ O	6,06	5,67
Teknik Özellikler	Pişme Sıcaklığı	1240°C	1120°C
	Su Emme	% 0,05	% 0,02
	Yoğunluk (g/cm ³)	2,44	2,42
	Leke Direnci	11,2 (Δb)	8,5 (Δb)

Çizelge 2.9'da görüldüğü üzere manyezit ilaveli bünyede toprak alkali oksit oranları artarken alkali oksitlerde az da olsa azalma olmuştur. Teknik özelliklerine bakıldığında ise en çok göze çarpan, manyezitin ergiticilik özelliğinden dolayı pişme sıcaklığındaki düşüştür. Bunun yanı sıra su emme değeri de manyezitsiz bünyeye oranla azalmıştır.

Leke direnci kıyaslandığında ise manyezit ilavesinin bünyenin leke direncine olumsuz etki gösterdiği gözlenmiştir [37].

3. AMAÇ

Parlatılmış porselen karoda yüzey pürüzsüzlüğü ve buna bağlı olan leke dayanımı önemli bir parametredir. Bu nedenle leke direnci yüksek karoların üretimi hedeflenmektedir.

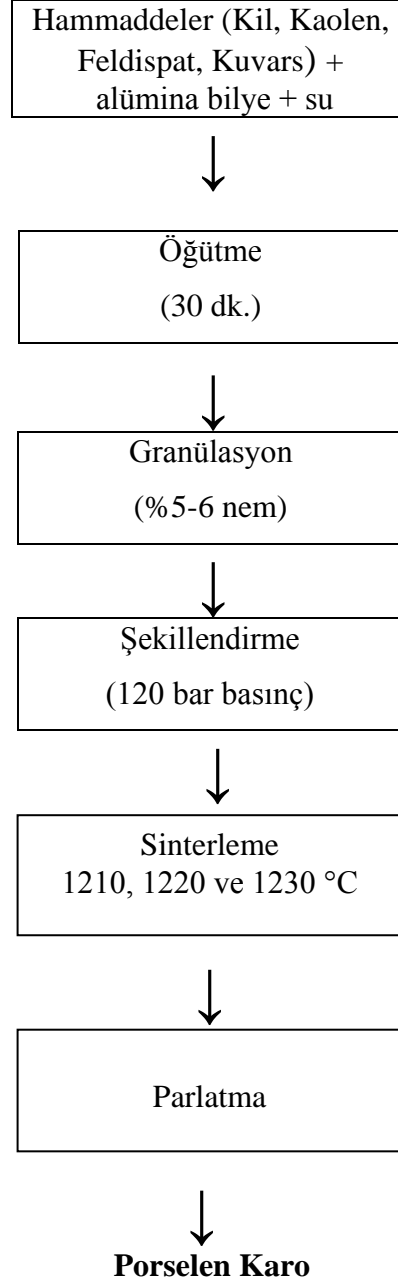
Leke direncini düşüren en önemli parametre sinterlenme esnasında oluşan kapalı porların parlatma esnasında açık pora dönüşmesi ve yüzeyin leke tutma seviyesini arttırmasıdır. Bu nedenle sinterlenme esnasında sıvı fazın viskozitesi düşürülerek, minimum kapalı porozite elde edilmeye çalışılmaktadır.

Bu çalışmada ergiticilik özelliği yüksek olan borik asit, cam kırığı, nefelin siyenit ve petalit gibi malzemeler kullanılarak parlatılmış porselen karoda lekelenme direncine ve bazı özelliklerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Porselen Karo Üretim Süreci

Parlatılmış porselen karo üretiminde başlıca kil, kaolen, kuvars ve feldispattan oluşan iki ayrı standart reçete kullanılmıştır. Bu reçeteler 500 g kuru madde kapasiteli değirmenlere 600 g alümina bilye, 400 g harman ve 180 ml su ilave edilerek Sassuolo markalı jet değirmenlerde 30 dakika sulu öğütme ile hazırlanmıştır. Hazırlanan çamur 100 mesh (150 µm) elekten elendikten sonra etüvde kurutulup merdane yardımıyla toz haline getirilmiştir. Toz tane boyutu sabit olması için 500 µm elekten geçirilip % 5 nemlendirilerek granül haline getirilmiştir. Granüllerden Gabrielli marka preste 120 bar basınç uygulanarak 50x100 mm ebatlarında karolar elde edilmiştir. Elde edilen karolar etüvde kurutulduktan sonra 1210, 1220 ve 1230°C maksimum sinterleme sıcaklıklarında Nannetti (ER30) marka roller fırında 37 dakika süre ile pişirilmiştir. Pişirilen karolar yaklaşık 15x15 mm ebatlarında kesildikten sonra, numuneler polimer kalıplara yerleştirilip, 20 ml genel amaçlı polyester, 1ml polyester sertleştirici ve 1 ml hızlandırıcı ile hazırlanan solüsyon numunelerin üzerine dökülmüştür. 1-2 saat beklenildikten sonra soğuk kalıba alınan numuneler polimer kaptan çıkartılıp, Strues (Tegra Force – 5) marka otomatik parlatma cihazında, ilk olarak Piano 220 parlatma diski kullanılarak, su ile 5 dakika numunelerin kaba parlatması yapılmıştır. Daha sonra numuneler, Largo diski ile 5 µm'lik solüsyon ile 12 dakika parlatılmıştır. En son Nap diski kullanılarak 1 µm'lik solüsyon ile 10 dakika numunelerin ince parlatması yapılarak parlatılmış porselen karo numuneleri elde edilmiştir. Parlatılmış porselen karo üretim süreci şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Parlatılmış porselen karo üretim şeması.

4.1.1. Kullanılan hammaddeler

Parlatılmış porselen karo üretimi için iki ayrı standart reçete hazırlanmıştır. Bu iki ayrı reçetede de cam kırığı, borik asit, nefelin siyenit ve petalit ergimeyi hızlandırıcı yardımcı hammaddeler olarak kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de kullanılan hammaddelerin x-ışınlar floransans spektrometresi (XRF) (Rigaku ZSX Primus, Japonya) ile belirlenen kimyasal analizleri oksit formunda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hammaddelerin kimyasal analizleri.

Hammadde	NaO₂	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	SO₃	K₂O	CaO	TiO₂	Fe₂O₃	BaO
Kil	0.54	0.53	24.35	62.57	0.06	0.05	2.26	0.27	1.33	1.02	-
Kaolen	0.09	0.03	15.38	77.14	0.08	0.2	0.09	0.09	0.2	0.58	-
Kuvars	0.13	-	0.61	99.07	0.02	-	0.04	0.06	-	0.07	-
Albit	10.05	0.06	19.05	67.69	0	-	0.32	0.75	0.04	0.09	-
K-Feldispat	2.91	0.02	16.31	70.24	0.04	-	8.83	0.21	0.05	0.12	-
Nefelin Siyenit	11.79	0.06	23.57	58.77	0.02	-	5.24	0.4	-	0.16	-
Manyezit	0.06	43.39	0.63	3.67	-	0.01	-	3.28	-	0.2	-
Cam Kırığı	14.1	3.11	1.95	69.22	0.03	0.25	0.18	10.67	0.09	0.21	0.19

Hammaddelerin kimyasal analizleri sonucuna göre standart reçetede ki kompozisyonlar hazırlanmış ve Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Reçetelerde kil, kuvars ve kaolen miktarı sabit tutulmuştur ve albit yerine farklı oranlarda borik asit, cam kırığı, nefelin siyenit ve petalit ilavesi yapılmıştır.

Çizelge 4.2. 1. standart reçeteye göre hazırlanmış reçeteler.

Hammaddeler	S-1	C-1	B-1	P-1	N-1
Kil	25-35	25-35	25-35	25-35	25-35
Kuvars	7-10	7-10	7-10	7-10	7-10
Kaolen	8-13	8-13	8-13	8-13	8-13
Albit	50-55	38	52,5	50	43
K-Feldispat	-	5	-	-	-
Cam Kırığı	-	10	-	-	-
Borik Asit	-	-	0,5	-	-
Petalite	-	-	-	3	-
Nefelin Siyenit	-	-	-	-	10
Cam Suyu	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
STPP	-	-	0,1	-	-

Çizelge 4.2’de belirlenen numune kodlarında S-1 1. standart reçeteyi, C-1 standart reçeteye cam kırığı ilavesini, B-1 standart reçeteye borik asit ilavesini, N-1 standart reçeteye nefelin siyenit ilavesini ve P-1 standart reçeteye petalit ilavesini göstermektedir.

Çizelge 4.3.’de ise 2. standart reçeteye göre hazırlanmış reçeteler gösterilmektedir. 2. standart reçetede 1. reçeteden farklı olarak K-feldispat ve manyezit de kullanılmıştır. Reçetede albit miktarı azaltılarak borik asit, cam kırığı, nefelin siyenit ve petalit ilavesi yapılmıştır.

Çizelge 4.3. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış reçeteler.

Hammaddeler	S-2	C-2	B-2	P-2	N-2
Kil	25-30	25-30	25-30	25-30	25-30
Kuvars	12-14	12-14	12-14	12-14	12-14
Kaolen	12-15	12-15	12-15	12-15	12-15
Albit	37-41	30	39,5	37	34
K-Feldispat	7-10	7-10	7-10	7-10	3
Manyezit	0,5-0,8	0,5-0,8	0,5-0,8	0,5-0,8	0,5-0,8
Cam Kırığı	-	10	-	-	-
Borik Asit	-	-	0,5	-	-
Petalite	-	-	-	3	-
Nefelin Siyenit	-	-	-	-	10
Cam Suyu	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
STPP	-	-	0,2	-	-

İlave edilen katkı maddelerinin miktarının etkisini belirlemek amacıyla hazırlanan 2. standart reçetede borik asit ve cam kırığı oranları değiştirilerek farklı kompozisyonlar hazırlanmıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Borik asit ve cam kırığının farklı kompozisyonları.

Hammadde	%0.1-B	%0.3-B	%5-C	%15-C
Kil	25-30	25-30	25-30	25-30
Kuars	12-14	12-14	12-14	12-14
Kaolen	12-15	12-15	12-15	12-15
Albit	39,9	39,7	35	25
K-Feldispat	7-10	7-10	7-10	7-10
Manyezit	0,5-0,8	0,5-0,8	0,5-0,8	0,5-0,8
Borik Asit	0.1	0.3	-	-
Cam Kırığı	-	-	5	15

4.2. Yapılan Ölçümler ve Analizler

4.2.1. Tane boyut analizi

Parlatılmış porselen karo üretiminde kuvars tane boyutu ve tane boyut dağılımı oldukça önemlidir. Bu nedenle kullanılan kuvarsın ve cam kırığının tane boyut dağılımı belirlenmiştir. Bu iki hammaddenin tane boyutu dağılımı lazer difraksiyonuyla (Malvern Mastersizer 2000) ölçülmüştür.

4.2.2. X-Işınları difraktometre cihazı (XRD) ile kantitatif faz analizi

Kullanılan hammaddelerin minerolojik analizlerinde ve pişmiş bünyelerdeki oluşmuş fazların tespitinde x-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı (Rigaku, Japonya) kullanılmıştır.

4.2.3. Çamurun viskozite ve yoğunluk ölçümü

Çamurun viskozitesi ölçülürken, 100 ml'lik viskozite ölçme kabına çamur doldurulur. Kronometre yardımıyla fort cup'ın altındaki açıklıktan çamurun akma zamanına göre çamurun viskozite değeri saniye cinsinden belirlenir.

Çamurun yoğunluğu ölçülürken 100 ml'lik piknometre kabının darası alınır, daha sonra kap çamur ile doldurulur ve çamurun ağırlığı ölçülür. Çamurun yoğunluğu 4.1. eşitliği yardımıyla hesaplanır.

$$Yoğunluk = (1000ml \times \text{çamurun ağırlığı}) / 100ml \quad (4.1)$$

4.2.4. Ham karonun yoğunluğu

Preslenmiş ham karoların hacimleri (V) ve ağırlıkları (m) ölçülerek ham yoğunlukları hesaplanır (4.2).

$$\text{Ham yoğunluk} = m/V \quad (4.2)$$

4.2.5. Pişme küçülmesi

Pişme esnasında bünyedeki fiziksel ve kimyasal suyun atılması ve organiklerin yanmasıyla birlikte pişen üründe boyutsal değişimler oluşur. Pişen ürün ham ürüne oranla küçülür.

Pişme esnasında oluşan küçülmeyi ölçmek için pişirme işleminden önce (L_0) ve pişirme işleminden sonra (L_1) karonun boyu kumpas yardımıyla ölçülür. Pişme küçülmesi 4.2 eşitliği yardımıyla hesaplanır.

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = [(L_1 - L_0)/L_0] \times 100 \quad (4.3)$$

4.2.6. Su Emme, yığınsal yoğunluk ve açık porozite ölçümü

Su emme, yığınsal yoğunluk ve açık porozite ölçümleri Arşimet yöntemi ile yapılmıştır. Pişmiş ürünler içi su dolu bir kaba alınarak 4 saat kaynatılıp oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur. Daha sonra suyun içerisindeki numuneler Arşimet terazisi kullanılarak asılı ağırlıkları ölçülmüş ($W_{asılı}$), sudan çıkarılan numuneler üzerindeki su silindikten sonra tekrar ağırlıkları tartılmıştır ($W_{yaş}$). Daha sonra tüm numuneler etüvde iyice kuruyana kadar bekletilip soğutulduktan sonra kuru tartımları alınmıştır (W_{kuru}). Bu numunelerin 6.3, 6.4 ve 6.5 eşitlikleri kullanılarak su emme, yığınsal yoğunluk ve açık porozite değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = [(W_{yaş} - W_{kuru}) / W_{kuru}] \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Yığınsal Yoğunluk} = [W_{kuru} / (W_{yaş} - W_{asılı})] \times \rho_{su} \quad (4.5)$$

[ρ_{su} : suyun yoğunluğu (g/cm^3)]

$$\% \text{ Açık Porozite} = [(W_{yaş} - W_{kuru}) / (W_{yaş} - W_{kuru})] \times 100 \quad (4.6)$$

4.2.7. Optik dilatometre ve ısı mikroskobu analizi

Standart reçeteler ve farklı hammadde ilave edilerek hazırlanan bünyelerin pişirme öncesi maksimum sinterlenme sıcaklığını ve sinterlenme davranışını belirlemek amacıyla Misure 3.32 (ODHT-HSM 1600/80) marka optik dilatometre kullanılmıştır.

Hammaddelerin sıcaklık artışıyla birlikte ısıl davranışlarını tayin etmek amacıyla ise Misure 3.32 (ODHT-HSM 1600/80) marka ısı mikroskobu kullanılmıştır.

4.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı karakterizasyonu

Piştirilmiş ve parlatılmış porselen karoların mikroyapısını incelemek için Zeiss EVO 50 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Kesilip, soğuk kalıba alınan ve parlatılan numuneler SEM ile incelenmiştir. SEM’de incelenen numunelerin ortamları por boyutlarını ve standart sapmalarının hesaplamak için UTHSCSA image analysis programı kullanılmıştır.

4.2.9. Mukavemet analizi

Ham ve pişmiş karoların mukavemetlerini ölçmek için Instron 5581 marka mukavemet ölçme cihazı kullanılmıştır.

4.2.10. Renk ölçüm analizi

Numunelerin renk analizini yapmak için spektrofotometre (Minolta 3600d) ölçüm cihazı kullanılmıştır.

4.2.11. Lekelenmeye dayanıklılık testi

Kesilip, kalıba alınıp, otomatik parlatma cihazında parlatılan numunelerin leke dirençleri TS EN ISO 10545-14’e göre ölçülmüştür. Her numuneden üç tane hazırlanıp zeytinyağı, yeşil leke ve iyot damlatılarak bir gün bekletilmiştir. Daha sonra dört ayrı temizleme tekniği kullanılarak lekeler çıkartılmaya çalışılmıştır. Bu teknikler:

- **A:** Akan sıcak su (55 ± 5) °C altında 5 dakika bekletmek,
- **B:** Zayıf temizleme maddesi (pH: 6,5-7,5) ile yıkama,

- C: Güçlü temizleme maddesi (pH:9-10) ile fırçalanarak yıkama,
- D: Hidroklorik asit çözeltisinde (hacimce %3'lük) bir gün bekletme.

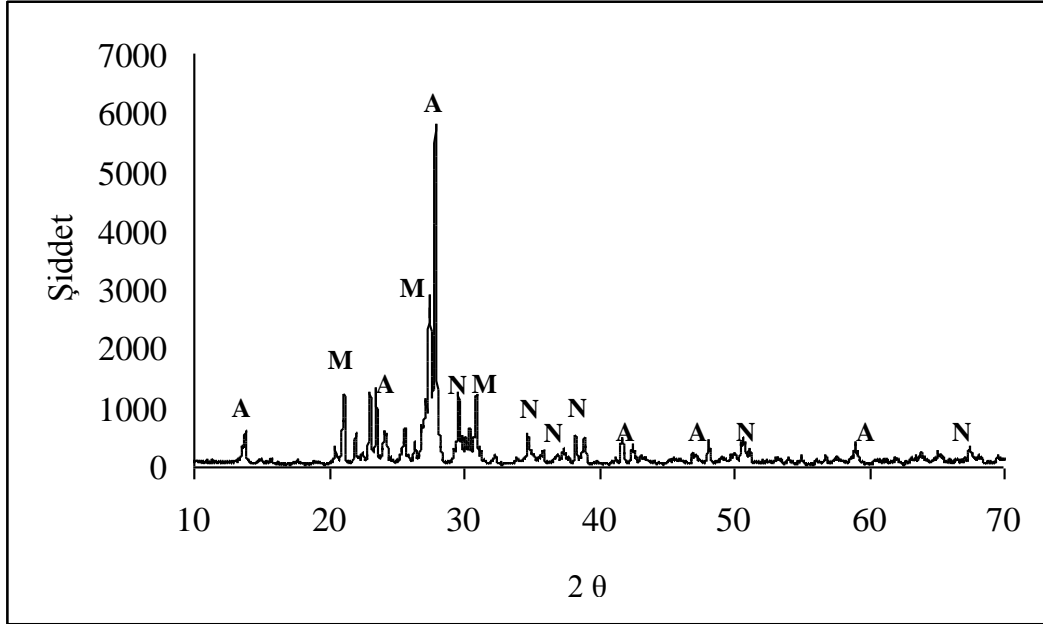
Bu teknikler sırasıyla uygulandıktan sonra leke hangi basamakta çıkarsa 5'ten 1'e doğru leke sınıfı belirlenmiştir. Şekil 4.2'de ayrıntılı olarak leke sınıfları gösterilmiştir.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Hammaddelerin XRD ile Kantitatif Faz Analizi

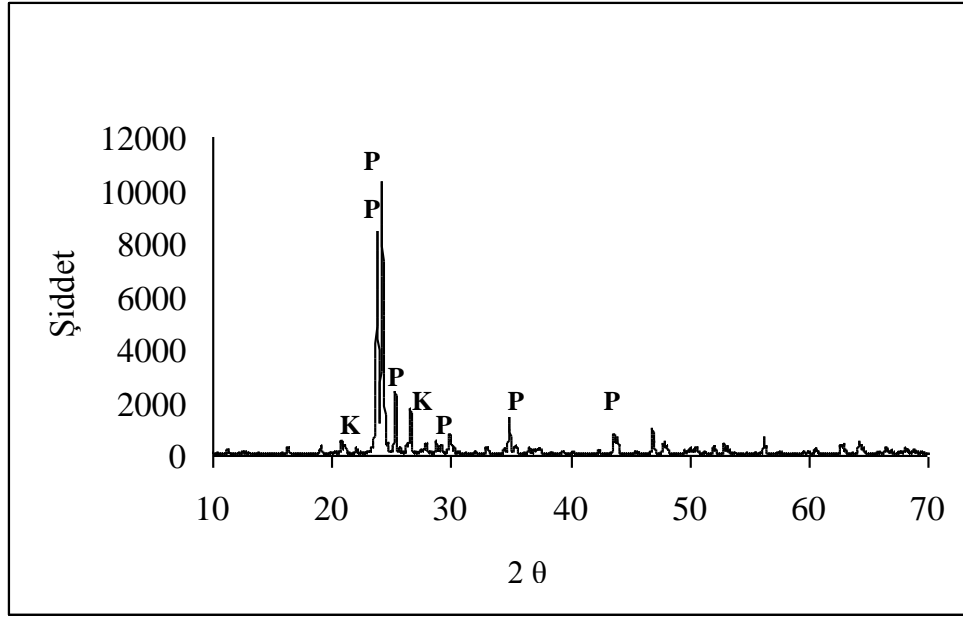
Standart reçeteler ilave edilen nefelin siyenit, petalit ve cam kırğının XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.1’de nefelin siyenitin XRD analizi sonuçları gösterilmiştir. Nefelin siyenitin; nefelin (**N**: $K(Na,K)3Al_4Si_4O_{16}$)(JPDS Kart no: 009-0338), albit (**A**: $NaAlSi_3O_8$)(JPDS Kart no: 009-0466) ve mikroklin (**M**: $KAlSi_3O_8$)(JPDS Kart no: 019-0932) fazlarına sahip olduğu gözlenmiştir.



