

**SAĞLIK GEREÇLERİNDE KOMPOZİSYON  
DEĞİŞİMLERİNİN SİNERLEME ÜZERİNE ETKİLERİ**

Pervin DAĞ  
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ocak-2009

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Pervin DAĞ'ın "Sağlık Gereçlerinde Kompozisyon Değişimlerinin Sinterleme Üzerine Etkileri" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 05.01.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. FERHAT	.....
Üye	: Doç. Dr. ALPAGUT KARA	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
.....tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SAĞLIK GEREÇLERİNDE KOMPOZİSYON DEĞİŞİMLERİNİN SİNERLEME ÜZERİNE ETKİLERİ

Pervin DAĞ

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA  
2009, 136 sayfa

Bu tezde, standart bir reçete ve bakiye üzerinden gerçekleştirilen çalışmalarla, camsı faz kompozisyonu ve tane boyutunun sinterleme sıcaklığı ve deformasyon üzerine etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, sinterleme sıcaklığının düşürülebilmesi için optimum bir  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  oranının olduğu belirlenmiştir. Toprak alkalilerin (CaO ve MgO) ilavesiyle sinterleme sıcaklığı ve deformasyon oranında bir miktar düşüş elde edildiği, ancak ince tane boyutuna sahip hammaddeler kullanıldığında bu düşüşlerin daha keskin olduğu saptanmıştır. 1250 °C olan sinterleme sıcaklığı, Li (Lityum) ilavesiyle 1120 °C'ye kadar düşürülebilmektedir. Lityum, nefelin siyenit ve talk kombinasyonu ile açık literatürde belirtilen sağlık gereçleri pişiriminde en düşük sinterleme sıcaklığı olan 1100 °C'de sinterleme sağlanmıştır. Standart üründen % 50 oranında daha az deforme olan reçeteler geliştirilerek daha ince kesit ürünlerin üretilmesi avantajı gündeme gelmiştir. Sağlık gereçleri üretiminde sinterleme sıcaklığında sağlanan 100 °C'lik bir düşüş ile % 30 enerji tasarrufu sağlanacağı öngörülmektedir. Enerji yoğun bir sektör olan seramik sağlık gereçleri üretiminde hem yoğunluğun karşılanabilmesi, hem de uluslararası ticarete önemli bir girdi olan enerji tüketiminin azaltılması amacıyla, enerji odaklı projelerin gerçekleştirilmesi büyük bir öneme sahiptir.

**Anahtar Kelimeler:** Sağlık Gereçleri, Sinterleme, Deformasyon, Kompozisyon, Enerji

## **ABSTRACT**

### **Master of Science Thesis**

# **THE EFFECT OF QUARTZ/FELDSPAR RATIO ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF THE SANITARYWARE BODY AND SINTERING**

**Pervin DAĞ**

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

**Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA**

**2009, 136 pages**

In this thesis, the effects of composition of the glassy phase and particle size on the sintering temperature and deformation were investigated by using a standard recipe and sieve residue. As a result of the experimental studies it was determined that there is an optimum  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  value to decrease the sintering temperature. Sintering temperature and deformation ratio were slightly decreased by the addition of rare earth alkali oxides (CaO and MgO) but when fine grained raw materials were used, sharp reduction were observed at both sintering temperature and deformation ratio. Sintering temperature was decreased down to 1120 °C from 1250 °C by the addition of Li (Lithium). Sintering was ensured at 1100 °C, the lowest sintering temperature known at the open literature, by using a lithium, nephelin syenite and talc combination. New recipes were designed which provides a 50 % decrease in the deformation ratio according to the standard product. This improvement assure an advantage to produce thinner cross sectioned products. It is predicted that 30 % energy savings was achieved via 100 °C temperature decrease in the sanitaryware production. This industry has a high energy consumption, due to this fact it is very important to carry out energy focused projects both to supply the intense requirements and to decrease the amount of energy, an input of international commerce.

**Keywords:** Sanitaryware, Sintering, Deformation, Composition, Energy

## TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım ve iÇ yaŐamımda desteğini, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyerek bana yön veren çok değerli hocam Prof. Dr. Ferhat KARA' ya saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Deneysel çalıŐmalarımı yürütmemde ve tezi yazmamda bana hep yardımcı olan arkadaşlarım Elif EREN, Onur GENçOğLU, AyŐe KALEMTAŐ, Mustafa OBANCI, Erkan SARIN ve Orhan ÇETİN' e teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca her türlü desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan canım aileme sonsuz teŐekkürler.

Pervin DAğ

Ocak, 2009

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ ve AMAÇ</b>	<b>1</b>
<b>2. GELENEKSEL SERAMİKLER</b>	<b>5</b>
2.1. Vitrifiye Seramikler .....	6
2.2. Ürünlerin Teknik Özellikleri .....	7
<b>3. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER VE TEKNİK ÖZELLİKLERİ</b>	<b>8</b>
3.1. Kil.....	9
3.1.1. Kil minerallerinin yapısı .....	9
3.1.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	10
3.1.2.1. Amorf killer .....	10
3.1.2.2. Kristal yapıli killer .....	10
3.1.2.3. Üç tabakalı olan killer .....	11
3.1.2.4. Zincir yapıli olan killer.....	12
3.1.2.5. Karışık tabakalı kil mineralleri.....	12
3.1.3. Kil Minerallerinin organik maddelerle reaksiyonu .....	12
3.1.4. Kil su karışımlarının özellikleri .....	12
3.1.5. Seramik şekillendirmede kil.....	13
3.1.6. Kil özelliklerini kontrol eden faktörler .....	13
3.1.7. Killerin bileşimine giren bazı bileşiklerin etkileri .....	14
3.1.7.1. Serbest silis .....	14

3.1.7.2. Alüminyum bileşikleri .....	14
3.1.7.3. Alkali bileşikleri.....	14
3.1.7.4. Kalsiyum bileşikleri .....	15
3.1.7.5. Demir bileşikleri.....	15
3.1.8. Endüstride kullanılacak olan kilden beklenen faktörler.....	15
3.1.9. Killerin ısı davranışları .....	16
3.1.10. Killerin safsızlık içerdikleri durumda ısı davranışları.....	17
3.2. Kaolen .....	17
3.2.1. Kaolenin reolojik özellikleri .....	18
3.2.2. Kaolenlerin plastikliği ve kırılma mukavemeti.....	19
3.2.3. Diğer tabaka yapı silikatlar .....	20
3.2.3.1. Pirofilit .....	20
3.2.3.2. Talk .....	22
3.3. Ergiticiler.....	23
3.3.1. Feldispatlar .....	23
3.3.1.1. Alkali Feldispatlar .....	24
3.3.1.2. Plajoklaslar .....	24
3.3.1.3. Feldispatların kullanım alanları.....	30
3.3.1.4. Feldispatların seramik ürünlerdeki etkileri.....	30
3.3.1.5. Feldispatların içerikleri.....	30
3.3.1.6. Feldispatik hammaddeler ve diğer ergiticiler .....	31
3.3.1.7. Feldispatların tipi ve miktarının seçilmesi .....	32
3.3.1.8. Na-feldispat ve K-feldispat içeren bünyelerin farklı yoğunlaşma davranışları .....	34
3.3.2. Nefelin siyenit .....	36
3.3.3. Spodümen.....	39
3.3.3.1. Lityumun bünye üzerindeki faydaları .....	40
3.4. Kuvars .....	43
3.4.1. Kuvarsın sıcaklıkla polimorfik değişimi .....	43
3.4.2. Kuvarsın tipi ve miktarının belirlenmesi.....	45
3.5. Hammaddeler ile bünyedeki porozitenin değişimi .....	46

<b>4. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRÜNLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ</b>	<b>50</b>
4.1. Seramiklerin mekanik özellikleri .....	51
4.2. Elastiklik .....	58
4.3. Eğilme mukavemeti .....	60
4.3.1. Gözenek şekli .....	60
4.3.2. Gözenek çatlak kombinasyonu .....	60
4.3.3. Gözeneklerin yoğunlaşması .....	61
4.3.4. Kirlenme .....	61
4.4. Kuvarsın mekanik mukavemet üzerine etkisi .....	61
<b>5. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRÜNLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİ EDEN PARAMETRELER</b>	<b>73</b>
5.1. Sağlık Gereçleri Sinterleme Davranışları.....	73
5.1.1. Sinterleme reaksiyonları.....	73
5.1.2. Sinterleme mekanizmaları.....	76
5.1.3. Sinterleme kinetikleri.....	78
5.1.3.1. Çekme davranışının kinetiği .....	78
5.1.3.2. Tane boyutunun etkisi .....	79
5.2. Müllit Mekanizmasının Oluşması ve Fiziksel Özellikler Üzerine Etkisi.....	80
5.2.1. Birincil müllit oluşumu .....	81
5.2.2. İkincil müllit oluşumu .....	81
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>83</b>
6.1. Kullanılan Hammaddeler .....	83
6.2. Çamur Hazırlama .....	83
6.3. Hammadde ve Çamurlara Uygulanan Testler.....	84
6.4. Kullanılan Cihazlar .....	85
6.4.1. X-ışını kırınımı ile karakterizasyonu .....	85
6.4.2. Mikro yapı incelemesi.....	86
6.4.3. Mukavemet.....	86



6.4.4. Kuru küçülme ve toplam küçülme .....	87
6.4.5. Su emme.....	87
6.4.6. Harkort deneyi.....	88
6.4.7. Deformasyon kontrolü .....	88
<b>7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>89</b>
7.1. Hammaddelere Yapılan Testler ve Sonuçları.....	89
7.2. Camsı Faz Kompozisyonunun Etkisi .....	93
7.3. Lityum Etkisinin İncelenmesi .....	103
7.4. Optimum Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O Oranında Li İlavesi .....	105
7.4.1. Toprak alkali ilavesinde lityum etkisi .....	107
7.4.2. Lityum miktarının etkisinin incelenmesi .....	107
7.5. Deformasyonun Düşürülmesi.....	121
<b>8. GENEL SONUÇLAR</b>	<b>131</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>134</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

1.1. Geleneksel seramik pişirimlerinde sıcaklık-enerji tüketimi eğrisi .....	3
2.1. Geleneksel seramiklerin üçlü mineral bileşenleri 1-Duvar karosu 2- Yarı camsı sofr gereçleri 3- Elektriksel porselenler 4- Yer karosu 5- Sıhhi gereçler 6- Diş porselenleri.....	5
3.1. Albit ve ortoklazın viskozite eğrileri.....	26
3.2. Feldispat/CaO karışımının piroskopik dayanımı eğrisi .....	27
3.3. Feldispat/MgO karışımının piroskopik dayanımı eğrisi .....	27
3.4. Isı mikroskobunda numunenin şekil değiştirmesi .....	29
3.5. İki farklı feldispatın gözenek eğrileri, C, standart tane boyutlu feldispat, F, ince tane boyutlu feldispat.....	33
3.6. İki feldispatın tane boyut eğrisi .....	33
3.7. İki farklı feldispatın piropplastik eğrileri .....	37
3.8. Talk içeren ve içermeyen iki bünyenin su emme eğrileri .....	38
3.9. Talk içeren ve içermeyen iki bünyenin yoğunlaşma eğrileri .....	38
3.10. Spodümen ilavesiyle bulk yoğunluk ve pişirim sıcaklığının değişimi.....	42
3.11. Spodümenle maksimum yoğunlaşmanın sağlandığı pişirim koşulları (tepe sıcaklığı ve bekleme süresi) .....	42
3.12. Kuvarsın polimorfik dönüşümleri .....	43
3.13. Kuvarsın yapısal dönüşümleri .....	44
3.14. Kil-kuvars-feldispattan oluşan üçlü sistem diyagramı .....	46
3.15. Farklı kompozisyonlarda pişirilen denemelerin SEM fotoğrafları: a) 1, b) 2, c)3, d) 5 (4).....	47
4.1. Öğütme farklarının dilatometrik eğri üzerindeki farkları grafiği .....	55
4.2. Kuvars bazlı bir bünyenin X-ışınları difraktometresindeki farkı .....	56
4.3. Termal genişleme katsayısı ölçümleri. ....	57
4.4. Eğme mukavemeti üzerine tane boyutun etkisi grafiği .....	57
4.5. Seramikler için gerilme-gerinme diyagramı.....	59
4.6. Sıcaklığın MOR (kırılma tokluğu üzerine etkisi).....	68
4.7. Sıcaklıkla bünye mikroyapısının değişimi grafiği.....	69

4.8. Çatlağın ilerlemesine yönelik kuvars tanelerinin nasıl değiştiği ile ilgili görüntü .....	70
4.9. Bünyedeki porozitenin sıcaklıkla değişimi .....	71
4.10. 1160, 1220, 1240 °C'deki sıcaklıklarda bünyenin değişimi.....	71
4.11. Mekaniksel özelliklerin (kırılma mukavemeti $\sigma_R$ , elastik modülü E, tokluk $K_{IC}$ ) pişme sıcaklığı ile değişimi .....	72
5.1. Pişirim ile mikroyapıda meydana gelen fazların şematik gösterimi .....	75
5.2. İki tane modeli .....	77
5.3. Porselen bünye mikroyapısını gösteren görüntü .....	81
5.4. Müllit oluşumunun şematik gösterimi.....	82
6.1. Çamur hazırlamada takip edilen süreç .....	83
6.2. Deformasyon ölçümünün gösterimi .....	88
7.1. Standart ve S5 denemesinin sıcaklık-su emme grafikleri .....	91
7.2. Standart ve S5 denemesinin sıcaklık-deformasyon grafikleri .....	92
7.3. SiO <sub>2</sub> -Na-feldispat-K-feldispat sistemine ait denge diyagramı .....	95
7.4. S4, S5 ve S6 denemelerinin sıcaklık-su emme grafikleri.....	95
7.5. S4, S5 ve S6 denemelerinin sıcaklık-deformasyon grafikleri .....	96
7.6. Standart ve S5 denemesinin sıcaklık-su emme grafikleri .....	97
7.7. Standart ve S5 denemesinin sıcaklık-deformasyon grafikleri .....	97
7.8. Standart ve S5 denemesinin uzun süreli öğütmede sıcaklık-su emme grafikleri .....	98
7.9. Standart ve S5 denemesinin uzun süreli öğütmede sıcaklık-deformasyon grafikleri .....	98
7.10. Standart, S5, E5+Esk.Kili, S5+Kalsit ve S5+Esk.Kili+Kalsit denemelerinin uzun süreli öğütme ile elde edilen sıcaklık-su emme grafikleri .....	101
7.11. Standart, S5, E5+Esk.Kili, S5+Kalsit ve S5+Esk.Kili+Kalsit denemelerinin uzun süreli öğütme ile elde edilen sıcaklık-deformasyon grafikleri .....	101
7.12. Standart, S5, S5+Esk.Kili, S5+Kalsit ve S5+Esk.Kili+Kalsit denemelerinin ince düşük tane boyut bakiyesinde	

	sıcaklık-su emme grafikleri.....	101
<b>7.13.</b>	Standart, S5, S5+Esk.Kili, S5+Kalsit ve S5+Esk.Kili+Kalsit denemelerinin ince düşük tane boyut bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafikleri .....	102
<b>7.14.</b>	Na-feldispat ve Li-feldispat denge diyagramı.....	103
<b>7.15.</b>	Standart, standart + % 4 spodümen ve standart + % 8 spodümen denemelerinin ince düşük tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri.....	104
<b>7.16.</b>	Standart, standart + % 4 Spodümen ve standart + % 8 spodümen denemelerinin ince düşük tane boyut bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafikleri.....	106
<b>7.17.</b>	S5 ve S5 + Li denemelerinin ince düşük tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri.....	106
<b>7.18.</b>	S5 ve S5 + Li denemelerinin ince düşük tane boyut bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafikleri .....	106
<b>7.19.</b>	S5, S5+spod., S5 + Ca + Mg, S5 + Ca + Mg + spod. denemelerinin sıcaklık su emme grafikleri .....	107
<b>7.20.</b>	S5, S5+spod., S5 + Ca + Mg, S5 + Ca + Mg + spod. denemelerinin sıcaklık deformasyon grafikleri.....	108
<b>7.21.</b>	S12 denemesinin farklı oranlarda spodümen ilavesiyle normal boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri .....	109
<b>7.22.</b>	S12 denemesinin farklı oranlarda spodümen ilavesiyle normal tane boyut bakiyesinde sıcaklık-desormasyon grafikleri.....	110
<b>7.23.</b>	S12 denemesinin farklı oranlarda spodümen ilavesiyle ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri .....	110
<b>7.24.</b>	S12 denemesinin farklı oranlarda spodümen ilavesiyle ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafikleri.....	111
<b>7.25.</b>	S13 denemesinin standart ve ince öğütmede sıcaklık-su emme grafiği.....	112
<b>7.26.</b>	S13 denemesinin standart ve ince öğütmede sıcaklık-deformasyon grafiği .....	112
<b>7.27.</b>	S13-1, S13-2, S13-3, S13-4, S13-5, S13-6, S13-7, S13-8,	

reçetelerinin sinterleme sıcaklığı-su emme grafiği .....	116
<b>7.28.</b> S13-1, S13-2, S13-3, S13-4, S13-5, S13-6, S13-7, S13-8, reçetelerinin sinterleme sıcaklığı-deformasyon grafiği.....	116
<b>7.29.</b> S15 reçetesinin sinterleme sıcaklığı-su emme grafiği.....	118
<b>7.30.</b> S15 reçetesinin sinterleme sıcaklığı-deformasyon grafiği .....	118
<b>7.31.</b> S16 reçetesinin sinterleme sıcaklığı-su emme grafiği.....	120
<b>7.32.</b> S16 reçetesinin sinterleme sıcaklığı-deformasyon grafiği .....	120
<b>7.33.</b> S10 denemesinin farklı tane boyut değerlerinde sıcaklık-su emme grafikleri.....	122
<b>7.34.</b> S10 denemesinin farklı tane boyut değerlerinde sıcaklık-deformasyon grafikleri .....	122
<b>7.35.</b> Temsili deneme (S13) numune ve standart numunesinin SEM ile kırık yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri; a) deneme, b) standart .....	126
<b>7.36.</b> Temsili deneme numune (S13) ve standart numunesinin SEM ile parlatılmış yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri; a) deneme, b) standart .....	127
<b>7.37.</b> Standart numunenin SEM ile dağlanmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri.....	127
<b>7.38.</b> Deneme (S13) numunesinin SEM ile dağlanmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri.....	127
<b>7.39.</b> S16 numunesinin SEM ile dağlanmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri.....	128
<b>7.40.</b> S16 numunesinin SEM ile dağlanmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri.....	128
<b>7.41.</b> S16 numunesinin SEM ile parlatılmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri.....	128
<b>7.42.</b> Deneme (S13) numunenin mineralojik analiz ile tespit edilen fazları...	129
<b>7.43.</b> Standart numunenin mineralojik analiz ile tespit edilen fazları.....	129

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Silikat yapı çeşitleri ve örnekleri .....	8
3.2. Tane boyutu farklı olan Kaolen A ve Kaolen B hammaddelerinin reolojik özelliklerinin karşılaştırılması .....	18
3.3. Tane boyutları farklı Kaolen A ve Kaolen B hammaddelerinin kırılma mukavemet değerleri .....	19
3.4. Anortit oranına göre plajiyoklas çeşitleri .....	24
3.5. Denemelerin kimyasal kompozisyonları .....	35
3.6. Denemelerin bulk yoğunlukları ve su emme değerleri .....	35
6.1. Değirmen çamurunun tane boyut değerleri .....	84
6.2. Hammaddelere ve yapılan denemelere çalışmalar boyunca uygulanan testler .....	85
7.1. Hammaddelerin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları .....	89
7.2. Hammaddelerin XRD ile belirlenen mineralojik analiz sonuçları .....	90
7.3. Özlü hammaddelerin tane boyut sonuçları .....	90
7.4. Standart olarak belirlenen reçete .....	90
7.5. Standart reçetenin oksit ve Seger analizi .....	91
7.6. Standart öğütme ve uzun süreli öğütme değerleri .....	92
7.7. S4 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	93
7.8. S5 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	94
7.9. S6 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	94
7.10. S4, S5, S6 reçetelerinin Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O oranları .....	94
7.11. S5 reçetesine kalsit ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi .....	99
7.12. S5 reçetesine Eskişehir kili ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi .....	100
7.13. S5 reçetesine Eskişehir kili ve kalsit ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi .....	100
7.14. Standart reçeteye % 4 Lityum ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi .....	104

7.15. Standart reçeteye % 8 Lityum ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi .....	104
7.16. S5 reçetesine Eskişehir kili, kalsit ve Li ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi .....	107
7.17. S12 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	109
7.18. S13 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	111
7.19. S13-1 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	113
7.20. S13.2 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	113
7.21. S13.3 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	114
7.22. S13.4 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	114
7.23. S13.5 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	114
7.24. S13.6 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	115
7.25. S13.7 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	115
7.26. S13.8 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	115
7.27. S15 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	117
7.28. S16 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	119
7.29. S16 reçetesinin ölçülen fiziksel özellikleri .....	121
7.30. S10 reçetesinin oksit ve Seger analizi .....	122
7.31. Çalışılan reçetelerin rasyonel analizi .....	124
7.32. Çalışılan reçetelerin rasyonel analizlerine karşılık sinterleme sıcaklıkları ve deformasyon değerleri .....	125
7.33. Temsili deneme (S13) numunesinin fiziksel özellikleri .....	130

## 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Dünya seramik sektöründe üretimin büyük bir kısmını karşılayan ve ihraç eden ülkemizde sektör olarak gereksinimlerin belirlenmesi ve bu doğrultuda yapılacak her türlü çalışma verimlilik, katma değer olarak geri dönecektir. Dolayısıyla rekabet ortamında üretim kapasitesinin artması için gereksinimler net belirlenmeli ve gerekli çalışmalar bu doğrultuda yapılmalıdır.

Genel itibari ile bakıldığında, seramik sağlık gereçlerinde bünyeler; kil, feldispat ve kuvars kullanılarak hazırlanan vitrifiye bünyelerdir. Vitrifikasyon yüksek oranda ergimeye bağlıdır. Düşük porozite ( $< \% 0,5$ ) ve yüksek cam içeriği ( $> \% 40$ ) nedeniyle üç bileşenli bünyeler olarak adlandırılırlar.

Türkiye’ de sağlık gereçleri sektörüne bakıldığında enerji yoğun bir üretim hakimdir. Yaklaşık olarak 12 milyon üretim yapan ülkemizde enerji giderleri  $\% 19$ ’luk oranı kapsamaktadır. Üretimde kullanılan doğal gaz, elektrik sarfiyatı aynı oranda artmaktadır. Son yıllarda dünyada enerji krizi, küresel ısınma kapsamında yapılan çalışmalar göz önüne alındığında rekabet ortamında sıcaklık düşürme ve hızlı pişirim çalışmalarının yapılması kaçınılmazdır. Aynı oranda  $CO_2$  emisyonunun azalması ile sera gazlarının da azalacağı göz önünde tutulduğunda temiz çevre sloganıyla Türkiye’de üretimin yapılmasının sektöre reklamsal bazda katkıları kaçınılmaz olacaktır.

Seramik üretiminde en önemli girdi olan hammaddelerin özellikleri ve reçetede oynayacakları roller çok önemlidir. Bünyenin istenilen performansı vermesi için hammaddelerin etkilerinin bilinip oranlarının bu etkilere göre ayarlanması gerekir.

Kil ve kaolenler; üretimde plastisiteyi ve ham mukavemeti sağlamak için kullanılırlar. Bünyenin pişme rengini de etkilerler. Döküm prosesinde plastiklik oldukça önemlidir. İlk küçülmeler ürün üzerinde bir takım gerilme oluşumuna neden olur ki, bu ancak döküm çamurunun daha doğrusu kullanılan kil ve kaolenlerin yeterli derecede plastik olması durumunda giderilebilir. Ayrıca minimum deformasyon ile rötüşlenmiş düzgün bir yüzeyin elde edilmesi, deliklerin düzgün açılması, alçı kalıptan parçanın alınması için yeterli yaş mukavemetin, plastisitenin ve kuru mukavemetin olması gerekmektedir. Yaş ve



kuru mukavemet değerleri kil ve kaolenlerin plastisite değerleri ile doğru orantılıdır. Kil ve kaolendeki 2 mikrondan küçük tanelerin yüzdesi ve buna bağlı olarak plastiklik ürünün şekillendirme ve tamir yeteneğini dökülen parçanın pişirim öncesi sağlamlığını etkileyen temel faktörlerdendir. Ancak bu değerlerin yüksek olması aynı zamanda boyutça küçülme oranlarının da o ölçüde artmasına neden olur.

Ergiticiler; ergitici olarak kullanılan malzemeler seramik yapıya katılan malzemelerin ergime sıcaklığını düşürür. Seramik hammaddeleri refrakter refrakter karakterli ya da ergitici olarak kesin biçimde ikiye ayıramayız. Refrakterler içinde bir miktar ergitici, ergiticiler içinde bir miktar refrakter yapı vardır. Yüksek alkali konsantrasyonlu malzemeler genellikle ergitici olarak kabul edilir. Ergiticideki partiküller ne kadar ince olursa malzemenin yüzey alanı genişler ve alkali bileşiminin çözünürlüğü artar. Ergitici olarak kullanılan feldispat seramikte sinterleşmeyi sağlamak amacıyla vardır. Pişme sırasında eriyerek camsı bir yapı oluşturur ve erimeyen maddeler arasındaki porları doldurur. Pişmiş yapının gözenekliliği yapısındaki ergiticinin doğasına bağlıdır. Eğer çok fazla camsı yapı oluşur ise veya eriyik haldeki camsı yapının akışkanlığı fazla ise pişmiş yapıda çarpılma görülebilir.

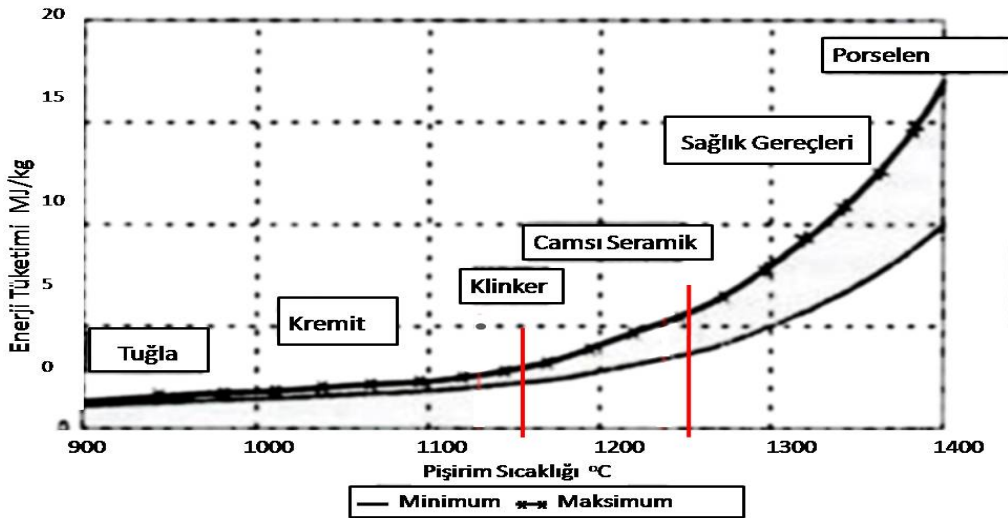
Dolgu hammaddeleri; dolgu hammaddeleri bünyedeki en iri tane boyutu dağılımına sahiptir. İri tane boyutu, kuruma esnasındaki çatlak oluşumuna karşı direnci arttırır ve pişme esnasında deformasyon oluşumunu azaltmak için iskelet aę yapısını oluşturur. Kuvars en yaygın kullanılan dolgu malzemesidir. Kuvarsın yapısını SiO<sub>2</sub> oluşturur. Silika çeşitli formlarda bulunabilir. Ülkemizde ve dünyada sağlık gereçlerinde kuvars kumu olarak kullanılır. Kuvars yapıya kuvars kumu, kuvarsit veya sileks olarak katılabilir. Kuvarsın ısıtıldığı zaman kristal yapısındaki değişimler ve diğer hammaddeler ile girdiği reaksiyonlar pişirim rejiminin belirlenmesinde çok önemlidir.

Pişme esnasında oluşan feldispatik cam içinde silikanın çözünmesi sonucunda mikro yapı gelişir. Bünyenin oluşumunda kuvars tane boyutu çok önemlidir. Genellikle 63 mikron altı tercih edilir. Pişirim prosesinin soğutma aşamasında  $\alpha$ - $\beta$  dönüşümünden meydana gelen çatlakların nedeni kalıntı kuvarstır. Kuvars yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutmaya yarar. Çamurun

bağlayıcı özelliği ve kuru direnci, katkı oranı arttıkça azalır. Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar. Malzemenin termal genleşmesini dolayısı ile sırım çatlama mukavemetini serbest haldeki kuvars belirler. Kuvars ile yapının kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranının çok artması ile küçülme yerine büyüme görülür. Plastikliği düzenlemeye yardım eder ve pişme sırasında deformasyon olmadan gaz çıkışına izin verir.