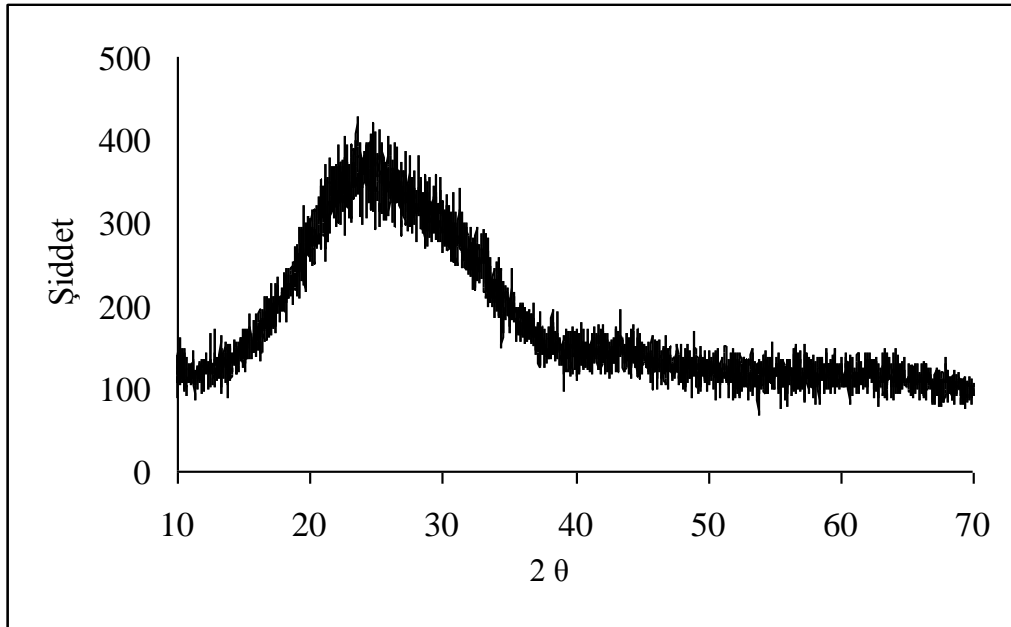
Şekil 5.1.Nefelin siyenitin XRD analizi sonucu.

Şekil 5.2’de petalitin XRD analizi sonuçları gösterilmiştir. Petalitin, petalit (**P**: $LiAlSi_4O_{10}$)(JPDS Kart no: 035-0463)ve kuvars (**K**: SiO_2)(JPDS Kart no: 046-1045) fazlarına sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.2. Petalitin XRD analizi sonucu.

Şekil 5.3'de verilen XRD paterninde cam kırığının amorf yapıya sahip olduğu ve kristalin faz içermediği gözlenmiştir.

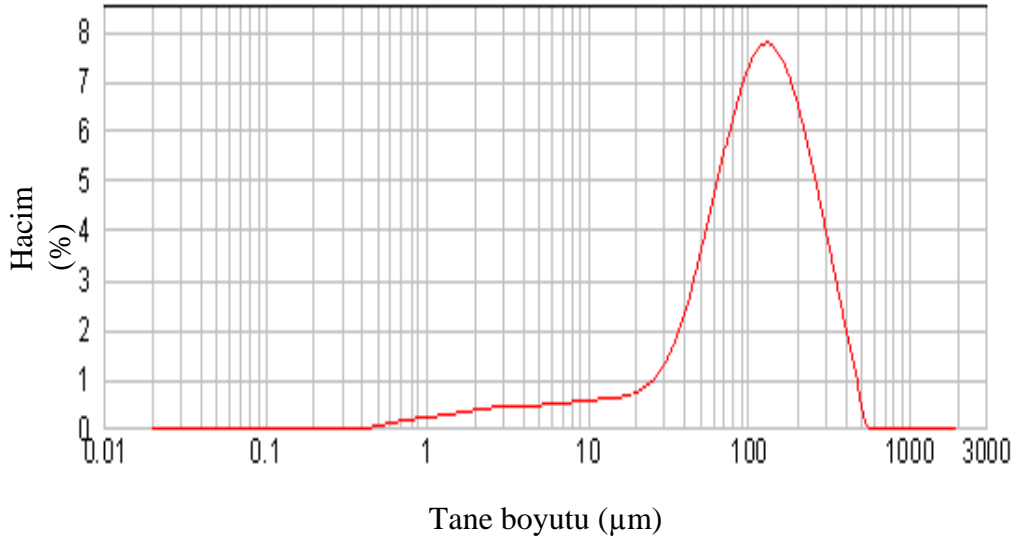


Şekil 5.3. Cam kırığı XRD analizi sonucu.

5.2. Hammaddelerin Tane Boyut Analizi Sonuçları

Parlatılmış porselen karolarda leke direncini etkileyen en önemli faktörlerden birisi kuvars tane boyutudur. Kuvars tane boyutu arttıkça sinterlenme sonrası bünyede çözünmemiş artık kuvars miktarı da artar ve bu kuvars taneleri etrafında bir takım mikro çatlaklar ve porlar oluşur. Mikroyapıda oluşan bu mikro çatlaklar ve porlar parlatma esnasında yüzeyin pürüzsüzlüğünü bozar. Bu nedenle kullanılan kuvarsın tane boyut dağılımı özellikle kontrol edilmiştir.

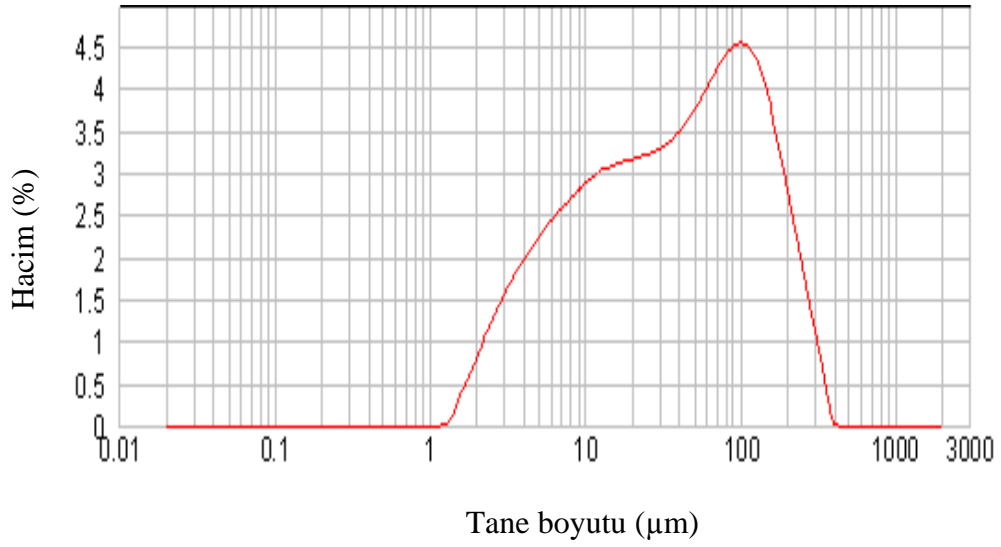
Tane boyut analizi için ilk olarak dikkate alınan üç parametre $d(10)$, $d(50)$ ve $d(90)$ değerleridir. $d(10)$ tanelerin % 10'unun buna karşılık gelen boyutun altında, $d(50)$ tanelerin % 50'sinin bu boyutun altında ve $d(90)$ tanelerin % 90'ının bu boyutun altında olduğunu göstermektedir.



$$d(10)=21,2 \quad d(50) = 112,6 \quad d(90)=277,9$$

Şekil 5.4. Kuvars tane boyut dağılımı.

Kuvarsın tane boyut dağılım (Şekil 5.4) grafiğine bakıldığında dar bir tane boyut dağılımı gösterdiği ve ortalama tane boyutunun $d(50) = 112,6 \mu\text{m}$ olduğu gözlenmiştir. Cam kırığının tane boyut dağılımı Şekil 5.5'de verilmiştir.



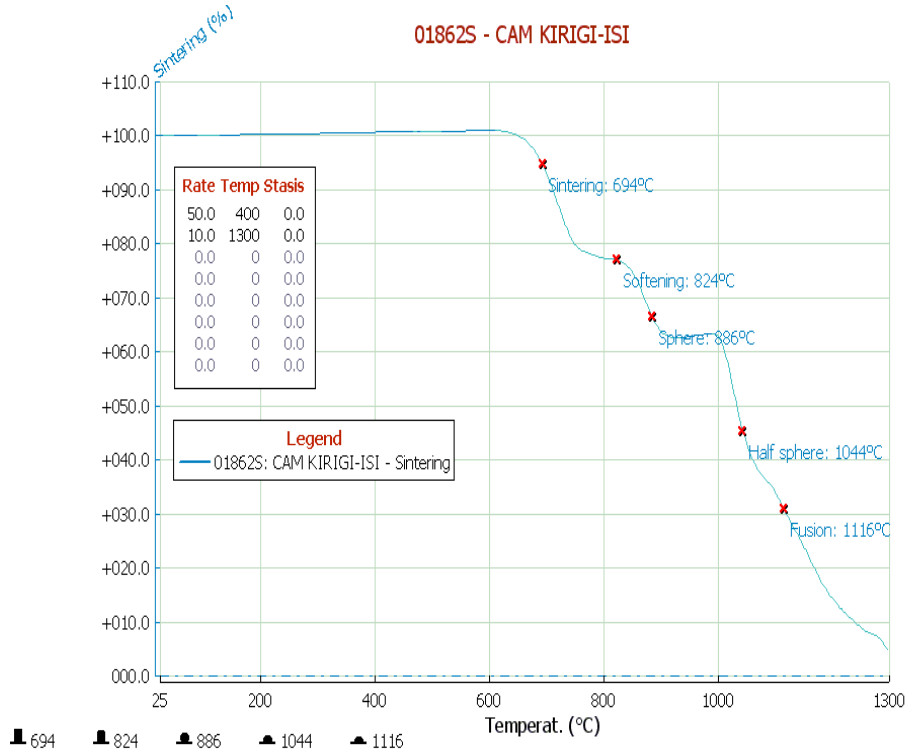
$$d(10)= 4,8 \quad d(50)= 37,9 \quad d(90)=168,9$$

Şekil 5.5. Cam kırığı tane boyut dağılımı.

Şekil 5.5’de görüldüğü üzere cam kırığının oldukça geniş tane boyut dağılımı vardır ve ortalama tane boyutu $d(50) = 37,9 \mu\text{m}$ ’dir. Bu sonuçlar SiO_2 ’ce zengin olan cam kırığının kuvarsa göre daha düşük tane boyutuna sahip olduğunu göstermektedir.

5.3. Isı Mikroskobu Sonuçları

Sodyum feldispatın eksiltilerek yerine cam kırığı ilavesi yapılan bünyenin sinterlenme davranışında değişiklik olmaması beklene bir sonuçtur. İlave edilen cam kırığının ergime sıcaklığının da biliniyor olması gerekmektedir. Bu nedenle şişe camı kırılıp, öğütüldükten sonra cam kırığının ergime sıcaklığı belirlenmiştir.



Şekil 5.6. Cam kırığı ısı mikroskobu sonucu.

Isı mikroskobu ile cam kırığının ergime sıcaklığı 1116°C olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.6). Sodyum feldispatın (albit) ergime sıcaklığı 1120 °C olduğu bilinmektedir ve cam kırığı ergime sıcaklığı açısından albite oldukça yakındır [37].

5.4. Çamur Viskozite ve Yoğunluk Sonuçları

Hazırlanan tüm kompozisyonlardan elde edilmiş çamurların viskozite ve yoğunluk değerlerine (Çizelge 5.1) bakıldığında 1. standarda göre hazırlanmış çamurlarda viskozite ve yoğunluk değerleri hemen hemen benzerken borik asit (B-1) ilaveli numunede viskozite değeri oldukça yüksektir. Borik asit çamur reolojisini oldukça etkilemektedir. Bu nedenle borik asit ilaveli reçete hazırlanırken ağırlıkça % 0,1 oranında ikinci bir deflokulant olan STPP ilave edilmiştir. Ancak bu ilavenin yeterli olmadığı gözlenmiştir ve 2. standart reçeteye göre hazırlanan borik asitli kompozisyonda STPP ilavesi iki kat artırılmıştır. Dolayısıyla bu kompozisyonunun viskozitesi düşmüştür (B-2).

1. ve 2. reçetelerin viskoziteleri genel olarak kıyaslandığında 2. reçeteler birincilere göre daha yüksek viskozite değerlerine sahiptirler. Bunun nedeni de 2. reçetelerde kullanılan manyezit ve potasyum feldispat ilaveleri ve kil, kaolen ve kuvars miktarlarının değişikliği olabilir.

Borik asit haricinde kullanılan cam kırığı, nefelin siyenit ve petalit viskozite açısından çok fazla etken hammaddeler değillerdir. Ölçülen viskozite değerleri üretimde kabul gören aralık içerisinde yer almaktadır (18 – 25 sn).

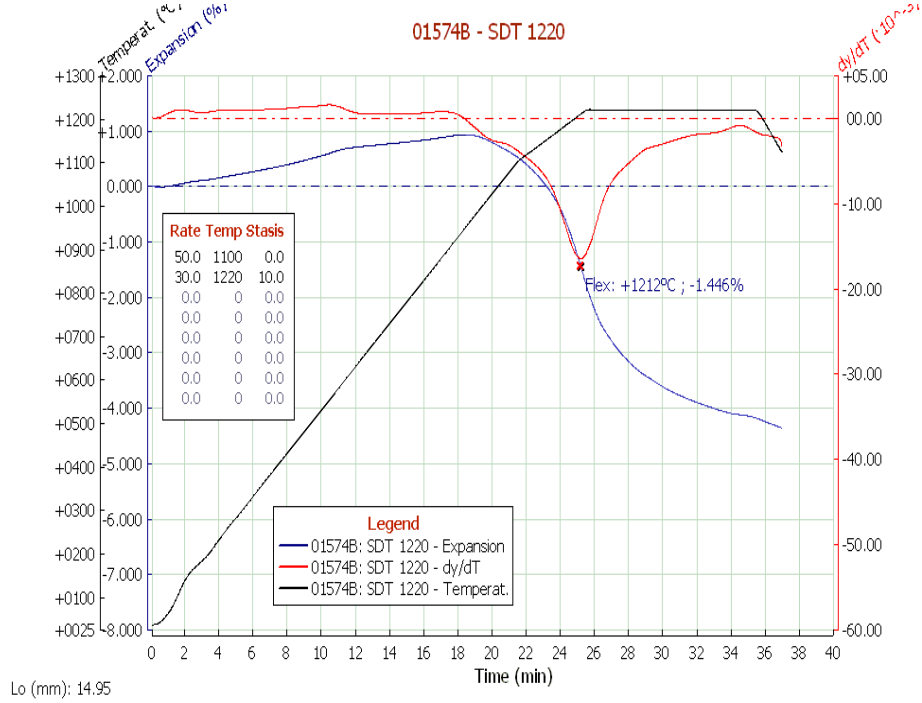
Yoğunluklara bakıldığında kullanılan tüm kompozisyonlarda yoğunluk değerleri hemen hemen birbirine yakın ve üretimde uygulanabilir durumda olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.1. Çamur viskozite ve yoğunluk değerleri.

Numuneler	Viskozite(sn)	Yoğunluk(g/l)
S-1	18.2	1676
C-1	16	1690
B-1	50	1700
P-1	18.9	1680
N-1	17	1675
S-2	18.7	1680
C-2	24.6	1707
B-2	28.4	1690
P-2	20.2	1686
N-2	20.7	1688
%0.1-B	36,3	1712
%0.3-B	26,9	1702
%5-C	18,2	1676
%15-C	21,3	1683

5.5. Optik Dilatometre Sonuçları

Standart ve farklı hammadde ilave edilmiş bünyelerin sintelenme davranışları optik dilatometre ile belirlenmiştir.



Şekil 5.7. 1. standart reçetenin (S-1) maksimum 1220 °C sintereleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafiği.

Optik dilatometre grafiklerinde; siyah renkle gösterilen eğri fırın rejimini, mavi renkle gösterilen eğri genişleme miktarını ve kırmızı renkle gösterilen eğri genişlemenin türevini vermektedir. Bu doğrultuda sinterelemenin belirlenen süre ve sıcaklıkta gerçekleşip gerçekleşmediği ve numunelerin sintereleme sonunda yüzde (%) olarak ne kadar küçüldüğünü görmek mümkündür. Belirlenen süre ve sıcaklıkta sinterelemenin tamamlandığını, türev eğrisinin sıfır noktasına ulaşması gösterir. Bununla birlikte % küçülmenin değerini ise genişleme eğrisinin maksimum değere ulaştıktan sonra küçülmeye başladığı nokta ile eğrinin sabitlendiği nokta arasındaki fark vermektedir [38].

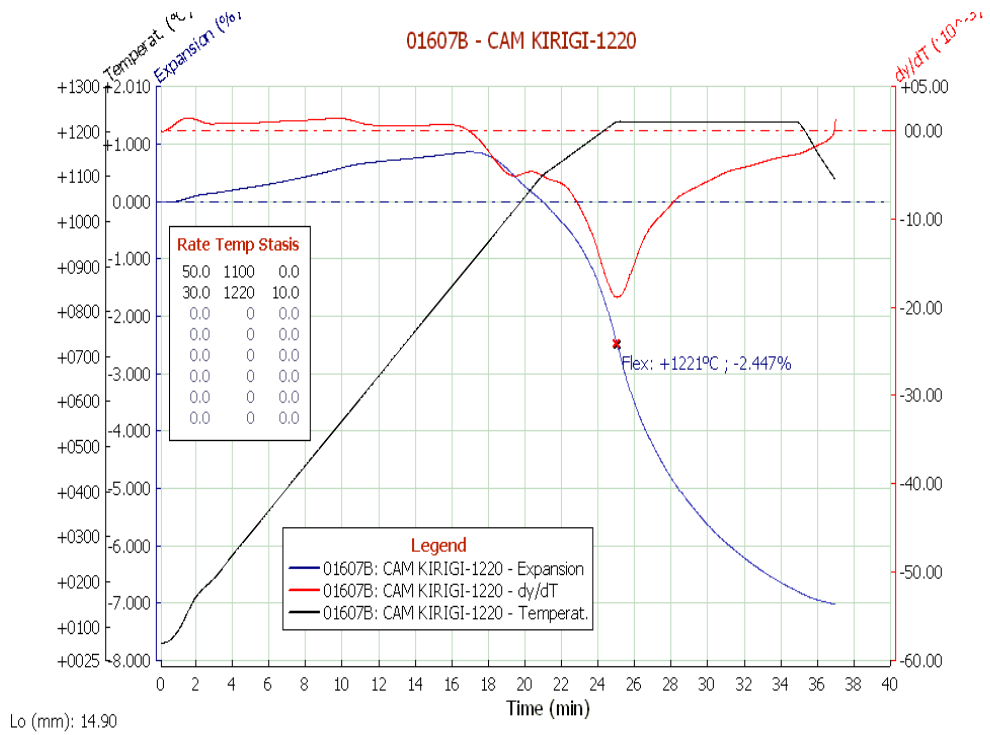
1220 °C'de S-1 bünyesinin optik dilatometre grafiğinde türev eğrisi sıfır noktasına ulaşmamış ve bu doğrultuda sinterelemenin bu sıcaklık değerinde tamamlanmadığı gözlenmiştir. Ayrıca pişme küçülmesine bakıldığında % 5-6 arasında olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.7).

Maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında cam kırığı ilaveli C-1 bünyesinin optik dilatometre grafiğine bakıldığında; standart bünyede olduğu gibi türev eğrisinin sıfır noktasına ulaşmadığı ve dolayısıyla sinterlemenin tamamlanmadığı gözlenmiştir. Ancak pişme küçülmesinin standarda göre yüksek (% 7-8) olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.8.a).

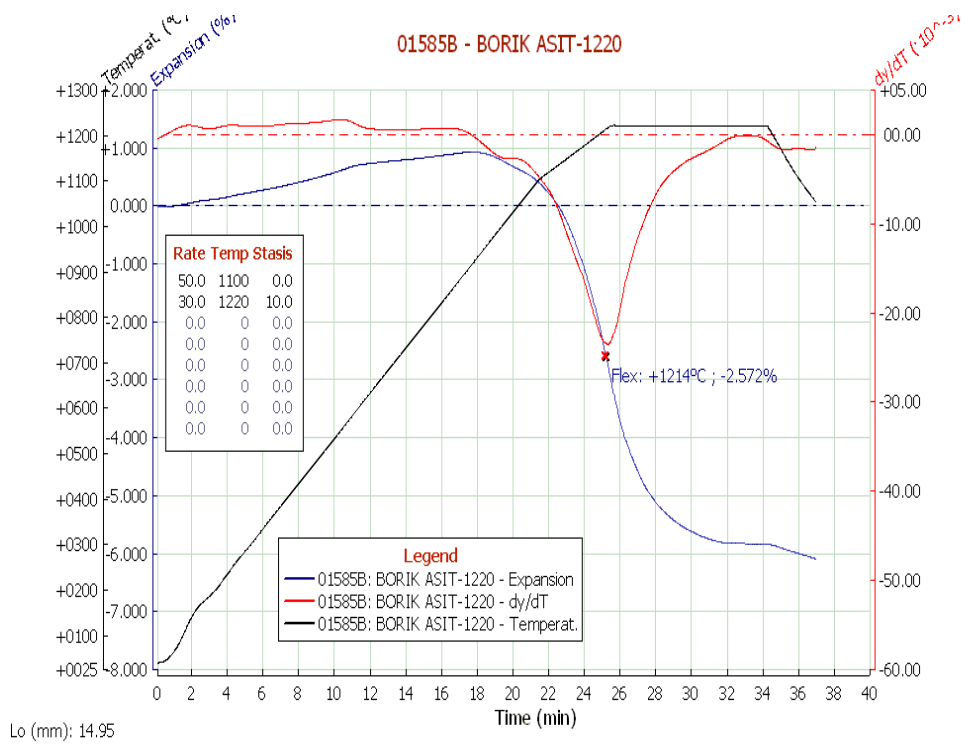
Borik asit ilaveli B-1 bünyesinde türev eğrisi maksimum sıcaklıktaki bekleme süresi içinde sıfır noktasına ulaşmıştır. Sinterlenmenin bu sıcaklık ve değerinde gerçekleştiğini gözlenmiştir. Pişme küçülmesine bakıldığında ise % 6-7 arasında olduğu ve C-1 bünyesi kadar olmasa da S-1 bünyesine göre yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.8.b).

Nefelin siyenit ilaveli N-1 bünyesinin pişme küçülmesi yaklaşık % 8 olduğu ancak aynı sıcaklık değerinde diğer numunelerde olduğu gibi sinterlenemediği gözlenmiştir (Şekil 5.8.c).

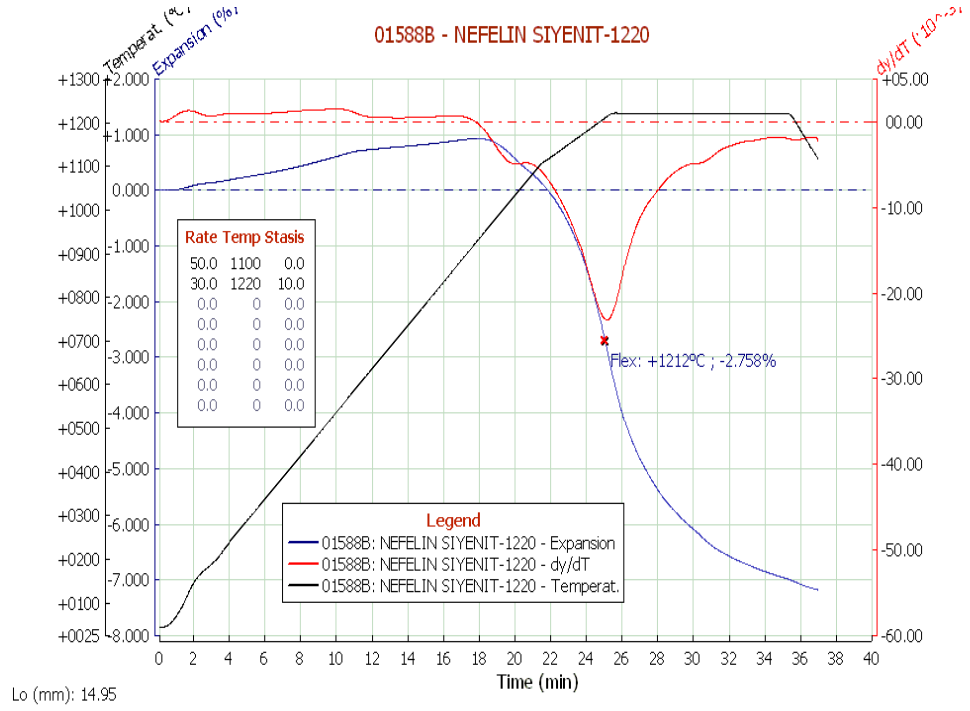
Petalit ilaveli P-1 bünyesi 1220°C'de sinterlenmeyi tamamlayamazken, pişme küçülmesinin C-1, B-1, N-1 ve S-1 bünyelerine göre daha yüksek (~ % 9) olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.8.d).



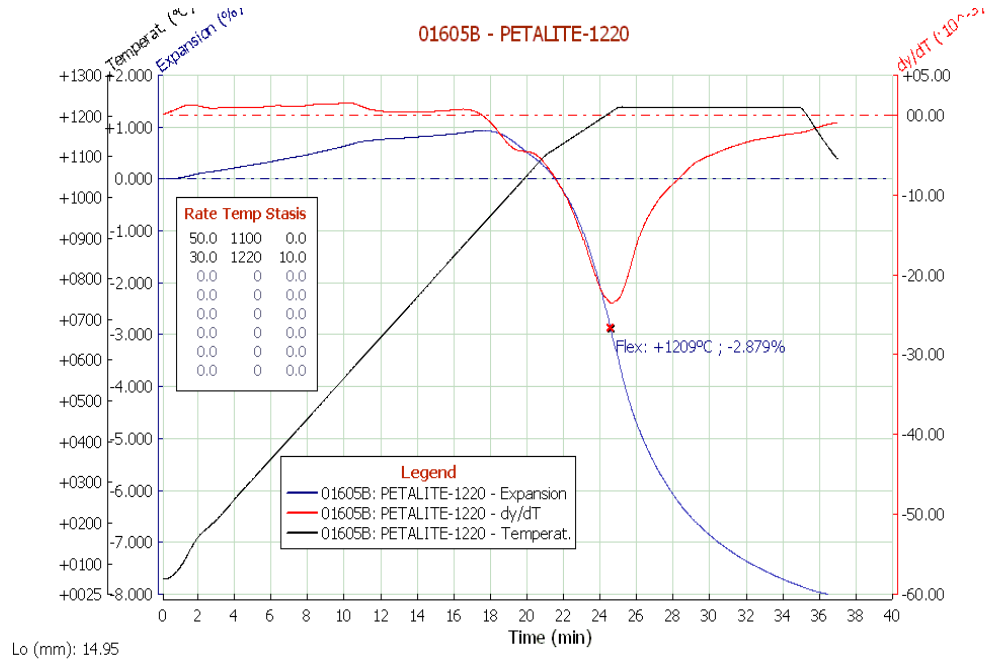
(a)



(b)



(c)

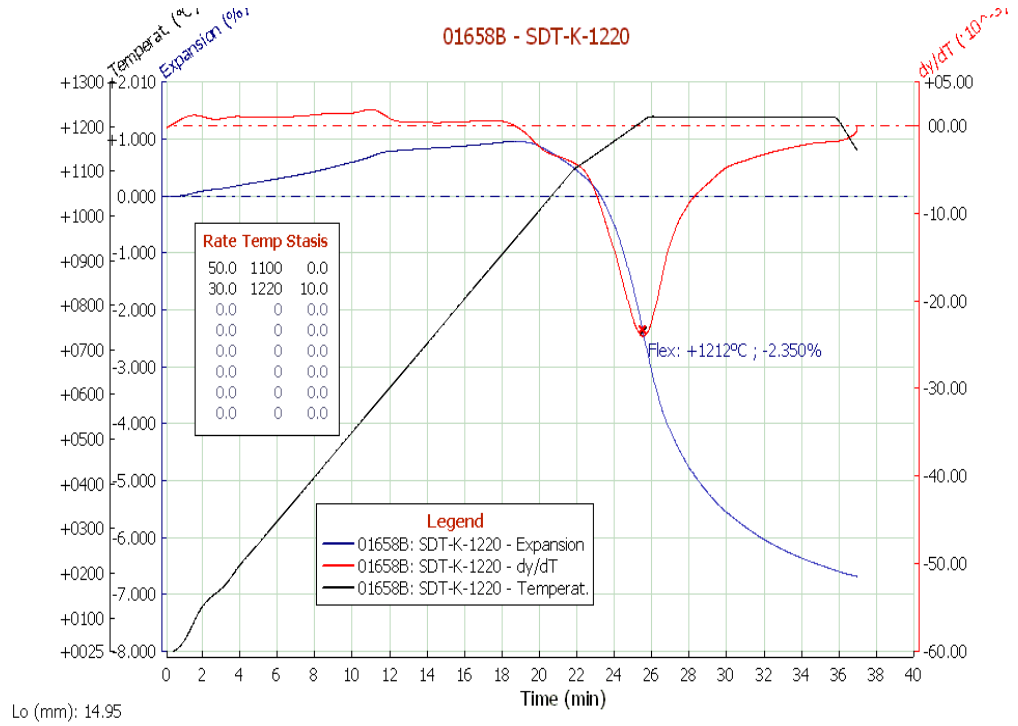


(d)

Şekil 5.8. 1. standart reçeteye ağırlıkça a) % 10 cam kırığı (C-1), b) % 0,5 borik asit (B-1), c) % 10 nefelin siyenit (N-1), d) % 3 petalit (P-1) ilaveleriyle elde edilmiş bünyelerin, maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafikleri.

Birinci kompozisyonlarda genel olarak dört farklı hammaddenin ilavesi ile elde edilmiş bünyeler ile standardı kıyasladığımızda, ilave edilen hammaddeler sinterlemeyi hızlandırıcı ve sinterleme esnasında sıvı fazın viskozitesini düşüren hammaddeler oldukları için sinterlenme esnasında daha fazla yoğunlaşma sağlayarak bünyenin pişme küçülmesini arttırmışlardır. Bununla birlikte 1220 °C’de borik asit ilaveli bünye haricindeki tüm bünyelerde sinterlemenin tamamlanmadığı görülmektedir.

İkinci standart reçete ve farklı hammaddeler ilave edilerek elde edilen bünyelerde de 1220 °C maksimum sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak optik dilatometre ile sinterleme davranışları incelenmiştir.



Şekil 5.9. 2. standart reçetenin (S-2) maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafiği.

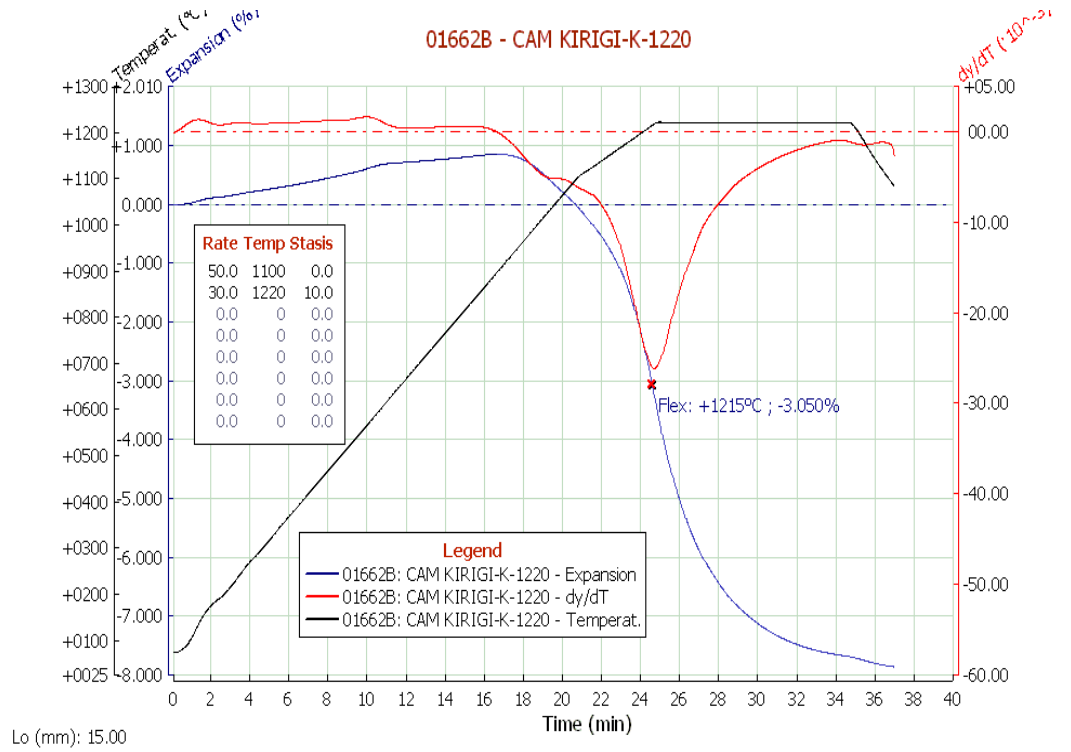
Şekil 5.9’da verilen egride S-2 bünyesinin maksimum 1220 °C’de sinterlemeyi tamamlamadığı ve pişme küçülmesinin S-1 bünyesine oranla daha yüksek (% 7-8) olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi S-2 bünyesinde potasyum feldispatın ve manyezitin kullanımınıdır. Potasyum feldispat ve manyezit düşük

ergime sıcaklığına sahip hammaddelerdir. Bu nedenle sinterleme esnasında sıvı fazın viskozitesini düşürür ve daha fazla yoğunlaşma sağlarlar. Bu da bünyelerin pişme küçülmesi miktarını artırır [20].

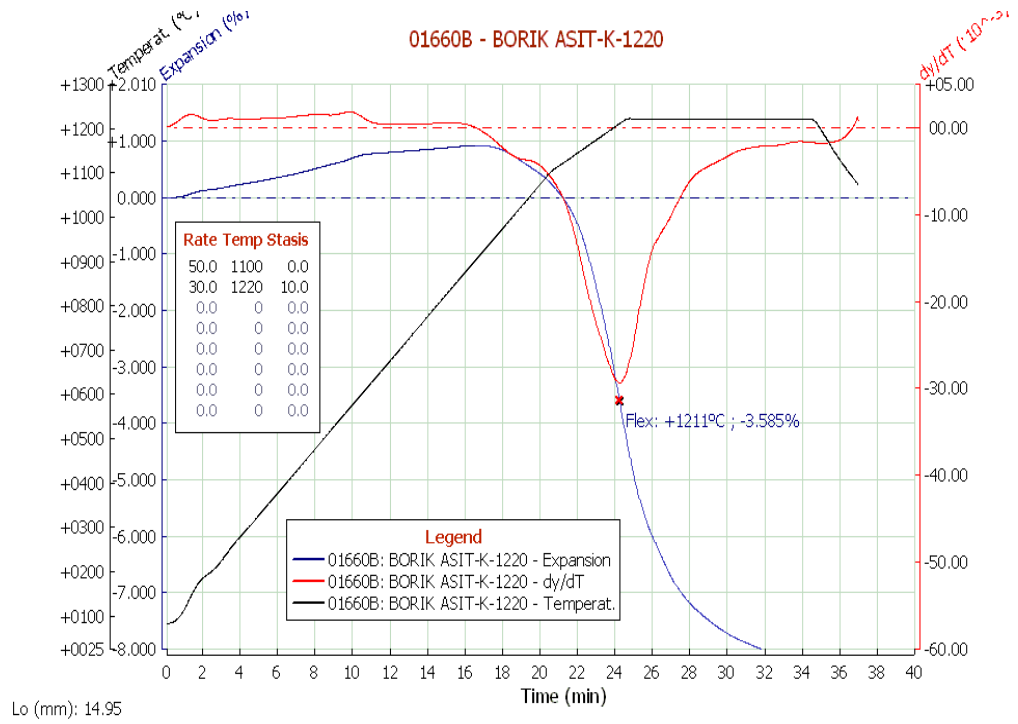
Cam kırığının 2. standart reçeteye ilavesinin pişme küçülmesini değiştirdiği (% 8-9) gözlenmiştir. Fakat 1220 °C’de C-2 bünyesinin sinterlenmediği belirlenmiştir (Şekil 5.10.a).

B-2 bünyesinin pişme küçülmesine bakıldığında C-2 ve S-2 bünyelerine oranla daha yüksek (~ % 9) olduğu ve bu sıcaklıkta sinterlenmenin tamamlanmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.10.b).

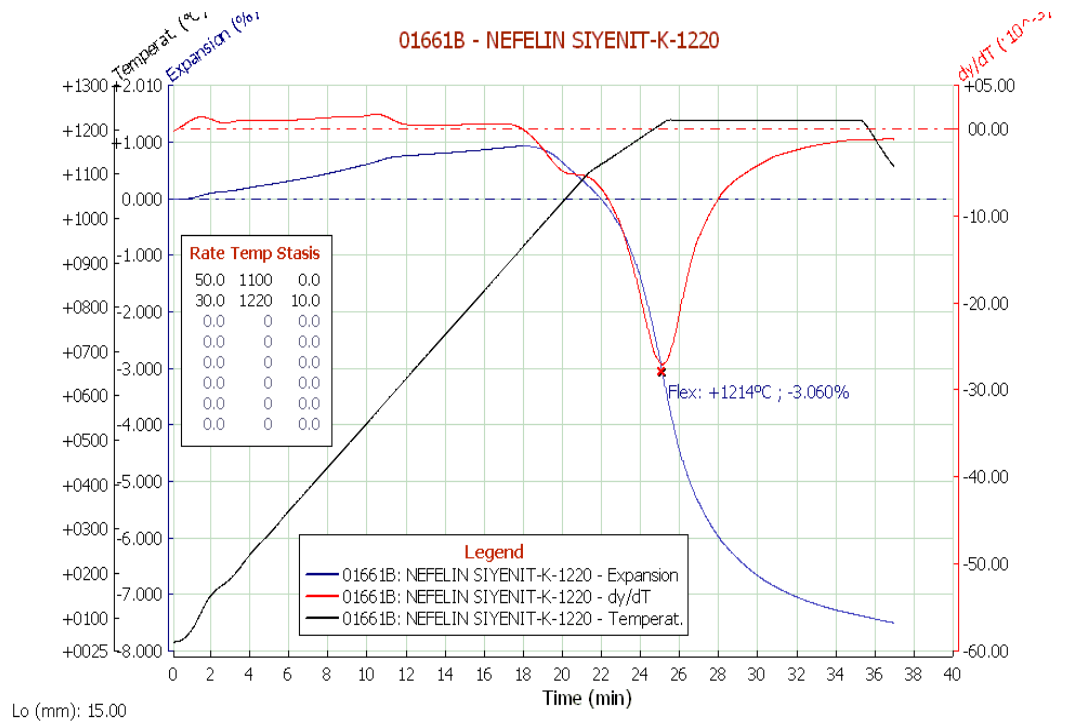
N-2 ve P-2 bünyelerinin, S-2 bünyesine oranla pişme küçülmeleri (% 8-9) daha yüksek olduğu ve her ikisinin de sinterlenmeyi tamamlayamadığı tespit edilmiştir (Şekil 5.10.c, 5.10.d)



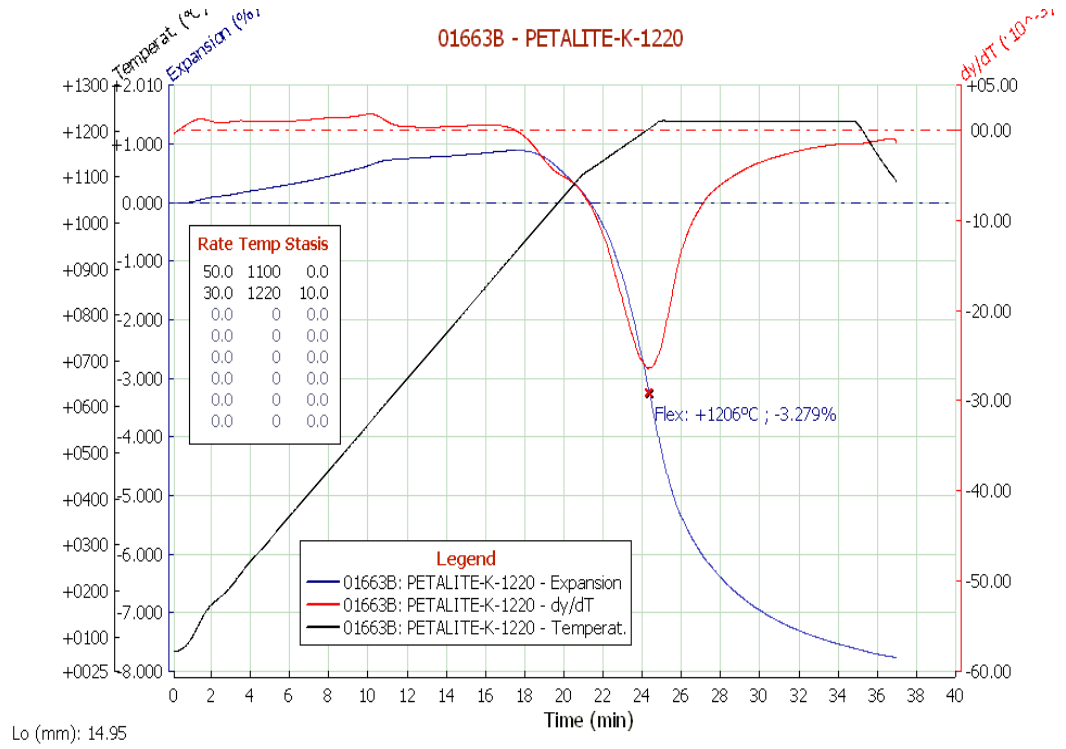
(a)



(b)



(c)



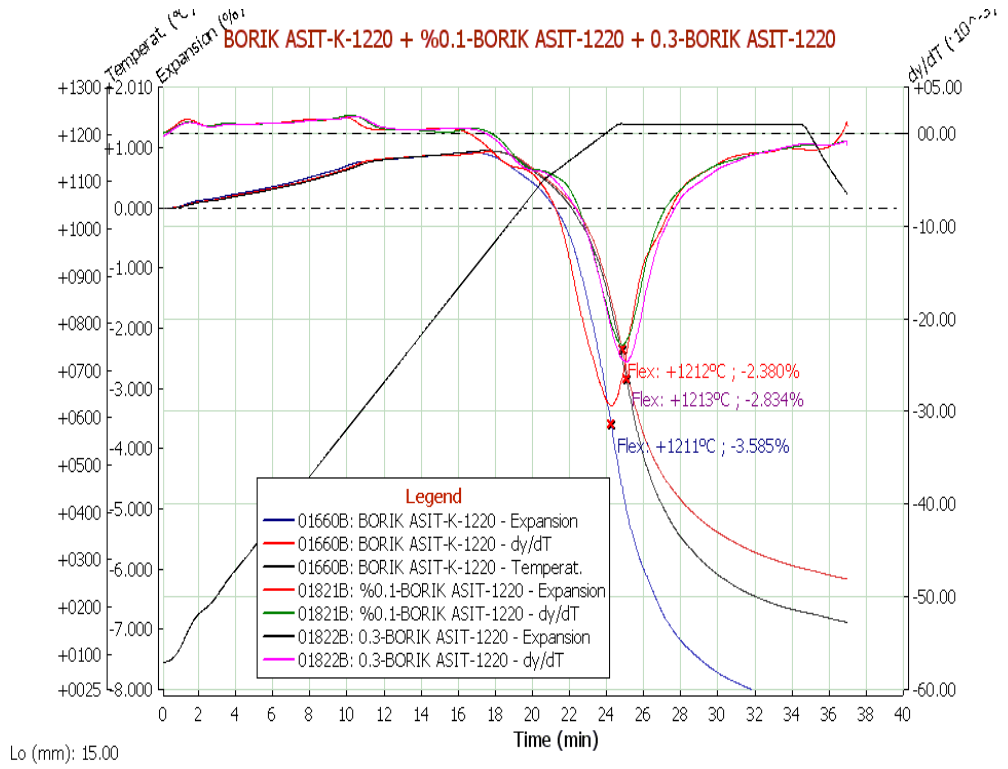
(d)

Şekil 5.10. 2. standart reçeteye ağırlıkça, a) % 10 cam kırığı (C-2), b) % 0,5 borik asit (B-2) c) % 10 nefelin siyentit (N-2), d) % 3 petalit (P-2) ilaveleriyle elde edilmiş bünyelerin, maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre sonuçları.