Kil, kaolen ve feldispatın bünyesindeki kuvars miktarıda göz önüne alınarak katılacak serbest silika miktarı hesaplanır. Kuvars pişirim esnasında diğer hammaddelerin aksine ısıyla hacmen büyür. Dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişikliklerinden dolayı bu noktalardan yavaş geçmek gerekir.

Üretim kapasitesinin ve verimliliğin artması için girdilerin kontrollü ve bilinçli ilave edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, hammaddelerin özellikleri ve etkileri ortaya koyularak farklı kompozisyonlarla üreticiler için verimliliği artırması açısından yol göstermesi ve diğer bir girdi olan enerji maliyetlerinin düşürülmesi için sinterlemeye etki eden faktörlerin belirlenmesi amaçlanmaktadır.



Şekil-1.1. Geleneksel seramik pişirimlerinde sıcaklık-enerji tüketimi eğrisi [1]

2003 yılında yapılan bir çalışma sonucunda elde edilen grafikte 2003 yılının enerji fiyatları ile geleneksel seramiklerin pişirilmesinde sıcaklığa karşı enerji tüketimlerini göstermektedir. Bu grafik üzerinden sağlık gereçleri için hesaplama yapıldığında 1250 °C'den 1150 °C'ye kadar sinterleme sıcaklığında

düşmenin elde edilmesiyle enerji tüketimi % 30'a yakın düşme sağlamaktadır. Yapılan bu hesaplamada sadece fırın için gerekli enerji yer almaktadır. Aynı zamanda fırın yapı malzemelerinin (fırın tuğlası, cam yünü gibi...) de ömrünün artacağı düşünülerek hesaplamanın yapılması gerekmektedir. Buradan görülmüştür ki sağlık gereçlerinde sinterleme sıcaklığında yapılacak her türlü düşme oldukça önemli kazançlar sağlayacaktır. Ayrıca yaklaşık 11-12 saat gibi uzun bir süreci kapsayan sağlık gereci pişiriminde hızlı pişirim çalışmalarının yapılması hem zamandan hem de enerjiden tasarruf sağlayacaktır.

## 2. GELENEKSEL SERAMİKLER

Esas olarak tabiattan doğrudan elde edilen kil, kuvars ve feldispat üçlü karışımından üretilirler. Bu hammaddeler direk olarak alınır ve boyut indirgenme işlemine tabi tutulurlar. Bunun sonrasında belirli bir kompozisyonda karıştırılıp şekillendirilirler. Daha sonra belirli bir sertlik ve mukavemet kazanması için pişirme işleminden geçirilirler. Eğer gerek duyulursa çeşitli dekorlama ve sırlama işlemlerine de tabi tutulurlar. Genel olarak geleneksel seramiklerin çeşitleri aşağıda verilmiştir [1].

**Kil ürünleri:** Tuğla, çanak-çömlek, kanalizasyon boruları.

**Aşındırıcı ürünler:** Zımpara taşları, seramik bilyeler.

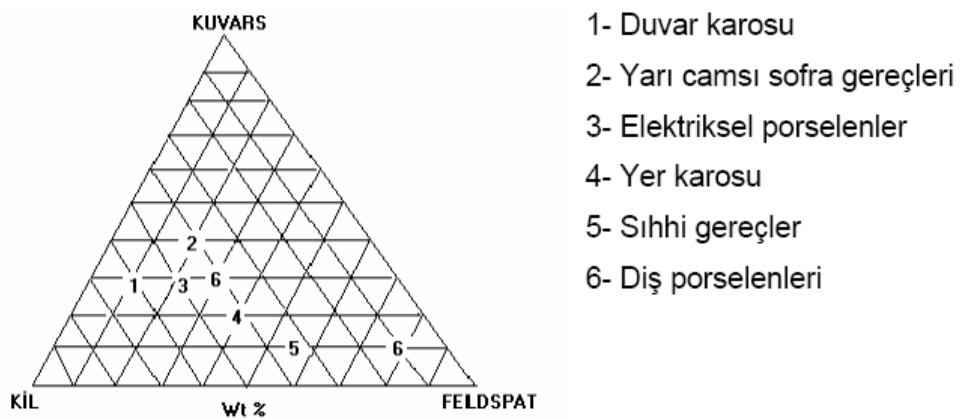
**Cam:** Şişeler, mutfak gereçleri, laboratuvar gereçleri.

**Yapı malzemeleri:** Tuğla, kiremit, beton.

**Sıcaklık ürünleri:** Ateş tuğlaları, potalar, kalıplar, çimento.

**Beyaz seramikler:** Porselenler, karo, sağlık gereçleri.

Seramik üretiminin büyük bir kısmını teşkil eden bu malzemeler, seramik biliminin de merkezini oluştururlar. Daha önce belirtildiği gibi bu seramikler çoğunlukla kil, kuvars ve feldispat karışımlarından meydana gelmektedir. Bu üçlü mineral karışımdan imal edilmiş bazı seramik malzemelerin tipik üç eksenli bileşimleri Şekil 2.1'de verilmiştir.



**Şekil-2.1.** Geleneksel seramiklerin üçlü mineral bileşimleri 1-Duvar kerosu 2- Yarı camsı sofa gereçleri 3- Elektriksel porselenler 4- Yer kerosu 5- Sıhhi gereçler 6- Diş porselenleri [2]

## 2.1. Vitrikiye Seramikler

Vitrikiye seramikler, ısıtım işlem sonrası ince taneli yapıya sahip olacak şekilde gelişen, yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip, opak veya yarısaydam ve genellikle beyaz renkli seramik türlerine verilen genel isimdir. Ekonomik açıdan bakıldığında vitrikiye seramikler dünya genelindeki tüm seramik pazarının % 7'sini oluşturmaktadır.

Seramik sağlık gereçleri sektörü, ülke ekonomisinde etkin ve önemli bir yere sahip olan seramik sektörünün ana kollarından bir tanesidir. İhracatımızın en yüksek olduğu Avrupa'da ki sağlık gereçleri pazarında, satış sıralamasında Fransa'dan sonra beşinci sırada yer almaktadır. Pazar payını arttırmak için üretim maliyetimizi düşürerek daha güçlü rekabet etmenin yollarını araştırarak bulmamız gerektiği açıktır.

Teknik adı vitrikiye olan seramik sağlık gereçleri üç bileşenli seramik grubuna girmektedir. Kullanıldıkları fonksiyonlara göre eviye, klozet, lavabo, duş teknesi, klozet gibi gruplara ayrılırlar. Teknik olarak sağlık gereçleri ürünlerinden beklenen özellikler (ISO 9001, TSE 605 Standartlarına göre);

- Por miktarının dolayısıyla su emmenin çok düşük olması gerekir
- Koku yapmamalı, bakteri ve her türlü organizmayı barındırmamalıdır.

Kil, Kaolen, Feldispat ve Kuvars türü inorganik hammaddelerden oluşan kütlelerin çeşitli yöntemlerle şekillendirilip, sırlanması ve 1250 °C civarında pişirilmeleri sonucu camlaşmış bir sır örtüsü ile kaplı malzemeye "Vitrikiye Seramik" adı verilir.

Üretimde;

- Fonksiyonel olması,
- Standartlara uygun olması,
- Ergonomik olması,
- Estetik olması gibi tasarım kriterleri göz önünde bulundurulur.

## 2.2. Ürünlerin Teknik Özellikleri

- Yüzeyin parlak ve gözeneksiz olması,
- Bakteri ve mikrop barındırmaması,
- Kir tutmaması ve kolay temizlenmesi,
- Su emmemesi nedeniyle koku yapmaması,
- Asit ve deterjandan etkilenmemesi,
- Aşınmaması, uzun ömürlü olması,
- Ateşe dayanıklı olmasıdır.

### 3. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER VE ETKİLERİ

Seramik hammaddeler genel olarak üç grupta toplanabilir.

- a. Kil ve kaolen grubu hammaddeler
- b. Kuvars grubu hammaddeler
- c. Feldispat grubu hammaddeler

Bu üç ana gruptan başka dolomit, manyezit, talk, boksit, şamot, disten, vollastonit, mermer gibi hammaddelerde kullanılmaktadır [3].

Çizelge-3.1. Silikat yapı çeşitleri ve örnekleri [4]

Silikat Yapı	Örnek
Silikat	Kuvars
Ortosilikat	Olivin Mineralleri
Nezosilikatlar (Adasilikatlar)	Zirkon, Aluminasilikatlar (Silimanit, Andaluzit, Mullit)
Pirosilikatlar (Sorosilikat)	Melilit, Akermanit)
Metasilikatlar(İnosilikat)	Vollastonit, Beril, Piroksenler
Levha Yapılılar (Filosilikatlar)	Killer, kaolen, Mika, Talk
Kafes Yapılılar (Tektosilikatlar)	Feldispatlar (Albit, Anortit, Ortoklas), Zeolitler

### 3.1. Kil

Kil, killi kayaç veya killer olarak jeolojide iki anlamda kullanılır. Killi kayaçlar veya killer, kil minerallerinden oluşmuş kayaçlara verilen isimdir. Ayrıca, birçok literatürde tane boyutları 2 µm daha küçük parçacıklardan oluşmuş kayaçlar veya çöktelerde kil veya killi kayaçlar olarak adlandırılmaktadır.

Kil minerallerinin birim kristal üniteleri silis tabaka veya zincirleri ile alümina tabaka veya zincirlerinden meydana gelir [4].

#### 3.1.1. Kil minerallerinin yapısı

Kuars, feldispat, mika, piroksen, amfibol, kil mineralleri silikat grubu mineralleri oluştururlar. Silikat minerallerinin kristal yapı ünitelerinin önemli molekülleri silis tetrahedraları ( $\text{SiO}_4$ ) ve alumina oktahedraları ( $\text{Al}_2\text{O}_6$ - $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ) dır. Silikat tetrahedralarının kristal ünitelerinde dizilmişlerdir [4].

Kil minerallerinin bileşimini genellikle Alüminyum hidrosilikatlar meydana getirmektedir.

Killer, su ile karıştırıldıklarında plastik ve daha fazla su ilavesinde kolloid özellik kazanırlar. Bu özellikleri onların mekanik veya döküm yolu ile kalıcı bir şekil verilmesini sağlar. Pişirilen killer sert ve dayanıklı ürünler meydana getirirler. Sulu veya diğer çözeltilerdeki kolloid killer, bazı organik maddeleri ve katyonları absorbe eder [4].

Kil-su karışımlarında, killer içine ilave edilen su miktarına göre farklı özellik gösterirler. Bu özellikler plastiklik, akıcılık, kolloid ve tiksotropik özelliklerdir. Bu fiziksel özellikler, endüstriyel ve mühendislik açısından kil minerallerinin kullanımını etkiler.

Sağlık gereçleri üretiminde kullanılan killere genel olarak 'ball clay' denir. Mineralojik olarak kaolen, kuvars, mika ve feldispattan oluşur. Kompozisyon olarak;

% 40-95 kaolenit

% 3-40 mika ve / veya feldispat

% 1-40 kuvars



### 3.1.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil minerallerinin sınıflandırılmasında farklı bilim adamları tarafından farklı öneriler getirilmiştir. Bunlardan Grim tarafından yapılan sınıflama örnek verilirse [5].

#### 3.1.2.1 Amorf killer

Allofan Grubu, Allofan grubu kil minerallerinin genel kimyasal bileşimi  $X Al_2O_3 \cdot Y SiO_2 \cdot Z H_2O$ 'dur.  $SiO_2/Al_2O_3$  oranı 0,5-1,8 arasında değişmektedir, bu oran diğer kil minerallerinden küçüktür. Saf olduklarında saydam ve renksiz iken, yabancı madde karıştığında mavi, yeşil, sarı ve kahverengi olmaktadır. Ayrıca allofanların alkali ve toprak alkali içeriği diğer killerden çok azdır [5].

#### 3.1.2.2 Kristal yapıli killer

##### a) İki tabakalı killer:

Birim kristal hücresi bir silikat tetrahedrası ve bir alümina oktahedrasının oluşturduğu yapılarıdır [5].

##### b) Eş boyutlu killer:

Kaolinit grubu killer (kaolinit, dikit, nakrit), grubun önemli üyeleri kaolinit, dikit ve nakrittir. Kimyasal bileşimi  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  ( $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ )'dur. Yoğunluğu 2,61- 2,68  $gr/cm^3$ , Mohs sertlik skalasına göre sertliği 2- 2,5, rengi beyaz, açık kırmızı, kahverengi arası değişmektedir. Kaolinit mineralinin yatay (a, b) eksenleri boyutları 0,3- 4  $\mu m$ , düşey boyutu (c eksen) 0,05- 2  $\mu m$  kadardır [5].

##### c) Bir yönde uzamış killer:

Halloysit grubu, halloysit grubunda, formülleri  $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$  ve  $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$  şeklinde ifade edilen iki bileşimi bulunmaktadır. Halloysitin sulu şekline sulu halloysit, susuz şekline ise meta halloysit adı verilmektedir.

Halloysit, beyaz yeşilimsi ve açık mavi renklidir. Sulu halloysitler düşük sıcaklıkta 60-75 °C de suyunu kaybederek meta halloysite dönüşürler [5].

### 3.1.2.3 Üç tabakalı olanlar

#### a)Genişleyen kristal yapıları olanlar

\* **Eş boyutlu montmorillonit grubu.** Montmorillonit, savkonit, vermikülit.

\* **Bir yönde uzamış montmorillonit grubu.** Nontronit, saponit, hektorit.

\* **Genişlemeyen kristal yapıları olanlar (illit grubu).** İllit minerallerinin yapı özellikleri genellikle mika minerallerinin yapısına benzer. Bu yapılar, smektit grubunda olduğu gibi iki silis tetrahedra tabakası arasında yer alan Alüminyum oktahedraları şeklindedir.

İllit ile mika mineralleri arasındaki farklar ise, illit mika minerallerinden daha az K (Potasyum) içerir. Mikalar iri boyutta ve iyi kristallidir, illit kristallerinin tane boyutu 0,1-0,3 µm kadardır. İllit mineralleri, smektite göre şişmezler ve K<sup>+</sup> içerirler. İllitin teorik formülü

$K_{1-1,5}Al_{4-3,5}(Si_{7-6,5}Al_{1-1,5})O_{20}(OH)_4$  yoğunluğu 2,6- 2,9 gr/cm<sup>3</sup>, sertliği ise mohs skalasına göre 1- 2'dir [5].

\* **Düzenli karışık tabakalı olanlar.** Klorit Grubu, karışık tabakalı gruptadır. Klorit mineralleri talk, serpantin, biyotit ve Mg ve Fe'li kil mineralleri arasında bir bileşime sahiptir ve bu mineraller ile birlikte bulunurlar. Genel bileşimleri (Si,Al)<sub>8</sub>(Mg,Fe)<sub>6</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>'dir. Tetrahedra tabakalarında Si<sup>+4</sup> yerine Al<sup>+3</sup> olarak (Si<sub>3</sub>Al) veya (Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>) şeklinde değişir. Bu iyon değişimleri nedeniyle Klorit minerallerinin bileşimleri birbirinden farklıdır. Klorit grubu minerallerin yoğunluğu 2,6-3,3 gr/cm<sup>3</sup>, sertlikleri 2-3'tür [5].

### 3.1.2.4 Zincir yapılı olanlar (Atapuljit Grubu)

#### 3.1.2.5 Karışık tabakalı kil mineralleri

Birçok killi hammaddeler, birden çok kil minerallerinin karışımından meydana gelir. Bu gibi karışımlarda, kil minerallerinin tane boyu ve geometrik şeklinde değişme yoktur. Karışık tabakalı kil minerallerinde, tabaka yapılı ünitenin her bir tabakası farklı kil mineralinden meydana gelir.

Düzensiz karma tabakalı yapılar, tabakaların istiflenmesi tesadüfî ve tekrarlanmaları tekdüze değildir. Bunlar genellikle illit, montmorillonit, klorit ve vermikülitin karma tabakalarıdır. Çeşitli killerden oluşan bu killere özel isim verilmez ve tabakaların karışımı olarak isimlendirilirler [5].

### 3.1.3. Kil minerallerinin organik maddelerle reaksiyonu

Kil minerallerinin değişebilir katyonları ile organik bileşiklerin polar molekülleri iyon değiştirme reaksiyonları meydana getirebilirler. Organik katyonlar hacim ve diğer özelliklerine göre kil mineral taneleri üzerine bir ve daha fazla molekül kalınlığında tabakalar ile örter. Organik maddeler ile örtülmüş böyle kil taneleri hidrofobik ve yağ emme özelliğine sahiptir. Kil minerallerinden bazı organik sıvıların renklerinin giderilmesinde ve bazı organik bileşiklerin sentezinde katalizör olarak kullanılır [4].

### 3.1.4. Kil-su karışımlarının özellikleri

Kil kütleleri nispeten düşük sıcaklıkta (oda sıcaklığında) bünyelerinde bir miktar su tutan, 100-110 °C'de bu su kil bünyesinden tamamen ayrılır.

**Gözenek Suyu:** Kil kütlelerini meydana getiren kil mineral taneciklerinin etrafını saran ve boşlukları dolduran sudur. Bu tür sular oda sıcaklığında kütleyi tamamen terk eder ve kütleyi terk etmesi için az enerji harcanır.

**Tabaka Arası Sular:** Kil minerallerinde (Vermikülit, Montmorillonit, Sulu Halloysit gibi) kristal yapı ünitelerinin tabakaları arasında bulunan sudur. Bu

su nem ve sıcaklığa göre artıp azalabilir. Artması ile kil minerallerinin c eksenini büyütür ve kilde şişme meydana gelir.

**Serbest Su:** Sepiyolit ve Atapuljit minerallerinde, kristal ünite tabakaları arasındaki boşlukları dolduran sudur. Bu su kristal hacminde bir değişiklik yapmaz, su miktarının artması sonucunda kilin özgül ağırlığı artar, tersi durumunda özgül ağırlık azalır.

Kil-su karışımlarında, killere içine ilave edilen su miktarına göre farklı özellik gösterirler. Bu özellikler plastiklik, akıcılık, kolloid ve tiksotropik özelliklerdir. Bu fiziksel özellikler, endüstriyel ve mühendislik açısından kil minerallerinin kullanımını etkiler.

**Plastik özellik:** Maddelerin, basınç altında çatlamadan ve kırılmadan kalıcı bir şekil değişikliği meydana getirebilme özelliğidir. Maddeler basınç kalktıktan sonrada kazandıkları şekli korurlar. Belli bir miktar su ile karıştırılan bütün killere bu özelliğe sahiptirler [4].

### 3.1.5. Seramik şekillendirmede kil

Seramik sektöründe killerin plastik özelliği, kilin belirli miktarda su ile karıştırıldıktan sonra, çatlamadan kırılmadan ve yapışmadan şekillenebilmesi ve bu şekli koruyabilmesidir. Plastik özellik kazanabilmesi için killere eklenen suya “plastiklik suyu” denir. Plastik kil örneği 105 °C sıcaklıkta kurutulur, meydana gelen ağırlık kaybı kuru numune ağırlığının %’si olarak ifade edilir. Bu miktar, kilin plastik suyu oranını verir. Suyun daha az olması halinde şekillenebilen kil çatlar, şekillendirme güçleşir ve şekillendirme için daha fazla enerji sarf edilir. Daha fazla su olması halinde kil yapışkan hale geçer ve şekillendirmeden sonra deforme olarak verilen şekil kaybolur [6].

### 3.1.6. Kil özelliklerini kontrol eden faktörler

Genellikle killerin özelliklerini kontrol eden beş faktör vardır. Bunlar:

1. Killi mineralin bileşimi,
2. Kil içinde bulunan yabancı minerallerin bileşimi,

3. Organik maddeler,
4. Değişebilir iyonlar ve çözünebilir tuzlar,
5. Yapı... şeklindedir [6].

### **3.1.7. Killerin bileşimine giren bazı bileşiklerin etkileri**

#### **3.1.7.1 Serbest silis**

1. Plastikliği azaltır.
2. Kuruma ve pişme esnasındaki küçülmeyi azaltır.
3. Taneler iri ise kırılma mukavemetini azaltır.
4. Birçok halde refrakterliği azaltır [4].

#### **3.1.7.2 Alüminyum bileşikleri**

1. Plastik olmayan alüminyum bileşikleri halinde ise kilin plastikliğini azaltır.
2. Kilin refrakterliğini artırır [4].

#### **3.1.7.3 Alkali bileşikleri**

1. Bir alkali ihtiva eden mineral ve çözünebilir tuzun bulunması daima vitrifikasyon ve refrakterlik sıcaklığını düşürür
2. Çözünebilir tuzlar refrakterliği azaltır, bazıları plastikliği artırma yönündedir.
3. Alkali ihtiva eden minerallerin çoğu plastik değildir. Bu sebeple kilin kuruma küçülmesini azaltırlar, kuruma işlemlerini kolaylaştırırlar [4].

#### **3.1.7.4 Kalsiyum bileşikleri**

1. Vitrifikasyon ve refrakterlik sıcaklığını düşürür
2. Düşük ısıda kalsiyum bileşikleri kilin küçülmesini azaltabilir ve

kurumasını kolaylaştırır

3. Kireç havadaki nemi absorbe edebilir

4. Porselen çamurlarında ve sırlarında eritici olarak kalsiyum bileşikleri genişmeyi azaltır. Fakat alkalilerle yer değiştirdikleri zaman pişme ısısını yükseltirler [4].

### 3.1.7.5 Demir bileşikleri

1. Pişme rengine etki ederler.

2. Kilin refrakterliğini azaltırlar.

3. Eriyebilen demir bileşikleri ürün üzerinde çiçeklenmeye neden olur [4].

### 3.1.8. Endüstride kullanılacak olan kilden beklenen faktörler

\*İçerdiği montmorillonit oranı,

\*Kil olmayan minerallerin varlığı; pirit ( $FeS_2$ ), kalsit ( $CaCO_3$ ), serbest halde silis oranı,

\*Değişebilir iyon ve tuzların varlığı,

\*Tane boyutu ve şekli,

\*Kilin plastik özelliği,

\*Yaş ve kuru mukavemeti,

\*Kuru ve pişme küçülmesi,

\*Camlaşma sıcaklığı aralığı,

\*Pişme rengi,

\*Organik maddelerin varlığı (karbon) gibi parametreler dikkatle incelenmelidir.

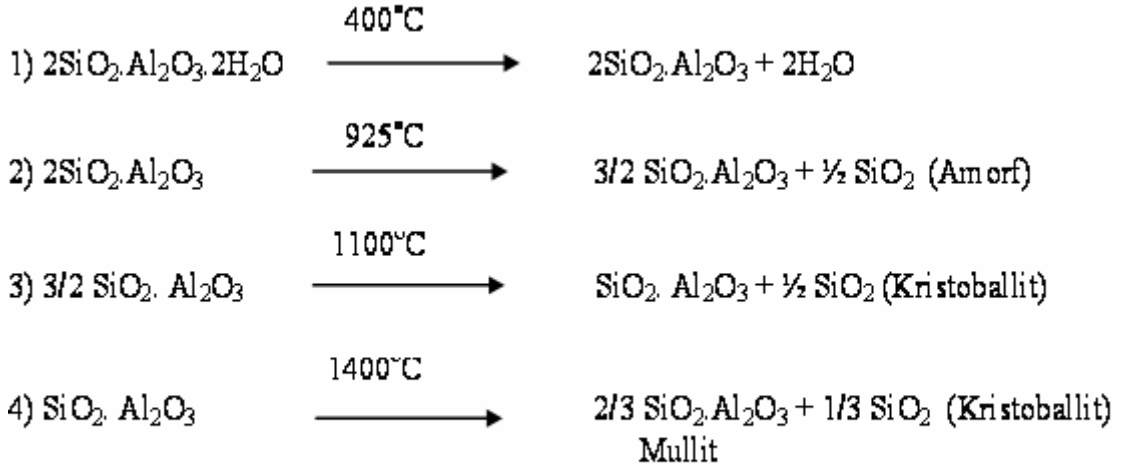
Sağlık gereçleri üretiminde dikkat edilmesi gereken parametreler:

- Kilin beyaz pişmesi;  $Fe_2O_3 + TiO_2 < \% 2-3$ ,
- Yüksek mekanik mukavemet olmalı; genellikle  $> 35 \text{ kg/cm}^2$  (3,5 MPa),
- Kimyasal ve mineralojik kompozisyonu ve granülometrik eğri stabilitesi,
- Karbon içeriği (% 2-3),

- Çözünür tuz içeriği (< % 0,15-0,18),
- İyi döküm performansı; % 60-70 arasında döküm konsantrasyonu, 0,5 Pas viskozite (500 cP), % 0,7-1,1 deflokulant (Na-silikat),
- Uzun vitrifikasyon aralığı,
- Pirit, siderit ve kalsiyum karbonat gibi impüritelerin olmaması şeklindedir [6].

### 3.1.9. Killerin ısı davranışları

Kaolenin ısı karşısındaki tepkimeleri aşağıda verilmektedir;

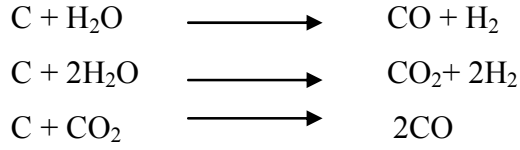


Kaolenin yüksek sıcaklıkta oluşturduğu en önemli faz mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) dir.  $950^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde başlayan bu oluşum sıcaklığın artması ile birlikte artmaktadır. Silikanın alüminayla tepkimesinden doğan bu faz  $1400^\circ\text{C}$ 'ye kadar kendini göstermektedir.  $1200^\circ\text{C}$ 'nin altında oluşan birincil mullit fazı küçük kristallidir.  $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ 'lerde ise büyük kristalli ikinci mullit fazına dönüşür.

Mullit iğne şeklinde kristallere sahip olup çok sert, kimyasal etkilere dayanıklı, mekanik mukavemeti oldukça yüksek bir malzemedir [6].

### 3.1.10. Killerin safsızlık içerdikleri durumlarda ısı davranışları

Bilindiği gibi birçok kil hammaddesi belirli miktarda karbonlu malzeme içerir. Bu organik malzemelerin varlığı durumunda ısı işlemlerle bozularak bünyeden uzaklaştırılmaları gerekir. Organik safsızlıklar yaklaşık 400 °C sıcaklıkta oksitlenerek CO<sub>2</sub>, CO ve H<sub>2</sub>O verip bünyede serbest karbon bırakırlar [3].



### 3.2. Kaolen

Kaolenler bünyeye yeterli plastikliği ve çalışılabilirliği vermek için kullanılır. Kil yerine bir miktar kaolenin girmesiyle bünyenin beyazlığı artar ve yüksek alüminadan dolayı yüksek sıcaklıkta dayanımını artırır.

China clay olarak bilinen kaolen feldispatik kayaçların hidrotermal nedenlerle bozunmasıyla oluşur. Killer gibi uzun mesafelere taşınmadıkları için daha saftırlar. Kaolenit ana mineralidir ve tane boyutu kile göre daha yüksektir. Çok düşük miktarda diğer minerallerde karışabilir. Bunlar genellikle kuvars, mika ve feldispatdır. Demir ve titan içeriği düşüktür ve çok az miktarda demir varsa oda kristal kafesi içindedir. Bundan dolayı kaolenler pişirim sonrası yüksek beyazlığa sahiptir. Bunun yanında organik safsızlıklar ve çözünür tuzlarda çok azdır.

Mineralojik olarak kaolende olması gereken kompozisyon yüzdesi aşağıdaki şekildedir [3].

Kaolenit: % 75-93

Mika: % 4-20

Feldispat: % 0-3

Kuvars: % 1-4



### 3.2.1. Kaolenin reolojik özellikleri

Kaolenin reolojik özellikleri şu nedenlerden dolayı kilden farklıdır.

- Organik kirlilik içermezler.
- Granülemetrik eğri ile karakterize edilir bundan dolayı daha büyük tane boyut oranlarına doğru hareket eder.

- Smektit içermezler.
- Kaolenit içeriği yüksek dereceli kristaller ile karakterize edilir. Dolayısıyla düşük yük değişim kapasitesine sahiptir.

- Çözünür tuzlar içermezler.

Tane boyutu farklı iki kaolenin reolojik olarak karşılaştırılması Çizelge-3.2’de verilmiştir [6].

**Çizelge-3.2.** Tane boyutu farklı olan Kaolen A ve Kaolen B hammaddelerinin reolojik özelliklerinin karşılaştırılması [6]

	<b>Kaolen A</b>	<b>Kaolen B</b>
Granülemetrik dağılım (%) >53 mikron	0,03	0,10
>10 mikron	4	20
<2 mikron	70	40
Döküm konsantrasyonu	63,0	64,5
Na-Silikat miktarı (500cP viskozite için % miktar)	0,75	0,55

Çizelge-3.2’te verilen kaolenler aynı kimyasal ve mineralojik kompozisyona sahip olduğu halde tane boyut farklılığından dolayı döküm konsantrasyonu ve silikat ihtiyacı değişiklik gösterebilir.