İkinci kompozisyonlarda birinci kompozisyonlarda olduğu gibi ilave edilen hammaddeler bünyelerin sinterlenme davranışında ve pişme küçülmelerinde iyileşmeye neden olmuşlardır. Bu doğrultuda yoğunlaşmanın daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

Genel olarak her iki standarda göre hazırlanmış kompozisyonlarda optik dilatometre sonuçlarına göre, 1220 °C düşük sinterlenme sıcaklığı olduğu ve bu sıcaklıkta sinterlenmenin tamamlanmadığı gözlenmiştir.

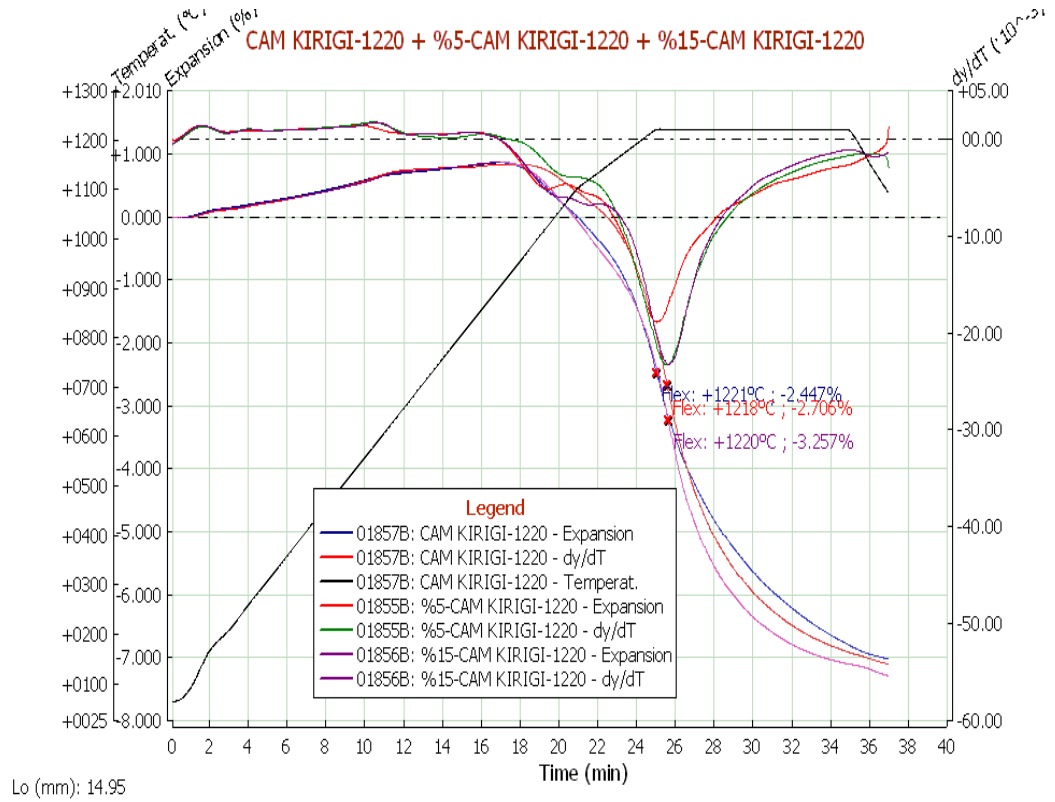
Standart reçetelere borik asidin ilave edilmesi sinterleme davranışını oldukça etkilemiştir. Bu nedenle borik asit miktarının sinterlenme davranışına olan etkisini belirlemek amacıyla ikinci standart bünyeye farklı oranlarda borik asit ilave edilmiş ve bu bünyelerin optik dilatometre grafikleri Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.11. 2. standart reçetede ağırlıkça sırasıyla % 0,1 (0,1-B), % 0,3 (0,3-B) ve % 0,5 (B-2) borik asit içeren bünyelerin, maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafikleri.

2. standart reçetede borik asit miktarı ağırlıkça % 0,1, 0,3 ve 0,5 olmak üzere değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda borik asit ilavesi arttıkça bünye daha fazla pişme küçülmesi ve daha iyi sinterlenme davranışı göstermektedir. Benzer şekilde Moreno ve ark. (2000)'da borik asit ilaveli numunelerin daha düşük sıcaklıkta daha hızlı sinterlendiği göstermişlerdir [31].

Benzer şekilde cam kırığı miktarının sinterlenme davranışına etkisini görmek amacıyla, cam kırığı 2. standart reçeteye ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranında ilave edilerek bünyelerin optik dilatometre grafikleri Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.12. 2. standart reçetede ağırlıkça sırasıyla % 5 (5-C), % 10 (C-2) ve % 15 (15-C) cam kırığı içeren bünyelerin, maksimum 1220 °C sinterleme sıcaklığında, endüstriyel rejim uygulanarak elde edilmiş optik dilatometre grafikleri.

2. standart reçeteye ilave edilen cam kırığı arttıkça bünyelerin pişme küçülmesinin arttığı ve sinterlenmenin daha önce başladığı söylenebilir. Fakat % 10 ve 15 cam kırığı ilavesi arasında çok fazla bir fark gözlenememiştir. Matteucci ve ark. (2002) porselen karoya cam kırığı ilavesiyle yaptıkları numunelerin pişme küçülmelerinin daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [36].

5.6. Ham Yoğunluk, Pişme Küçülmesi, Su Emme, Yığınsal Yoğunluk ve Açık Porozite Sonuçları

Hazırlanan kompozisyonlar 1210, 1220 ve 1230°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta pişirilmiştir. Bu pişirimler sonucunda elde edilen karoların pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığınsal yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.2’de 1210°C’de 1. standart reçete ve bu reçeteye bağlı olarak hazırlanmış kompozisyonların pişme küçülmeleri, su emmeleri ve açık poroziteleri, yığınsal yoğunlukları ve ham yoğunlukları verilmiştir. Standart

numuneye kıyasla katkı maddelerinin ilavesiyle pişme küçülmeleri artmış, ve buna bağlı olarak su emme değerleri azalmıştır.

Çizelge 5.2. 1.reçete ve katkı maddeleri içeren bünyelerin ham karo yoğunluk ve 1210°C’de pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığinsal yoğunluk değerleri.

Numune	% Pişme Küçülmesi	% Su Emme	% Açık Porozite	Ham Yoğunluk(g/cm³)	Yığinsal Yoğunluk(g/cm³)
S-1	4,6	4,2	9,3	2	2,2
C-1	6,3	3,7	8,2	2	2,2
B-1	6,1	2,1	4,9	2	2,3
P-1	5,5	3,1	7,1	1,9	2,3
N-1	6,2	4,3	9,6	1,9	2,2

Çizelge 5.3’de 1220°C’de sinterlenen, 1. standart reçete ve bu reçeteye bağlı olarak hazırlanmış kompozisyonların pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve bulk yoğunluk değerleri verilmiştir. 1220 °C’de sinterlenen numunelerin 1210 °C sinterlenen numunelere kıyasla pişme küçülmeleri artmıştır. Buna kıyasla su emmeleri ve açık poroziteleri olumlu olacak şekilde azalmıştır.

Borik asit ilaveli bünyenin 1220 °C’de pişirim sonucu su emme değeri % 0,2 değerine kadar düşmüştür (Çizelge 5.3). Özellikle standart reçeteyle kıyaslandığında bu sonuç oldukça ilgi çekicidir. Ayrıca bu numunede açık porozite miktarının azalıp yığinsal yoğunluğunun artması sinterlenme aşamasında yoğunlaşmanın daha fazla gerçekleştiği göstermektedir. Optik dilatometre sonuçlarına bakıldığında borik asit ilaveli numunenin sinterlenmeyi tamamladığı ve pişme küçülmesinin (~ % 9) yüksek olması bu sonuçları desteklemektedir. Bununla birlikte tüm numunelerin pişme küçülmeleri optik dilatometre eğrileriyle kıyaslandığında hemen hemen benzer değerler olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.3. 1220°C’de 1.reçetelerin pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığınsal yoğunluk değerleri.

Numune	% Pişme Küçülmesi	% Su Emme	% Açık Porozite	Yığınsal Yoğunluk(g/cm ³)
S-1	5,2	3	6,8	2,3
C-1	6,7	3	6,9	2,3
B-1	6,4	0,2	0,4	2,4
P-1	6,3	1,5	3,5	2,3
N-1	7,2	1,6	3,6	2,3

Çizelge 5.4’de 1210°C’de sinterlenen, 2. standart reçete ve bu reçeteye bağlı olarak hazırlanmış kompozisyonların pişme küçülmesi, su emme, açık porozite, yığınsal yoğunluk ve ham yoğunluk değerleri gösterilmiştir. 1210°C sinterleme sıcaklığında 1. ve 2. standart reçeteye göre hazırlanan bünyeler karşılaştırıldığında 2.standart reçeteye göre hazırlanan bünyelerin pişme küçülmelerinin birincilere oranla daha yüksek olduğu ve açık porozitelerinin genelde daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi 2. kompozisyonlarda kullanılan K-feldispat ve manyezitin etki olabilir [37].

Çizelge 5.4. 2.reçete ve katkı maddeleriyle hazırlanan bünyelerin ham karo yoğunluk ve 1210°C’de pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığınsal yoğunluk değerleri.

Numune	% Pişme Küçülme	% Su Emme	% Açık Porozite	Ham Yoğunluk(g/cm ³)	Yığınsal Yoğunluk(g/cm ³)
S-2	5,6	5,4	11,7	2	2,2
C-2	7,7	1,7	4,3	2,1	2,3
B-2	6,4	1,8	4,2	2	2,3
P-2	6,4	3,4	7,6	2	2,3
N-2	6,9	3,4	7,7	2	2,3

Çizelge 5.5’de 1220°C’de sinterlenen, 2. standart reçete ve bu reçeteye bağlı olarak hazırlanmış diğer kompozisyonların pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve bulk yoğunluk değerleri gösterilmiştir. Su emme ve açık poroziteler 1210°C’de sinterlenen numunelere oranla çok daha düşük ve pişme küçülmeleri daha yüksektir. Ham ve yığmsal yoğunluklar ise hemen hemen birbirinin aynıdır. Bu sonuçlar ışığında sinterlenme sırasında daha fazla yoğunlaşmanın gerçekleştiği söylenebilir.

1210 ve 1220°C sinterleme sıcaklıklarında 2. kompozisyonlarda cam kırığı ve borik asit ilaveli numunelerin porselen karoda olması istenildiği gibi su emme ve açık porozite miktarı çok düşük çıkmıştır. Özellikle bu numunelerde porozite miktarına bağlı olarak lekelenme dirençlerinde artış olacağı beklenilmektedir.

Çizelge 5.5. 1220°C’de 2.reçetelerin pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığmsal yoğunluk değerleri.

Numune	% Pişme Küçülmesi	% Su Emme	% Açık Porozite	Yığmsal Yoğunluk(g/cm ³)
S-2	7,6	3	6,7	2,3
C-2	7,9	0,1	0,2	2,3
B-2	7,3	0,8	1,8	2,3
P-2	7,3	1,8	4,1	2,3
N-2	7,5	1,1	2,5	2,3

Çizelge 5.6’da 1220°C’de sinterlenen, 2. standart reçeteye göre hazırlanmış cam kırığı ve borik asitin farklı oranlarda kullanılması ile elde edilen bünyelerin pişme küçülmesi, su emme, açık porozite, bulk yoğunluk ve ham yoğunluk değerleri gösterilmiştir. Su emme ve açık poroziteler borik asit ve cam kırığı oranı arttıkça azalmıştır ve pişme küçülmeleri de aynı oranda artmıştır. Ham ve yığmsal yoğunluklar ise hemen hemen birbirinin aynıdır. Bu sonuçlar ışığında cam kırığı ve borik asit oranı arttıkça sinterlenme sırasında daha fazla yoğunlaşmanın gerçekleştiği söylenebilir.

Çizelge 5.6. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış cam kırığı ve borik asitin farklı oranlarda kullanılması ile elde edilen bünyelerin ham yoğunluk ve 1220°C’de pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığımsal yoğunluk değerleri.

Numune	% Pişme Küçülmesi	% Su Emme	% Açık Porozite	Ham Yoğunluk(g/cm ³)	Yığımsal Yoğunluk(g/cm ³)
% 0.1-B	5,9	1,7	3,9	2	2,3
% 0.3-B	6,8	1,7	3,8	1,9	2,3
% 0.5-B	7,3	0,8	1,8	2	2,3
% 5-C	7,6	1,1	2,5	2	2,3
% 10-C	7,9	0,1	0,2	2,1	2,3
% 15-C	7,9	0,1	0,3	1,9	2,3

Her iki standart reçeteye göre hazırlanmış kompozisyonlarda, nefelin siyenit ve petalit ilaveli numunelerin özellikle su emme ve açık porozite değerlerinin standarda göre iyi fakat cam kırığı ve borik asit ilaveli bünyelere göre yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, S-2, P-2, ve N-2 numunelerinin 1210 ve 1220°C sinterleme sıcaklıklarında yeterince sinterlenmediği düşünülerek, sinterleme sıcaklığı 1230 °C’ye çıkarılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7. 1230°C’de 2.reçetelerin pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve yığımsal yoğunluk değerleri.

Numune	%Pişme Küçülmesi	% Su Emme	% Açık Porozite	Yığımsal Yoğunluk(g/cm ³)
S-2	6,3	3,3	7,6	2,2
P-2	7,1	1,9	4,3	2,3
N-2	7,3	1,2	2,7	2,3

1210 ve 1220 °C sinterlenme sıcaklıkları ile kıyaslandığında 1230 °C’de sinterlenen tüm numunelerin pişme küçülmelerinin azaldığı, su emme ve açık porozitelerin ise az da olsa arttığı gözlenmiştir. Yığımsal yoğunluk değerlerindeki

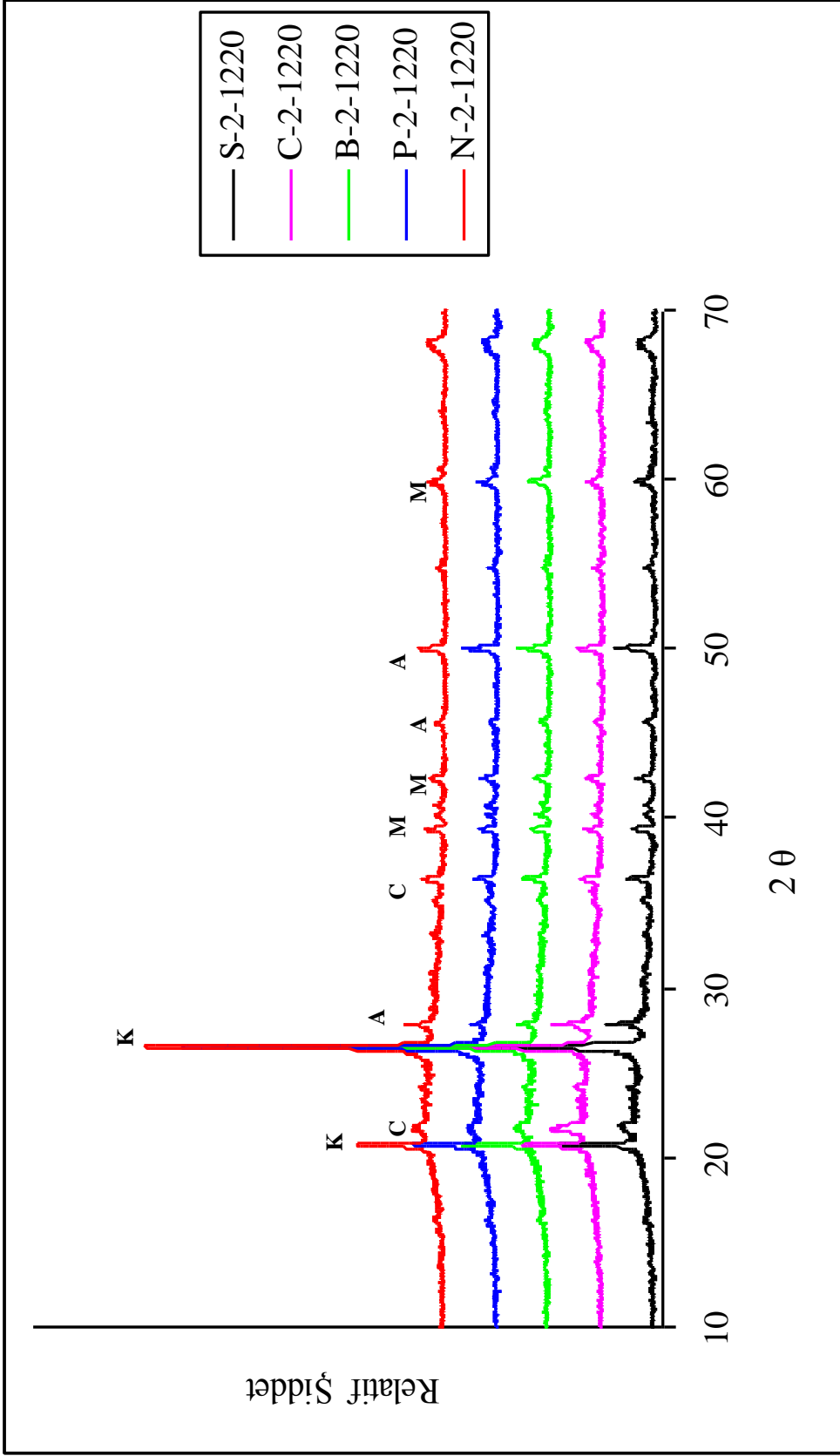
düşüş, bu sıcaklıkta pişirilen numunelerde gözle de görülen kaynama ve şişmelerde meydana gelmiştir.

Tüm sıcaklık değerleri ve tüm kompozisyonlar değerlendirildiğinde kullanılan yardımcı hammaddelerin sinterlenme sırasında yoğunlaşmaya katkı sağladığı, su emme ve açık porozite değerlerini istenilen yönde azalmasına neden olduğu görülmüştür.

5.7. Pişmiş Bünyelerin XRD Analizleri

Pişme küçülmesi, su emme, açık porozite ve bulk yoğunluk değerlerine bakıldığında en iyi sonuçları 1220°C'de sinterlenmiş 2. standart reçete ve bu reçeteye bağlı olarak hazırlanmış kompozisyonlarda gözlenmiştir. Bu kompozisyonların pişme sonrasında içerdiği fazlar Şekil 5.13'de verilmiştir.

Şekil 5.13'de, 1220 °C'de sinterlenen bünyelerde albit (**A**: NaAlSi₃O₈), kritobalit (**C**: SiO₂), kuvars (**K**: SiO₂) ve müllit (**M**: Al₆Si₂O₁₃) fazlarının oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 5.13. 1220 °C'de sinterlenen 2. reçetelerin XRD analizi sonuçları.

5.8. Renk Analizi Sonuçları

1210, 1220 ve 1230 °C’de sinterlenen bünyelerin renk ölçümleri yapılmış, reçete ve sıcaklık değişimlerinin bünyelerin renklerine olan etkileri araştırılmıştır.

1. standart reçeteye bağlı olarak hazırlanan kompozisyonların 1210 ve 1220°C’de sinterlenmesi sonucunda elde edilen renk değerleri Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.8. 1. standart reçeteye göre hazırlanmış, 1210 ve 1220 °C’de sinterlenen bünyelerin renk değerleri.

Numune	1210°C				1220°C			
	L*	a*	b*	ΔE*	L*	a*	b*	ΔE*
S-1	82,8	1,6	8,9	-	82	1,4	8,7	-
C-1	76,9	1,8	9,7	6	77,8	1,5	9,5	4,2
B-1	80,7	1,6	9,4	2,1	79,9	1,3	9	2,1
P-1	80,2	1,9	9,5	2,7	79,9	1,6	9,2	2,2
N-1	81,6	1,9	9	1,2	80,2	1,4	9,2	1,8

Her iki sıcaklıkta sinterlenen numuneler kıyaslandığında 1210°C’de sinterlenen numunelerin beyazlık (L*) değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın artması, sinterlenme esnasında reaksiyonların daha hızlı ve yoğunlaşmanın daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı özellikle L* değerlerinde sıcaklık arttıkça azalma olduğu gözlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve cam kırığı içeren numunelerin diğerlerine göre daha düşük L* değerine sahip olduğu gözlenmiştir.

2. standart reçeteye göre hazırlanmış kompozisyonların 1210, 1220 ve 1230°C’lerde sinterlenmesi ile elde edilen bünyelerin renk değerleri ise Çizelge 5.9, ve 5.10’da verilmiştir.

Çizelge 5.9. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış, 1210 ve 1220 °C’de sinterlenen bünyelerin renk değerleri.

Numune	1210 °C				1220 °C			
	L*	a*	b*	ΔE*	L*	a*	b*	ΔE*
S-2	83,5	2,6	8,5	-	81,2	2,3	8,8	-
C-2	77,7	2,1	9,5	5,9	76,7	1,8	9,5	4,6
B-2	81,2	2,5	8,4	2,3	79,2	1,9	8,1	2,1
P-2	81,9	2,4	8,5	1,6	80,4	2	8,5	0,8
N-2	81	2,5	8,6	2,5	78,4	2	8,4	2,8

Çizelge 5.10. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış, 1230°C’de sinterlenen bünyelerin renk değerleri.

Numune	L*	a*	b*	ΔE*
S-2	82	2,4	8,9	-
P-2	81	2,1	8,6	1,1
N-2	79,4	2	9,2	3

Birinci reçetelerde olduğu gibi ikinci reçetelerde de en yüksek L* değerleri 1210°C’de sinterlenmiş numunelerde gözlenmektedir. Bunun yanı sıra maksimum sinterlenme sıcaklığı 1220°C’den 1230°C’ye çıkarıldığında renk parametrelerinde çok fazla değişim gözlenmemiştir. Fakat cam kırığı ilaveli bünyelerde L* değerinin daha fazla düştüğü ve rengin hafif kahve krem olduğu tespit edilmiştir.

1. ve 2. reçeteler kıyaslandığında ise 2. reçetelerde L* değerlerinin daha yüksek olduğu, özellikle reçetelerde kullanılan hammadde ve oranlarının etkili olduğu düşünülebilir.

1220°C’de sinterlenen borik asit ve cam kırığı ilavelerinin farklı oranlarda kullanılması ile elde edilen bünyelerin renk değerleri çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11. 2. standart reçeteye göre hazırlanmış, 1220°C’de sinterlenen cam kırığı ve borik asitin farklı oranlarda kullanılması ile elde edilen bünyelerin renk değerleri.

Numune	L*	a*	b*	ΔE^*
S-2	80,7	2,3	8,8	
%0,1-B	80,5	1,9	8,5	0,6
%0,3-B	78,9	2,1	8,3	1,9
%0,5-B	79,2	1,9	8,1	2,1
%5-C	77,4	2	9	3,3
%10-C	76,7	1,8	9,5	4,6
%15-C	76,1	1,5	9,9	4,9

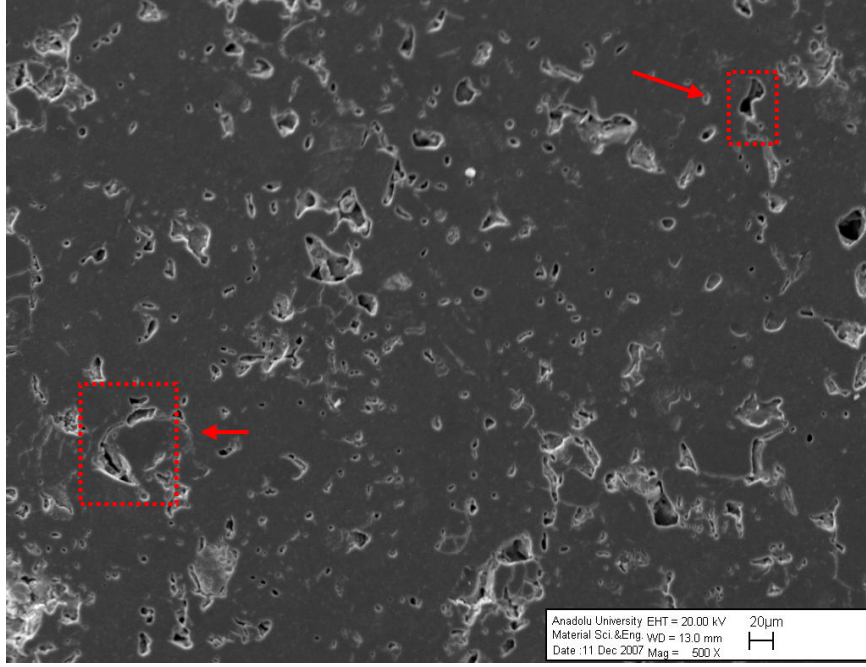
Borik asit ilaveli bünyeler için borik asit ilavesinin artması L* değerinin olumsuz yönde azalmasına neden olmuştur. Benzer şekilde cam kırığı ilaveli bünyelerde de ilave miktarı arttıkça L* değerinin azaldığı gözlenmiştir. Daha koyu renkli bünyeler elde edilmiştir.

5.9. Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikroyapı Karakterizasyonu

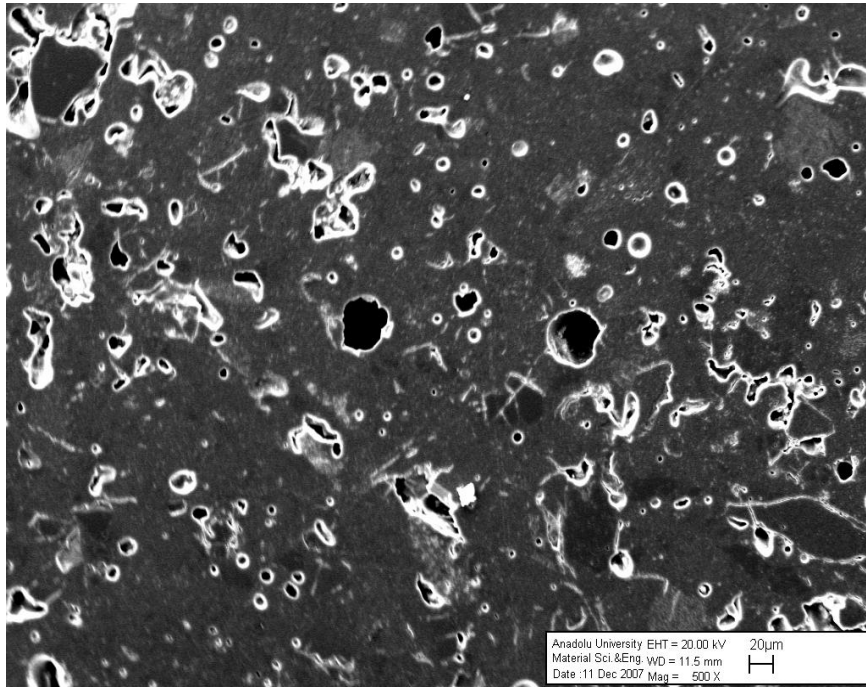
İki ayrı standart reçete üzerinden farklı hammaddeler ilave edilerek elde edilen bünyelerin 1210, 1220 ve 1230°C’de sinterlenmesi sonucunda, tüm numuneler kesilip, kalıba alınıp parlatılmıştır. Parlatma sonrası mikroyapı görüntüleri incelenmiştir.

1. reçeteye göre hazırlanmış bünyelerin 1220 °C’de sinterlenme sonrası mikroyapıları Şekil 5.14’de verilmiştir. Genel olarak görüntülerde bünyelerin mikroyapıdaki por şekilleri incelenmiş ve porların dairesel olup olmadığına bağlı olarak sinterlenmenin tamamlanıp tamamlanmadığı konusunda yorum yapılmıştır. S-1, C-1, N-1 ve P-1 numunelerinde düzensiz porlar gözlenirken (Şekil 5.14 a ‘da kırmızı ile gösterilen bölge) B-1 (Şekil 5.14 c’de kırmızı ile gösterilen bölge) bünyesinin görüntüsünde porların dairesel form aldığı başka bir değişle sinterlenmenin en çok borik asit ilaveli numunede gerçekleştiği söylenebilir. Buna karşın, B-1, N-1 ve P-1 bünyelerindeki por miktarları C-1 ve S-1 bünyelerine oranla daha azdır. B-1, N-1 ve P-1 bünyelerini kendi aralarında kıyasladığımızda

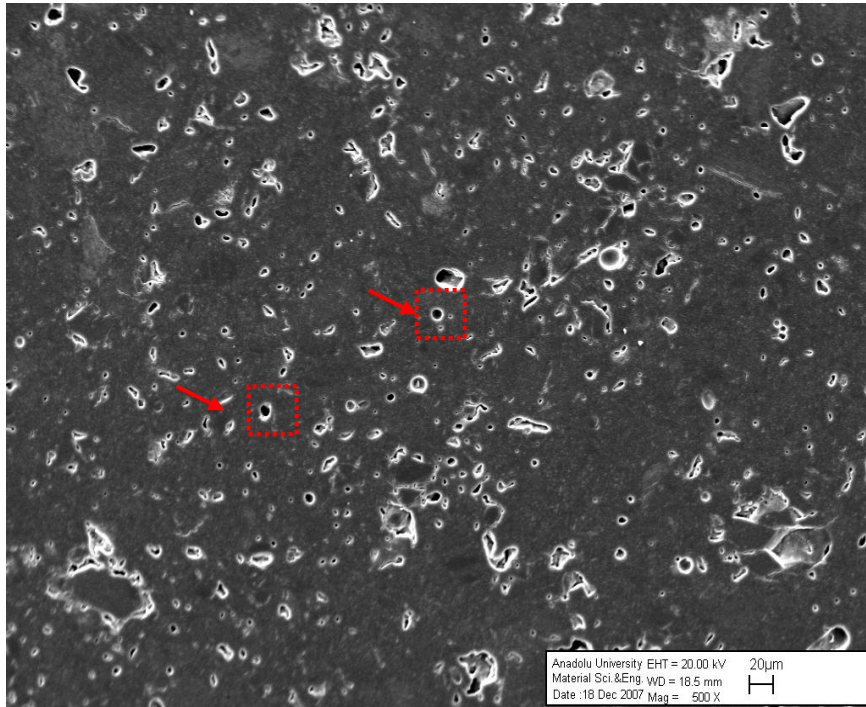
ise B-1 bünyesindeki por boyutları daha küçük ve porların daha homojen bir dağılım sergilemektedir.



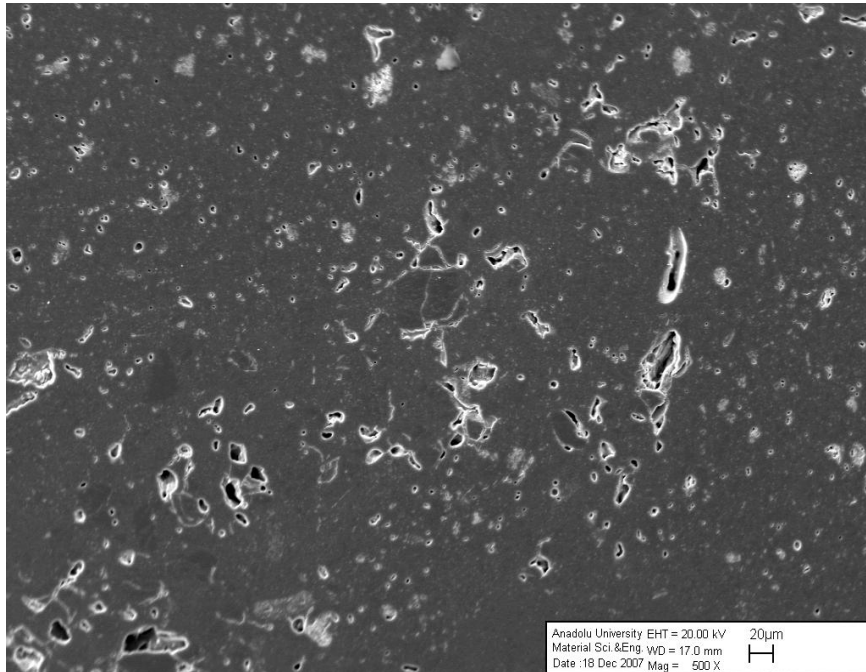
(a)



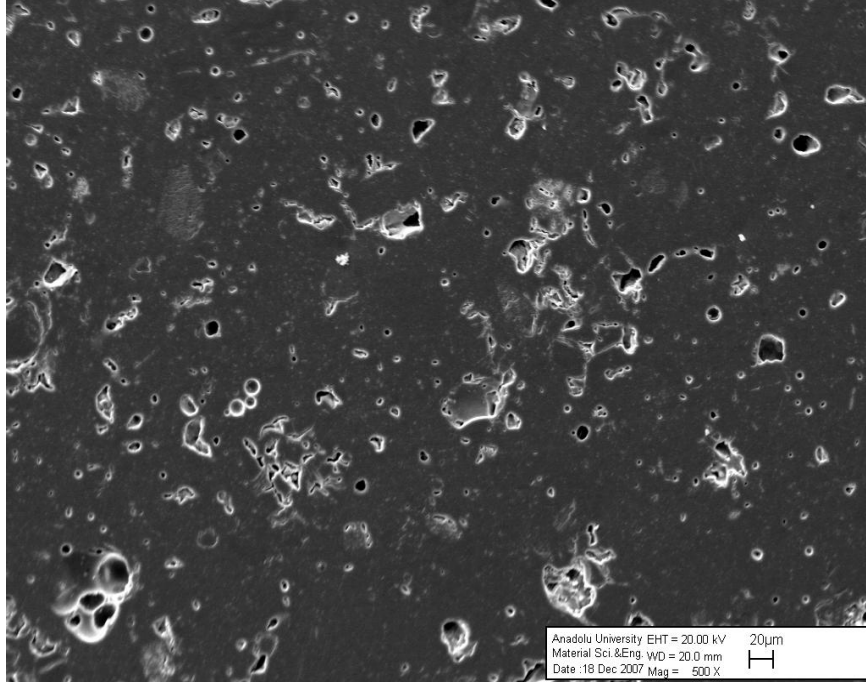
(b)



(c)



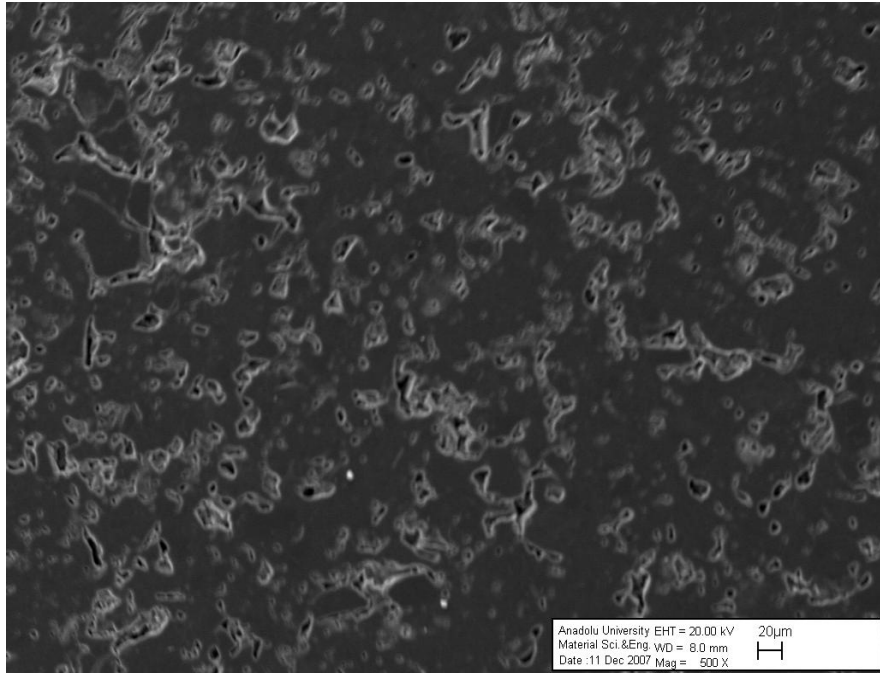
(d)



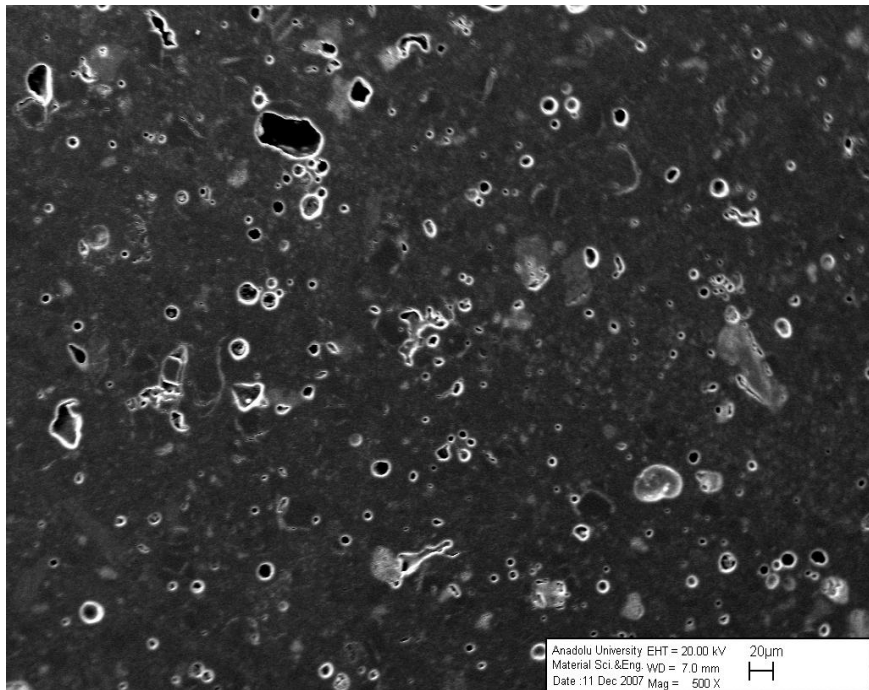
(e)

Şekil 5.14. 1220°C’de sinterlenmiş a) S-1, b) C-1, c) B-1, d) N-1, e) P-1 bünyelerinin SEM görüntüleri.

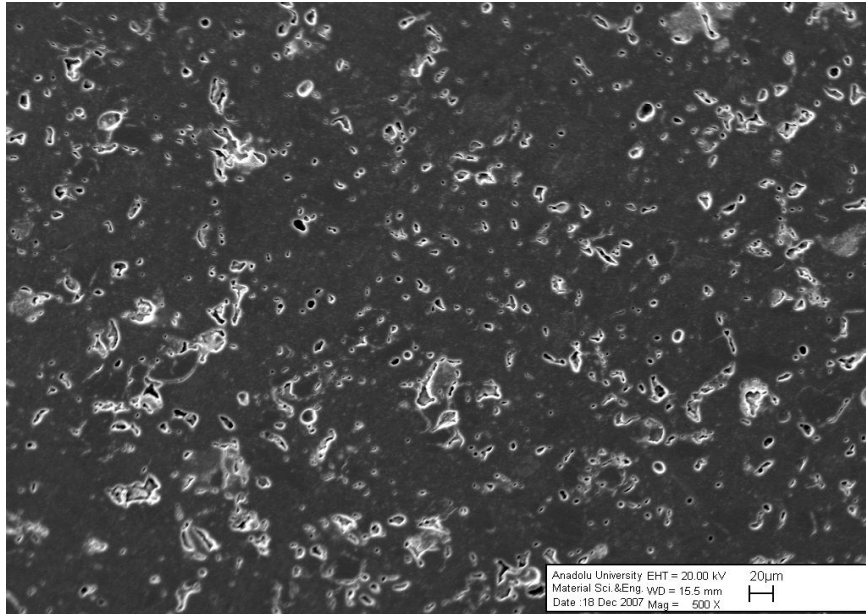
1210°C’de sinterlenen 2. reçetelerin SEM görüntüleri Şekil 5.15’de verilmiştir. C-2 bünyesi hariç tüm bünyelerde porlar birbirinden ayrılmamış ve dairesel forma dönüşmemiştir. C-2 bünyesinde por boyutları diğer bünyelere oranla daha büyük olmasına rağmen por miktarı diğer bünyelere oranla daha azdır.