### 3.2.2. Kaolenlerin plastikliği ve kırılma mukavemeti

Kaolenlerin plastiklikleri ve ham mekanik dayanımları killerden düşüktür. Nedenleri killeri karşılaştırıldığında:

- Farklı mineralojik kompozisyondan kaynaklanır, smektit içermezler.
- Daha fazla kristal içeren kaolende büyük partiküller vardır ve değişim kapasiteleri düşüktür.
- Organik içerikleri yoktur [6].

**Çizelge-3.3.** Tane boyutları farklı Kaolen A ve Kaolen B hammaddelerinin kırılma mukavemet değerleri [6]

	<b>Kaolen A</b>	<b>Kaolen B</b>
Granülmetrik dağılım (%) >53 mikron	0,10	1,0
>10 mikron	16	20
<2 mikron	40	33
Kırılma Mukavemeti (kg/cm <sup>2</sup> )	16	8

Çizelge-3.4'te iki farklı kaolenin tane boyut değerlerine göre kırılma mukavemetinin nasıl değiştiğini göstermektedir. İnce partikül oranı arttıkça kırılma mukavemetinin iki kat arttığı görülmektedir. Tane boyutunun plastiklik ve mukavemet üzerine etkisi görülmektedir. Fakat plastiklik üzerine sadece tane boyutu değil tane şeklide etkilidir.

Kaolenlerin pişirim sırasındaki davranışları da killere benzer. Pişime davranışını etkileyen iki parametre vardır. Bu parametreler:

- Kimyasal ve mineralojik kompozisyon,
- İnce partikül oranı şeklindedir [6].

### 3.2.3. Diğer tabakalı yapılı silikatlar

#### 3.2.3.1 Pirofillit

Pirofillit ismi 1829 yılında R. Harmen tarafından Yunanca kelimeler olan "pyro" ateş ve "phyllite" kaya veya taş anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Pirofillit  $H_2Al_2(SiO_3)_4$  teorik formülünü sahip hidrate olmuş bir alüminyum silikattır. Birçok fiziksel özellikleri açısından talka çok benzemekle birlikte ondan daha sert olup yüksek sıcaklıklarda akışkan bir durum almaz. Bu nedenle yüksek kaliteli seramik ve refrakter ürünleri üretiminde önemli bir yer tutar. Kırma indisi 1,57 olan pirofillitin özgül kütlesi  $2,8 \text{ gr/cm}^3$  civarındadır [4].

Ticari olarak pazarlanan pirofillitin bünyesinde % 10-30 civarında kuvars ve az miktarda serisit bulunur. Ancak serisit aktif bir flux olduğu için, yapıda % 4 den fazla serisit içeren pirofillitler refrakter sanayii için uygun değildir. Porselen v.b seramik ürünleri üretimi için ise bünyede serisit olması sakıncalı değildir.

Mineralojik özellikleri itibari ile pirofillite MgO yerine  $Al_2O_3$ 'ün geçtiği bir tür talk denilebilir. Mika gibi, ya da yapraksı kristallere sahip ve monoklinal yapıdadır. Elastik değildir; kırılımandır.

Fiziksel Özellikleri: Pirofillit oldukça yumuşak silikat tabakaları şeklinde oluşmuş bir malzemedir. Sertliği, Mohs cetveline göre 5 civarındadır. Özgül kütlesi  $2,8-2,9 \text{ gr/cm}^3$  arasındadır. Şeffaftan opağa kadar değişen görünümleri mevcuttur. Pirofillitin talkla beraber gruplandırılmasının en önemli nedeni, aralarındaki fiziksel benzerliklerdir. Kimyasal olarak pirofillitin talkla hiç bir ilgisi yoktur. Pirofillit, kyanit (disten), sillimanit ve andaluzit ile beraber alüminyum silikat sınıfına dahildir. X ışınları difraksiyonuna tutulmuş ince pirofillit tabakaları kesin yansımalar yerine devamlı yayımlanan fenomenler gösterirler; bu kristal yapıda yüksek dereceli düzensizliği gösterir [5].

Kullanıldığı Seramik Ürünleri: Elektrik izolatörlerinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Böylece elde edilen ürünler mekanik ve fiziksel özellikler açısından normal porselen ile benzer özellikler göstermekle beraber sıfıra yakın porozite ve yüksek "puncture (delik)" değerlerinin önemli olduğu durumlarda uygun olmaktadır. Pirofillit ve talk karışımı A.B.D. fayans ve yarı vitröz sofa

takımları imalinde kullanılmaktadır. Pirofillit karışımıyla yapılan sofraya eşyaları yüksek mekanik dayanıklılık ile beraber mamul madde yüzeyinde zamanla meydana gelebilecek kılcal çatlakları tamamen ortadan kaldırmaktadır. Öte yandan fayans yapımında feldispat yerine pirofillit kullanımı ile termal şok, ateşte pişirme, küçülme ile oluşabilecek kılcal çatlaklar ortadan kalkar ve kolay pişirim imkânı sağlanır [5].

Pirofillitin genel hizmet malzemesi olarak üretilen seramik ve refrakter ürünlerin imalinde kullanılmasının önemli avantajları şunlardır:

- Düşük sıcaklıkta pişirme olanağı,
- Düşük rutubetle hazırlanabilen çatlama riski az olan karışımları yapabilme olanağı,
- Çekme, büzülme vb. özellikleri kontrol olanağı,
- Pirofillitin yüksek ısı iletim özelliği ve düşük ısıl genişleme katsayısı, termal şok direnci artırması,
- Vitrifiye malzemelerin mukavemetini artırması [5].

Pirofillitin üçlü sistemlerde kullanılmasının sinterlenme ve fiziksel özelliklerine olan etkileri ile ilgili yapılan bir çalışmada, bünyede kuvarsın artmasıyla gerilmeler artacak ve buna bağlı olarak mekanik mukavemet ile termal şok direnci düşecektir. Çatlaklar genellikle kuvars tane boyutu 20 mikrondan büyük olduğu durumlarda görülür. 20-750 °C arasında kuvars ( $23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) taneleri ve camsı yapı ( $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) arasında termal genişleme uyumsuzluğu vardır. Camsı fazdaki gerilmeler, tane sınırlarına dik çekme kuvvetleri ve paralel basma kuvvetleri oluşturur. Kuvarsın fazla çözünmesi kuvars taneleri ve camsı faz arasındaki çekme kuvvetlerini azaltacaktır. Alümina-silikat sistemlerinde atmosferik basınçta kararlı olan tek faz müllittir. Geleneksel ve ileri teknoloji seramiklerinde önemli role sahiptir. Bazı çalışmalarda kuvarsın yerini alüminyumun alması ve müllit miktarının artmasıyla mukavemetin arttığı, mikro çatlakların azaldığı görülmüştür. % 40 alüminyumun artmasıyla % 20 mukavemetin arttığı tespit edilmiştir [7].

Ayrıca birbiri içine geçmiş müllit miktarının artmasıyla termal şok direncide artmaktadır. Fazların miktarı, dağılımı, boyutu ve şeklide etken parametrelerdir [8].

Bir araştırmaya göre kuvarsın yerine sillimanitin konulmasıyla mukavemetin ve kırılma tokluğunun arttığı görülmüştür. Bir başka çalışmada ise, kuvars ve feldispat yerine serisitik pirofilitin ( $K_2O + Na_2O$  % 10) kullanılmasıyla, yaklaşık % 25 civarında, pişmiş mukavemet artar ve termal genleşme düşer. Nedeni ise; porların küresel ve serbest kuvarsın azalmasıyla açıklanmaktadır. Serisitik pirofilitin kullanılmasıyla, bünyede müllit oluşumu, mukavemet ve termal şok direnci artar. Diğer avantajları düşük nem genleşmeli bünyeler, az çekme ve düşük deformasyondur.

Pirofilit bünyede kuvarsın yerini alarak erken vitrifikasyon sağlar. Bu da müllit çekirdeklerinin gelişmesiyle termal genleşmenin düşmesine olumlu katkıda bulunur. Ayrıca müllit miktarının artması ve bünyede serbest kuvarsların azalmasıyla streslerin elimine edilmesiyle mukavemet artar ve küçülme azalır. Bünyede müllit miktarının artması şu şekilde açıklanmaktadır: Sıcaklığın artmasıyla feldispattan daha fazla alkali çözünecek ve eriyiğin viskozitesi düşecektir. Düşük viskoziteden dolayı ikincil müllit oluşumu ve büyümesi kolaylaşacaktır [6].

### 3.2.3.2 Talk

Talk, sulu bir magnezyum silikat olup, teorik formülü  $3 MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 'dur. İdeal bileşiminde % 63,5  $SiO_2$ , % 31,7  $MgO$  ve % 4,8  $H_2O$  ihtiva eder. Beyaz, yeşilimsi şeffaf renklere, kaygan, masif görünümlü ve yumuşaktır. Sertliği Mohs cetveline göre 1-1,5 arasında değişir. Yoğunluğu  $2,6-2,8 \text{ gr/cm}^3$  arasındadır. Kristal şekli monokliniklidir. Talkın ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır fakat ateşe dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşir, katılaşır. Asitlerle bozulmaz [3].

Talkın ısı ile genleşme özelliğinin çok az olması nedeniyle banyo ve mutfak seramiklerinde ve elektrik sobalarının plakalarında kullanılmasını sağlamıştır. Seramik sanayiinde kullanılacak talkta fiziksel ve kimyasal yapı bakımından homojenlik istenir. Ayrıca, tane iriliği ve dağılımı ile pişirme rengi de önemlidir. Bileşiminde manganez ve demir istenmeyen impuritelere  $CaO$  % 0,5, demir oksit % 1,5 ve  $Al_2O_3$  % 4'ten fazla olmamalıdır. Elektroseramik ve

sırlamada kullanılan talk saf magnezyum silikattır. Ayrıca kloritsiz kompakt talk (steatit) kullanılabilir. Seramik sanayiinde talk ve pirofillit ayrı ayrı ve birlikte kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılan talk homojen bir kimyasal yapıya ve pişme esnasında sabit bir küçülme değerine sahip olmalıdır. Pişme rengi, tane iriliği ve dağılımı da çok önemlidir [3].

Bünyeye % 4 talk ilavesi müllit miktarını artırırken mukavemeti düşürmektedir. Bunun nedeni ise, pişmiş bünyede porların miktarını ve boyutunu arttırmasıdır [6].

### 3.3. Ergiticiler

Bu grup hammaddeler bünyenin vitrifikasyon sıcaklığını düşürmek için kullanılır. Bünyede camsı bir faz oluştururlar. Sağlık gereçleri bünyesinin vitrifikasyonuna izin verir ve porozitenin düşmesini sağlar. Camsı faz pişme sırasında iki aktivite ile gerçekleşir:

- Serbest silika ve killerle etkileşerek müllit oluşumunu teşvik eder.
- Porları doldurarak yoğunluğu ve kompaktlığını artırır.

Plastik olmayan hammadde oldukları için sıvı çamurda kuvars gibi davranır.

Endüstride ergitici olarak genellikle feldispatlar ve feldispat türü hammaddeler kullanılır. Kullanım oranları genellikle % 15-22 arasındadır. Fine fire clay bünyelerde daha az oranlarda yani % 3-8 arasında kullanılır [3].

#### 3.3.1. Feldispatlar

Feldispatlar; potasyum, sodyum, kalsiyum, nadiren baryumlu alüminyum silikatlar olup en önemli mineral grubunu oluştururlar. Bu mineraller monoklinik ve triklinik sistemde kristalleşmelerine rağmen tümünün kristal şekilleri, yüzey açıları birbirine benzer ve 90°'lik açı yapan iki iyi gelişmiş dilinimleri vardır. Sertlikleri 6, özgül ağırlıkları 2,55- 2,76 gr/cm<sup>3</sup>'tür.

Feldispatlar iki ana gruba ayrılırlar

1- Alkali Feldispatlar

2- Plajioklaslar [4].

### 3.3.1.1 Alkali feldispatlar

Kimyasal yapıları aynı, fakat farklı kristal şekillerine sahip bu grubun mineralleri ortoklaz ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), sanidin, mikroklin, anortoz ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) olup genel formülleri  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 'dir. Sertliği 6, yoğunlukları  $2,65 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. ortoklazın kimyasal analizi yaklaşık olarak aşağıda verildiği şekildedir [4];

$\text{K}_2\text{O}$ : %16,9

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : %18,4

$\text{SiO}_2$ : %64,7

### 3.3.1.2 Plajioklaslar

Plajioklaslar, Na-Ca feldispat olup, saf albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) ile saf anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) arasında sürekli bir katı eriyik yapılar. Plajioklas bileşiminde Na ile Ca her oranda yer değiştirirken, bunu izleyerek yapıda meydana gelen elektrik yük fazlalığını yok etmek için Si yerini Al alır. Plajioklaslar  $x\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - y\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  genel formülü ile gösterilirler ve içerikleri anortit oranına göre 6 gruba ayrılırlar [4].

**Çizelge-3.4.** Anortit oranına göre plajioklas çeşitleri [4]

Mineral	% Anortit
Albit	0-10
Oligoklas	10-30
Andezin	30-50
Labrador	50-70
Bitovnit	70-90
Anortit	90-100

Feldispatik mineraller, yüzyıllardan beri seramik endüstrisinde reçete formülasyonlarında önemli rol oynamışlardır. Seramiklerin yakın gelecekte de, feldispat ve nefelinli siyenit için nihai kullanım alanı olarak en önemli pazarlardan biri olma özelliğini devam ettireceğine hiç şüphe yoktur [3].

Feldispatlar seramik reçetesine flakslar (eriticiler), bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürülmesi amacıyla katılır. Alkali içerikleri, feldispat ve nefelinli siyenite nispeten düşük erime sıcaklığı kazandırır. Böylece kil, feldispat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldispat yumuşar, camsı veya sıvı hale geçer, buna karşılık kil ve kuvars katı halde ıslatır ve gözenekler arasında dereceli olarak dağıtıldıkça, yüzey gerilimi taneleri birbirine çeker. Belirli bir mineralojik bileşime sahip her seramik hamuru, bu mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık genellikle 1100-1300 °C'lar arasında bulunur. Örneğin porselen, yarı camsı porselen ve sağlık gereçlerinde bu sıcaklık 1300 °C, buna karşılık sert porselen imalatında pişirme sıcaklığı 1400 °C civarındadır. Eritici (flaks), pişirme sırasında seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürün fırından istenen camlaşma derecesinde çıkar. Farklı seramik bünyeler değişik camlaşma derecesi gerektirdiğinden belirli bünyelerde kullanılacak flaks miktarı da değişkendir [9].

Feldispatlar alkali metal ve/veya toprak alkalilerin silika-alümina serisinden olup sağlık gereçleri için oldukça önemlidir.

- Ortoklaz ( $K_2O Al_2O_3 6SiO_2$ ): Temel potasyum kaynağıdır.
- Albit ( $Na_2O_3 Al_2O_3 6SiO_2$ ): Na-feldispattır.

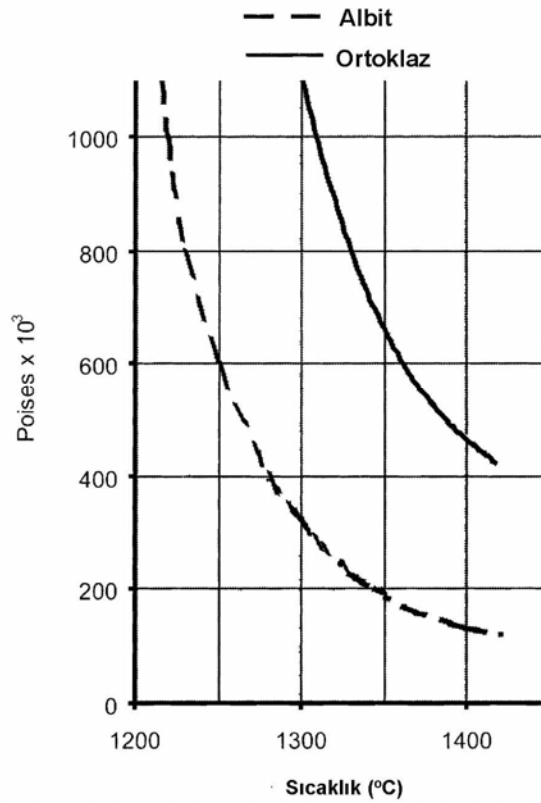
Endüstride kullanılan doğal feldispatlar genellikle saf değildirler, içeriklerinde yukarıdaki iki malzemenin birleşimi veya ikincil olarak nitelendirilen anortit ve kuvars içerirler. Potasyum feldispat, çok viskoz cam oluşturduğu ve uzun erime aralığı verdiği için hala en ideal feldispat olarak nitelendirilir. Sektörel anlamda avantajları [3,13]:

- Potasyum camının yüksek viskozitesinden dolayı yüksek derecede deformasyon artmadan vitrifikasyon sağlanır
- Endüstriyel fırınların aynı bölgesinin farklı yerlerinde sıcaklık değişkenlik gösterebilir (özellikle en yüksek ve en alçak yerler arasında). Sağlık



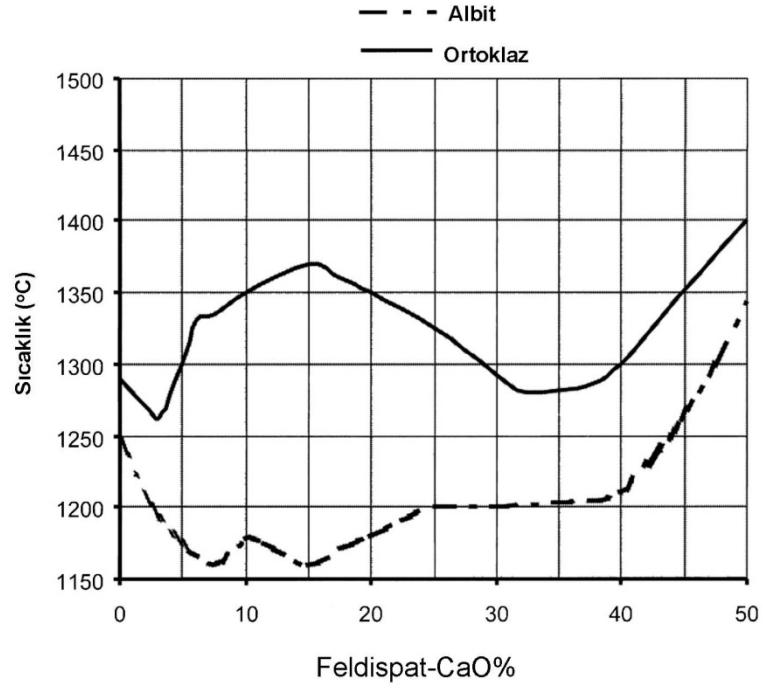
gereçleri gibi ürünlerde 600 mm'nin üzerinde olduğu düşünülürse aynı ürünün farklı bölgelerinde vitrifikasyon farklı olacaktır. Bu da ancak kullanılan feldispatın erime aralığının geniş olmasıyla azaltılabilir.

Saf potasyum feldispat 1150 °C'de erime sıcaklığı ile karakterize edilir. Saf sodyum feldispat ise 1118 °C'de erir ve potasyum feldispata kıyasla daha az viskoz cam oluşturur ve kısa erime aralığına sahiptir [6].

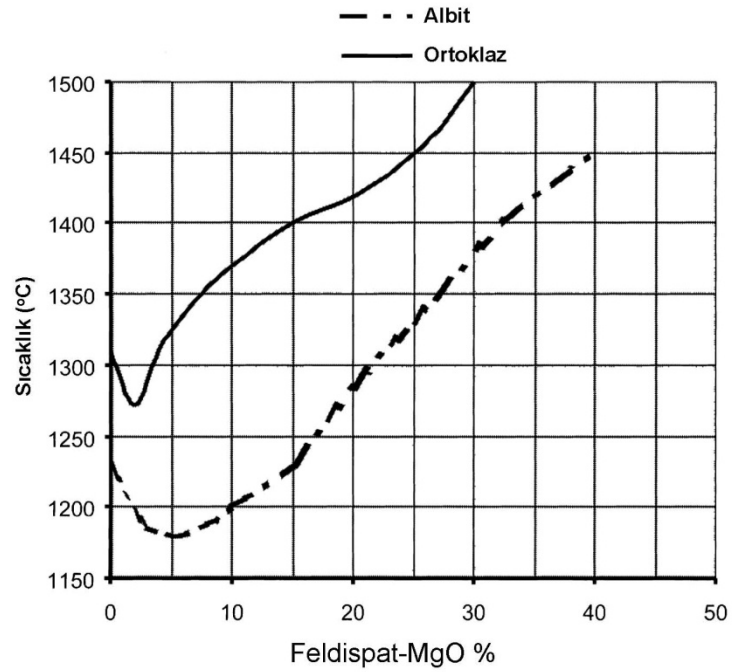


**Şekil-3.1.** Albit ve ortoklazın viskozite eğrileri [6]

Şekil-3.1'de sıcaklığa göre albit ve oroklazın camsı eriyik içindeki viskozite davranışını göstermektedir. Gerçekte, camsı fazın viskozitesi, feldispatın erimesiyle belirlenir. Burada da endüstride etken parametreler, kullanılan hammaddelerin tipi, miktarı ve tane boyutudur. Kuvars miktarıyla birlikte viskozite artmaktadır. Düşük miktarda alümina ilavesiyle camsı eriyiğin viskozitesi düşmektedir fakat fazla miktarda ilave edilirse aynı viskozite artmaktadır.



Şekil-3.2. Feldispat/CaO karışımının pirooskopik dayanımı eğrisi [6]



Şekil-3.3. Feldispat/MgO karışımının pirooskopik dayanımı eğrisi [6]

Şekil-3.2 ve Şekil-3.3’de toprak alkali oksitlerin (CaO ve MgO) feldispatın erime sıcaklığı üzerine etkisini göstermektedir. Şekil-3.5’te potasyum feldispatın dilatometrik eğrisini göstermektedir. İlk çekme malzemenin vitrifikasyonundan kaynaklanmaktadır. 1330-1380 °C arasındaki genişlemenin artması feldispatların reaksiyona girmesi ve serbest kuvarsın feldispat içine girmesinden dolayı olmuştur. Nihai ve daha fazla çekme feldispatın tamamen erimesinden dolayı olur. Feldispatın dilatometrik eğrisindeki sıcaklık değişkenlikleri feldispatın türüne, kuvars içeriğine ve ısıtma hızına göre değişir. Yüksek kuvars içeriğinde eğilme noktası yüksek sıcaklıklara doğru hareket eder. Eğer feldispat sodyum içeriyorsa eğri düşük sıcaklıklara doğru kayar. Yavaş ısıtma ve hızı düşük pişirime doğru hareket eder. Feldispatların dönüşüm sıcaklıklarını belirlemede önemli rol oynayan diğer bir parametre ise, tane boyut dağılımıdır. İnce partiküller eğriyi düşük sıcaklıklara doğru kaydırır. Endüstriyel kullanımlarsa sadece feldispatın kimyasal ve mineralojik özelliklerine değil aynı zamanda tane boyut dağılımına da bakılır. Bir feldispatın % 40-50’sinin 10 mikronun altında olması istenir ve maksimum beyazlık için  $Fe_2O_3+TiO_2$  içeriğinin ise % 0,3’ten fazla olmaması lazımdır [6,9].

Sodyum veya potasyum feldispattan hangisinin kullanılacağı konusunda; ekonomik nedenlerden dolayı sodyum feldispatın kullanımı daha yaygındır. Aşağıdaki parametreler de aynı zamanda seçim yapılırken göz önünde tutulur.

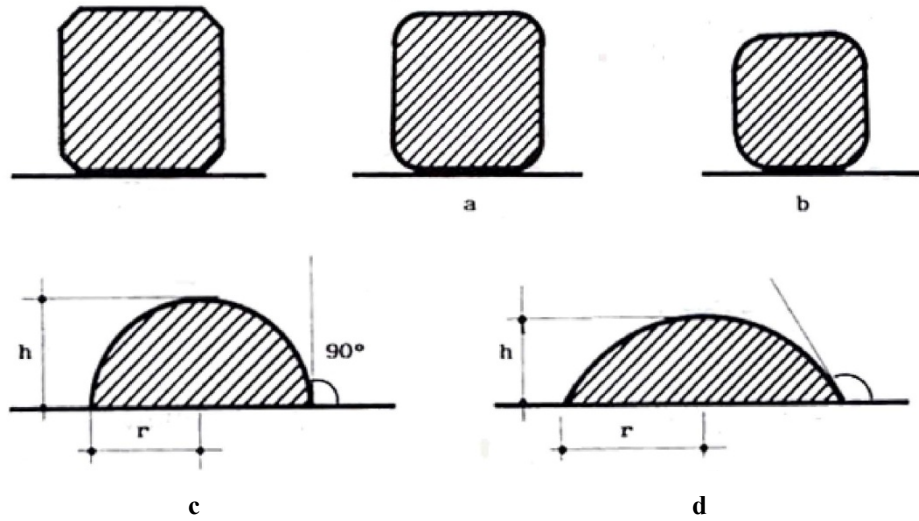
- Potasyum feldispat sodyum feldispata göre daha yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Dolayısıyla 1250 °C’yi geçmeyen bünyelerde daha uygundur. Düşük sıcaklıkta ve daha hızlı pişirim hızında ve düşük maliyetle vitrifikasyon daha iyi olur. Yüksek sıcaklıkta sodyum, potasyumdan daha kararlıdır.

- Potasyum feldispat, sodyum feldispata göre kullanıldığı bünyeye pişirim sırasında daha fazla deformasyon direnci ve geniş vitrifikasyon aralığı sağlar. K-Feldispatın kullanıldığı bünyelerde vitrifikasyon aralığı yaklaşık 50 °C’dir. Na-Feldispat kullanıldığında bu aralık 25-30 °C olur.

- Potasyum feldispat genellikle yüksek sıcaklıklarda (>1250 °C) pişirim yapılacaksa bünyeyi deformasyona karşı daha az hassas yapmak için kullanılır [3].

Şekil-3.1'te eriyik camsı feldispat viskozitesi grafiğinde sodyum feldispatın 1260-1280 °C'deki viskozitesindeki deformasyon değeri endüstrideki kabul edilebilir değerler arasındadır. Aynı grafikte 1250 °C'nin altında sodyum feldispatın viskozitesi hızlıca artarak pişme sırasındaki fazla deformasyondan doğabilecek riskleri elimine etmektedir.

Albit, ortoklas oranla daha aktiftir, serbest kuvarsın çözünme potansiyeli daha yüksektir ve kil minerallerini dekompozisyonu daha kolaydır. Pişme sırasındaki feldispatın tüm karakteristikleri partikül boyut dağılımı, hızlı pişirmede şiddeti ve kinetiğidir. Feldispatın yumuşama başlama ve erime sıcaklıklarını bilmek önemlidir. Isı mikroskobunda sıcaklık artışıyla feldispatın davranışları belirlenebilir. Bu test sonucu yapılmış bir örneğe bakılırsa (Şekil-3.4) [6]:



Şekil-3.4. Isı mikroskobunda numunenin şekil değişimi [6]

- Başlangıç çekme değeri görülmektedir (Şekil-3.4.a).
- Numunenin köşelerinin yuvarlaklaşması görülmektedir. Burada yumuşamanın başladığı noktadır (Şekil-3.4.b).
- Numune yarı ay şeklini almaktadır. Yüksekliği yarıçapına eşittir ve numune eridiğinde oluşur (Şekil-3.4.c).
- Numune ile alttaki refrakter malzeme arasındaki temas açısı 1540 °C'de ölçülmektedir ve feldispatın tamamının eridiği noktadır (Şekil-3.4.d). Genellikle Na ve K feldispatlar bu kademedede tamamen yayılarak düz plaka haline gelirler.

### 3.3.1.3 Feldispatların kullanım alanları

Feldispatlar, genellikle seramik ve porselen (sofra eşyası, elektro porselen, sağlık gereçleri, karo fayans, karo-seramik), cam (kristal, optik, levha- pencere camı, renkli cam, sofras eşyası) sanayi ile diğer (yumuşak aşındırıcı, sabun, cila, sır, emaye vb.) alanlarında hammadde olarak kullanılır.

Feldispatlar cam imalinde, hammadde olarak kullanıldığında erimiş cam kütlesi içinde Al alkalilerle bir araya gelerek, erimiş cama kolay işlenebilirlik özelliği verir. İşlenmiş cama kimyasal duyarlılık kazandırır, saydamlığının korunmasına yardım eder. Seramik bünyelerde, K-feldispatlar aranan feldispat grubudur. Özellikle eritici özellikler nedeniyle kullanılırlar. K-feldispatın yumuşama ve ergime sıcaklık aralığı Na-feldispat ve diğerlerine oranla daha geniş olup, ergime öncesi viskoz davranış gösterdiğinden tercih edilirler. Seramik ürünlerin reçetelerinde kullanılan feldispat, sinterleme noktasını düşürür [3].

### 3.3.1.4 Feldispatların seramik ürünlerdeki etkileri

\*\* Beyaz seramiklerin yapımında feldispatlar, bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayarak, sinterleme sıcaklığının düşürülmesi amacıyla kullanılır.

\*\*Fırın rejimini belirleyen en önemli hammaddedir.

\*\*Kullanılan feldispatın türü ve miktarı, pişme sırasında bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürünün fırında istenen camlaşma derecesinde çıkmasını sağlarlar.

\*\*Feldispatların eritici özelliğine etki eden faktörler arasında silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemli olarak toplam alkali içeriği ile Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O gibi alkali oksitlerin oranları etkilidir [3].

### 3.3.1.5 Feldispatların içerikleri

Genellikle feldispatlarda aranan özellikler, kullanım alanlarına göre az çok farklılık gösterirler. Ticari olarak bir K-feldispat % 10'dan fazla K<sub>2</sub>O içerir, Na-feldispat ise en az % 5-7 Na<sub>2</sub>O içeriğinin bulunması gerekir.

	<b>Porselen Bünye</b>	<b>Seramik Bünye</b>
K <sub>2</sub> O	% 6'dan fazla	% 8'den fazla
Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	% 0,8'den fazla	% 10'dan fazla
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 0,25'den az	% 1,5'den az
TiO <sub>2</sub> +CaO+MgO	% 2'den az	% 1,5'den az
Nem	-	% 3,3'den az

Feldispatların ince öğütülmesi (ortalama 0,074 µm), pişme renklerinin beyaz olması gerekir. Düşük erime sıcaklığına sahip plajyoklaslar daha çok sırlarda kullanılırlar.

Cam endüstrisinde kullanılan feldispatların eritici özelliğinden yararlanılır. Burada kullanılacak feldispatların tane boyutu –0,84 mm ve demir içeriğinin de çok düşük (maksimum % 0,1) olması gerekir [4].

### **3.3.1.6 Feldispatik hammaddeler ve diğer ergiticiler**

Sağlık gereçleri teknolojisinde diğer ergiticilerde gösterdikleri karakteristik özelliklerinden dolayı veya maliyetten dolayı kullanılabilirler. Bunlardan en önemlileri nefelin siyenittir ve pegmatittir. Nefelin siyenit doğal bir malzemedir ve siyenit kayacı içerisinde nefelinden (Na<sub>2</sub>O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2SiO<sub>2</sub>) oluşmuştur. Diğer ergiticilere oranla yüksek alkali içeriği (% 15-17) ile ve yüksek alümina yüzdesi (yaklaşık % 24) ile karakterize edilir. Bu özel kimyasal kompozisyonundan dolayı sağlık gereçlerinin özellikle hızlı pişiriminde kullanılması avantajını getirmektedir. Yüksek alkali içeriği albit gibi bünyenin düşük sıcaklıkta sinterlenmesine izin verir. Albite kıyasla nefelin siyenit geniş vitrifikasyon aralığı sağlar. Aynı zamanda albitin tersine oldukça viskoz bir camsı faz oluşturarak ve yüksek alüminadan dolayı deformasyonu düşürür. Bu malzemenin tek dezavantajı yüksek maliyetidir [6].

Pegmatit kuvarsın, Na ve/veya K feldispatların doğal öğütülmüş halidir ve içerisinde düşük miktarlarda kil mineralleri vardır. Yüksek SiO<sub>2</sub> içeriği (>% 85) ve düşük alkali içeriğinden dolayı ergime sıcaklığı yüksektir. Pegmatitin bünyede kullanılması ile sadece feldispat ihtiyacı değil aynı zamanda kuvars ihtiyacı da

karşılır. Pegmatit genellikle hammadde ocağının olduğu ülkelerde ve iyi bir kalitede olduğu yerlerde kullanılır (Almanya gibi). Pegmatit genellikle değişken kimyasal-mineralojik içerikleri ile dolayısıyla değişken teknik özellikleri ile karakterize edilir [3].

Eritici özelliğine etki eden faktörler arasında silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemli olarak toplam alkali içeriği ile  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ve  $\text{LiO}_2$  gibi alkali oksitlerin oranları sayılabilir. Alkali içeriği yükseldikçe, eritici özellik de artar ve buna bağlı olarak erime noktası düşer.

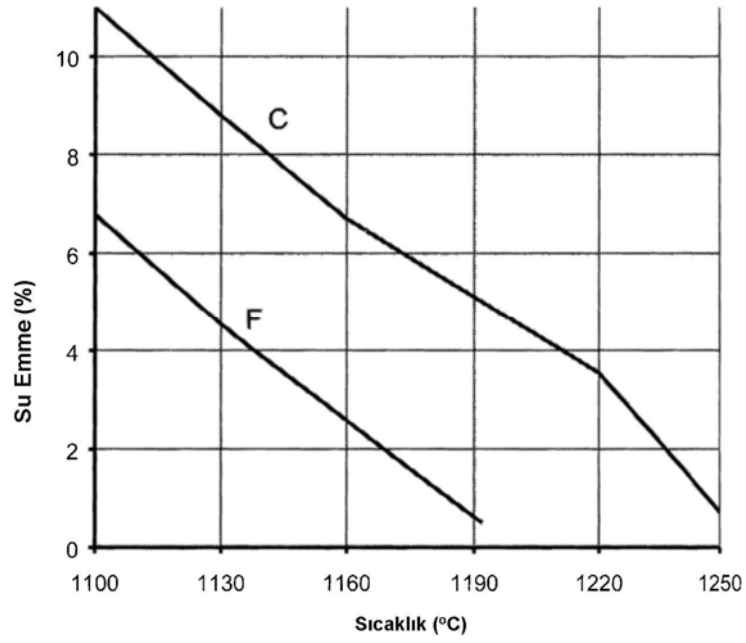
Kural olarak, seramik sanayisinde potasyum feldispat daha yaygındır. Potasyum feldispatın avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturmasıdır ve bu eriyiğin sonucu olarak, pişirme sırasında seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet temin eder [3].

### **3.3.1.7 Feldispatların tipi ve miktarının seçilmesi**

Sodyum ve potasyum feldispat, ya da nefelinli siyenit gibi flakslardan hangisinin ne miktarda kullanılacağına, çok sayıda teknik kriter etki eder ve bu kriterler belirli bir flaksın ilavesiyle kazanılacak özellikleri de kapsar. Bunlara örnek olarak, nihai üründe aranan beyazlık derecesi, kopma mukavemeti, sır tutma veya reddetme, sır dekorasyonları üzerine metal işleme etkisi ve imalatçının geleneksel alışkanlığı gösterilebilir [6].

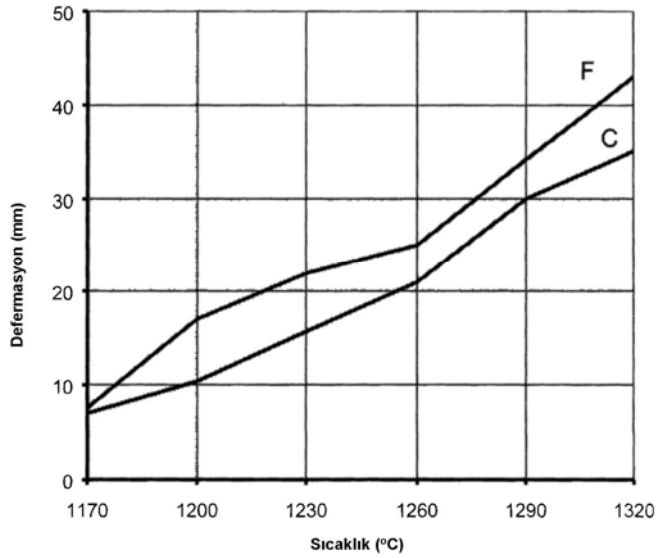
Bir seramik üreticisinin flaks türü seçiminde etkili olan faktörler, maliyet, pazarlara yakınlık ve demir impüritesi varlığıdır. Bunlar, aynı zamanda, nefelinli siyenitin bazı seramik uygulamalarında daha popüler hale gelmesini de temin eden unsurlardır. Seramik kaplar ve sırlarda esas olarak feldispat kullanılmakla birlikte, sağlık gereçleri ve karo imalinde flaks olarak nefelinli siyenit tercih edilmeye başlanmıştır [10,13].

Eğer bünyenin eriticiliğinin arttırılması gerekiyorsa, ince tane boyutuna sahip feldispat veya ilave feldispat (nefelinli siyenit gibi) kullanılabilir. Bünyenin eriticiliğinin arttırılması pişme sıcaklığının veya pişme zamanının artması demektir. İnce partiküllü feldispatın kullanılmasının etkisi Şekil-3.5 ve Şekil-3.6'da verilmiştir [6].



**Şekil-3.5.** İki farklı feldispatın gözenek eğrileri, C, standart tane boyutlu feldispat, F, ince tane boyutlu feldispat [6]

İri feldispattan ince feldispata geçince maksimum pişme sıcaklığında yaklaşık 60 °C düşüş meydana gelir. Aynı zamanda ince partiküllü feldispatın kullanılmasıyla pişme aralığında da olumlu etkileri olur. Vitrifikasyon aralığı genişler ya da pişme deformasyonu düşer (Şekil-3.6).



**Şekil-3.6.** İki feldispatın tane boyut eğrisi, F (ince taneli feldispat), C (iri taneli feldispat)[6]



İnce feldispat kullanımının reoloji üzerine etkilerinin de düşünülmesi gerekir. Örneğin partiküllerinin % 50'si 3 mikronun altında olan bir feldispatın kullanılmasıyla pişirmede çok olumlu sonuçlar alınır. Fakat normal viskozite ve tiksotropi değerlerini elde etmek için kullanılacak sodyum silikat miktarını iki katına çıkarmak gerekir. Ayrıca, yarı mamül çok düşük yoğunlukta % 5 daha fazla suya sahip olur. Endüstriyel koşullarda bu şekilde üretim yapmak hem mümkün değildir hem de çok maliyetlidir. Tüm feldispatın ya da bir miktarının nefelin siyaneitten karşılanması yüksek alkali ve alümina getirir. Getireceği olumlu etkilerden ilki, eriticiliğin artması, ikincisi ise deformasyonun azalmasıdır.

#### **3.4.1.8 K-feldispat ve Na-feldispat içeren bünyelerin farklı yoğunlaşma davranışları**

Porselen bünyeler kil, kuvars ve feldsapt içeren üçlü sistemlerdir. Farklı oranlarda Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O miktarına göre çeşitli çalışmalar yapılmış vitrifikasyon dereceleri incelenmiştir. Yoğunlaşma derecelerine göre numunelerin küçülme, bulk yoğunluk, su emme ve mukavemetleri ölçülmüştür. Sodyumca zengin feldispatlarda vitrifikasyon derecesinin daha fazla olduğu ve mukavemetinde arttığı tespit edilmiştir. Her iki feldispatta da 1000 °C'ye kadar termal analizle belirlenen reaksiyonlar aynıdır [11].

Isıl davranışlar karşısında bünyede farklı kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Kaolinitik killerde (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), üçlü bileşen içeren sistemlerde büyük orana sahip hammaddedir ve 550 °C civarında endotermik reaksiyonla suyunu kaybederek metakaolene dönüşür (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>). 950-1000 °C civarında metakaolen amorf kuvarsın serbest kalmasıyla eşit olmayan spinel tipi faza dönüşür. Ötektik sıcaklığı feldispat tipine bağlıdır. 1000 °C civarında yoğunlaşma viskoz akış sinterlemesiyle spinel fazın müllite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) dönüşmesiyle başlar. Son olarak 1200 °C civarında, bir miktar kuvars kristobalite dönüşür, camsı faz ve feldispat içinde kalmış ve büyümüş müllit kristalleri görülür. Mikroyapıya bakıldığında büyük oranda kuvars ve müllit kristal faz olarak kompleks camsı matris içinde görülür. Bünyede viskoz akış sinterlemesinin oranı ve hızı camsı fazın viskozitesi ve yüzey gerilimi ile kontrol edilir. Sektörde

hızlı pişirim çalışmalarına artan talepten dolayı sinterleme hızını arttıracak pişirim çevrimini kısaltacak çalışmaların yapılması kaçınılmazdır. Seramik bünyelerin doğal hammaddelerle hızlı pişirimi Paganelli tarafından yüksek oranda camsı frit kullanımı ile çalışılmıştır [11].

Son zamanlarda iki ayrı feldispatla bünyede diğer hammaddeler aynı olmak üzere çalışmalar yapılmış, yüksek sıcaklık dilatometresi ile yoğunlaşmalar belirlenmiş ve küçülme, bulk yoğunluk, su emme değerleri, parlaklıkları ölçülmüştür.

Deneme sonuçlarına göre sodyum feldispat içeren numunenin maksimum yoğunlaşma sıcaklığı 1170 °C iken, potasyum feldispat içeren bünyede 1195 °C' dir. Ayrıca su emme ve bulk yoğunluk değerlerine bakıldığında C2 kodlu kompozisyonun bulk yoğunluk değeri daha yüksek ve su emme değeri daha düşüktür (Çizelge-3.5.) [11].

**Çizelge-3.5.** Denemelerin kimyasal kompozisyonları [11]

<b>% Ağırlık</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61,83	62,86
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	29,64	29,65
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,92	0,81
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,73	0,59
<b>CaO</b>	1,07	1,03
<b>MgO</b>	0,60	0,61
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,58	0,40
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,12	3,60

**Çizelge-3.6.** Denemelerin bulk yoğunlukları ve su emme değerleri [11]

<b>Kompozisyon</b>	<b>Sinterlenme Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Bulk Yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>% Su Emme</b>
<b>C1</b>	1195	2,39	0,45
<b>C2</b>	1171	2,41	0,27

Sıcaklığın artmasıyla yoğunlaşmanın arttığı görülmüş ve yoğunlukla birlikte mukavemetlerde artış gözlenmiştir. C1 kodlu denemede 51 MPa iken C2 kodlu denemede 53 MPa ölçülmüştür. Bünyede porozite sifıra geldiğinde mukavemet değeri maksimum ölçülür [11].

Nefelin siyenit kullanımı eğer benzer maksimum pişirim sıcaklığı sağlanacaksa ya da pişirim sıcaklığı düşürülecekse ergitici miktarı reçetede azaltılabilir ve kuvars miktarı artırılabilir.

### 3.3.2. Nefelinli siyenit

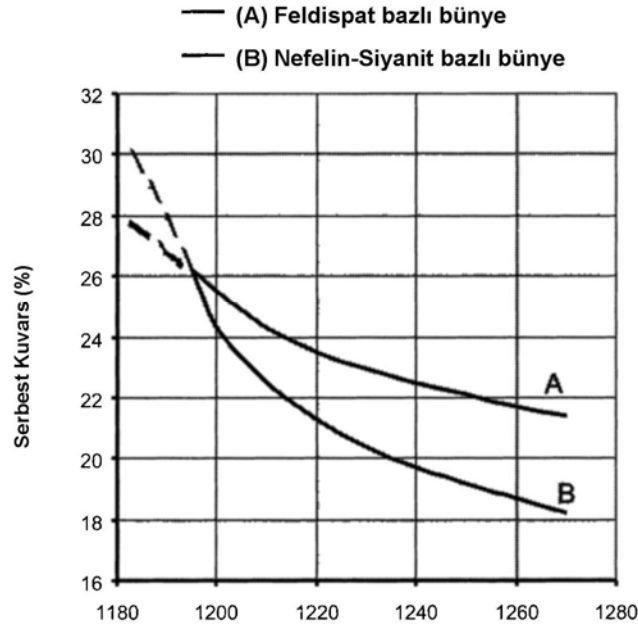
Silisçe fakir kristalin bir kayaç olup albit ve mikroklin türü feldispat ile nefelinden oluşur. Az miktarda mafik silikatlar ve diğer aksesuar mineralleri içerir. Dünyada geniş yayımlıdır. Ancak ticari olarak halen Kanada, Norveç, SSCB ve ABD'de işletilmektedir. Kanada'da 1930'larda, Norveç'te ise 1950'lerde işletilmeye başlanmıştır. Serbest silis içermemesi, yüksek alkali ve alümina içermesi, yüksek ergitme gücü ve dar erime aralığı, cam endüstrisine ideal uyum gösteren karakteristiklerdir. Bu mineralin feldispata kıyasla daha yüksek alümina ve alkali katılımı vardır. Kayaçın endüstriyel özelliklerini temin eden nefelin minerali  $Na_3KAl_4Si_4O_{16}$  kimyasal bileşimine sahip,  $Na/K=3/1$  olan, hegzagonal sistemde kristallenen bir kayaçtır. Aslında ideal formülü  $NaAlSiO_4$ 'tür. Yapıya K'un girmesiyle formül değişmektedir [3].

Mohs sertliği 5,5-6 ve özgül ağırlığı  $2,5 -2,7 \text{ gr/cm}^3$  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 potansiyel feldispat kaynağı olarak istikbal vaad etmekte 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 [6].

Kullanılacak olan nefelin siyenit miktarı başka faktörlere de bağlıdır. Bu hammaddenin kuvars ile reaksiyona girme ve çözme yeteneği çoktur. Bunun

nedeni sadece içeriğindeki yüksek alkaliden değil aynı zamanda mineralojik yapısından da kaynaklanır. Nefelin, silika eksik feldispat olarak tanımlanır. Dolayısıyla nefelin yüksek sıcaklıklarda kuvars ile reaksiyona girme eğilimindedir [3].

Nefelinli siyenitin seramik sanayisinde kullanımı, 200, 325 ve 400 mesh inceliğinde öğütülmüş şeklindedir. Yukarıda belirtildiği gibi, hem camı faz oluşturucu, hem de eritici olarak yararlı özellikler sunar. Pişirme sıcaklığı ve zamanını önemli ölçüde düşürür. Saniter seramik reçetesinde % 25-30, kimyasal porselende % 15-30, yarı vitröz porselende ise % 15-55 oranında kullanılır [3].



Şekil-3.7. İki farklı feldispatın piropplastik eğrileri [6]

Şekil-3.7'de iki ayrı bünyenin serbest kuvarsı çözme eğrilerini göstermektedir.

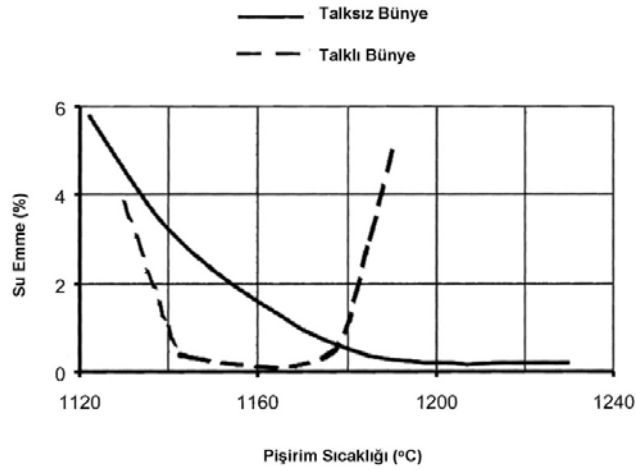
A: %29 kuvars içeren bir bünyede ergitici olarak feldispat kullanılmış,

B: %32 kuvars içeren bir bünyede nefelin ergitici olarak kullanılmıştır. Bu reçete diğerine göre 15 °C düşük sıcaklıkta sinterlenmiştir ve pişirim sonrası serbest kuvars miktarı daha azdır.

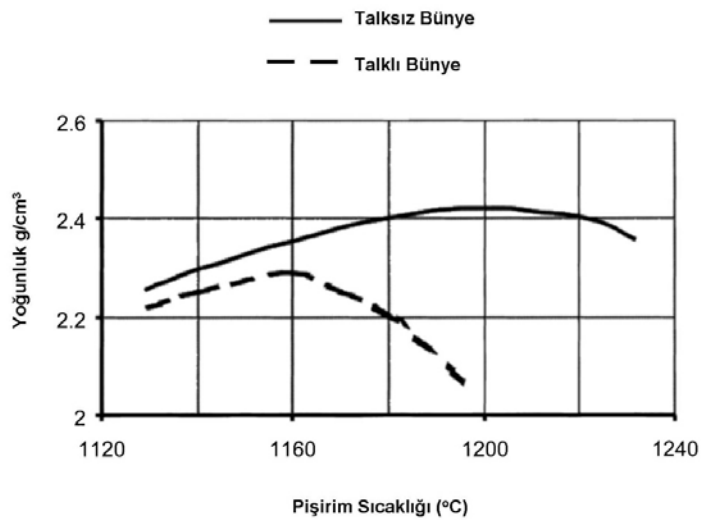
Tüm bu parametreler reçete hazırlanırken düşünülmelidir. Serbest kuvars miktarı dilatometrik davranış ile ve sır seçiminde doğrudan etkilidir. Kritik

soğuma hızının belirlenmesinde ve II. pişirmede oldukça önemli rol oynar. Nefelinin kullanılmasına karar verildiğinde reolojik özelliklere etkisinde düşünülmesi gerekir. Yapılan çalışmalarda kararlılık aralığının düştüğü görülmüştür. Çok az deflokulant oynamalarında deflokulasyonda değişkenliklere neden olur. Bu problem sodyum silikatın yanında polikarboksilik kullanımı ile giderilebilir.

Hızlı pişirimlerde ve düşük sıcaklık pişirimlerinde az miktarda toprak alkali ergiticileri ilaveleri (maksimum % 2) kullanılabilir. Bunlardan en yaygın olanı pişirim sırasında düşük gaz emisyonundan dolayı ve kullanılabilirliğinden dolayı talktır.



Şekil-3.8. Talk içeren ve içermeyen iki bünyenin su emme eğrileri [6]



Şekil-3.9. Talk içeren ve içermeyen iki bünyenin yoğunlaşma eğrileri [6]

Eğrilerde de görüldüğü gibi sıcaklıklarda geniş vitrifikasyon aralığından dolayı 40-50 °C düşüş sağlanmıştır. Bünyede fazla sinterlenmeyi önlemek için talk miktarı dikkatli eklenmelidir.

Nefelin, nefelin siyenitin, nefelin monzonitin ve nefelinitin büyük oranda bileşenidir. Bu kayaçların farkı içerdikleri feldispat tipi ve miktarlarıdır. Nefelin siyenitte feldispat en önemli fazdır. Nefelin monzonitte K-feldispat ve plajiolklas eşit oranlarda bulunur. Nefelinitte ise feldispat daha az ve büyük oranda nefelin vardır. Nefelinin, nefelin siyenit ile karıştırılmaması gerekir. Nefelin siyenitte, % 55 albit, % 25 K-feldispat ve sadece % 20 nefelin vardır. Dolayısıyla kimyasal ve fiziksel özellikleri tamamen farklıdır. Saf nefelinin erime noktası oldukça yüksek ve 1520 °C, Na-feldispatın 1118 °C, K-feldispatın 1150 °C ve nefelin siyenitin 1223 °C'dir [12].

Diğer feldispatlarla karşılaştırıldığında, avantajları; Na ve K oranı oldukça yüksektir. Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O yaklaşık % 9-12 arasındadır. Erime sıcaklığı K-feldispattan düşüktür. Faz olarak kuvars az içerir. Nefelin siyenit alümina ve alkali için katılmaktadır. Düşük silikadan dolayı serbest kuvars yoktur. Dolayısıyla düşük viskozite ve kolay çalışılabilirlik getirmektedir. diğer feldispatlara göre alümina içeriği yüksek ve silika içeriği düşüktür (normal feldispatta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> 0,2; nefelinde 0,5'tir). Alüminanın yüksek olması çizilme dayanımını ve mukavemetini arttırmaktadır. Aynı zamanda ısıl dayanım ve kimyasal dayanımını beraberinde getirmektedir [12].

### 3.3.3. Spodümen

Lityum, termal kararlılığı, yüksek akışkanlık kapasitesi ve viskoziteyi geliştirme özelliklerinden dolayı seramik bünyelerde kullanılabilirliği araştırılan alternatif seçeneklerden biri olmuştur. Lityumun karakteristikleri ve faydaları, seramik üretim süreçlerinde kullanımını gitgide artırmasına rağmen lityumun bir dezavantajı düzgün bir performans göstermeyişiştir [15].

Lityum, en hafif katı elementtir ve özgül ağırlığı 0,53'tür. Ayrıca en küçük iyonik çapa sahip ve diğer alkalilere göre en yüksek iyonik potansiyele sahip olan elementtir. Lityum oldukça reaktiftir ve atmosferden korunmadıkça kendi element

halinde kalmaz. Lityumun ergitici potansiyeli sodyumdan üç kat daha fazladır. Lityum seramik ve camları yüzey gerilimini artırırken, sodyum ve potasyum yüzey gerilimini azaltmaktadır [15].

Ergime sıcaklıkları, saf lityumun (sadece metalik yapıda) 180,5 °C, lityum karbonatın 720 °C ve spodumen için 1420 °C dir. Ancak spodumenin diğer ergiticilerle kombinasyonlu olarak kullanımı düşük pişirim sıcaklıklarının kazanılmasını sağlayacaktır [15].

Seramik ve cam uygulamalarında lityum, lityum karbanattan sağlandığında, karbondioksit gazının serbest kalmasından dolayı gaz çıkışı problemlerine neden olacaktır. Bu gaz çıkışı da seramik üretimi sırasında, sırda veya bünyede pinhol problemlerini yaratacaktır [15].

### 3.3.3.1 Lityumun bünye üzerindeki faydaları

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. Spodumen – feldispat karışımlarının lityum miktarına bağlı olarak sadece feldispatlara göre ergime sıcaklıkları daha düşüktür. Spodumenin % 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 [14].

Spodümen bir alümina silikattır. Teorik formülü  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ 'dir. Ergime sıcaklığı 1420 °C, yoğunluğu 3,2 gr/cm<sup>3</sup>, Mohs sertliği 6,5 ten 7'ye kadardır.  $Li_2O$  içeriği % 4-7,5 arasında değişir. Yüksek refrakterlik özelliği vardır ve yüksek ergitici özelliğinden dolayı geleneksel birçok seramik sektöründe (cam, firit, sağlık gereçleri, beyaz pişen ürünler) kullanılır [4].

Büyük lityum minerali ilaveleri, ısıl olarak kararlı ürünlerin yaratılmasını sağlar. Bu durumda spodumen  $\beta$  fazına dönüşür ve bünyenin genleşme katsayısını azaltan düşük genleşmeli alüminyum silikatları oluşturur. Bu da hızlı pişirime olanak sağlar ve ısıl şok dirençli uygulamalar için nihai ürünlerin üretilmesine imkân verir [15].

Pişirim döngüsü veya sıcaklıklarında oluşan değişmelerin lityum içeren seramik bünyeler üzerinde çarpıcı bir etkisi gözlenir. Bu lityumun lineer olmayan bir davranış sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Bu farklı sonuçlar lityumun farklı ısıl genleşmesine bağlanmaktadır [15].

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 [15].

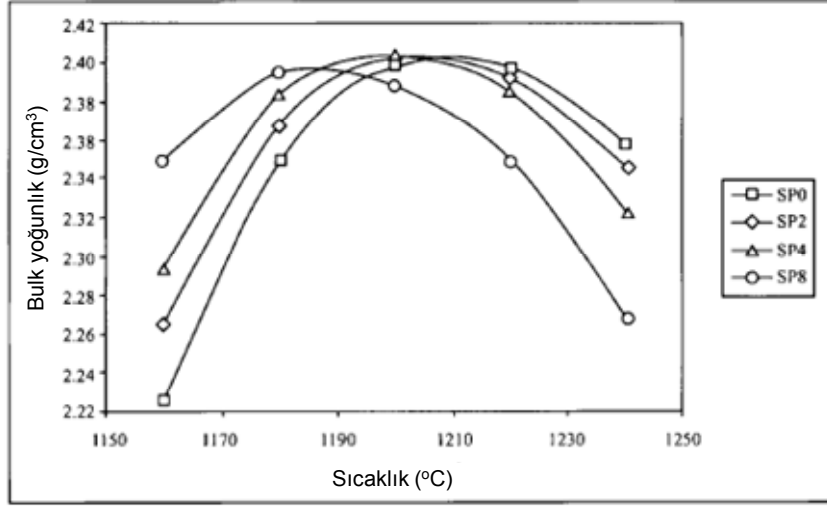
Lityum camsı faz için hızlandırıcı etki yaratarak su emme miktarını düşürür. Spodümenin bünyenin porozitesi üzerine etkisi, miktarına ve kullanılan diğer ergiticilere bağlı olarak poroziteyi düşürücü ya da artırıcı olabilir. Nefelinli siyenit ve spodümen yoğunluğu artırarak poroziteyi düşürür. Feldispat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

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

Spodümenin, pişirim sırasında serbest silikanın  $\beta$  spodümen içinde erimesini sağlayarak miktarını düşürmesiyle bünyenin ısıl genleşmesini düşürdüğü söylenmektedir.