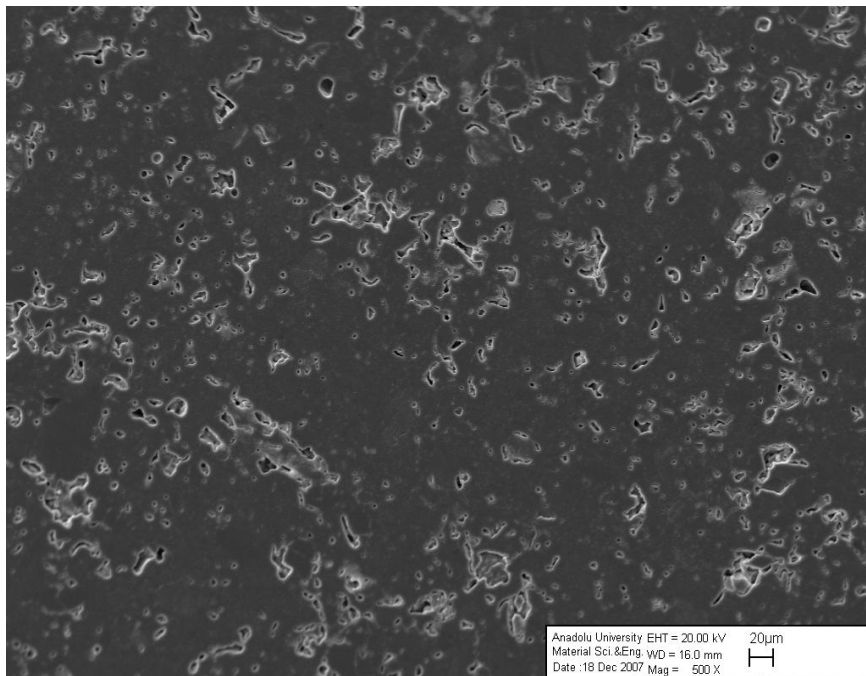
(a)



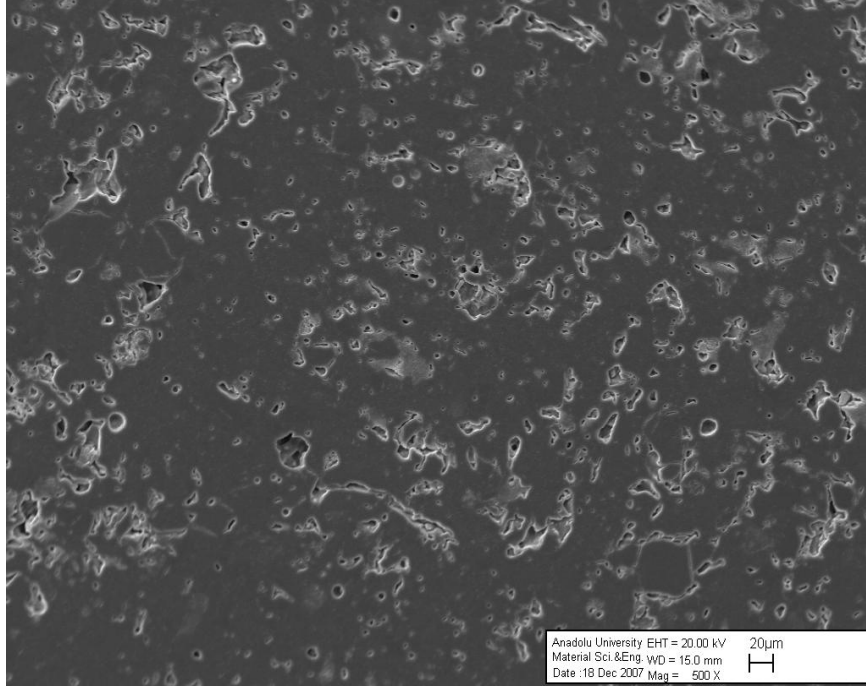
(b)



(c)



(d)

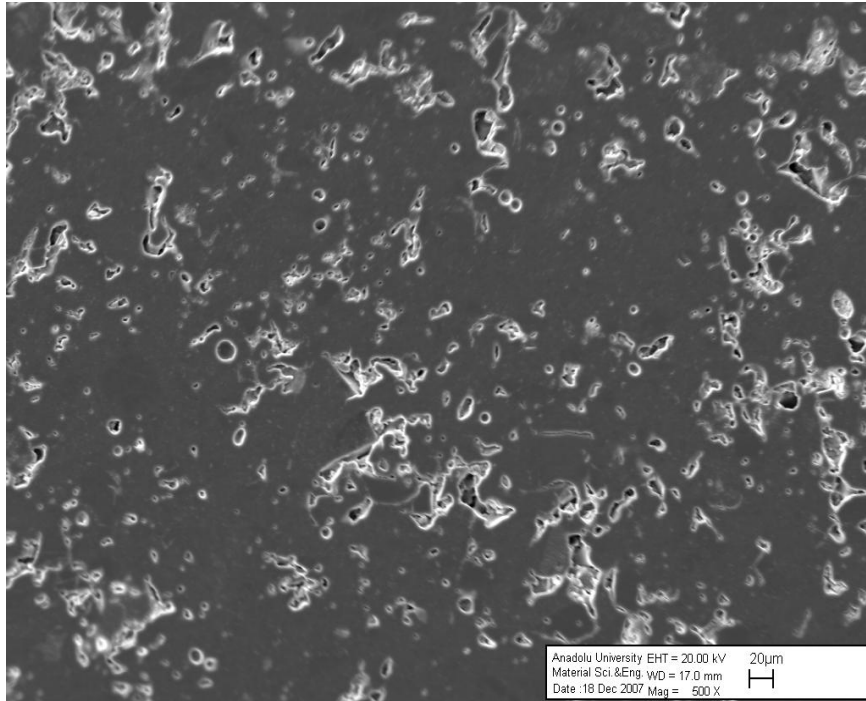


(e)

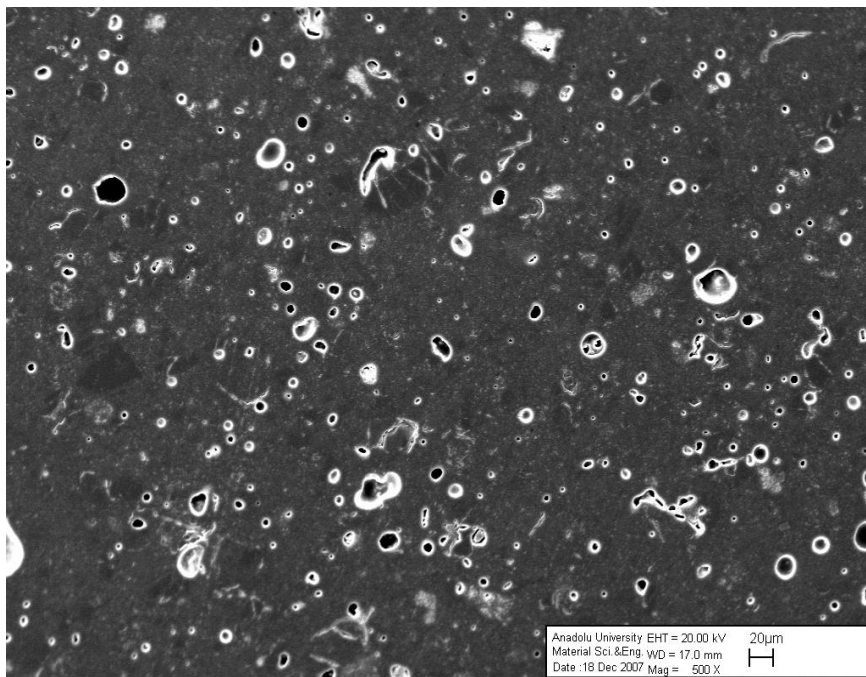
Şekil 5.15. 1210°C’de sinterlenmiş a) S-2, b) C-2, c) B-2, d) N-2, e) P-2 bünyelerinin SEM görüntüleri.

1220°C’de sinterlenen 2. reçetelerin SEM görüntüleri (Şekil 5.16) incelendiğinde ise 1210°C’de sinterlenen bünyelere oranla S-2 bünyesi hariç hemen hemen bütün bünyelerde porların birbirinden ayrıldığı ve dairesel form aldığı, farklı bir deyişle sinterlenmenin tamamlandığı söylenebilir. Ayrıca B-2 ve C-2 bünyelerinde sıvı fazın kaynamasından doğan büyük küresel kabarcıkların da yer aldığı gözlenmiştir (Şekil 5.16.c).

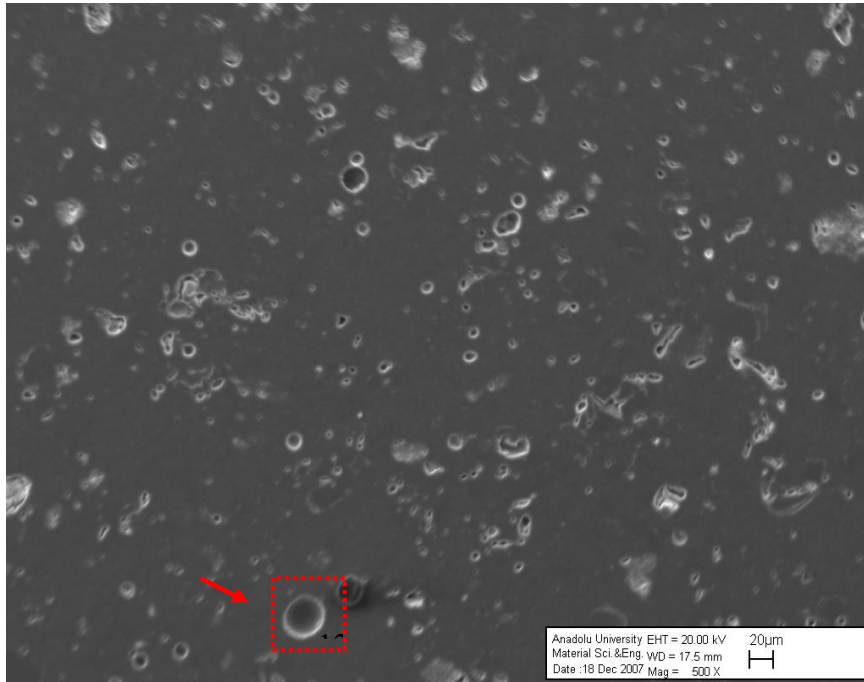
S-2 bünyesi 1220°C’de de yeterince sinterlenmiştir. Bununla beraber, bu sıcaklıkta N-2 ve P-2 bünyelerinde ise 1210°C’de sinterlenen bünyelere oranla daha iyi sinterlendiği söylenebilir.



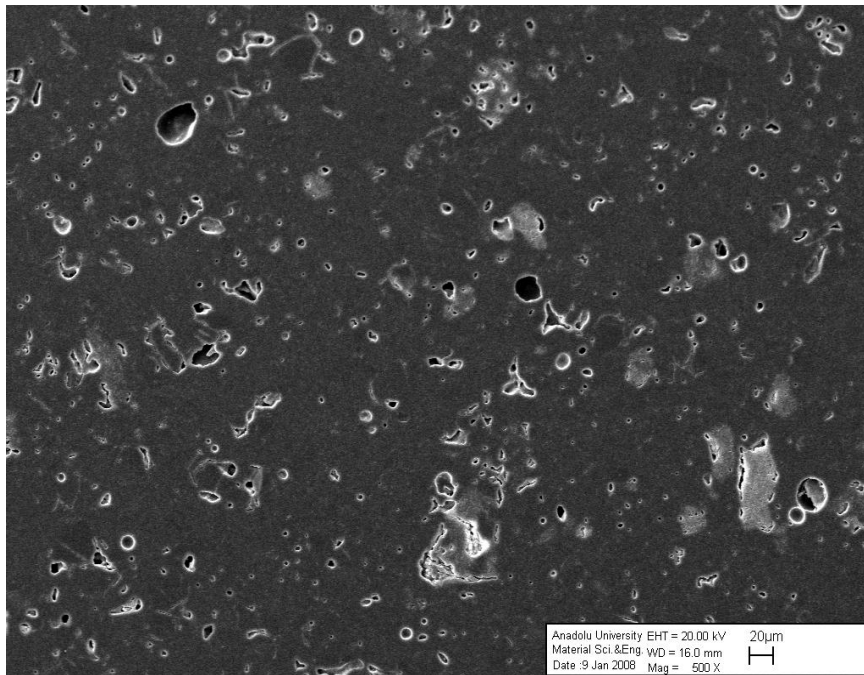
(a)



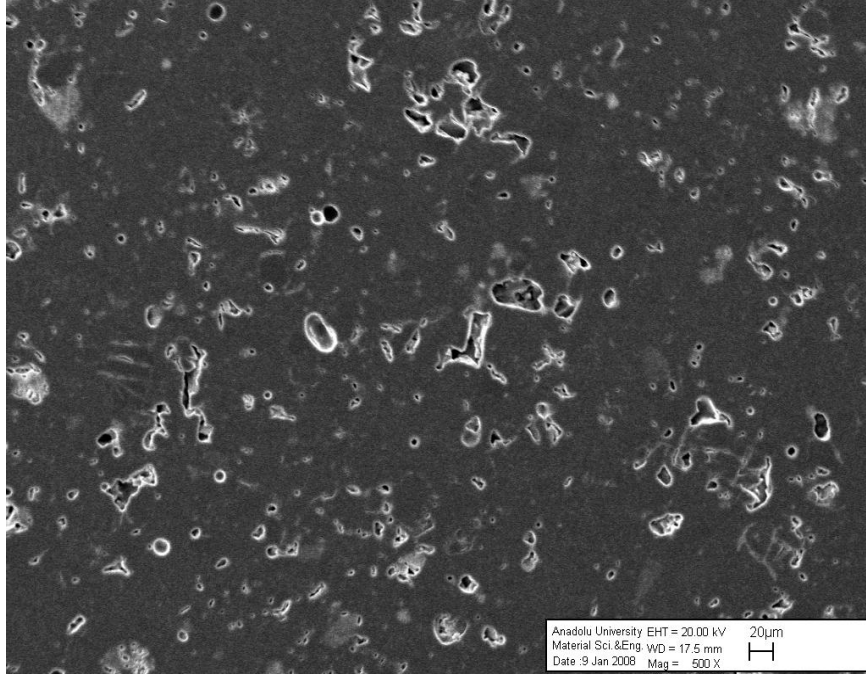
(b)



(c)



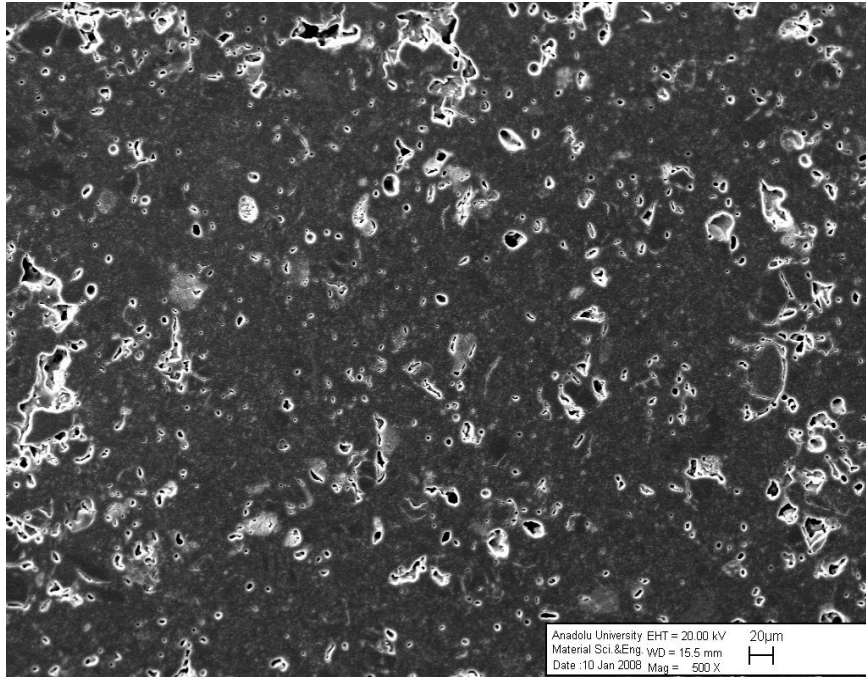
(d)



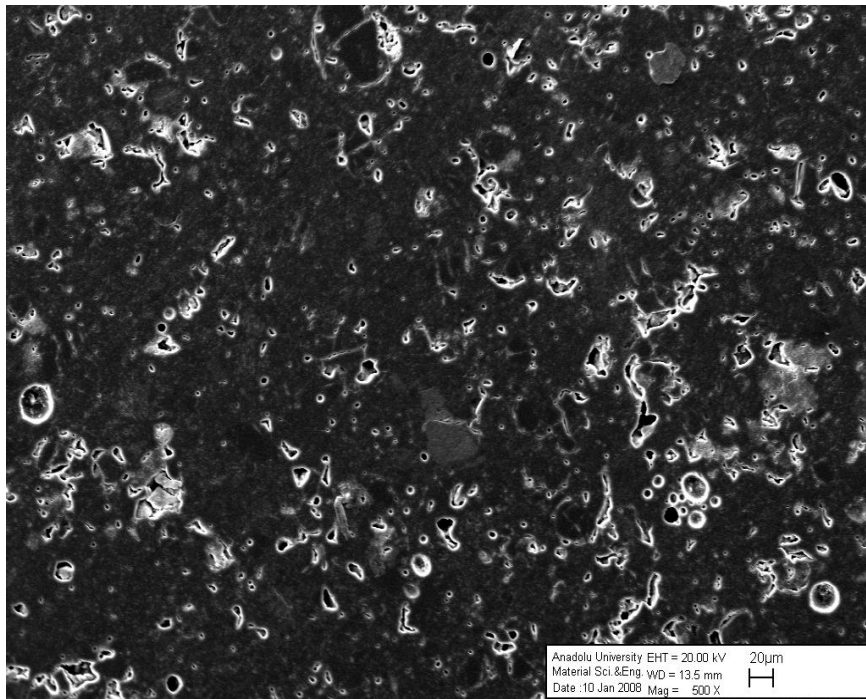
(e)

Şekil 5.16. 1220°C’de sinterlenmiş a) S-2, b) C-2, c) B-2, d) N-2, e) P-2 bünyelerinin SEM görüntüleri.

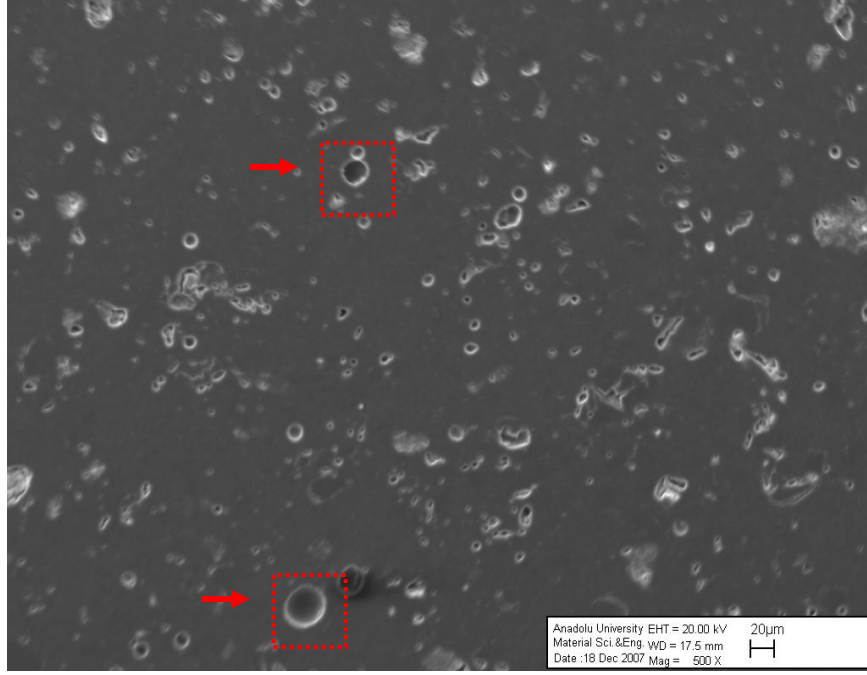
2 reçetede, borik asit miktarı değiştirilerek hazırlanan numunelerin 1220°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapılar Şekil 5.17’de verilmiştir. % 0,1 borik asit ilavesi yapıldığında mikroyapıda oldukça fazla düzensiz porlar mevcut iken, borik asit miktarının % 0,3’e çıkarılmasıyla por yapıları daha düzenli hale gelmiş, buna karşın aşırı sinterlenmeyi ifade eden düzgün büyük dairesel porlar yer yer oluşmaya başlamıştır. Borik asit miktarı daha da arttırıldığında, por miktarı oldukça azalırken kaynamadan kaynaklı büyük dairesel porların miktarı da artmıştır. Bu tür porları parlatma esnasında açık pora dönüşmesi nedeniyle lekelenme direncini olumsuz yönde etkilenecektir. Ayrıca, M. Dondi ve ark. (2005) parlatılmış porselen karoda lekelenme direnci üzerine yaptıkları çalışmada kaba ve yuvarlak porların zor temizlendiği hatta temizlenemediğini gözlemlemişlerdir [15].



(a)



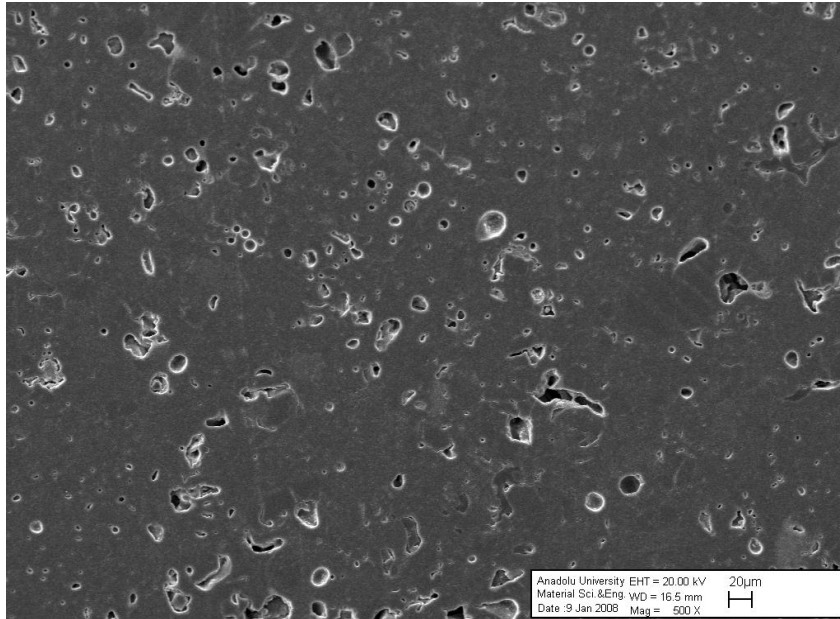
(b)



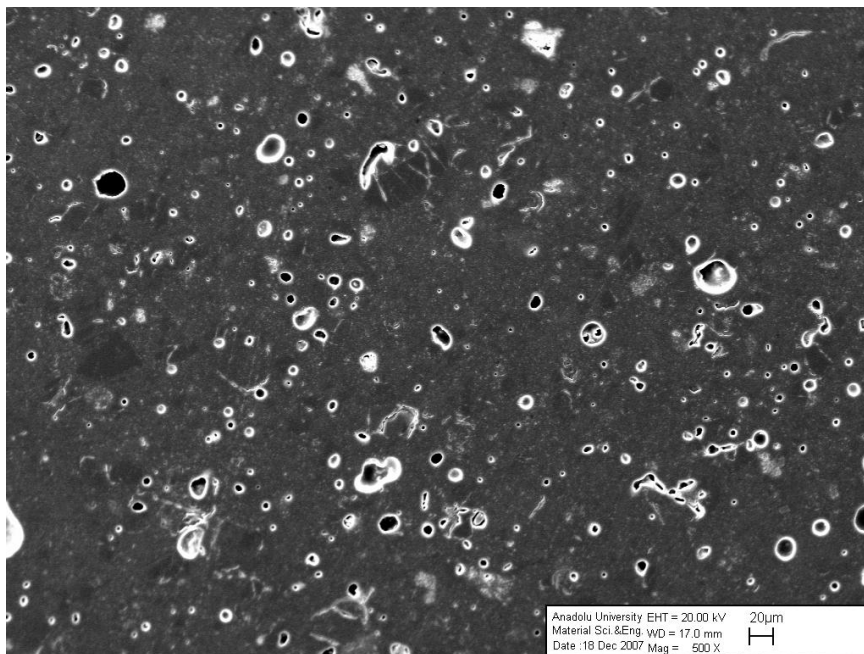
(c)

Şekil 5.17. 1220°C’de sinterlenmiş , a) 0,1B-2 (% 0,1 borik asit ilavesi), b) 0,3B-2 (% 0,3 borik asit ilavesi), c) 0,5B-2 (% 0,5 borik asit ilavesi) bünyelerinin SEM görüntüleri.

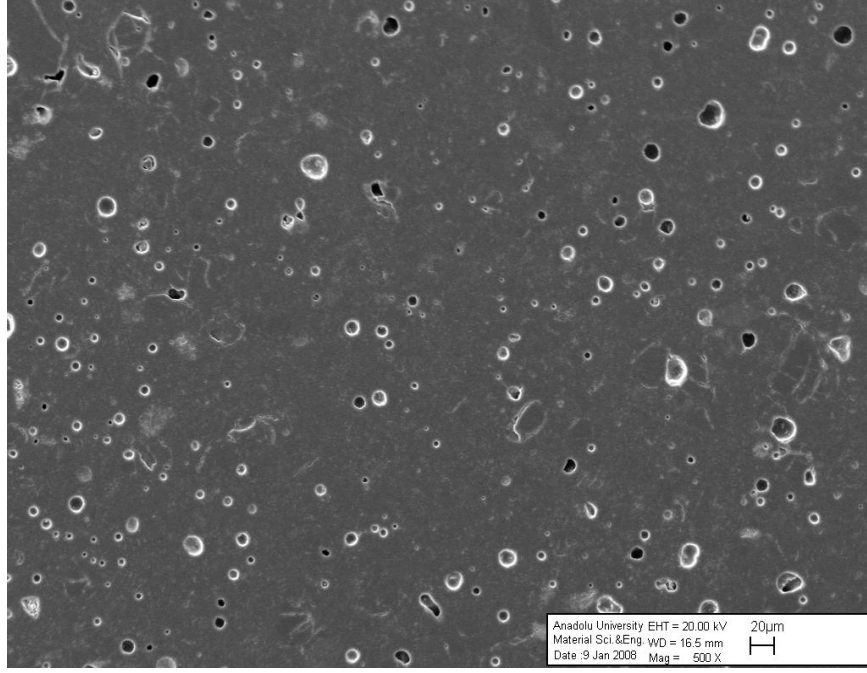
Farklı oranlarda cam kırığı içeren ve 1220 °C’de sinterlenmiş bünyelerin SEM görüntülerine (Şekil 5.18) bakıldığında; cam kırığı ilavesi arttıkça borik asit ilavesinde olduğu gibi porların birbirinden ayrıldığı ve daha dairesel form aldığı gözlenmiştir. Cam kırığının ilavesine bağlı olarak daha fazla yoğunlaşma meydana geldiği söylenebilir. Bu numuneler için elde edilen mikroyapı görüntüleri, daha düşük su emme ve açık porozite değerleriyle de desteklemektedir.



(a)



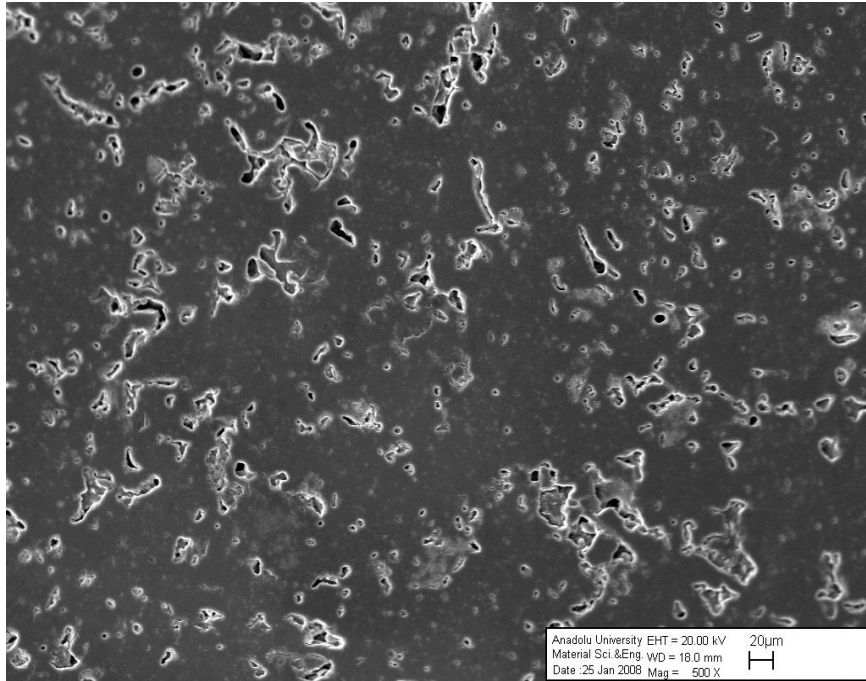
(b)



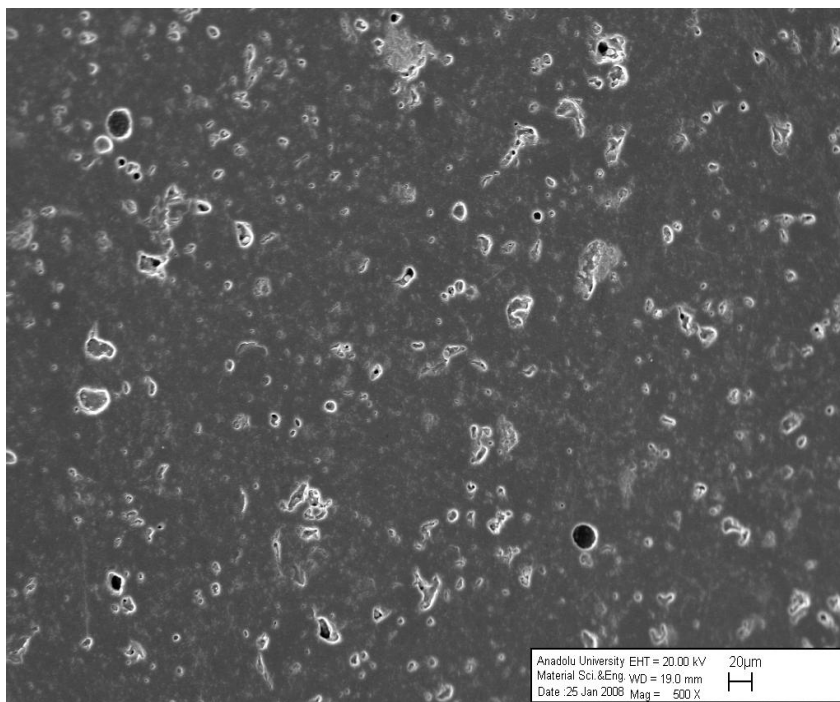
(c)

Şekil 5.18. 1220°C’de sinterlenmiş, a) 5C-2 (% 5 cam kırığı ilavesi), b) 10C-2 (% 10 cam kırığı ilavesi), c) 15C-2 (% 15 cam kırığı ilavesi) bünyelerinin SEM görüntüleri.

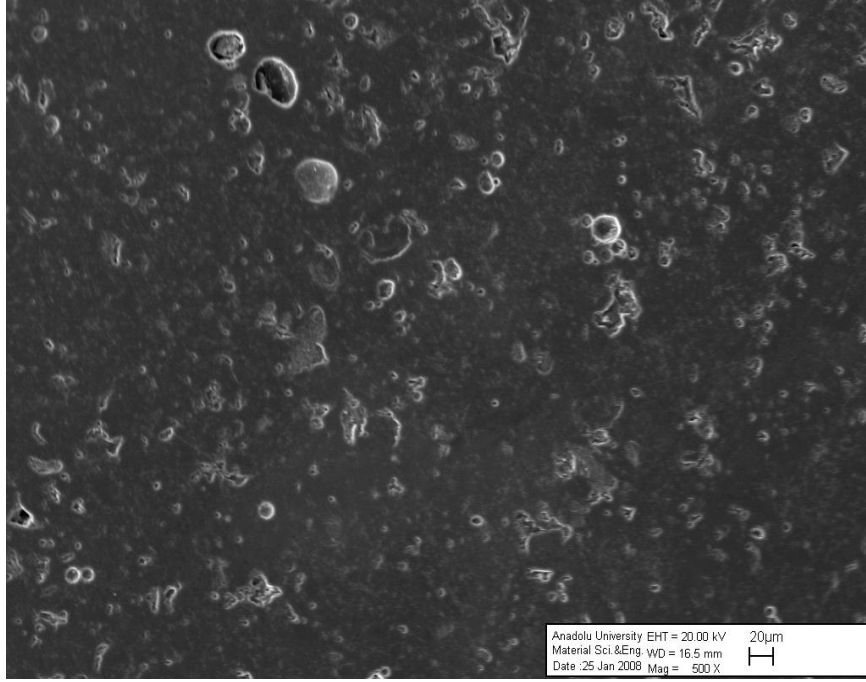
1220°C’de 2. standart reçeteye göre hazırlanmış bünyelerin (S-2, N-2 ve P-2) yeterince sinterlenmediği mikroyapı görüntüleri ve optik dilatometre eğrilerinde gözlenmektedir. Sinterleme sıcaklığı 1230 °C’ye çıkarıldığında (Şekil 5.19) bu sıcaklıkta sinterlenen S-2, N-2 ve P-2 bünyelerinin SEM görüntülerinde S-2 bünyesi ile kıyaslandığında N-2 ve P-2 bünyelerinin daha fazla sinterlendiği ve sintelenme esnasında sıvı fazın kaynamasından doğan ve aşırı sinterlenmeyi ifade eden kabarcıkanmalar içerdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle N-2 ve P-2 bünyelerinin 1230 °C’de sinterlenmesinin yeterli olduğu düşünülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.19. 1230°C’de sinterlenmiş, a) S-2, b) N-2, c) P-2 bünyelerinin SEM görüntüleri.

Tüm numunelerin SEM görüntüleri elde edildikten sonra ortalama por boyutu ve standart sapmasını incelemek için görüntü analizi yapılmıştır (Çizelge 5.12). Genel anlamda katkı maddelerinin ilaveleri ile por boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir. Bunun yanında borik asit ve cam kırığının oranları arttıkça por boyutlarının azaldığı gözlenmiştir. Tüm görüntülerde gözlendiği üzere bor boyutları çok farklıdır, bu nedenle standart sapmalar yüksek çıkmıştır.

Çizelge 5.12. Tüm numunelerin ortalama por boyutları ve standart sapmaları.

1220 °C sinterlenen 1. reçeteler					
	S-1	C-1	B-1	N-1	P-1
Ortama boyut (µm)	9.2	13.9	9.2	13.9	14.5
± Standart sapma	3.2	4.6	3.7	4.7	3.9
1210 °C sinterlenen 2. reçeteler					
	S-2	C-2	B-2	N-2	P-2
Ortama boyut (µm)	15.6	8.1	9.3	11.55	10.84
± Standart sapma	4.5	3.1	4.2	4.8	5.71
1220 °C sinterlenen 2. reçeteler					
	S-2	C-2	B-2	N-2	P-2
Ortama boyut (µm)	15.13	6.49	8.59	10.2	9.8
± Standart sapma	4.7	2.5	4.8	4.3	3.3
1220 °C sinterlenen Borik asit ve cam kırığı kompozisyonları					
	0.1B-2	0.3B-2	5 C-2	15 C-2	
Ortama boyut (µm)	8.2	8.9	14.6	7.8	
± Standart sapma	3.5	3.92	4	2.1	
1230 °C sinterlenen 2. reçeteler					
	S-2	N-2	P-2		
Ortama boyut (µm)	9.3	11	10.1		
± Standart sapma	3.9	4.2	3.1		

5.10. Ham ve Pişmiş Bünyelerin Mukavemet Sonuçları

İki farklı standart reçeteye göre hazırlanan bünyelerin kuru ve pişmiş mukavemetleri İnstron cihazı ile ölçülmüştür.

1. ve 2. standarda göre hazırlanmış numunelerin kuru ve pişme mukavemetleri Çizelge 5.13.'de verilmiştir. Burada genel olarak bakıldığında kuru mukavemet değerleri birbirine çok yakındır. Fakat borik asit ilaveli numunelerin kuru mukavemetinin diğerlerine oranla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni borik asitin inorganik bir bağlayıcı olması ve kuru mukavemeti arttırmasıdır [32]. Ayrıca birinci ve ikinci kompozisyonlar karşılaştırılacak olursa, ikinci kompozisyonlarda kaolen ve kuvars miktarının arttırılması ve feldispat miktarının azaltılmasından dolayı kuru mukavemet değeri daha yüksektir. Özellikle cam kırığı ilaveli ürünlerde bu çok daha göze çarpmaktadır.

Çizelge 5.13. 1. ve 2. standart reçeteye göre hazırlanmış bünyelerin kuru ve pişme mukavemet değerleri (N/mm²).

Numune	Kuru Mukavemet (N/mm ²)		Pişmiş mukavemet (N/mm ²)			
	1	2	1-1210	1-1220	2-1210	2-1220
S	1	1,1	21,3	26,3	31	39,7
C(%5)	-	1,1	-	-	-	37,8
C(%10)	0,6	1,1	24,3	28	48,4	56,3
C(%15)	-	1,4	-	-	-	48,5
B(%0,1)	-	1,3	-	-	-	40,2
B(%0,3)	-	1,7	-	-	-	43,5
B(%0,5)	1,4	1,6	26	35,8	38,6	53,3
P	0,8	0,7	22,5	32	32,1	41,1
N	0,8	1	25,2	28,7	39,7	53,3

1210 ve 1220°C’de sinterlenen bünyelerin pişmiş mukavemetlerine bakıldığında (Çizelge 5.13) 1220 °C’de sinterlenen ve 2. standart reçeteye göre hazırlanan bünyelerin pişme mukavemetlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 1220 °C’de sinterlenen numunelerin daha düşük oranda açık porozite içermesi (Çizelge 5.3 ve 5.5) ve daha fazla sinterlenme davranışı sergilemesi, pişme mukavemetlerinin artmasına neden olmuştur. Bu doğrultuda bakıldığında açık porozite ve su emme değerleri azaldıkça pişme mukavemet değerleri artmaktadır.

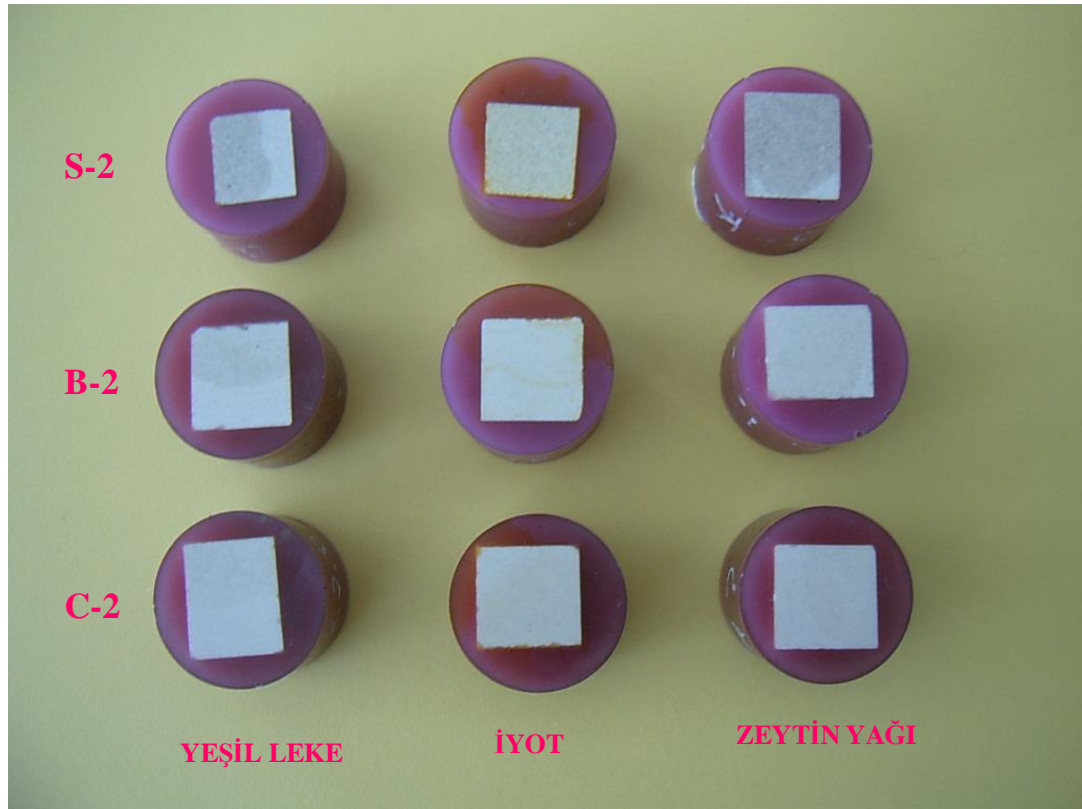
Standart reçetelere ilave edilen hammaddeler pişme mukavemet değerlerini standartlara göre arttırmaktadır. İlave edilen numuneler sinterlenmeyi hızlandırıcı ve sıvı fazın viskozitesini düşüren hammaddelerdir. Bu nedenle numunelerin sinterlenmesi ve yoğunlaşması daha yüksek olmaktadır. Bu da mukavemet değerlerini arttırmaktadır.

Ayrıca borik asit ilavesinin oranı arttıkça pişmiş mukavemet değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. Ancak cam kırığı ilavesinin belli bir değerden sonra artması pişme mukavemetini düşürmektedir. Bunun nedeni cam kırığı ilavesi bünyedeki camsı fazın miktarının arttırması ve buna bağlı olarak mukavemeti

düşürmektedir [36]. Cam kırığı ilavesinin belli orandan sonra kabarcıklanmalara ve bu doğrultuda daha büyük kapalı porların oluşmasına neden olmaktadır. SEM incelemelerinde de görülen cam kırığı ilaveli numunede kapalı por miktarının artması mukavemetin düşmesine neden olmuştur.