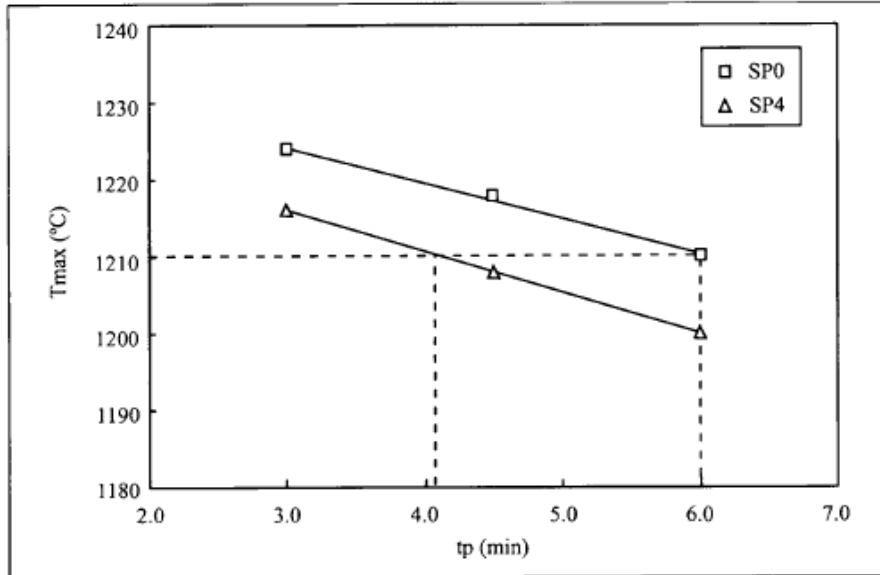
Belirli oranlarda sprodümen feldispat yerine ilave edilerek farklı denemeler yapılmıştır. n pişirim kademesinde kompozisyonun davranışını değiştirmemektedir (benzer kuru ve mekanik özellikler elde edilir). Spodümenin bünyeye belirli oranlarda ilave edilmesiyle yoğunlaşmanın daha küçük sıcaklıklarda sağlandığı tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda her % 2'lik spodümen ilavesiyle pişirim sıcaklığında 5°'lik düşüş sağlandığı grlmştir (şekil-3.10) [14,16].





Şekil-3.10. Spodümen ilavesiyle bulk yoğunluk ve pişirim sıcaklığının değişimi [16]

Şekil-3.11'de tepe sıcaklığında bekleme zamanına olan etkisini incelemek için spodümen % 4 olarak ilave edilmiş ve 1210 °C'de 6 dakika bekleme süresi 4 dakikaya düşmüştür. Dolayısıyla sinterleme sıcaklığının düşürülmesi avantajının yanında pişirim süresinin kısaltılabilmesi avantajını da getirmektedir.



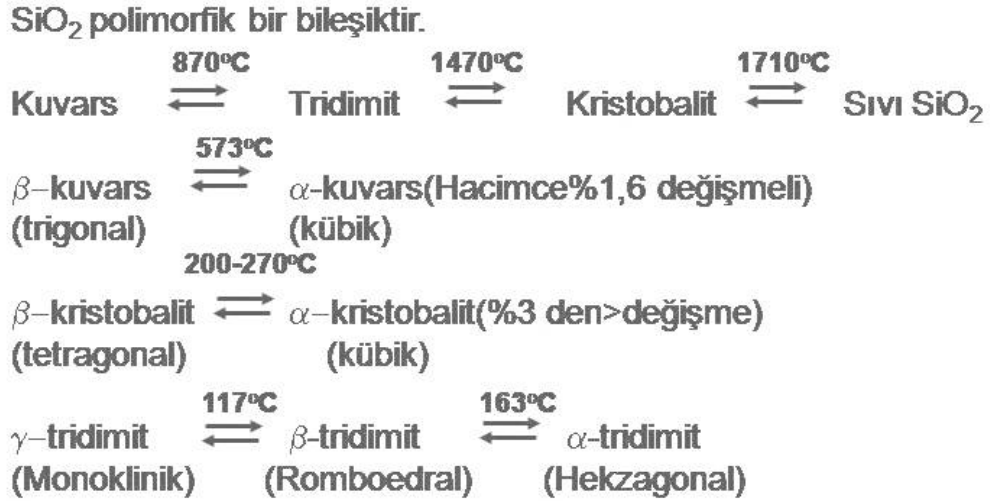
Şekil-3.11. Spodümenle maksimum yoğunlaşmanın sağlandığı pişirim koşulları (tepe sıcaklığı ve bekleme süresi) [16]

### 3.4. Kuvars

SiO<sub>2</sub> bileşiminde ve farklı kristal yapılarında (polimorfizm) çeşitli mineraller bulundurulur. Bunlar, kuvars, tridimit, kristoballit, koesit ve stishovittir.

Yoğunluğu 2.65 gr/cm<sup>3</sup>, sertliği ise 7'dir. Saf hali renksizdir, kırılma yüzeyleri yoktur. Midye kabuğu şeklinde düzensiz kırılımları vardır. Doğada en yaygın β-kuvarstır. Asitte erimez, yalnızca HF (Hidro florik asit)'de erir [3].

#### 3.4.1. Kuvarslın sıcaklıkla polimorfik değişimi



şekil-3.12. Kuvarslın polimorfik dönüşümleri [17]

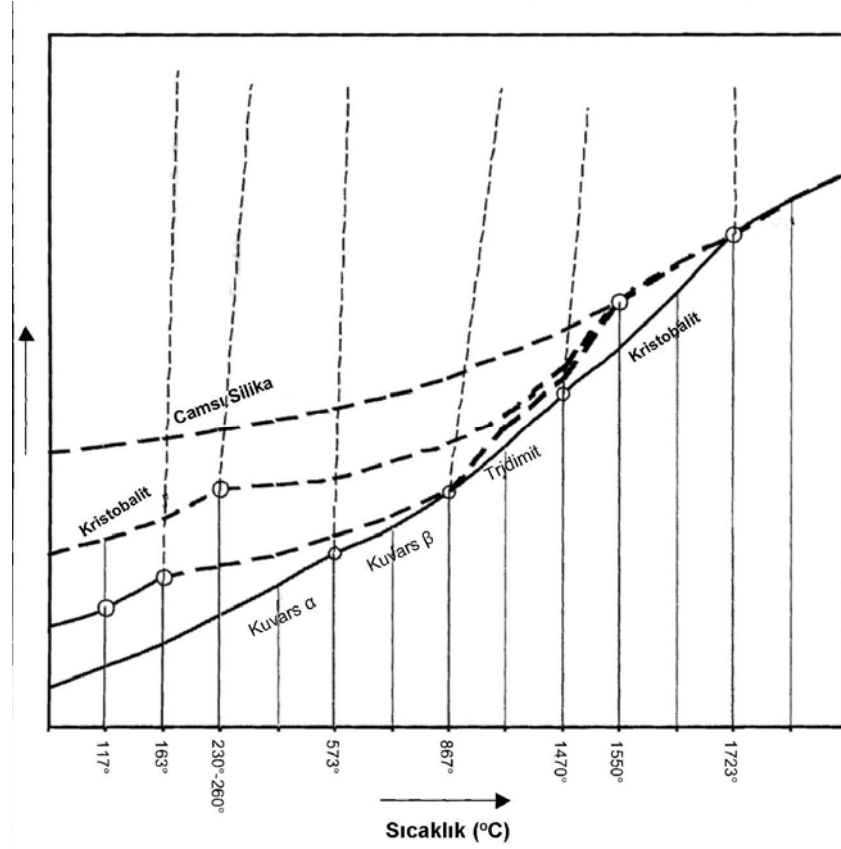
Kuvars seramik bünyenin iskeletini oluşturur. Kuvars oranı arttıkça sertlik ve sıcaklık artar. 573 °C- 870 °C iki basamakta genleşme görülür ve bu sıcaklıklar yavaş geçilir. Seramiklerde genelde α kuvars ve tridimit polimorfları gözlenir.

Bünyeye yaklaşık % 20-28 oranlarında giren önemli hammaddelerden biridir. Fire clay bünyelerde ise daha az % 10-16 kullanılır. Bünyede kuvarslın etkileri;

- Plastikliği düzeltir. Plastik olmayan malzeme olduğu için plastikliği düşürür.
- Bünyenin beyazlığını artırır, içeriğinde çok az demir ve titan içerir.

- Bünyenin genişleme katsayısını değiştirir.
- Bünyenin vitrifikasyon sıcaklığını artırır.
- Feldispatla birleştiğinde kalıntı kuvarlar müllit oluşturur bunlarda pişme sırasında iskelet görevi yaparak deformasyonu azaltır.

Silika molekülleri farklı kristal formları içerir; kuvars, tridimit ve kristobalıt. Her bir formun kararlılığı sıcaklığa bağlıdır.



Şekil-3.13. Kuvarın yapısal dönüşümleri [6]

Sıcaklık tek başına allotropik dönüşümlerin oluşmasına yeterlidir. Şekil 3.13'de görüldüğü gibi. Fakat genelde katalizör görevi yapan mineralizatörler vardır. Bunlar diğer hammaddelerdir. Bünyede en iyi katalizörler alkali ve toprak alkalilerdir. Ayrıca dönüşümlerin hızı kuvarın tane boyuna da bağlıdır. Tüm kuvar dönüşümlerinde alfa – beta kuvar dönüşümü endüstriyi en çok ilgilendiren dönüşümdür. Bu dönüşüm 573 °C'de gerçekleşir ve sert bir hacim değişikliği meydana gelir. Aynı problem 220 °C'de gerçekleşen kristobalıt dönüşümü içinde geçerlidir. Genelde sağlık gereçleri üretiminde kristobalitin

yüksek miktarda oluşması için gerekli şartların oluşmasına çok izin vermez. Şamot içeren Fire clay bünyelerde kristobalit miktarı % 4-10 arasında değişmektedir. Bir sağlık gereçleri bünyesinde kullanılacak olan kuvarsın olması gereken kriterleri [6]:

- SiO<sub>2</sub> içeriğinin % 96'dan büyük olması gerekir.
- Alkali içeriğinin % 0,2'den büyük olması gerekir
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> içeriğinin % 0,1'den küçük olması gerekir.

Kullanılacak kuvarsın tane boyutu oldukça önemlidir. Tane boyut değerlerinin bünyeye etkileri:

- Tanelerin büyük çoğunluğu 0,2-2 mikron arasında olursa plastisite düşer.
- Sadece 10 mikronun altında olan taneler normal endüstriyel pişirim çevriminde feldispatik camın içinde çözünürler. Dolayısıyla en azından % 50 oranında partikülün bu ölçülerde olması beklenmektedir.
- 60 mikronun üzerindeki partikül miktarının % 2'den düşük olması gerekir.
- Çok ince partikül oranının döküm ve reolojik özellikleri ve kalınlık alma zamanını etkiler.
- Çok küçük partikül oranı bünyenin çekmesini etkiler.

### **3.4.2. Kuvars tipi ve miktarının belirlenmesi**

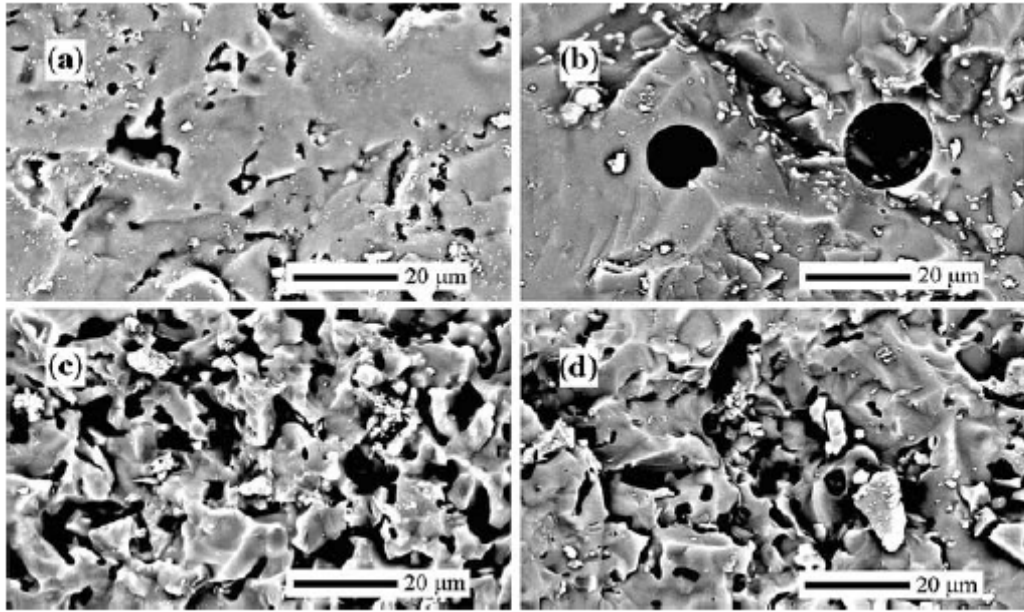
Bünyede kuvars miktarının belirlenmesi için belirli kriterler vardır. Bunlar: eğer vitrifikasyon sıcaklığı termal genleşme katsayısı ile birlikte artarsa, kuvars içeriğinin arttırılması gerekir. Yüksek miktarda kuvars az pişme deformasyonu oluşturur. Kalıntı kuvars müllit ile birleşerek iskelet yapıyı oluşturur. Camsı faz içerisinde çözünen kuvars ise viskoziteyi arttırır. Bunlara rağmen soğutma sırasındaki kırılma, çatlamlar ise kuvarsın alfa-beta dönüşümünden dolayı kaynaklanır. Bu problem aynı zamanda II. pişirimde ısıtma sırasında da görülür. Dolayısıyla bünyede 500-650 °C arasında bünyede % 0,14 genleşme meydana gelir [6].



içeriği etkileşimi ve feldispat içeriği. Kuvars ve feldispat içerikleri zıt davranışlarda bulunmuştur [18].

Kuvars ve feldispat açık porozitenin artmasına katkıda bulunur. Maksimum açık porozitenin yüksek kuvars içeriğinde olduğu tespit edilmiştir. Feldispatın artmasıyla da çok az bir şekilde açık porozitede artma gözlenmiştir. Hammadde etkileşimlerinde sinerji yaratarak açık porozitenin düştüğü görülmüştür. Bu durum kuvars-feldispat içeriğinde ve kil-kuvars etkileşiminde gözlenmektedir. Her ikisi de negatif etki göstermektedir. Kil içeriği artırılınca açık porozite çok az değişmektedir. Farklı oranlarda feldispat ve kil içerikleriyle denemeler yapılmış, açık poroziteyi yalnızca kuvarsın belirlediği görülmüştür [18,19].

Kapalı porozite, açık poroziteden farklı davranır. Kuvars bünyeden düşürüldüğü zaman açık porozitede olduğu gibi bünye daha yoğun ve kapalı porozite miktarı düşük olur. Fakat kil ve feldispat eklendiğinde açık poroziteden çok farklı etki gösterir. Açıkça görülüyor ki, optimum feldispat içeriğiyle (örneğin %50 gibi) kapalı porozite azalır (% 3 gibi). Kil miktarı artırıldığında kapalı porozite azalır. Çünkü kil içerisinde mica ve montmorillonitik mineraller düşük sıvı faz viskozitesi oluştururlar, buda porların içine doğru akmasını kolaylaştırır.



**Şekil-3.15.** Farklı kompozisyonlarda pişirilen denemelerin SEM fotoğrafları: a) 1, b) 2, c) 3, d) 5 [18]

Bu denemelerin SEM fotoğraflarına bakıldığında, 1 numaralı kompozisyonda (Şekil-3.15 a), izole edilmiş ve düzensiz porlar görülüyor (% 5,47). Bu por morfolojisinin nedeni; düşük feldispat ve yüksek kil içeriğinden dolayı yüksek sıvı faz viskozitesi neden olmuştur. 2 numaralı kompozisyonda (Şekil-3.15 b) kapalı por miktarı % 7,82'dir. Porlar izole, yuvarlak ve küçüktür. 3 ve 5 numaralı kompozisyonlarda (Şekil-3.15 c ve d) iyi sinterleme sağlanamamıştır. Bağlantılı ve düzensiz şekilli por yapısı vardır [18].

Özet olarak kuvars içeriğinin artmasıyla açık porozite artar, feldispat içeriğinin artmasıyla da açık porozite miktarı düşer. Kil miktarının artmasının, açık porozite üzerine hafif bir etkisi vardır. Orta-yüksek oranlarda değişen feldispat ve kil içeriğiyle (% 35-40'ın üzerinde) açık porozite yalnızca kuvars içeriğiyle değişir. Diğer taraftan düşük açık porozite elde etmek için kil içeriği ne olursa olsun feldispat/kuvars oranının 0,7 civarında olması gerekir. Kapalı porozite miktarı da açık porozite gibi davranır. Kuvars miktarı düştükçe bünyede yoğunlaşma artar ve kapalı porozite üzerine olan etkisi açık porozite ile aynıdır. Buna rağmen kil ve feldispatın açık porozite üzerine olan etkisi kapalı porozite üzerine olan etkisinden oldukça farklıdır. En düşük kapalı porozite miktarını elde etmek için kullanılması gereken feldispat miktarı maksimum olmalıdır. Maksimum kapalı porozite için feldispat oranının artması gerekir. Yüksek kil miktarıyla kapalı porozite düşer, kil içeriğinde mika veya montmorillonit türünden bileşikler varsa, düşük sıvı faz viskozitesine neden olur. Bu da porların içerisine sıvı fazın dolmasına neden olacağı için kapalı porozite miktarı düşecektir. Yapılan çalışmalara göre optimum feldispat içeriğiyle toplam porozite düşer, kötü kil ile toplam porozite artar.

Hammadde miktarları ve kalitesine göre mikroyapı değişir diye daha önce söylenmişti. Aynı zamanda porozite miktarının yanında por karakteristikleri de değişmektedir. Örneğin, düşük feldispat içeriği, yüksek kil içeriğiyle por yapısı yüksek cam viskozitesinden dolayı düzensiz ve uzamış olarak gözlenir. Su emme, açık poroziteyle doğrudan ilgilidir. Kuvars düşük su emme için zararlı faktördür [10,18].

Bulk yoğunluk ve mukavemet üzerine etkilerine bakılacak olursa, bulk yoğunluğun mukavemet üzerine önemli etkisi vardır. Yapılan bazı çalışmalar göstermiştir ki; kuvars içeriği % 20'nin altında kullanıldığında maksimum mukavemet en yüksek bulk yoğunlukta elde edilmiştir. Yüksek miktarda kuvars kullanımı bulk yoğunluğu ve mukavemeti etkiler. Eşit miktarda feldispat ve kil kullanıldığında kuvars içeriğine rağmen en yüksek bulk yoğunluk ve mukavemet sağlar. Feldispat ve kil miktarı arttırıldığında her zaman yüksek bulk yoğunluk verir. Maksimum mukavemet için kullanılması gereken kil ve feldispatın optimum olması gerekmektedir. Üçlü sistem için % 38 kil kullanıldığında (% 31 kuvars ve feldispat) yada % 45 feldispat kullanıldığında (% 25 kuvars ve % 30 kil) oranları olmalıdır [10,18].

Pişmiş bünyede toplam porozite miktarı düşük olduğunda mukavemetin yüksek olduğu ve tersi durumda toplam porozitenin yüksek olduğu durumda mukavemetin düşük olduğu gözlenmiştir. Malzemenin mukavemeti aynı zamanda iğnesel müllitlerin birbirleriyle kenetlenmesiyle de artar. Müllit miktarı kil içeriği arttığında avantajlı durum elde eder. Diğer taraftan camsı faz içerisinde kompozit etkisini gösterecek şekilde kuvars tanelerinin dağılmasıyla da mukavemet artar [10].



#### 4. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRÜNLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Hızla gelişen sektörde, formlar daha büyük ve kompleks şekillere doğru yönelmektedir. Bu nedenle çamur bileşim yerlerinde oluşan izler, çamur boşaltma hataları ve yarı ürün yumuşaklığına bağlı olarak meydana gelen deformasyonlar üretimde sınırlayıcı olumsuz özellikler haline gelmektedir. Ayrıca ürünün mekaniksel özelliklerinin iyileştirilmesi sırasında döküm özelliklerinin bozulabileceği göz önüne alınarak optimum koşullar belirlenmelidir. örneğin, daha iyi mukavemet ve plastisite vermesi için ince tane yapısına sahip hammaddelerin kullanımı gerekirken, daha yüksek döküm hızı vermesi açısından iri tane yapısına sahip hammaddeler gerekmektedir. Bu nedenle döküm hızı yüksek olan bünyeler, genellikle düşük plastisite ve düşük mukavemet verirler. Plastisite ve mukavemeti azaltmadan döküm hızını arttırmanın yolu, çamurdaki ince killeri floküle etme yoluyla geçirgenliğin arttırılması gerekir.

Döküm, kurutma, pişirme gibi döküm proseslerinin her aşamasında hem mukavemetin hem de diğer özelliklerin optimize edilerek sağlam ürün alınması için dikkat edilmesi gereken birçok parametre vardır.

Ayrıca çamurun döküm özelliklerinin iyileştirilmesi yapılırken kurutma ve pişirme sırasında da olabilecek sorunlar göz önüne alınmalıdır. Geçirgenliği arttırılan çamurlarda düşük kurutma kayıplarıyla daha hızlı kurutma yapabilmek avantajı beklenmektedir. Kurutma işleminde küçülme farklılıklarına bağlı stres oluşumunun engellenmesi gerekir. Burada kuruma esnasında, kekin geçirgenliğine bağlı su transferi hızı önem kazanmaktadır. Ürün yüzeyinden buharlaşma hızı, ürünün içinden yüzeyine olan su transferi hızından fazla olmamalıdır. Buharlaşma hızı yüksek olduğunda, yüzey erken kurur ve yüzey ile iç bölge arasında rutubet gradyanı oluşur. Bu durumda, iç bölgede kuruma küçülmesi devam ederek, ürün yüzeyinde çekme gerilmesi oluşturur. Bu stres ürünün deforme olma ve çatlama eğilimini artırır. Bu ürünler, yavaş kuruma işlemi gerektirir ve nispeten daha düşük pişme küçülmesine sahiptirler. Kurutma süresince oluşan gerilmelerin azaltılması durumunda, yarı ürün kurutma hızlarının arttırılarak, proseslerin hızlandırılması ve enerjinin daha verimli kullanılmasına

katkı sağlanması sürecindeki gerilmelere bağlı oluşan üretim kayıplarının azalması beklenmektedir.

Fırından pişmiş ve bitmiş ürün şeklinde dışarı çıkan seramik ürünlerin hepsi istenen standart kalitede olması arzu edilmesine rağmen, seramik teknolojisinin gereği fırından önceki işlemler ve fırınlama esnasında istenmeyen bazı hatalar oluşabilir. Seramik üretiminde maliyeti arttıran en büyük unsurlardan biri olan firenin minimuma indirilmesi için çalışılmaktadır. Bu amaçla

- Üretim giderlerinden standartlara uygun olmayana engelleme,
- Firelerin oluş sebebini tespit,
- Fireli yarı ürünlerin bir sonraki işleme gitmesini önlemek,
- Standartlara uygun olmayan ürünün pazara çıkmasını ve tüketiciye ulaşmasını engellemek için kalite kontrol yapılır.

Kalite kontrolün yapılabilmesi için önceden tespit edilmiş standartlar bulunması gerekir.

Standartlara uygun ürünün veya yarı ürünün özellikleri olarak fiziksel, kimyasal, boyutsal, fonksiyonel ve estetik özellikler olarak sayılabilir.

**Fiziksel özellikler:** Sertlik, su emme, küçülme, deformasyon, renk, akıcılık, genleşme, yoğunluk, ısıl şoka dayanım, aşınma, yüke dayanım, basınçlı buhara dayanım, plastiklik, tane iriliği, rutubet, ergime sıcaklığı, ağırlık.

**Kimyasal özellikler:** Kimyasal analiz, kimyasal direnç, kimyasal yapı.

**Boyutsal özellikler:** Uzunluk, çap, açı.

**Fonksiyonel özellikler:** Kullanıma uygunluğu, diğer yan ve montaj parçaları ile ilişkiler.

**Estetik özellikler:** Renk, tasarım, yüzey özellikleri.

#### **4.1. Seramiklerin Mekanik Özellikleri**

Bir malzemenin uygulanan kuvvetlere karşı gösterdiği tepki mekanik davranış olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak malzemelerin mekanik özellikleri, sahip oldukları atomlar arası bağ çeşidine, bağ uzunluğuna, mikro yapı özelliklerine, test numunelerinin şekillerine ve bulunulan ortama göre değişiklikler göstermektedir. Mekanik davranışlar değişik tür zorlamalar altında

oluşan gerilme ve şekil değiştirmeler ölçülerek ve gözlenerek belirlenirler. Örneğin; seramik malzemeler sahip oldukları kimyasal ve mikro yapısal özelliklerden dolayı çok farklı tokluk ve mukavemet değerlerine sahip olabilmektedirler. Amorf yapıya sahip camın tokluk değeri  $0,80 \text{ MPam}^{1/2}$  iken, elmasın tokluğu  $14 \text{ MPam}^{1/2}$  civarındadır. Genelde seramikler deformasyona izin vermezler ve aşırı yük altında ani olarak kırılırlar. Ancak yüksek sıcaklık dayanımları, sertlikleri ve düşük yoğunlukları gibi avantajları seramik malzemelere ayrı bir çekicilik kazandırmaktadır.

Seramik malzemelerin kırılma davranışları plastiklere ve metallere göre çok daha yüksektir. Metaller sahip oldukları metalik bağ ve atomlar arası dislokasyon ve kayma düzlemlerinden, plastikler ise sahip oldukları zayıf moleküler ve van der Waals bağlarından dolayı plastik ve elastik özelliklerin her ikisine de sahiptirler. Bu malzemeler yük altında önce elastik deformasyon, daha sonra plastik deformasyon davranışlarını sergilerler. Seramiklerde durum biraz daha farklıdır. Sahip olunan uzun ve kuvvetli kovalent ve iyonik bağlar ve karmaşık kristal yapılardan dolayı bünyede atomların hareketlerine pek izin verilmez. Yük altında atomlar belli bir noktaya kadar esnerler ama yük kritik bir noktaya geldiği anda sahip olunan atomlar arasındaki bu bağ gerilimi taşıyamaz ve kırılır. Seramiklerde kırılma tipi katstrofikdir. Yani her hangi bir uyarı olmaksızın çatlak aniden başlar, ilerler ve cisim ikiye bölündüğünde biter. Bu özel durumda kırılma süresi anlıktır.

Seramiklerde kırılma başlangıcı olacak en önemli etkenler aşağıdaki gibidir:

- Yüzeiden kopmuş tanelerin bıraktığı boşluklar,
- Üretimden kaynaklanan bünyedeki gözenekler,
- Tane sınırlarındaki boşluklar ve mikro çatlaklar.

Seramik malzemelerinin mukavemeti, hammaddelerin kimyasal bileşimine ve tane boyutuna, karıştırma miktarına, pişme sıcaklığına, tasarıma ve üretim sürecine bağlı olarak değişir. Üretilmiş bir seramiğin mikroyapısı incelendiğinde ise gözenek miktarı, kristalin faz/cam faz oranı, kristal boyutu, kristalin cinsinin mekanik özellikler üzerinde etkili olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda mukavemet üzerine etki eden en birincil faktör sıcaklıktır.

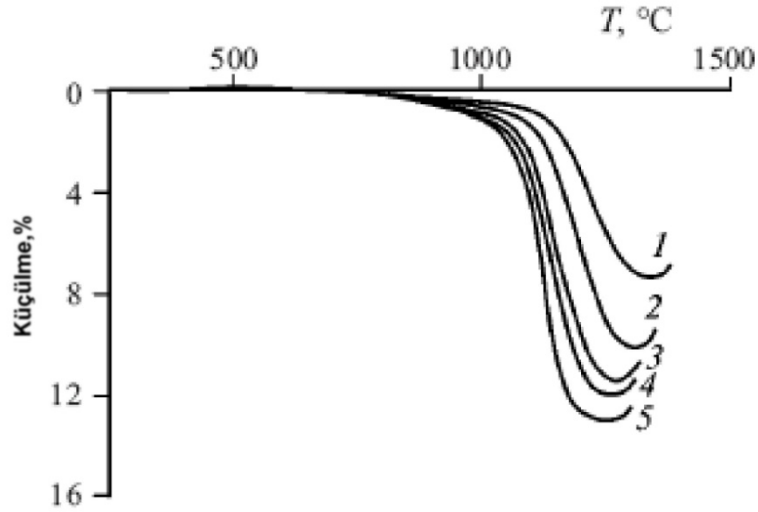
Seramiklerin ve camların atomik yapısı, dislokasyonların çok hızlı hareket etmemesi nedeniyle basma altında çok güçlü fakat çekme altında zayıftır. Seramik bünyelerin mekanik mukavemeti gözeneklilik, kristal/cam oranı, kristal boyutu, kristal cinsi ile kontrol edilir. Bu faktörler sinterleme boyunca gerçekleşen reaksiyonlara bağlıdır. Hammadde bileşimleri, safsızlıklar, tane boyut, sıcaklık ve pişirim parametreleri bunu etkiler. Porselen bünyelerin mukavemeti konusunda birçok teori vardır. En çok üzerinde durulanı müllit teorisi. Müllit iğnelerinin kilitlenmesiyle ve müllit miktarının artmasıyla mukavemet artar. Daha yüksek sıcaklıklarda müllit iğneleri kalınlaşırlar ve az sayıda kalın iğnemsî taneler oluştururlar. Bunlar birbirine çok iyi kilitlenmedikleri zaman mukavemette düşüşe neden olurlar. Dolayısıyla istenilen mukavemete ulaşabilmek için uygun boyutta ve sayıda müllit kristalleri oluşturmak ve pişme sıcaklığını iyi ayarlamak gerekir. Sahip oldukları morfoloji ve daha küçük iğne çaplarıyla ikincil müllitler, birincil müllitlere göre mukavemeti daha çok arttırırlar. Kuvars ve müllit kristalleri gibi, porselen bünyede camsı fazda dağıtılmış tanecikler Griffith akışlarının (çatlak boyutunun) boyutunu sınırlayarak mukavemeti arttırmaktadır. Diğer bir teoriye göre soğuma sırasında cam matris ve artık kuvars tanelerinin ısıl genleşme farklılıklarına bağlı olarak oluşan gerilmelerin mukavemeti etkilediği ileri sürülen iç gerilme teorisi. Porselen bünyeye alümina ilave edildiğinde, alüminanın kuvarsla yer değiştirerek mukavemette önemli bir artış sağlayabileceği belirtilmektedir [20,21].

Şimdiye kadar, porselenlerin mukavemetini etkileyen faktörler üzerinde birçok teorik neden öne sürülmüştür. Bu teorilerden biri, müllit iğnelerinin kilitlenmesiyle ilgilidir [22]. Müllit miktarı arttıkça mukavemet artar. Çünkü iğnemsî müllit taneleri birbirlerine kilitlenirler. Daha yüksek sıcaklıklarda müllit iğneleri kalınlaşırlar ve az sayıda kalın iğnemsî taneler oluştururlar. Bunlar birbirlerine çok iyi kilitlenemedikleri için mukavemet düşüşüne sebep olurlar. Öyleyse istenilen mukavemete ulaşabilmek için uygun boyutta ve sayıda müllit kristalleri oluşturmak ve pişme sıcaklığını ayarlamak gerekmektedir. Dahası, sahip oldukları morfoloji ve daha küçük iğne çaplarıyla ikincil müllitler, birincil müllitlere göre mukavemeti daha çok arttırırlar [22]. Başka bir teoriye göre kuvars ve müllit kristalleri gibi, porselen bünyede camsı fazda dağıtılmış tanecikler

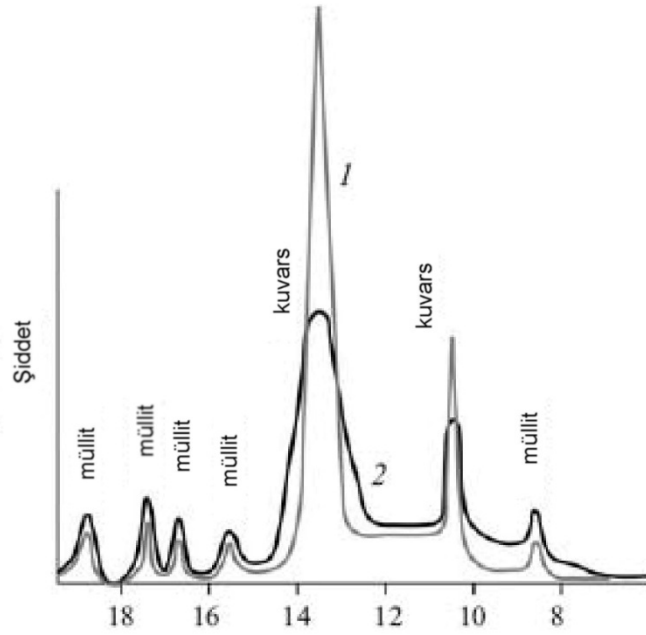


çok etkili bir çözüm yöntemi değildir. Kuvarstan kaynaklanan gerilmeleri azaltmak için başlangıçta kullanılan ve sinterlemeden sonra kalan serbest kuvars miktarını azaltmak gerekir. Porselen bünyedeki kuvarsın bir kısmı camsı yapıda çözünerek, camsı yapının mukavemetini artırır. Özellikle başlangıç kuvars miktarının mukavemet üzerine nasıl bir etkisinin olduğuna yönelik yapılan çalışmalarda kuvars kumunun, feldispatın ve pişmiş kırık ürünlerden ilave edildiğinde mukavemetin artırılabilceği yönünde görüşler var [25].

Başlangıçta kullanılan kuvarsın tane boyutu ile farklı denemeler yapılmış ve sonucunda tane boyutunun düşmesiyle küçülmenin arttığı, sinterleme sıcaklığının düştüğü görülmüştür (Şekil-4.1). Öğütmenin artmasıyla veya kuvarsın tane boyutunun düşmesiyle camsı yapıda çözümler daha fazla artacağı için camsı faz daha viskoz olacaktır. Dolayısıyla camsı faz miktarının artmasıyla küçülmelerde o oranda artacak, porozite ise azalacaktır. İnce öğütme ile bünyede homojenlik daha fazla artacak, açık poroziteler ve por boyutu düşecek ve kalıntı kuvars miktarı minimuma gelecektir. Aynı çalışmada mineralojik analizde normal bir bünyede görülen kuvars piklerin ince öğütme ile şiddetinde düşme görülmüştür (Şekil-4.2).



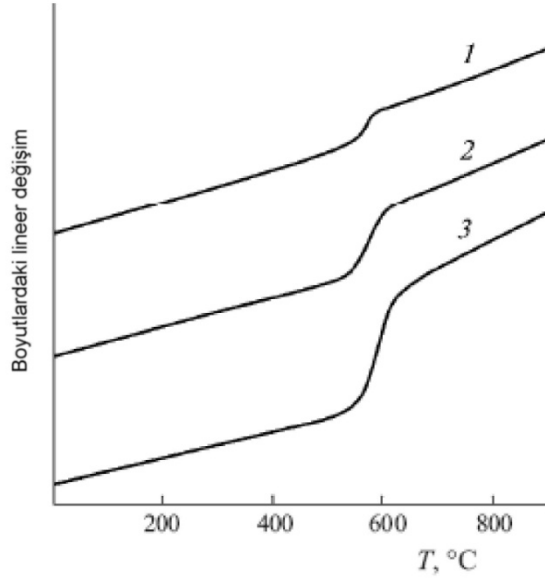
**Şekil-4.1.** Öğütme farklarının dilatometrik eğri üzerindeki farkları. Ortalama tane boyut değerleri: 1) 27µm, 2) 10,5µm, 3) 7,1µm, 4) 5,0µm, 5) 2,3µm [25]



**Şekil-4.2.** Kuvars bazlı bir bünyenin X-ışınları difraktometresindeki farkı. Ortalama kuvars tane boyutları: 1) 30µm, 2) 2µm [25]

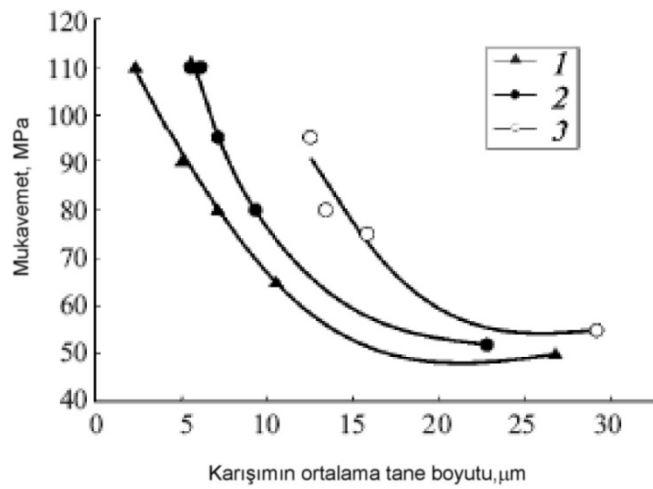
Hammaddelerin ortalama tane boyutunu 27µm'dan 2-3µm'a kadar düşürmek ile bileşenlerin reaktivitesinin arttığı, porozitenin düştüğü ve bünye yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Ayrıca feldispatın tane boyutunu düşürmenin de ince yapıda 2. müllit kristallerinin oluştuğu görülmüştür. Bu da oldukça homojen bir dağılımın olduğunu bununda fiziko mekaniksel özelliklerini geliştirdiğini gösterdiği söylenmektedir [25].

Feldispat tane boyutu sabit tutulduğunda (10µm) kuvars tane boyutu 30µm'dan 2µm'a düşürüldüğünde küçülme ve yoğunluğun arttığı, aynı zamanda termal genleşme katsayısında da düşme olduğu görülmüştür (Şekil-4.3.).



**Şekil-4.3.** Termal genişleme katsayısı ölçümleri. Karışımdaki ortalama kuvars partikülleri; 1) 2µm, 2)9µm, 3) 30µm [25]

Şekilden de görüleceği gibi, kalıntı kuvarsın düşmesiyle (eğri 1 ve eğri 2 β-α kuvars dönüşümü daha az sert olmuştur. Aynı anda mukavemet ve termal kararlılık da artmıştır. Aynı tane boyutlarında yapılan bünyelerin mukavemet eğrileri Şekil-4.5’de gösterilmektedir.



**Şekil-4.4.** Eğme mukavemeti üzerine tane boyutunun etkisi [25]



Kuvars, feldispat ve kırık bünye karışımının birlikte öğütüldüğü durumlarda mukavemet 50'den 110 MPa'a kadar çıkmaktadır. Tane boyut değeri 27 µm'dan 2.3 µm'a kadar düşürüldüğünde maksimum 122 MPa mukavemet değerleri elde edilmiş. Sadece kuvarsin tane boyutu değiştirildiğinde, 52'den 110 MPa'a kadar çıkmaktadır. Aynı davranış elastik modülü içinde geçerli olduğu görülüyor. En etkili sonucun ise tüm sert hammaddelerin birlikte öğütüldüğü durumda alınmıştır [26].

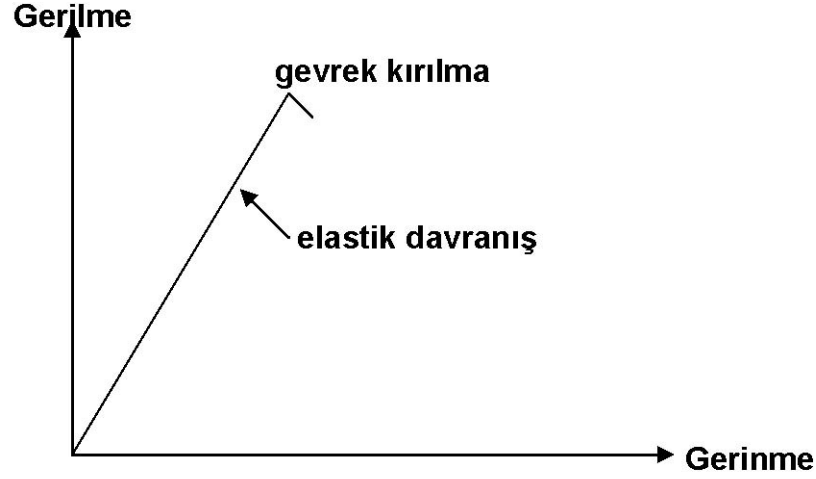
#### 4.2. Elastiklik

Malzemeler düşük gerilmeler altında çoğunlukla lineer elastik davranış gösterirler. Lineer elastik davranışta, şekil değiştirmeler tersinir olup gerilmelerle orantılıdır. Bu davranış kısaca Hooke kuralı olarak ifade edilmektedir [27,28].

$$\sigma = E \varepsilon \quad (4.1)$$

Burada E elastiklik modülüdür ve tanım olarak birim uzama için uygulanması gereken gerilmedir. Bir başka noktadan bakarsak ise gerilme gerinme eğrisinin eğimini de ifade etmektedir. Bu özelliğin belirlenmesinde mikro yapının çok büyük önemi vardır [27].

Bir malzemeye yük uygulandığında, uygulanan birim alanda elastik bölgede çeşitli yönlerde deformasyonlar meydana gelir. Deformasyonların çeşidi ve miktarı malzemedeki mikro yapıya, atomsal bağlanma kuvvetlerine, gerilmeye ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir. Seramik malzemeye yük uygulanmaya başladığında çok düşük yüklerde gözlenebilir bir deformasyon oluşmaz ancak yüklemeye devam edilirse yükün miktarına göre çeşitli düzeyde deformasyon meydana gelebilir. Yük kırılmaya yol açan kritik değere gelmeden durdurulur ve azaltılarak sıfır noktasına getirilirse seramikler sahip oldukları başlangıç şekline geri dönerler. Bu durum yalnızca elastik bölge sınırlarında geçerlidir. Şekil-4.5'de genel olarak seramiklerde görülen gerilme-gerinme davranışı verilmiştir.



Şekil-4.5. Seramikler için gerilme-gerinme diyagramı [27,28]

Yalnız yüksek sıcaklıklarda çoğu seramik malzemeler belirli miktarda plastik deformasyon gösterirler. Hatta LiF, NaCl ve MgO gibi seramik malzemelerde oda sıcaklığında da plastik deformasyon gözlenebilmektedir.

$$E = \sigma / \varepsilon$$

E: Elastik modül  $\sigma$ : Gerilme  $\varepsilon$ : Gerinme

Tabakalı yapıdaki seramik malzemelerde, örneğin kil, grafit ve mika türü malzemeler için elastik modül kristal oluşumlarının yönleriyle değişebilmektedir. Tek kristalli yapılarda atom diziliş ve kristal oluşum yönü bu özelliğin değerini belirler. Ancak geleneksel seramikler gibi çok kristalli sistemlerde kristal yönleri ve oranları değişken olduğundan, yönlenme her yönde homojen kabul edilmektedir. Dolayısıyla da elastik modül her yön için sabit kabul edilir.

Ayrıca seramik malzemelerde sıcaklık arttıkça elastik modülde düşüş meydana gelmektedir. Bunun en büyük sebebi, sıcaklık artışıyla birlikte atomlar arasındaki bağlarda termal genişlemenin meydana gelmesidir [20].

Aynı zamanda elastisite modülünü etkileyen parametrelerden biri kristal doğrultulardır. Kristaller homojen anizotrop cisimler olduklarından özellikleri kristal doğrultularına bağlı olarak değişir. Atomların en sık dizili olduğu doğrultularda şekil değiştirme rijitliği dolayısıyla elastisite modülü en yüksektir.

### **4.3. Eğilme Mukavemeti**

Eğilme mukavemeti malzemenin uygulanan yük altında kırılmaya karşı olan direncidir. Seramik malzemelerde faz sınır bölgeleri, boşlukların ve çatlakların varlığı ve gerilim yoğunlaşması mukavemeti etkileyen ana parametreler olarak önümüze çıkmaktadır. Hata; bünyede önemli kimyasal ve fiziksel farklara sahip kirlenmelerin varlığı veya malzeme eksikliğinin bir sonucu olarak, yani bünyenin devam etmeyen bir bölgesi olarak göz önünde bulundurulabilir. Bir hatanın kırılmaya yol açması, genellikle malzemeye uygulanan yükten ziyade, kusurun çevresinde meydana gelen bölgesel gerilimin büyüklüğünden kaynaklanır. Bu temele göre, çatlak ucundaki yük, malzemenin teorik mukavemetini geçtiğinde kırılmanın oluşması beklenebilir. Ayrıca malzemelerin mukavemetini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan en önemlilerini aşağıdaki gibi sıralanabilir [28].

#### **4.3.1. Gözenek şekli**

Teorik olarak küresel şekilli gözeneklerde keskin köşeli gözeneklere oranla çok daha düşük gerilim yoğunlaşması sağlanmaktadır. Ancak seramik malzemelerdeki gözenekler mükemmel küresellikte değildirler. Bazıları kabaca küresel olmakla beraber çoğu düzensiz yapıya sahiptirler. Kabaca küresel yapıya sahip gözenekler prosesler esnasında malzeme içerisindeki havanın dışarıya atılamaması veya malzemenin uygun bir şekilde pişirilememesi sonucu meydana gelmektedirler.

#### **4.3.2. Gözenek-çatlak kombinasyonu**

Genel olarak bu oluşum seramik malzemelerin tane sınırlarıyla, çatlaklar veya gözenekler arasındaki kesişmeleri içeren genel ve basit birleşimdir. Eğer gözenekler malzemenin tane boyutlarından daha büyükse, gözeneklerdeki bu çıkıntılar kritik kusur boyutunu yaklaşık olarak sağlar. Gözenekler tane boyutunda olursa çatlakın etkisi tane sınırları boyunca uzanır.

### **4.3.3. Gözeneklerin yoğunlaşması**

Gözenekler malzeme içinde belli bölgelerde toplanabilirler. Böyle durumlarda malzeme içerisinde kusur bölgeleri oluşur. Kırılmada bunun etkisi kümülatif olduğundan, dağınık olan gözeneklere göre çok daha büyük olur. Bunun sonucunda malzeme çok daha düşük enerjide hızlı olarak kırılır.

### **4.3.4. Kirlenme**

Prosesler esnasında seramik tozlarından bir takım kirliliklerin gelmesiyle malzemede kusurlar oluşabilmektedir. Ana faz ile karşılaştırıldığında elastik ve termal özellikler bakımından farklı değerlere sahip bu kusurlar doğal olarak bizim malzemenin mukavemetini de etkilemektedirler. Termal genişleme farklılıkları, soğuma esnasında kirlilikler tane sınırlarında mikro çatlaklar oluşmasına sebep olabilirler. Bununla beraber elastik modül farklılığı malzemeye yük uygulandığında çatlak oluşumuyla sonuçlanabilir.

Görüldüğü gibi mukavemet birçok etken tarafından kontrol edilmektedir ve seramik malzemeler için vazgeçilmez belirleyici bir özelliktir. Bu özelliğin belirlenmesi seramik sektöründe oldukça popülerdir. Bunun en önemli sebepleri; kullanıcının bu özelliği sağlamlık olarak algılaması, uygulama basitliği ve düşük maliyetidir. Eğilme mukavemetinde kullanılan genel ölçüm yöntemi üç veya dört nokta eğme testidir.

## **4.4. Kuvarsın Mekanik Mukavemet Üzerine Etkisi**

Vitrifiye ürünleri yapısında silikat formunda silika içerir. Silika yapıyı oluşturan feldispat ve kaolinitin içinde olduğu gibi kuvars ve silika kumunu oluşturan serbest silika olarak da katılır.

Seramik yapının çatlama direnci ve ısıl genişmesi temel olarak yapısındaki serbest silikaya bağlıdır. Çünkü serbest haldeki silikanın ısıl genişmesi bileşik haldeki silikadan daha yüksektir.

Seramik bünyenin sırdan daha yüksek ısıl genişmeye sahip olması gerekir. Sırlara silika eklenmesi onun ısıl genişmesini azaltırken seramik

yapıya silika katılması onun ısıl genişmesini arttırır. Çünkü seramik yapı içindeki silikanın tamamı camsı yapıya katılmaz.

Ayrıca seramik yapıya silika eklenmesi kuru mukavemetinin ve plastisitesinin azalmasına neden olur ve kuruma çekmesini azaltır. Sır içindeki silika onun refrakter özelliğini geliştirir.

Alümina yapıya yüksek yanma direnci kazandırır. Alümina silikayla birleşerek alümina silikat camlarını oluşturur. Camsı faza girmemiş olan silika daha yüksek bir ısıl genişmeye sahiptir. Camsı yapıyla serbest haldeki silika arasında genişmeden kaynaklanan bir stress oluşur. Eğer bu stress çok fazla ise mekanik dayanım düşer ve çatlaklar veya dunt hatası meydana gelebilir.

Silikanın kullanılmasıyla oluşan problemlerin önlenmesinde alüminyum gereklidir. Alüminyum içerikli cevherler yüksek mekanik dayanım sağlarken ancak bazı problemleri de beraberinde getirirler. İçeriğindeki demir yapıya istenmeyen bir renk verirken saflığı yüksek olan (alümina yüzdesi yüksek olan) hammaddenin fiyatı çok yüksektir. Dolayısıyla kuvars en çok tercih edilen dolgu malzemesidir.

Vitrifiye seramik üretiminde artan rekabet ortamında üretim maliyetlerinin azaltılması ve verimin arttırılması oldukça önem taşımaktadır. Optimum performans veren bir sağlık gereçleri çamuru geliştirmek için, başlangıçta gereklilikler tam olarak tespit edilip buna göre üretim koşulları ortaya koyulmalıdır. Ürünün üretim aşamalarının başından pazara sunulması ve kullanım sırasında sorun çıkartmaması istenilen özelliklerindedir. Özellikle sağlık gereçleri ürünlerinin büyük olması, sağlık amaçlı toplu yerlerde insanlara hizmet vermesi açısından mukavemetli olması göz ardı edilemeyecek bir noktadır.

Hızla gelişen sektörde, formlar daha büyük ve kompleks şekillere doğru yönelmektedir. Bu nedenle çamur bileşim yerlerinde oluşan izler, çamur boşaltma hataları ve yarı ürün yumuşaklığına bağlı olarak meydana gelen deformasyonlar üretimde sınırlayıcı olumsuz özellikler haline gelmektedir. Ayrıca ürünün mekaniksel özelliklerinin iyileştirilmesi sırasında döküm özelliklerinin bozulabileceği göz önüne alınarak optimum koşullar belirlenmelidir. Örneğin, daha iyi mukavemet ve plastisite vermesi için ince tane yapısına sahip hammaddelerin kullanımı gerekirken, daha yüksek döküm hızı vermesi açısından

iri tane yapısına sahip hammaddeler gerekmektedir. Bu nedenle döküm hızı yüksek olan bünyeler, genellikle düşük plastisite ve düşük mukavemet verirler. Plastisite ve mukavemeti azaltmadan döküm hızını arttırmanın yolu, çamurdaki ince killeri floküle etme yoluyla geçirgenliğin arttırılması gerekir.

Döküm, kurutma, pişirme gibi döküm proseslerinin her aşamasında hem mukavemetin hem de diğer özelliklerin optimize edilerek sağlam ürün alınması için dikkat edilmesi gereken birçok parametre vardır.

Vitrifiye ürünlerde pişme sonrasında müllit, sıvı faz, kuvars ve kristobalit mikro yapıda gözlenir. Rekrystalize müllit ve sıvı fazda bulunan reaksiyona girmemiş kuvars ve kristobalit içeren sıvı faz vitrifiye ürünün davranışını ve mukavemetini belirler.

Vitrifiye gibi yüksek camsı faz içeren ürünlerde, son ürünün mukavemeti hammaddelerin kompozisyonu, karakteristiği karıştırma ve şekillendirme koşulları, sinterleme detayları, fırın atmosferi, bekleme sıcaklığı ve zamanı etkiler. Tüm bu parametreler mikroyapıyı dolayısıyla da mekaniksel özellikleri etkilerler. Mukavemeti etkileyen parametrelerin başında kuvars tane boyutu gelir [29].

Kuvars kristalleri farklı mikro çatlak toklaştırma mekanizmaları gösterir. Bu mekanizmalar:

- Çatlak yönünün saptırılması,
- Çatlağın dallandırılması,
- Çatlağın durdurulması şeklindedir.

Mikroyapıyı güçlendirme mekanizmaları yapısal seramikler için uygulanır ve farklı konseptlere bağlıdır [29].

- Çatlak kontrolü: prosesi analiz ederek ve kaynaklarını belirleyerek kritik çatlağı kontrol eder.
- Tokluk: mikroyapı özelliklerine göre davranır. Kırılma direncini belirler.

Çatlak kontrolünü belirlenmek için belirgin bir yöntem yoktur. Tokluk için ise, mikroyapıyı modifiye etmek ve ürün matriksinin tokluğunu arttırmak için birkaç yöntem vardır [29]:

- Tokluk dönüşümü

- Uzun yapıda ikinci faz kristallenmesi
- Yüksek mukavemetle seramik partiküllerin ilavesi, metal, kısa ve uzun fiber gibi...
- Direk metal oksidasyonu

Mg, Ca, Zn ve Ti oksitleri gibi fluxlar vitrifiye üründe camsı faz oluşmasını etkilediği ve bunun elektrik ve mekanik özelliklere yansıdığı bulunmuştur. Ayrıca Mg ve Ca silikatlar sıvı fazın akışkanlığını artırıp mineralizasyonu teşvik eder. Yapılan çalışmalarda Baryum karbonat camsı fazın viskozitesini ve bundan dolayı da müllit oluşumunu ve basma mukavemetini artırır [29].

Feldispat eriyiği içindeki kuvars çözünmesi kısmen kuvarsın tane boyutuna bağlıdır. İnce kuvars partikülleri tamamen çözünerek camsı yapı oluşumunu kuvvetlendirir ve bundan dolayı da yüksek mukavemetler elde edilir. Kuvarsın çözünmesi porselenin düşük sıcaklıklarda erken camlaşmasını sağlar. Yapılan bir çalışmada yıkanmış kaolenden elde edilen ortalama 8 mikronluk ince kuvars vitrifiye bileşiminde 98 N/mm<sup>2</sup> gibi yüksek bir pişmiş mukavemet değerine ulaşılmıştır.

Üç bileşenli porselenin pişirilmesinde feldispat eriyiğinin içinde kuvarsın çözünmesi ile sıvı fazın gelişimi yapıda müllitin olması kadar yararlıdır. Reaksiyona girmeyen kuvars kristallerinin etraftaki sıvı faza göre genleşme katsayıları daha yüksektir. Bundan dolayı porselenin mukavemetini etkileyen termal gerilmeler oluştururlar.

Kuvarsın tane iriliğinin mukavemet ve mikroyapı üzerine etkisini görmek için deneysel bir çalışma yapılmış. Bu çalışmada:

15 µm'luk, 12 µm'luk ve 8 µm'luk kuvars kullanılarak denemeler yapılmıştır. 8µm'luk kuvarslı deneme 1250 °C'de sinterlenmiş ve 84,8 N/mm<sup>2</sup> mukavemet elde edilmiştir. 15 µm'luk kuvars denemesinde % 60 daha yüksek bir kırılma modülüne çıktığı görülmüştür ve 1300 °C'de vitrifikasyona uğramıştır. 12 µm'luk denemin mukavemeti her ikisinin arasında çıkmış ve 1250 °C'de su emme sıfıra ulaşmıştır. 15 µm'dan 8 µm'a gittikçe camsı alan artmış ve porozite azalmıştır. Sonuç olarak kuvarsın tane boyutu azalırken, camsı faz artmakta, mekanik mukavemet artmaktadır.

Endüstriyel koşullarda dolgu malzemesi tane boyutu, kuvars miktarı, pişme koşulları (sinterleme sıcaklığı ve zamanı) bünyenin fiziksel ve mekaniksel özelliklerine etki etmektedir.

Kuvars tane boyutu, fiziksel özellikler ve eğme mukavemeti üzerine iki şekilde etki eder; camsı yapıda çekme gerilmelerine etki ederek ve mikroyapı oluşumuna katkıda bulunarak etki eder. Yapılan çalışmalarda optimum kuvars tane boyutu 5-20 µm bulunmuştur. Bu boyutlarda yapılan çalışmalarda eğme mukavemetinin % 20-30 arttığı bulunmuştur.

Porselen bünyelerin mukavemeti üzerine 3 farklı teori geliştirilmiştir.

1) Müllit hipotezi: Bünyenin mukavemetinin keçe gibi küçük müllit çekirdeklerinin birbiriyle kilitlemesiyle açıklanır. Özellikle yüksek müllit miktarı, yüksek oranda müllit kristallerinin kenetlenmesi demektir buda yüksek eğme mukavemeti demektir. Eğme mukavemeti aynı zamanda pişirim sıcaklığı gibi müllit miktarını ve boyutunu etkileyen faktörlere bağlıdır.

2) Dağılan fazla mukavemet hipotezi: Porselen bünyede camsı fazda kuvars ve müllit gibi dağılan partiküller oluşan çatlakların boyutunu sınırlandırarak mukavemeti artırır.