5.11. Lekelenmeye Dayanıklılık Testi Sonuçları

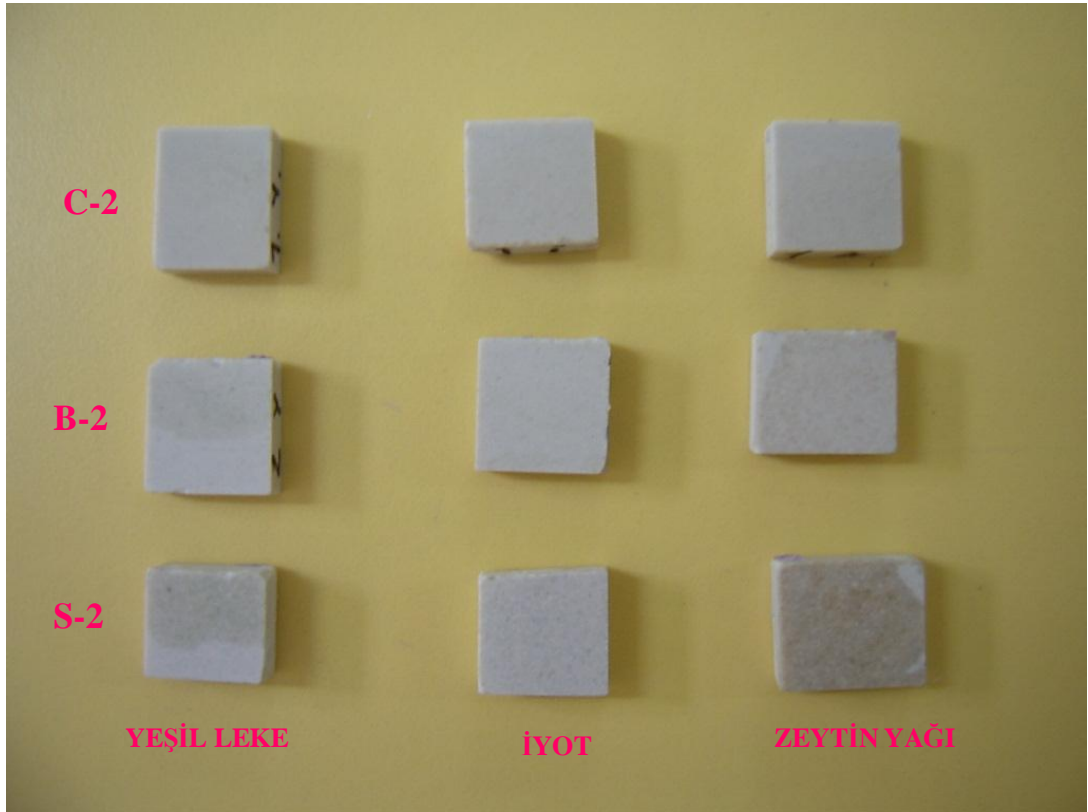
Tüm numunelerin mikroyapı özellikleri, su emme, yoğunluk ve mukavemet değerleri sonucunda en az poroziteye sahip ve 1220°C’de sinterlenmiş olan B-2 ve C-2 numuneleri standartla (S-2) birlikte leke testine tabi tutulmuştur. Leke testinin ilk üç aşaması uygulandıktan sonra lekelerin çıkmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.20). özellikle standart bünyenin çok daha fazla lekелendiği, buna karşın B-2 ve C-2 numunelerinin daha az lekелendiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.20. 1220 °C’de sinterlenen S-2, B-2 ve C-2 numunelerinin asitte bekletilmeden önceki leke testi sonuçları.

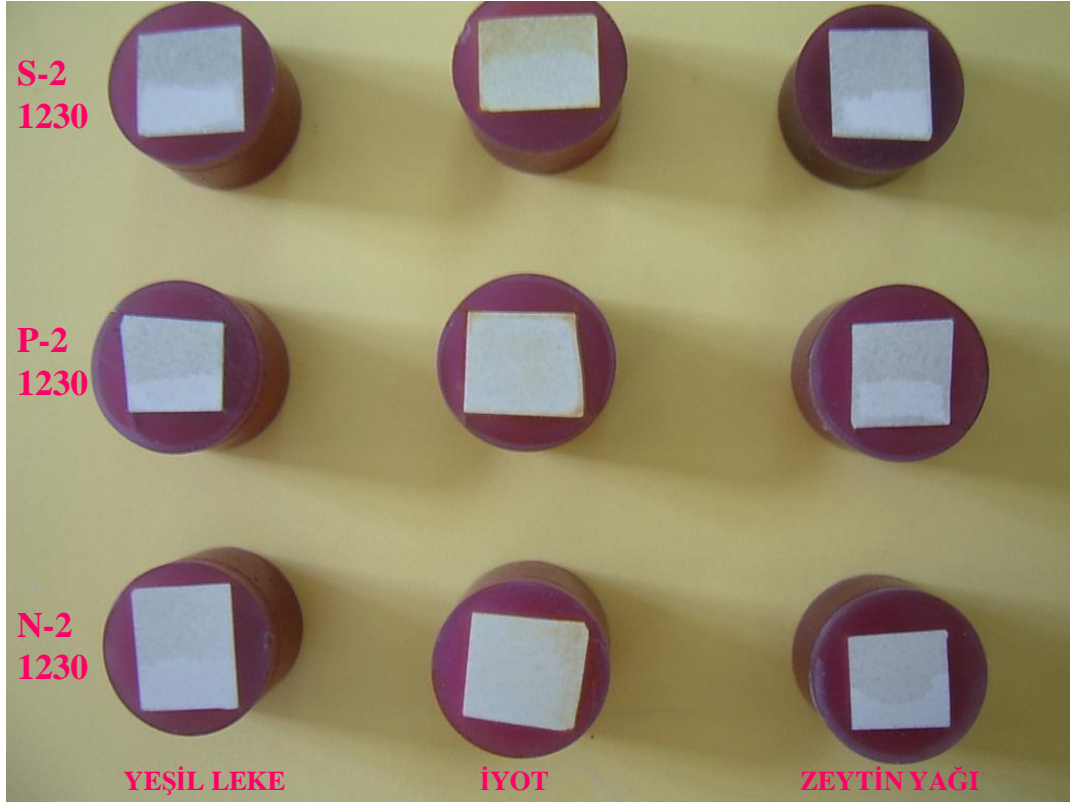
Üç aşamada da tüm lekelerin çıkmamasından dolayı numuneler dördüncü aşama olan asit içerisinde bir gün bekletilmiş ve sadece iyot lekesinin çıktığı gözlenmiştir (Şekil 5.21). Yani TS EN ISO 10545-14'e göre iyot lekesi için tüm numuneler 2.sınıf, diğer lekeler için 1.sınıf olduğu tespit edilmiştir.

Lekelerin bünyeye iyice işlenmesi ve daha koyu renkte görünmesi açısından kıyaslanırsa S-2 bünyesinin B-2 ve C-2 bünyelerine göre daha çok lekелendiği gözlenmiştir. Sonuç olarak 2. standart reçeteye borik asit ve cam kırığı ilavesinin bünyelerin lekelenme özelliğini önemli derecede azalttığı belirlenmiştir. Mikroyapı özelliklerine, su emme ve porozite değerlerine göre numunelerin lekelenme direncinin yüksek olacağı beklenilmiş ve leke testlerinde bu beklentileri doğrulamıştır.



Şekil 5.21. 1220 °C'de sinterlenen S-2, B-2 ve C-2 numunelerinin asitte bekletildikten sonraki leke testi sonuçları.

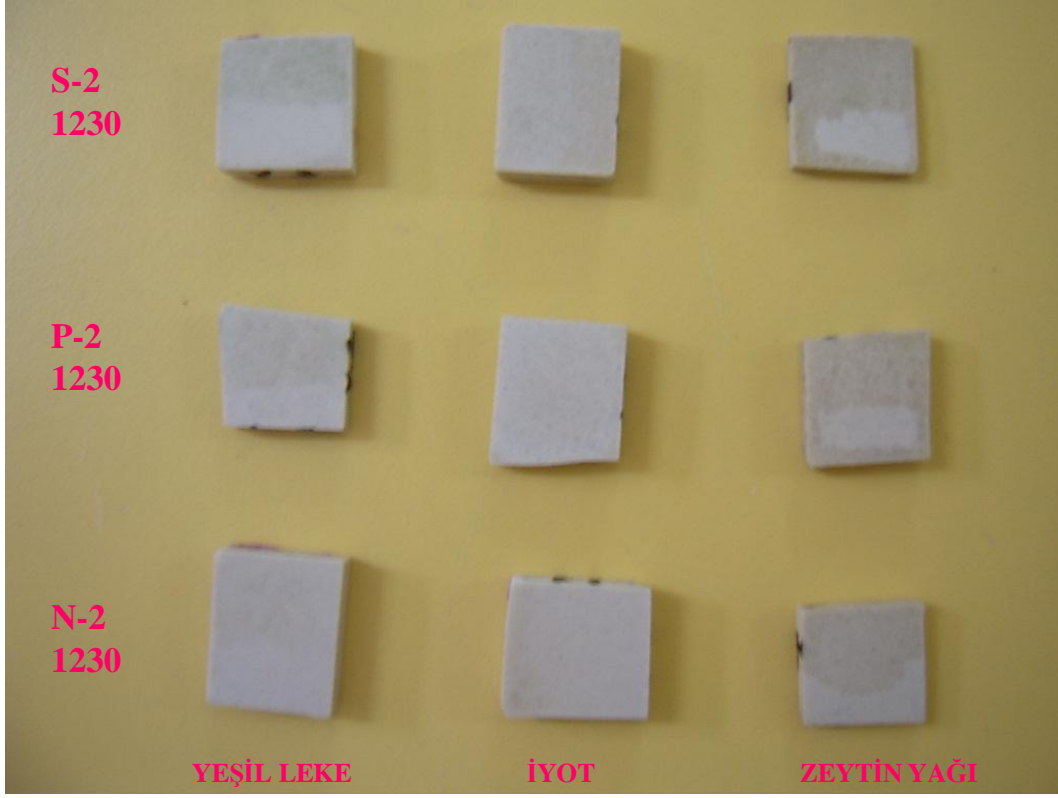
Sinterleme sıcaklığı 1230 °C'ye çıkarılan ve daha fazla yoğunlaştığı belirlenen S-2, P-2 ve N-2 numunelerinde de benzer şekilde asitte bekletilmeden önce herhangi bir lekenin çıkmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.22).



Şekil 5.22. 1230 °C'de sinterlenen S-2, P-2 ve N-2 numunelerinin asitte bekletilmeden önceki leke testi sonuçları.

Asitte bekletildikten sonra sadece iyot lekesinin tüm numunelerde çıktığı ve numunelerin iyot lekesine göre 2. sınıf diğer lekelere göre 1. sınıf olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.23).

Leke tutma seviyelerine göre ise S-2 numunesinin yine P-2 ve N-2 numunesine oranla daha fazla leke tuttuğu, petalit ve nefelin siyenit ilavesinin cam kırığı ve borik aside oranla lekelenmede daha az etkili olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.23. 1230 °C’de sinterlenen S-2, P-2 ve N-2 numunelerinin asitte bekletildikten sonraki leke testi sonuçları.

6. GENEL SONUÇLAR VE TAVSİYELER

Bu çalışmada 1. ve 2. standart reçeteye göre hasırlanan bünyelerin lekelenme direncini arttırmak için cam kırığı, borik asit, nefelin siyenit ve petalit ilaveleri yapılmış ve bu ilavelerin mikroyapı, su emme, mukavemet ve leke tutma özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. 2. reçeteye göre hazırlanan bünyelerin potasyum feldispat ve manyezitin etkisiyle daha fazla pişme küçülmesine sahip olduğu, eklenen hammaddelerin sinterlenmeyi hızlandırıcı ve sıvı fazın viskozitesini düşürücü etki yaratarak yoğunlaşmayı arttırdığı tespit edilmiştir. Optik dilatometre sonuçlarında da gözle görüldüğü gibi eklenen hammaddelerin bünyelerin pişme küçülmelerinde ve sinterlenme davranışlarında olumlu etki yaptığı anlaşılmıştır.

1220°C’de, cam kırığı ve borik asidin çok daha fazla etkin olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle 2. standart reçeteye göre hazırlanan bünyelerde su emme ve açık porozite değerlerinde standarda göre gözle görünür bir azalmanın olduğu, borik asit ve cam kırığı miktarı arttıkça su emme ve açık porozitenin azaldığı ve mukavemetin arttığı belirlenmiştir. Bu özellikle leke tutma seviyesini olumlu yönde etkilemiştir.

Kuru ve pişme mukavemet değerleri 2. standart reçeteye göre hazırlanan bünyelerde daha yüksek çıkmıştır. Eklenen tüm hammaddeler genel olarak mukavemet değerlerini arttırmıştır. Bununla birlikte borik asidin miktarı arttıkça hem kuru hem de pişme mukavemet değerleri artarken; cam kırığı ilavesi arttığında pişme mukavemet değerlerinin belli bir değere kadar arttığı ve sonra camsı fazın artmasından dolayı azaldığı görülmüştür.

Optik dilatometre ve SEM sonuçları borik asidin ve cam kırığının sinterlenme davranışını etkilediğini göstermektedir. Özellikle SEM görüntülerinde cam kırığı ve borik asidin ilave edilmesiyle por miktarı ve boyutunun azalması, buna karşın büyük kabarcıkların oluşması, bünyenin bir yandan sinterlenirken bir yandan da kaynamaya başladığını göstermektedir. Kaynama sonucu bünyede oluşan kabarcıkların kapalı poroziteyi azaltmaktadır. Oluşan kapalı porlar parlatma esnasında açık pora dönüşerek leke direncinin düşmesine neden olabileceğinden, borik asit ve cam kırığı kullanıldığı takdirde fırın rejimi ve

maksimum sinterleme sıcaklığında bekleme süresinin çok dikkatli bir şekilde programlanması gerekmektedir.

Renk değerlerine bakıldığında her iki standart reçetelerin de L* (beyazlık) değerinin daha yüksek olduğu ilave hammaddelerin L* değerini düşürdüğü gözlenmiştir. Özellikle cam kırığı ilaveli numunelerin L* değerleri oldukça düşük, daha koyu renkli olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin kullanılan cam kırığında safsızlıkların olabileceği düşünülmektedir.

1230°C’de sinterlenen S-2, P-2 ve N-2 bünyelerinde por miktarının ve por buyutunun azaldığı ve özellikle P-2 bünyesinde kabarcıklanmanın olduğu gözlenmiştir.

Leke testi sonuçlarına bakılırsa; tüm numunelerin iyot lekesi hariç leke tutma seviyeleri 1. sınıftır. İyot lekese göre de 2. sınıfa girmektedirler. Özellikle standardın her iki sinterleme sıcaklığında da leke tutma eğilimi diğer numunelere oranla oldukça yüksektir. Bu da standardın daha poroz bir yapıya sahip olduğunu, ilave edilen hammaddelerin leke tutma eğilimini azalttığı gözlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar doğrultusunda, borik asit ve cam kırığı çok aktif akışkanlaştırıcı olduklarından parlatılmış porselen karoda kullanılırken maksimum sinterleme sıcaklığına ve bu sıcaklıkta bekleme süresine çok dikkat edilmelidir. Bu kompozisyonlar için sinterlenme süresi daha kapsamlı araştırılmalıdır. Bunun yanı sıra petalit ve nefelin siyenit ilavelerinin kompozisyonda ilave edilen oranları değiştirilmemiştir. Bu reçete içerisindeki oranlarının değiştirilerek leke tutma özelliklerine olan etkileri de daha detaylı olarak incelenebilir. Ayrıca, büyük ölçekte karolar denenerek endüstriyel koşullarda parlatma işleminin gerçekleştirilmesi ve bu karolar üzerinde lekelenme testlerinin yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] MANFREDINI, T., PELLACANI, G.C., ROMAGNOLI, M.,
Porcelainized stoneware tiles, Am. Ceram. Soc. Bull 74, 76-79 (1995).
- [2] SANCHEZ, E., GARCIA-TEN, J., IBANEZ, M.J., FELIU, C.,
SANCHEZ, J., POTOLES, J., SOLER, C., SALES, J., MULET, F.,
GOMEZ, F.J., *Comparative study of polished porcelain tile properties*,
Qualicer 2004, 449-464, (2004).
- [3] FIORI, M., *Turkey continues its rapid growth*, Ceramic World Review, 63,
140-142, (2005).
- [4] ZANELLI, C., RAIMONDO, M., DONDI, M., GUARINI, G., TENORIO
CAVALCANTE, P.M., *Sintering mechanisms of porcelain stoneware
tiles*, Qualicer 2004, 247-259, (2004).
- [6] SANCHEZ, E., ORTS, M. J., GARCIA-TEN, K., CANTAVELLA, V.,
Porcelain tile composition effect on phase formation and end product, Am.
Ceram. Soc. Bull., **80** (6), 43-49, (2001).
- [7] CARTY W. M., SENAPATI U., *Porcelain-raw materials, processing,
phase evolution, and mechanical behaviour*, J. Am. Ceram. Soc., **81** (1), 3-
20, (1998).
- [8] VILLEGAS-PALACIO S., DINGER D. R., *PSD Effects on firing
properties of porcelains I-II*, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 75, n. 7, 71-83
(July 1996).
- [9] ORTS, M. J., SANCHEZ, E., GARCÍA-TEN, J., IBAÑEZ, M.J.,
SANCHEZ, J., SOLER, C. *et al.*, *Comportamiento del gres porcelánico
durante la operación de pulido*. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, **40** (6), 445–
453, (2001).
- [10] ESPOSITO, L., TUCCI, A., *Porcelain stoneware tile surfaces*, Am. Ceram.
Soc. Bull., **79** (5), 59–63, (2000).
- [11] DONDI, M., FABBRI, B., MANFREDINI, T., PELLACANI, G. C.,
Microstructure and mechanical properties of porcelainized stoneware

- tiles*, In Proceedings of the Fourth ECerS Conference, ed. C. Palmonari, Faenza Editrice, Faenza, , pp. 319–326, (1995).
- [12] BELTRAN, V., FERRER, C., BAGAN, V., SANCHEZ, E., GARCÍA, J. AND MESTRE,S., *Influence of pressing powder characteristics and firing temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile*, Ceram. Acta, (4/5), 37–51, (1996).
- [13] ESPOSITO, L., TUCCI, A., RASTELLI, E., PALMONARI, C. AND SELLI, S., *Stain resistance of porcelain stoneware tiles*, Am. Ceram. Soc. Bull. 81(10), 38–42, (2002).
- [14] DONDI, M., RAIMONDO, M., ZANELLI, C., TENORÍO AND CAVALCANTE, P. M., *Sintering mechanisms of porcelain stoneware tile. In proceedings of sintering 2003, International conference on the science, technology and applications of Sintering*. Penn State University, USA, 7 pp. (2003)
- [15] DONDI, M., ERCOLANI, G., GUARINI, G., MELANDRI C., RAIMONDO, M., ROCHA e ALMENDRA, E., TENORÍO CAVALCANTE, P. M., *The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles*, Journal of the European Ceramic Society **25**, 357–365, (2005)
- [16] HUTCHINGS, I.M., XU, Y., S´ANCHEZ, E., IBANEZ, M.J., QUEREDA, M.F., *Porcelain tile microstructure: implications for polishability*, Journal of the European Ceramic Society 26, 1035–1042, (2006).
- [17] S´ANCHEZ, E., ORTS, M. J., GARCÍA-TEN, J. AND CANTAVELLA, V., *Porcelain tile composition effect on phase formation and end products*, Am. Ceram. Soc. Bull., **80**(6), 43–49, (2001).
- [18] LEONELLI, C., BONDIOLI, F., VERONESI, P., ROMAGNOLI, M., MANFREDINI, T., PELLACANI, G. C. *et al.*, *Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach*, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 785–793, (2001).
- [19] AMOROS, J.L., ORTS, M.J., GARCIA-TEN, J., GOZALBO, A., S´ANCHEZ, E., *Effect of the green porous texture on porcelain tile*

- properties*, Journal of the European Ceramic Society, 27, 2295–2301, (2007).
- [20] KILIÇ, B., *Borik Asit Üretimi*, 01051020, 20-26, (2005).
- [21] MADENCİLİK ÖZEL İHTİSAS KOMİSYONU, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt 2 (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu” (2000).
- [22] BALKAN, A., TOLUN, R., *Kolemanitten borik asit üretiminde jips oluşumundaki etkenler*, TÜBİTAK.
- [23] <http://www.borax.com>
- [24] <http://www.geocities.com/koumaterial/feldspat.DOC>
- [25] SAILER, M., *Lithium takes charge*, *Industrial Minerals*, s. 37, (Mart 2000)
- [26] TAMLİN, M., et. al., *Lithium*, *Mining Engineering*, s. 37, (Haziran 2002).
- [27] DPT 7.V Yıllık Kalkınma Planı, *Lityum*.
- [28] USGS Mineral Commodity Summaries, *Lithium*, (2003).
- [29] <http://www.bcm.org.tr/pdf/> , *Cam geri kazanımı hem ekolojik hem de ekonomik*.
- [30] http://www.tugiad.org.tr/img/news/uploads/maden_raporu1%5B1%5D.doc
- [31] MORENO, A., GARCÍA-TEN, J., BOU, E., GOZALBO, A., *Using boron as an auxiliary flux in porcelain tile compositions*, *Qualicer 2000*, 77-91, (2000).
- [32] DE PAULA, S.M., PAULA, A., ALBERS, F., BALDO, B., *The effect of borates on the vitrification behaviour of a porcelain type tile body*, *Qualicer 2002*, 133-137, (2002).
- [33] ESPOSITO, L., SALEM, A., TUCCI, A., GUALTIERI, A., JAZAYERI, S.H., *The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles*, *Ceramics International* 31, 233-240, (2005).
- [34] MERIVATE, C., *Lithium in ceramics*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **82** (4), 61-65, (Nisan 2003).

- [35] GINES, F., ORENGA, A., SHETH, A., THIERY, D., *Use of spodumene (LiAlSiO₆) in fabricating technical porcelain tile bodies*, Qualicer 2004, 229-232, (2004).
- [36] MATTEUCCI, F., DONDI, M., GUARINI, G., *Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles*, Ceramics International **28**, 873-880, (2002).
- [37] BIFFI G., *Porcelain stoneware production manual and methods of use*, Litografica Faenza s.r.l.-Faenza(Ra), 49-86 (1999).
- [38] PAGANELLI, M., *Using the optical dilatometer*, Am. Ceram. Soc. Bull., **81** (11), 25-30, (Kasim 2002).