3) Matriks güçlendirme hipotezi: Camsı faz içerisinde farklı termal genişleme katsayıları dağılımı sonucu (dağılan partiküllerin ve kristalin fazların, kuvars gibi) basma gerilmelerini oluşturarak sağlanır. Bu etki “pre-stressing effect”, ön gerileme etkisi, olarak bilinir.

Vitrifiye bünyenin mukavemeti bu teorilerin toplamıyla açıklanmaktadır. Fakat kalıntı kuvarsın mukavemet üzerine olumlu ve olumsuz etkileri vardır.

Müllit ve dağılan fazla mukavemetin artırılması hipotezlerinde, pişmiş bünyede kalıntı kuvars kalmasının bünyede soğutma sırasında  $\alpha$ - $\beta$  dönüşümünden dolayı zararlı olduğunu iddia etmektedir. Mukavemeti arttırmak için kuvars miktarının azalması ya da ince tane boyutlu kuvars (pulverize kuvars) kullanılması gerektiğini savunmaktadır [30].

Matriks güçlendirme hipotezine göre, sabit koşullarda kalıntı kuvarsın porselen mukavemeti üzerine olumlu etkileri yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda maksimum eğme mukavemeti kalıntı kuvars miktarının



arttırılmasıyla ve kuvars tane boyutunun 10-30  $\mu\text{m}$  arasında tutulmasıyla sağlanabilir.

Kuvars miktarının, kuvars tane boyutunun, pişme sıcaklığının ve ıslatma zamanının porselen bünyenin mukavemeti ve mekaniksel özellikleri üzerine doğrudan etkisi vardır. Yapılan çalışmalar en baskın parametrelerin; sıcaklık-kuvars miktarı ya da sıcaklık-kuvars tane boyutu olduğunu göstermiştir [30].

Kalıntı kuvars miktarı, dolgu tane boyut dağılımı azalır azalmaktadır. Çünkü kuvars tanelerinin boyutu küçüldükçe camsı fazda daha fazla eriyecektir. Ayrıca tepe sıcaklığında bekleme süresi uzatılırsa kuvarsın erimesi artacak dolayısıyla kalıntı kuvars miktarı azalacaktır [29].

Yapılan bir çalışmada; 20-40  $\mu\text{m}$  arası dolgu tanelerinin kullanılmasıyla açık porozite miktarının arttığı görülmüştür. Kuvars tane boyutunun 5-20  $\mu\text{m}$ 'ye azaltılması ile açık porozite miktarının azaldığı görülmüştür. 0-5  $\mu\text{m}$  ile 20-40  $\mu\text{m}$ 'nin poroziteyi etkileme bakımından arasındaki fark 5-20  $\mu\text{m}$  ile 20-40  $\mu\text{m}$  arasındaki farktan daha azdır [29].

Sıcaklığın porozite üzerindeki etkisine bakıldığında, sıcaklığın artmasıyla açık porozite azalıyor, belli bir sıcaklıktan sonra açık porozitenin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni; max. yoğunluğa ulaşmış bünyede sıcaklığın arttırılmasıyla kaynamanın oluşmasıdır. Bu çalışmalar sonucunda dolgu tane boyut dağılımının porozite üzerine % 61, pişme sıcaklığının % 20 ve kuvars miktarının % 10 etkili olduğu tespit edilmiştir [29].

Dolayısıyla dolgu tane boyutunun düşürülmesiyle daha yoğun bünyeler elde edilir. Tane boyutun 20-40  $\mu\text{m}$ 'den 5-20  $\mu\text{m}$ 'ye düşürülmesiyle toplam porozite azalır. Çalışılan parametreler, sadece toplam poroziteyi değil aynı zamanda por karakteristiğini ve mikroyapıyı da etkiler. 5 $\mu\text{m}$ 'den küçük dolgu malzemesi içeren numunede az sayıda ve izole halde yuvarlak yapıya sahip porlar görülmüştür. Porların çapı 5-20  $\mu\text{m}$ 'dir [29].

Bir başka çalışmada, 5  $\mu\text{m}$ 'den küçük kuvars kullanılmış ve 1230  $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat pişirim yapılmıştır. Bu bünyede, 50-70  $\mu\text{m}$  arasında olan büyük porlar görülmüştür. Bu büyük porların ve por miktarının artması, açık porozitenin azalması kaynamadan kaynaklanmaktadır. 20-40  $\mu\text{m}$  arasında dolgu malzemesi içeren denemelerde (1230  $^{\circ}\text{C}$ 'de 60 ve 5 dakika pişirilmiştir), bünyeler

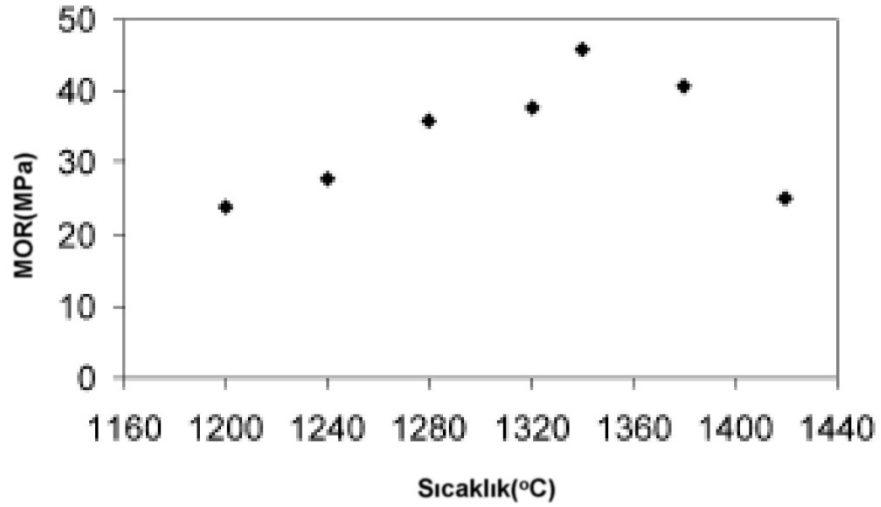
sinterlenmemiştir. Yüksek oranda porozite görülmüş ve bu porlar birbirleriyle bağlantılı, şekilleri düzensiz, boyutları 5-40 µm arasındadır. 5-20 µm arasında dolgu içeren malzemede, 5-15 µm arasında por boyutu vardır. Ortalama bir mikroyapıya sahiptir. Bu porların izole ve küresel olduğu gözlenmiştir. Optimum kuvars miktarının eğme mukavemetini arttırdığı görülmüştür. Özellikle 5-20 µm arasında kuvars kullanımı ile yüksek eğme mukavemetleri elde edilmiş, daha yüksek ve daha düşük dolgu malzemesi kullanıldığında mukavemet değerlerinde azalma görülmüştür [25].

Seramiklerde porozite arttıkça, eğme mukavemeti düşer. Daha yoğun bünyelerde daha yüksek eğme mukavemeti elde edilmiştir. Birbiriyle bağlantılı porlar büyük çatlaklar oluştururlar ve dolayısıyla eğme mukavemeti düşer. Küresel, düzenli dağılmış ve 20 µm'den küçük olan porlar eğme mukavemeti üzerine olumlu etkide bulunur. Yapılan çalışmalarda eğme mukavemetinin düşük olmasının nedeni, büyük boyutta kuvars tane boyutunun kullanılması, dolayısıyla porların büyük ve bağlantılı olması neden olmaktadır. Yoğun bünyelerde oldukça küçük ve izole edilmiş porlar vardır [29].

Bir başka çalışmada, kuvarsin sıcaklık çevrimi karşısında mukavemet üzerine nasıl bir etkisi olduğunu görmek için yapılmıştır. Bu çalışmada ses hızı ve young' s modülü ölçülmüştür. Denemeler hem ham hem de pişmiş ürün üzerinden yapılmıştır. Pişmiş numuneler 20-800-20 °C çevriminde ölçülmüştür. 600-500 °C arasında β-α dönüşümünden dolayı soğutma sırasında mekaniksel mukavemette % 25 gibi bir oranla keskin bir düşüş görülmüştür. Çözünmeyen kuvars taneleri hacimlerini düşürerek etraflarında çekme gerilmeleri yaratır, bu gerilmelerde mikro çatlakların oluşmasına neden olur [17].

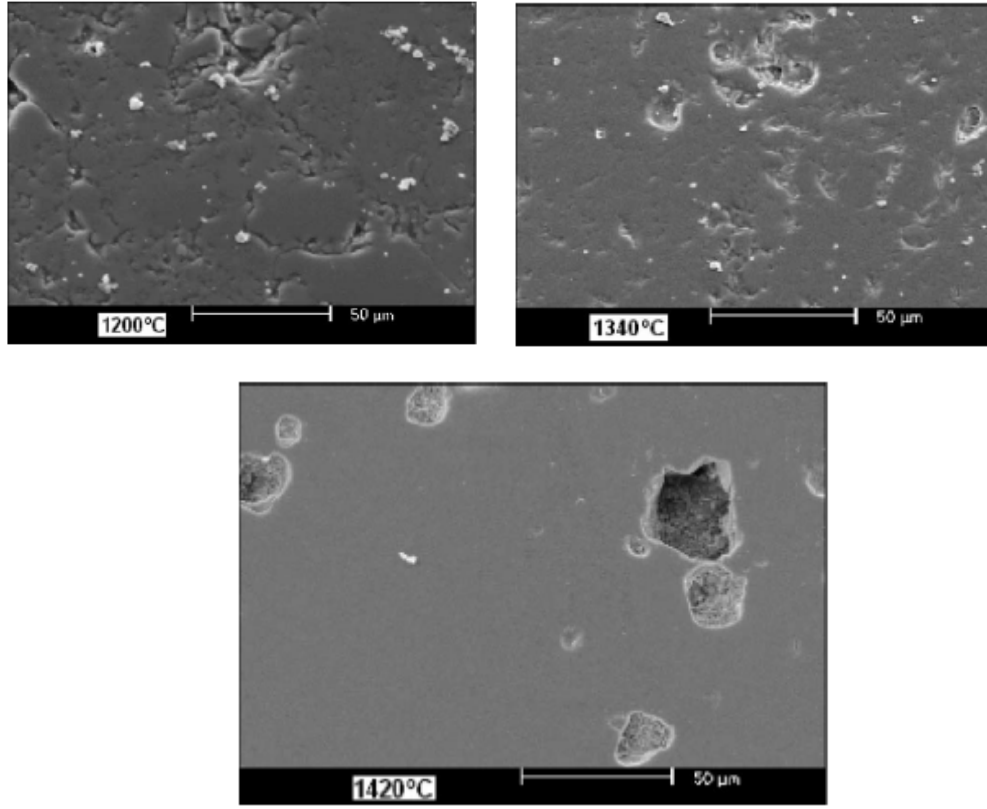
β-α dönüşümü sırasında büyük hacim değişikliği meydana gelir ( $\Delta V/V = -\% 0,68$  serbest kuvars için) bu da mikro çatlakların temelidir. Bu mikro çatlaklar serbest kuvars tanesi ile camsı fazın farklı termal genleşmelerinin olmasından kaynaklanır. Serbest kuvars taneleri etrafında cam faz olduğundan serbest değildirler. Kuvars taneleri hacimlerini % 0,68 artırır ve çevrelerinde basma gerilmeleri oluşturur. Önemli mekaniksel gerilim, 573 °C'de β-α kuvars dönüşümü sırasında görülür. Kuvars partiküllerinin büyük olması mikro çatlaklarında büyük ve yoğun olmasına neden olur. Küçük kuvars tanelerinin

etkisinde ise eğme mukavemeti artıyor. Buda küçük tanelerin sıvı faz içinde erimesinden kaynaklanır. Dolayısıyla mukavemeti artırmak için kuvars tane boyutu düşürülmelidir. Yüksek sıcaklık etkisine bakıldığında, mekaniksel mukavemetin oluşmasına bir miktar katkıda bulunur fakat bir miktardan sonra kaynamadan dolayı porlar oluşur. Ayrıca küçük boyutlu kuvars taneleri daha hızlı çözünür, fakat camsı fazında kuvars tanelerini doyma limiti vardır. Bu limit aşıldıktan sonra kuvarsın çözünmesi olmaz. Dolayısıyla sadece kuvars tanelerinin boyutuna değil camsı faza da bağlıdır [31].



Şekil-4.6. Sıcaklığın MOR (kırılma tokluğu üzerine etkisi) [31]

Yapılan deneylerden alınan görüntülere bakıldığında, çatlaklar kuvars tanelerinin etrafında görülmüştür. Gerilmeler kuvars tanesi üzerinde, rol oynuyor. Bunlarda radyal (merkezden çevreye yayılan) çekme ve tangential (yüzeysel) basma gerilmeleridir. Camsı fazın mukavemeti kuvars tanelerinin mukavemetinden büyüktür. Bundan dolayı, kuvvetler taneler üzerinde etki ederek, camsı fazda çatlak başlamadan, partiküllerde başlar [31,35].



**Şekil-4.7.** Sıcaklıkla porselen bir bünye mikroyapısının değişimini göstermektedir. 1. şekilde camsı faz ve yüksek oranda açık porozite görülmektedir. 2. şekilde gaz çıkışları sonucu oluşan poroziteler ve 3. şekilde kaynamadan dolayı oluşan boşluklar görülmektedir [31]

Mikro çatlakların oluşması iki mekanizmayla açıklanır:

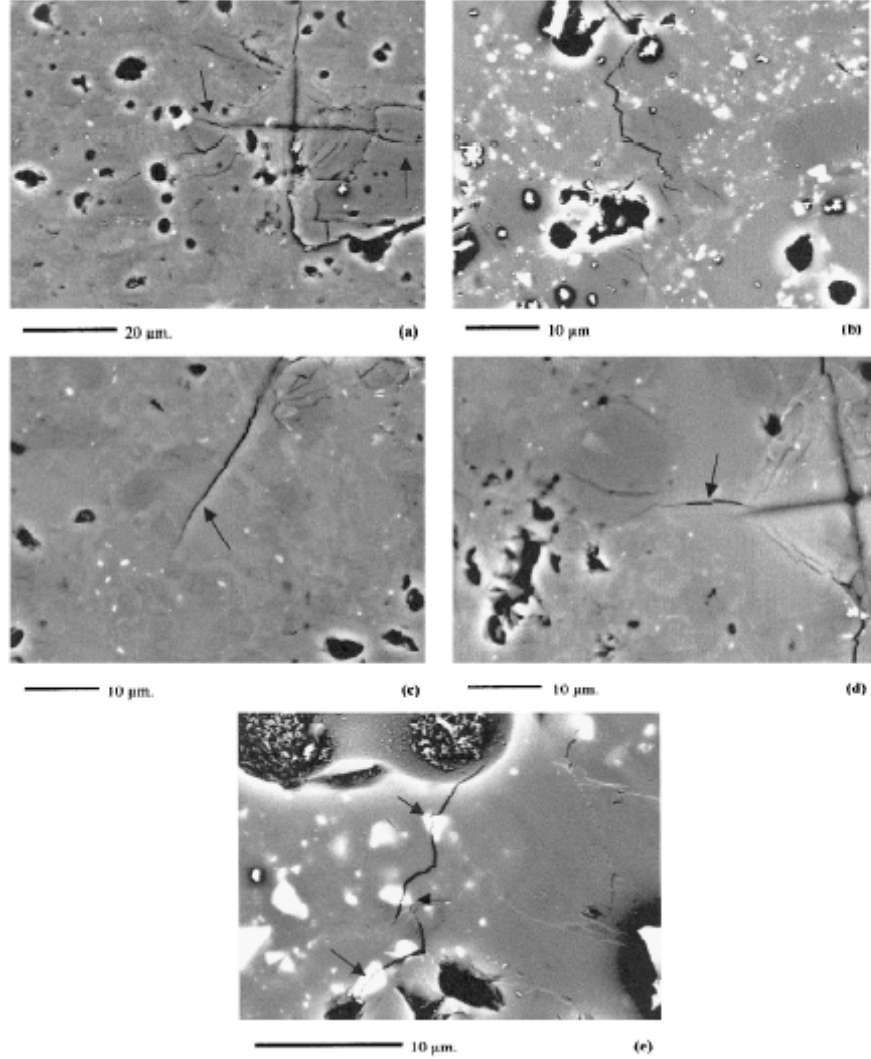
1. Kuvars taneleri ve camsı faz arasındaki termal genişleme katsayısı farkından kaynaklanır. Camsı faz ve müllitten kaynaklanmaz. Çünkü müllit ve camsı fazın termal genişleme katsayıları benzerdir.

2.  $\beta$ - $\alpha$  dönüşümünün soğutma sırasında hacim değişikliğinden dolayı kaynaklanır. Dolayısıyla mekanik mukavemet düşer.

Yapıda oluşan mikro çatlakların ölçümü için mf-TMA analizi kullanılır. Bu metot da sonik rezonans metodu ile zarar vermeden hassas bir şekilde çatlaklar belirlenir. Analizde 2 çeşit numune hazırlanmıştır [17].

- 1250 °C'den sonra soğuyana kadar ham numune,
- 20-800-20 °C sıcaklık çevriminde pişmiş numune.

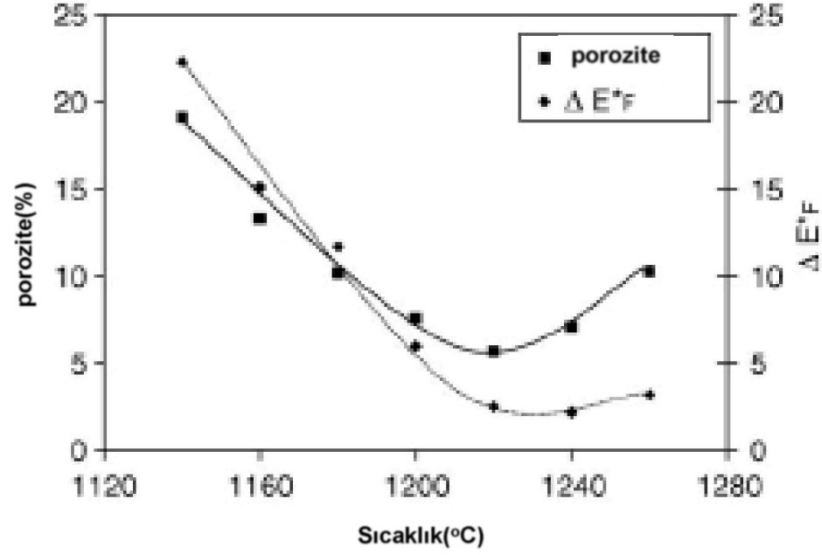
Mf-TMA sonuçlarına göre, pişirmenin soğuma sırasında mikro çatlaklar cam geçiş sıcaklığında başlar ve oda sıcaklığında tamamlanır. Çatlaklar kuvars taneleri etrafında yoğunlaşır. Serbest kuvars tanelerinin soğutma sırasında hacimleri azalır ve etraflarında çekme gerilmeleri oluştururlar [17].



**Şekil-4.8.** Çatlağın ilerlemesine yönelik kuvars tanelerinin nasıl değiştiği ile ilgili görüntü. a) çatlağın kuvars tanesine geldikten sonra dallandığını gösteren görüntü, b) çatlağın sapması kuvars tanesine yakın olan yerde olur, c) ve d) eğer çatlak camsı yapıda ilerliyorsa kuvars tanesiyle karşılaşana kadar sapmaz, e) çatlağın sapması zirkon tanelerine geldiğinde gerçekleşmez ve zirkon taneleri içinden geçerek ilerler [21]

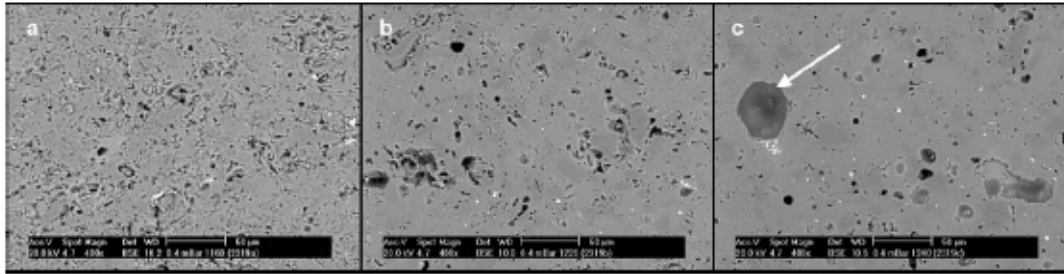
Ece ve arkadaşları, porselen bünyenin mukavemetinin pişme sıcaklığı arttıkça arttığını, 1300-1350 °C'lerde en büyük değere erişildiğini, ısıtmaya

devam edilirse sıcaklık arttıkça mukavemetin mikro yapıdaki kuvars tanelerinin azalması, gözeneklerin büyümesi ve yoğunluğun azalması gibi değişimleri nedeniyle azaldığını ifade etmişlerdir [24].



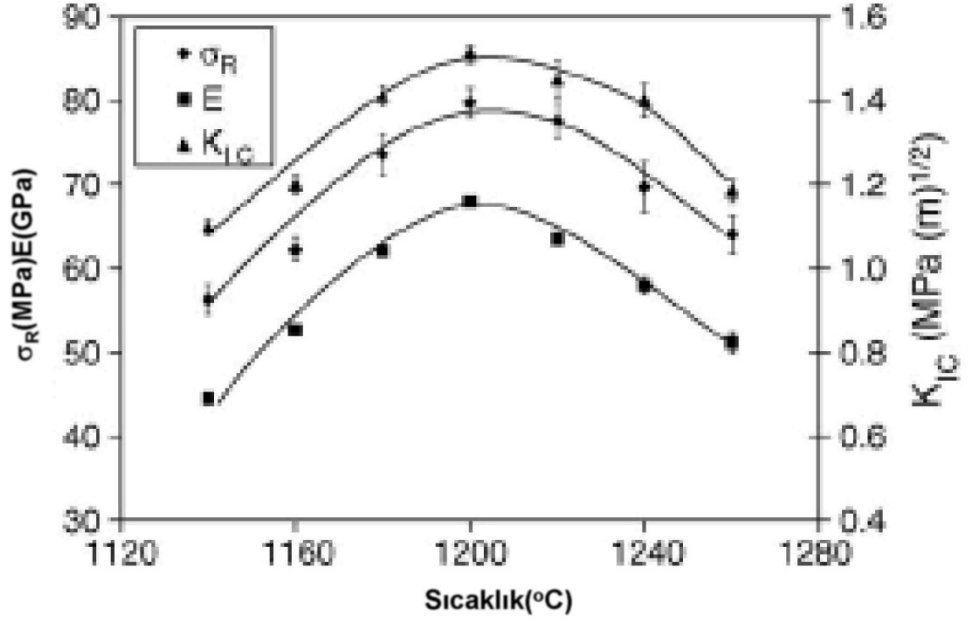
Şekil-4-9. Bünyedeki porozitenin sıcaklıkla değişimi [36]

Bünye karakteristikleri pişmiş ürünün porozitesine bağlıdır. Yüksek kırılma mukavemeti düşük toplam porozite ile sağlanır. Donma mukavemeti yine porozitenin miktarıyla ilgilidir. Mekanik özellikler ise, kırılma mukavemeti, tokluğu, Young's modülü; mikroyapı, pişme sıcaklığı ve kuvars tane boyutu ve miktarı ile değişir.



Şekil-4.10. 1160, 1220, 1240 °C' deki sıcaklıklarda bünyenin değişimi [36]

Sıcaklığın artmasıyla, porozite miktarı bünyenin yoğunlaşmasına bağlı olarak düşmektedir. Maksimum yoğunluğa ulaştıktan sonra sıcaklığın artmasıyla porozite miktarı artmaya başlıyor çünkü belli bir sıcaklıktan sonra kaynama meydana gelir ve porozite miktarıyla boyutu artar.



**Şekil-4.11.** Mekaniksel özelliklerin (kırılma mukavemeti  $\sigma_R$ , elastik modülü E, tokluk  $K_{IC}$ ) pişme sıcaklığı ile değişimi [36]

Sıcaklık karşısında kırılma mukavemeti  $\sigma_R$ , elastik modülü E, tokluğu  $K_{IC}$  özellikleri sıcaklıkla aynı özellikleri göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla mekanik özellik değerlerinde de artış gözlenir, belli bir değerden sonra azalmanın nedeni ise, kaynamadan dolayı, oluşan büyük porların mekaniksel özelliklerin kötü etkilenmesidir.

## 5. SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRÜNLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİ EDEN PARAMETRELER

Sağlık gereci üretiminde ürünün fiziksel özellikleri hammaddelerden ve üretim prosesinden etkilenmektedir. Hammaddenin seçimi, miktarı, çamur hazırlama, döküm, kurutma, pişirim II. pişirim şeklindeki tüm proseslerden kaynaklanabilir. Kaliteli üretim yapabilmek için bu aşamaların kontrollü yapılmasına dikkat etmek gerekir. Aksi takdirde ürünün fiziksel özellikleri dediğimiz; küçülmesi, mukavemeti, deformasyonu, sinterlenme kinetiklerini etkileyebilir. Bu etkiler; fazla deforme olmuş ürün, çatlak, küçülmelerin standart dışı olması, su emmenin standartlar dışında olması (az ya da fazla pişmiş ürün), mukavemetin düşük olması gibi problemlerle karşı karşıya kalınabilir. Özellikle ürünün kompleks olmasından dolayı çatlak şeklindeki problemlere neden olan gerilim birikmesi gibi etkiler açıklanmıştır:

### 5.1. Sağlık Gereçleri Seramiklerinin Sinterleme Davranışları

#### 5.1.1. Sinterleme reaksiyonları

Sistemde, ilk değişim 200 °C altında absorblanan suyun kaybolması, 450 °C kimyasal bağ oluşumu, 500 °C'de organiklerin yanması sonucu oluşan suyun kaybolması, 573 °C'de kuvars dönüşümü, 1100 °C'de ya da altında sistemde sıvı faz oluşumu şeklindedir. Bu sıcaklık safsızlık miktarına, silikat ile ilişki içinde olan sodyum ve potasyum feldispatın ergimesine ve kaolinin bozulması sonucu oluşan ürünlere bağlı olarak değişir [6].

950 °C'de metakaolen spinel forma dönüşür ve 1000 °C'de veya üzerinde küçük (<0,5 µm) kübik birincil müllit kristalleri kil kalıntıları üzerinde gelişmeye başlar. Komponentler arasındaki ilk etkileşimler 1000-1100 °C, alkali içeriğine bağlı olarak, feldispatın erimeye başlamasıyla meydana gelir. Burada artık vitrifikasyon başlamıştır ve sıvı faz kristaller ile birleşir. Sıcaklığın artmasıyla eriyik feldispat ince kuvars tanelerini çözer ve sıvı eriyiğin viskozitesi artar. Sıcaklık artmaya devam ederse, uzun (> 1 µm)

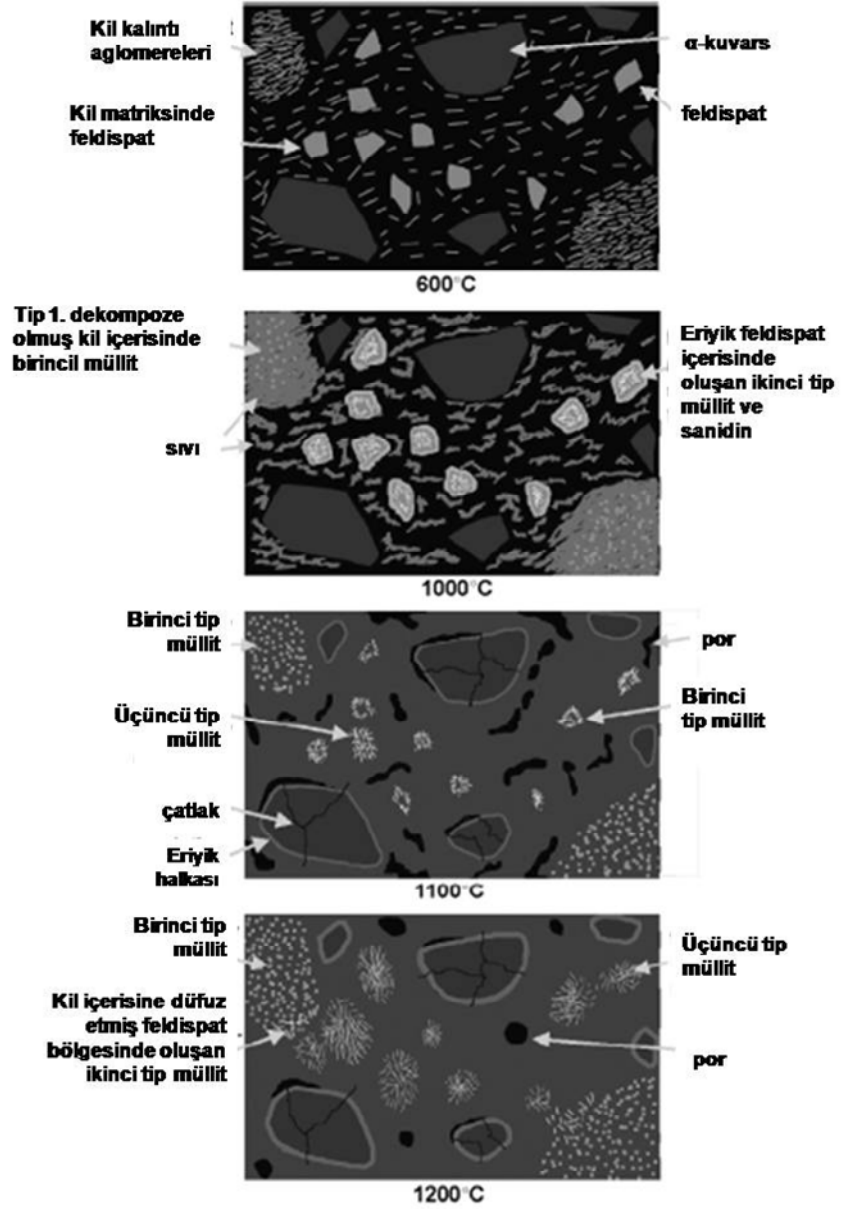


iğnesel şekilli ikincil müllit kristalleri kil kalıntıları üzerinde gelişir. Bu müllit kristallerinden birincil, kübik şekilli olanların  $Al_2O_3:SiO_2$  oranı 2:1 ( $Al_2O_3$ 'ce zengin), uzun şekilli ikincil müllit kristallerinin ise 3:2'dir. Kil ve feldispat içinde değişken  $Al_2O_3$  içeriğine sahiptir. Daha yüksek sıcaklık fazları ergitici içeriğine bağlı olarak ve diğer komponentlerle birleşerek oluşur. Sistemde oluşan müllitlerin miktarı ile ürünün mukavemeti doğru orantılı olarak artar. Plajiolklas, vollastonit, tridimit ve sodyum silikat gibi fazlar oluşur. 1200 °C'de silikanın çözünmesinin sona ermesiyle sistem doymuş hale gelir [13].

Seramik hammaddesi olarak kullanılan kuvarsın ısıl davranışının üretim aşamalarında önemle takip edilmesi gerekmektedir. Çünkü saf kuvars ısıtılmaya başlandığında çeşitli modifikasyonları oluşur. Silisyum dioksitin oda sıcaklığında değişmez formu beta kuvarstır. Beta kuvarsın 573 °C'ye kadar ısıtılması ile bu sıcaklıkta alfa kuvars oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşümlü olup, hacimce % 2'lik büyüme gösterir. Bu yüzden soğutma sırasında 573 °C yavaş geçilir.

Ergitici, kaolin ve silikat (kuvars) arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda bünyede küçülme gözlenir. Küçülme müllitin ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ) çökmesine kadar devam eder, viskoz sıvı yardımıyla gerçekleşen sinterlemenin böylece sona erer. Bu reaksiyonlar kimyasal difüzyon ve viskoz akışla kontrol edilir. Böylece, sonuç mikroyapı ısıtma hızına ve maksimum sıcaklık/zaman koşullarına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Dilatometre yardımıyla fırında meydana gelen küçülmeler sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde meydana getirilir ve incelenir [13].

Şekil-5.1'de gösterildiği gibi 573 °C'de kuvars dönüşümü gerçekleşir. 600 °C civarında kuvars ve feldispat taneleri kil kalıntıları içerisinde dağılmıştır. Yapı içerisinde saf kil ve feldispat taneleri dışında feldispat içeren aglomere olmuş kil taneleri vardır. Kullanılan hammaddelerin tane boyutlarının farklı olması karışım ve paketlenmeyi etkiler. 900 °C'de  $\gamma-Al_2O_3$  spinel, kübik birincil müllitler ve amorf silika oluşur.



Şekil-5.1. Pişirim ile mikroyapıda meydana gelen fazların şematik gösterimi [13]

Feldispat yaklaşık 1000 °C'de erimeye başlar ve II. tip uzamış müllitlerin feldispat dışında (kil kalıntıları üzerinde) kristallenmeleri başlar. I. tip müllitler kil aglomere kalıntıları içinde ve II. tip müllitler feldispat/kil kalıntıları içinde gelişir. Sıcaklığın artmasıyla ve feldispatın erimesiyle sıvı faz miktarı artar ve eriyik partikül temas noktalarına kapilari etki ile girer ve partiküller arasındaki boşluklara geçerek boşlukları doldurarak yoğunlaşmayı sağlar. III. tip iğnesel müllitler eriyiğin merkezinde gelişir. Eriyik feldispat

daha fazla kuvars çözer. Kuvars partiküllerinin etrafı kendilerinde çözünen eriyik ile sarılıdır.

Soğutma sırasındaki çatlaklar kuvars partikülleri ile camlı faz arasındaki termal genişleme katsayısı uyumsuzluğundan kaynaklanır. Camlı fazda, çatlaklar kuvars ve cam arasındaki ara fazda oluşur. Aynı zamanda kuvars tanelerinde de çatlaklar görülür. Çatlaklar ancak SEM’de inceleme ile görülmektedir. Görülen çatlaklar sadece termal genişleme katsayısı uyumsuzluğundan değil aynı zamanda numune hazırlama sırasında, kesme, parlatma sırasında meydana gelme olasılığı vardır. Sıcaklığın artmasıyla yaklaşık 1100 °C’de feldispat tamamen eriyerek kuvars çözünümünü de artırır. Bu durumda porozite düşer ve eriyiğin kapalı porlar içerisine girmesiyle gazlar dışarı çıkar. II. tip müllitler büyür ve iğnesel şekilli müllitlerin kenetlenmesiyle mikroyapı güçlenmesi sağlanır [13].

### **5.1.2. Sinterleme mekanizması**

Viskoz sinterleme işlemi genel olarak fazla miktarda silikat içeren klasik seramik sistemlerinde gözlenir. Silikat bileşenleri (sık olarak alkali oksitlerin kombinasyonu şeklinde eklenirler) sistemdeki “viskoz sinterleme” davranışından sorumludurlar. Saf camlar nadiren sinterleme işlemi sonucunda elde edilirler (tercihen ergitme/şekillendirme prosesi) bu nedenle viskoz sinterlemeye en iyi örnek porselenlerdir.

Porselenlerin sinterlenmesi (ve diğer geleneksel seramikler) birçok sayıda bileşen, safsızlık ve sistemde oluşabilecek kimyasal reaksiyonlar, hatta son kompozisyonda gözlenen dengesizlikler nedeniyle ileri teknoloji seramiklerin sinterlemesine göre daha zordur. Geçici kristallenme ve sıvı faz yoğunlaşmanın orta kademesinde etkilidir. Feldispatın (düşük ergimeye sahip alkali alümina-silikat) ergimesi ve sistemdeki diğer iki bileşenle etkileşimi (kil ve silika kumu (kuvars) sonucu sistemde viskoz sıvı oluşur.

Viskoz sinterleme viskozitesi ölçülebilir malzemelerin sinterlemesinde kullanılan bir prosedir. Tipik olarak, yükseltelen sıcaklıkta kristal olmayan katıların (camlı ya da amorf) sinterlenmesi için uygulanır. Örneğin sol-gel

prosesindeki nano boyuttaki partiküller, porselenler, cam küreler. İki viskoz sıvı damlasının birleşmesinin kinetik olarak modellenmesinden yararlanarak viskoz sinterlemedeki boyun yarıçapının belirlenmesinde şu ifade kullanılır [32].

$$r_n^2 = (3 r \gamma_{kg} t) / (2 \eta) \quad \text{yada} \quad r_n^2 = \alpha_1 t \quad (5.1)$$

$r$  = partikül yarıçapı [m]

$\gamma_{kg}$  = katı-gaz yüzey enerjisi [ $J/m^2$ ]

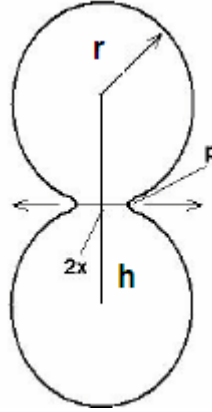
$t$  = zaman [s]

$\alpha_1$  = sabit

$\eta$  = viskozite katsayısı [ $Ns/m^2$ ]

$r_n$  = konveks boyun yarıçapı [m]

**not:**  $r_n > 0$  konveks  $r_n < 0$  konkav



Şekil-5.2. İki tane modeli [32]

Merkezler arası uzaklık  $h$ , boyun yarıçapı  $p$  ve sinterlenen tanelerin yarıçapı  $a$  ile gösterilir. Parametrelerin aralarında şöyle bir ilişki vardır.

$$h = r_n^2 / 4r \quad (5.2)$$

Bu yüzden, viskoz akış sinterlemesinde partikül merkezleri zamana bağlı olarak birbirine yaklaşır.

$$h/r = 3 \gamma_{kg} t / (8 \pi r \eta) \quad (5.3)$$

Viskoz sinterlemeyle sinterlenen katının tam olarak yoğunlaşmaya ulaştığı zaman  $t_d$  ile ifade edilir.

$$t_d = 1.5 r \eta / \gamma_{kg} \quad (5.4)$$

Viskozite katsayısı sıcaklığa karşı çok hassastır, exponansiyel olarak  $\eta = \eta_0 \exp(Q/RT)$  şeklinde ifade edilir [32].

### 5.1.3. Sinterleme kinetikleri

#### 5.1.3.1 Çekme davranışının kinetiği

Sinterleme sırasında gerçekleşen çekme hızından yararlanarak yoğunlaşmanın açıklanmasında kullanılacak uygun bir kütle taşınım mekanizması yoktur. Uygun kütle taşınım mekanizmasını açıklamak için, deneysel çekme değerleri Kingery'nin sıvı faz sinterleme modeli kullanılarak elde edilmeye çalışılmıştır. Kingery, sıvı fazla sinterlenen bünyelerin çekme davranışının kinetiğini üç aşamada açıklamıştır.

a) **Başlangıç evresi:** Sıvı fazın oluşumundan sonra partiküllerin yeniden düzenlenmesi ile oluşan çekme daha iyi paketlenme sağlar.

b) **Ara evre:** Çözünme-yeniden çökmeden dolayı veya faz sınır reaksiyonu ile oluşan çekme

c) **Son evre:** Yeniden kristallenme ve tane büyümesi ile gerçekleşen yavaş hızdaki çekme.

Başlangıç aşaması için önerilen çekme,

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1+n} \quad n > 0, \text{ şeklindedir.} \quad (5.5)$$

Ara aşama için kütle taşınımına bağlı olarak iki şekilde ilişki kurulmuştur:

$$(i) \frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/3} \quad (\text{çözünme-çökme için}) \quad (5.6)$$

$$(ii) \frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/2} \quad (\text{tane sınır faz reaksiyonu için}) \quad (5.7)$$

Buna göre, sinterlemenin ilk aşamasında çok az miktarda çekme gözlenmesine rağmen, ara ve son evrelerde belirgin çekmeler gözlenir. Ayrıca

yoğunlaşma mekanizmaları hem kompozisyona hem de sinterleme sıcaklığına göre değişiklik göstermektedir [32].

### 5.1.3.2 Tane boyutunun etkisi

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{3\gamma}{4\eta r} t \quad (5.8)$$

r = partikül yarıçapı  $\gamma$  = yüzey gerilimi t = zaman  $\eta$  =viskozite

Tane boyutunun düşürülmesi ile hem sinterleme sıcaklığı hem de deformasyon düşmektedir [32].

Yüksek sıcaklıklarda boyutsal küçülmelerin hızı, sıvının yüzey gerilimi ve por içinde ki gazın birbirini dengelemeye başlaması ile yavaşlamaya başlar. Su buharı, karbon monoksit, hidrojen ve sülfür oksit gazları, camsı fazın viskozitesini ve yüzey gerilimini düşürür.

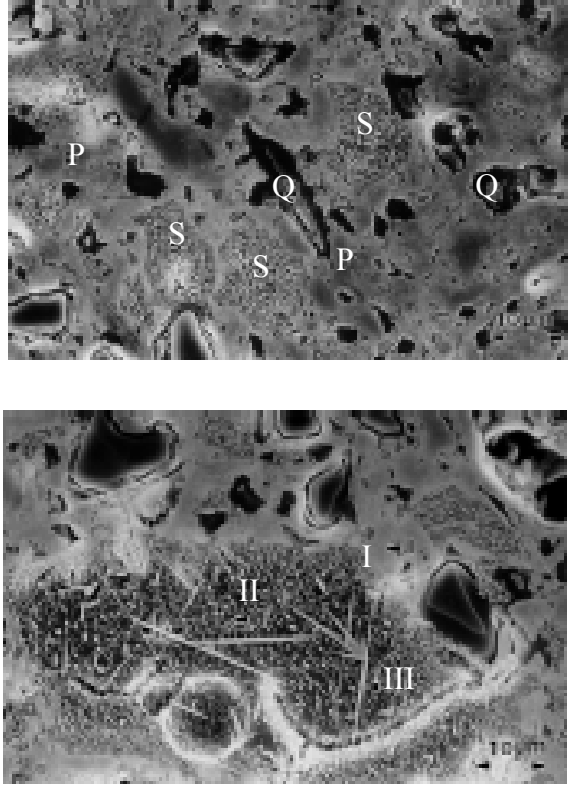
Genel olarak geleneksel seramiklerin sinterlenmesi, birbirine paralel işleyen birçok mekanizmanın eşliğinde gerçekleşir. Bunun yanı sıra, faz diyagramlarında belirlenen termodinamiksel denge koşullarına kinetik faktörlerden dolayı ulaşılması güçtür.

Camsı fazın viskozitesi hem yoğunlaşma hem de sinterleme esnasında gerçekleşen deformasyonlar açısından en etkin parametredir. Viskozite artışı ile yoğunlaşma hızı düşürürken, deformasyonlara karşı direnç azalır. Sıcaklık arttıkça viskozite azalacağı için sistemin kontrolü güçleşir Deformasyon mekanizması sıvıların viskoelastik davranışı ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bunun yanı sıra oluşan müllit ve kuvars kristalleri sistemin mukavemetini etkileyen önemli parametredir. Sıcaklığın yanında sinterleme prosesini etkileyen diğer bir durum ise pişirim süresi ve atmosferidir.

## 5.2. Müllit Mekanizmasının Oluşması ve Fiziksel Özellikler Üzerine Etkisi

Fiziksel özelliklerden mekaniksel mukavemeti etkileyen parametrelerden biri de müllit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) kristalleridir. Mükemmel mekaniksel, sürünme, ısı ve kimyasal özellikleri vardır. Müllit iki çeşit görülür. Birincil müllit saf kilin dekompozisyonundan, ikincil müllit ise feldispat-kil ve feldispat-kil-kuvars reaksiyonlarından oluşur. Birincil müllit kristalleri kübik şekillidir. Bunlar ikincil müllitlere göre daha düşük sıcaklıkta oluşurlar. İkincil müllit kristalleri ise iğne şeklinde uzamış yapıya sahiptir. Pişirme işleminin son kademesinde oluşur. Büyük oranda formülasyona bağlıdır. Alüminalı proselenlerde tertiary (üçüncü dereceden) müllit alüminaca zengin fazda çökeltme sonucu oluşur. Müllit kristallerinin boyutu, şekli ve kompozisyonu sıvı matriksin akışkanlığıyla kontrol edilir. Pişmemiş üründe, saf kil aglomereleri ve feldispatça zengin bölgeler vardır. Bu bölgelerin genişliği ve boyutu hammaddelerin tane boyutu, aglomerasyon derecesi ve karıştırma homojenliğine bağlıdır. Pişirmede, bu bölgeler farklı tipte müllit oluştururlar.

Şekil-5.3'te yoğun olarak alüminosilikat bölgeleri görülmektedir. Bunlar ince, kübik birincil müllit kristalleri içerirler. Ergitici içine alkali alüminosilikat bölgelerinde ikincil müllit kristalleri vardır. Farklı yoğunlukta bu bölgeler homojen karıştırma yapılamamasından kaynaklanır.



**Şekil-5.3.** Porselen bünye mikroyapısını gösteren görüntü. Birincil müllitler P ile ikincil müllitler S ile kuvars taneleri Q ile gösterilmiştir [35].

### 5.2.1. Birincil müllit oluşumu

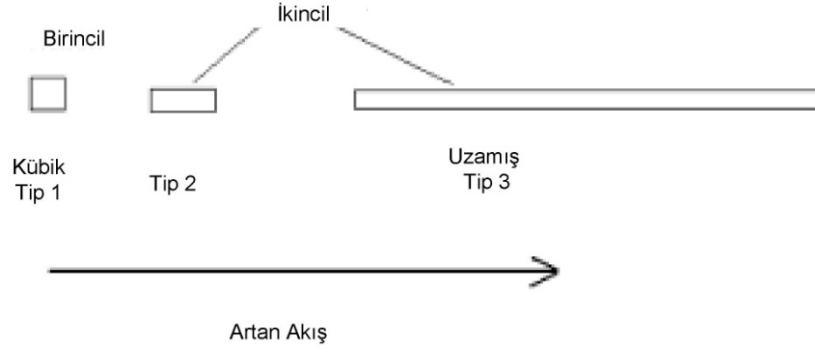
Saf killerin dekompozisyonu sonucu oluşur. Kübik ya da düşük aspekt oranlı (1-3:1) kristallerdir ve 1100-1200 °C'den sonra oluşur. Saf kaolenin meta kaolene ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) dönüşümü sırasında oluşur.  $Al_2O_3/SiO_2$  müllit oranının 2:1 olması beklenir. Çünkü kristallenme silikaca zengin cam fazda oluşur. Daha yüksek sıcaklıklara ulaşıncaya yüksek aspekt oranlı ikincil müllit kristalleri oluşur [35].

### 5.2.2. İkincil müllit oluşumu

İkincil müllit saf feldispat bölgelerinde oluşmaz. Çünkü alümina miktarı yeterli değildir. Fakat feldispatça penetre edilmiş kilden veya ince kil-kuvars-



feldispat karışımlarında oluşabilir. Feldispatın metakaolenle reaksiyonu sonucu oluşur.



**Şekil-5.4.** Müllit oluşumunun şematik gösterimi [35]

Tip-1’de aspekt oranı düşük (1-3:1), kübik birincil müllit, tip-2’de yüksek aspekt oranlı (3-10:1) ikincil müllit kristallerini göstermektedir. Tip-3 yüksek aspekt oranlı (30-40:1) ikincil müllit kristalleridir. Tip-3 müllitleri sıvı matriste tip-2 üzerinden gelişir. Dolayısıyla sıvı matriksin viskozitesi, sıcaklık ve ergitici kompozisyonuyla ilgilidir.

Bünyenin mukavemeti ve tokluğu aspect oranı yüksek olan müllit içerenlerde yüksektir. İyi karışmış bir bünye ya da yüksek ergiticili bir bünyede yüksek aspekt oranlı müllitler elde edilir.

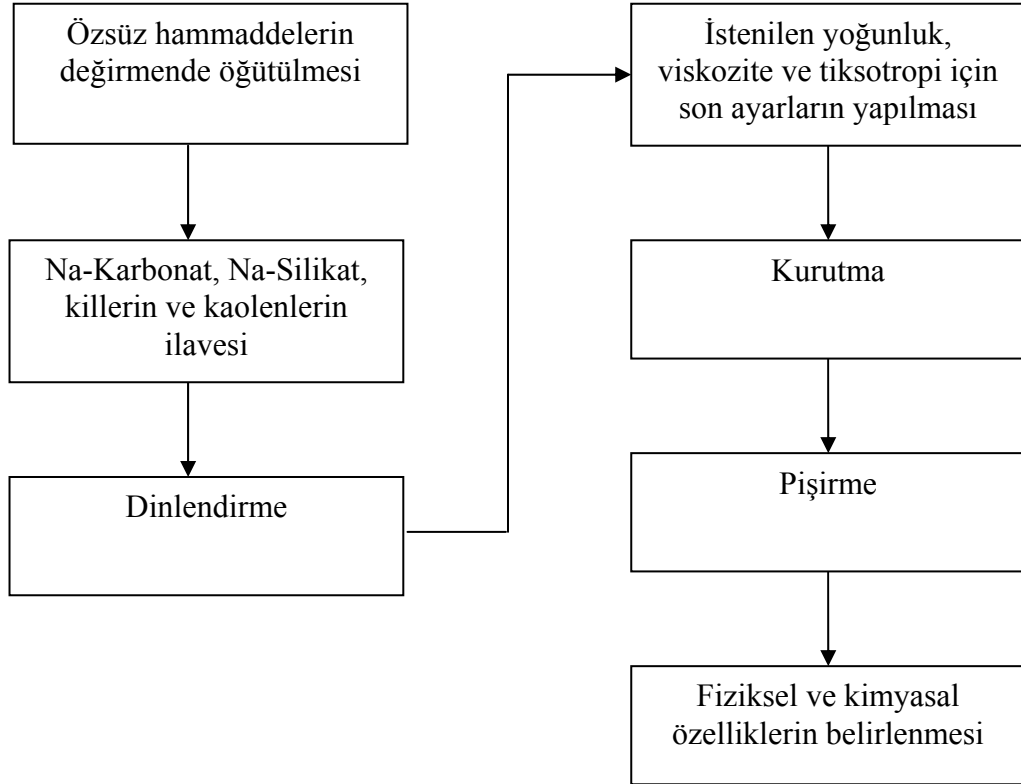
## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada, temel sağlık gereci üretiminde kullanılan özlü ve özsüz hammaddeler kullanılmıştır. Özlü hammaddeler kil ve kaolen, özsüz hammaddeler kuvars, feldispattır. Bunların dışında sinterleme ve fiziksel özelliklere etkisi için spodümen, pirofilit, kalsit, manyezit, nefelin siyenit, talk kullanılmıştır. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri XRF (x-ışınları florasan) cihazı ile ve mineralojik analizleri XRD (x-ışınları difraktometresi) cihazı incelenmiştir. Deflokulant olarak Na-silikat kullanılmıştır.

### 6.2. Çamur Hazırlama

Laboratuvar koşullarında, çamurlar standart sağlık gereçleri yöntemleri takip edilerek hazırlanmıştır.



Şekil-6.1. Çamur hazırlamada takip edilen süreç

**I. Aşama:** Öğütülmesi gereken sert hammaddelerin değirmenlerde öğütülmesidir. Bu hammaddeler kuvars, feldispat, nefelin siyeni, pirofilit ve spodümen gibi hammaddelerdir. Ayrıca, bu hammaddelerde öğütme sırasında çökme problemi olduğundan, bunları askıda tutmak için bir miktar kil ilave edilmiştir. Laboratuvar koşullarında bilyalı değirmenlerde özsüz hammaddeler şarj edilerek % 72 katı miktarını sağlayacak şekilde su ile öğütülmüşlerdir. Tane boyut değeri olarak pratikte kullanılan tane boyut değerlerine gelecek şekilde öğütme tamamlandıktan sonra çamur küçük açıcılara alınmıştır.

**Çizelge-6.1.** Değirmen çamurunun tane boyut değerleri

<b>D10</b>	<b>D50</b>	<b>D90</b>
2	16	47

**II. Aşama:** Suda açılabilen plastik hammaddelerin öğütülen değirmen çamuru içinde kontrollü bir şekilde açılmasıdır. Buradaki hammaddeler kil ve kaolen olup su içinde dağılırlar. Ortamda silikat olduğundan dağılma kolaylaşır. Silikat akışkanlığın sağlanması için ilave edilmiştir. Gereğinden fazla konulursa çamurun çökmesine neden olacaktır. Açılma işlemi, çamur içinde gözle görünür derecede iri parçaların kalmaması ve hammaddelerin homojen karışması olup yaklaşık iki saat sürdürülmüştür.

Özlu ve özsüz hammaddelerin karıştırılması tamamlandıktan sonra hazırlanan çamur dinlendirilmiştir. Dinlendirilen çamur, küçülme plakaları, mukavemet ve deformasyon çubukları olarak döküm yoluyla şekillendirilmiştir.

Dökülen numuneler ortamda ve daha sonra etüvde kurutulmuş pişirim için fırınlara konulmuştur. 5 °C / dakika ile ısıtmanın yapıldığı tepe sıcaklığında 15 dakika beklenildiği ve 5 °C / dakika ile soğutmanın yapıldığı bir rejimle pişirilmiştir.

### **6.3. Hammadde ve Çamurlara Uygulanan Testler**

Hammaddelere ve yapılan denemlere çalışmalar boyunca uygulanan testler Çizelge-6.2’te verilmiştir.

**Çizelge-6.2.** Hammadelere ve yapılan denemelere çalışmalar boyunca uygulanan testler

	<b>Hammadelere Uygulanan Testler</b>
1	Kimyasal analiz - XRF (ağırlıkça %)
2	Mineralojik analiz - XRD (ağırlıkça %)
3	Tane boyut dağılımı ölçümü (PSD)
	<b>Çamur Numunelerine Uygulanan Testler</b>
1	Tane boyut dağılımı ölçümü
2	Mukavemet ( $\text{kg/cm}^2$ )
3	Kuru küçülme (%)
4	Toplam küçülme (%)
5	Su emme (%)
6	Deformasyon (mm)

#### **6.4. Kullanılan Cihazlar**

Özsüz hammaddelerin öğütülmesi Gabrielli marka jet değirmenlerde yapılmıştır.

Hammadde tane boyut dağılımı incelemelerinde sedimentasyon (SediGraph 5100) ve lazer difraksiyonu yöntemleri (Malvern Mastersizer 2000) kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

Hazırlanan yarı mamüllerin kurutulması Nüve marka laboratuvar tipi etüvlerde, pişirim işlemleri ise Reta marka laboratuvar tipi fırında gerçekleştirilmiştir.

##### **6.4.1. X-ışını kırınımı ile karakterizasyonu**

Bu çalışmada kullanılan x-ışını kırınım indeks analizleri grafit monokromatorlu Rigaku 2000 gonyometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada tüp voltajı 40 kV ve akımı 30 mA olacak şekilde ayarlanarak Cu K $\alpha$

monokromatik radyasyonu kullanılarak numune analizleri yapılmıştır.

Analiz edilecek seramik numuneler kuvars havanda toz haline getirildikten sonra özel numune tutucu üzerine yerleştirilmiştir. Numuneler 2 °C/dk tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 10-70 derece arasında taramaya tabi tutulmuştur. Farklı açı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi ve düzlemler arası mesafe değeri söz konusu olan kristallere ait standart değerleri ile karşılaştırılarak mikro yapıda gelişmiş mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

#### **6.4.2. Mikroyapı incelemesi**

Denemeler sonucunda elde edilen numunelerin mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Mikro yapılarının incelenebilmesi için mukavemet testine tabi tutulmuş numuneler görüntü alımı için hazırlanması amacıyla parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla sırasıyla 350, 500 800, 1000 ve 1200 numara zımparalar ile yüzeyleri aşındırılarak düzeltilmiş daha sonra 6 ve 3 mikron pasta ile parlatılmıştır. Daha sonra HF (hidro florik asit) ile yüzeydeki kristallerin açığa çıkması için dağlanmıştır. Dağlanma sonrasında Sputter Coater marka kaplama cihazında altın ile kaplanmıştır. Hazırlanan numuneler Zeiss Supra marka taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) ikincil elektron detektörü kullanılarak 20 kV'de incelenmiştir.

#### **6.4.3. Mukavemet**

Denemeler sonucu elde edilen ürünlerin mukavemetleri 3 nokta eğme yöntemi ile ölçülmüştür. Testte 250x20x10mm<sup>3</sup> boyutlarında döküm yöntemi ile şekillendirilerek kurutulmuş olan parçalar kullanılmıştır. Şekillendirilen numuneler ölçümden önce 60 °C'de kurutulmuş sabit tartıma getirilmiş ve desikatörde 2 saat süreyle soğutulmuş, pişmiş mukavemet için ise pişirilmiş numuneler kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Pişen ürünlerin mukavemeti Gabrielli marka üç noktalı eğme test cihazında yapılmıştır

Mukavemet cihazına yerleştirilen numuneye basma kuvveti uygulanarak

kırıldığı kuvvet tespit edilmiş ve mukavemet değeri aşağıdaki formülden hesaplanmıştır:

$$\text{Kuru Mukavemet} = \frac{3 \times P \times l}{2 \times b \times h^2 \times 9,81} \quad (\text{kg/cm}^2) \quad (6.1)$$

P: Ortalama kırma kuvveti (N) ( $\text{kgm/s}^2$ ) h: Çubuk kalınlığı (cm)

l: Destek aralığı (cm) 9,81: Yerçekimi ivmesi ( $\text{m/sn}^2$ )

b: Çubuk genişliği (cm)

#### 6.4.4. Kuru küçülme ve toplam küçülme

Hammaddelere ve çamurlara uygulanan kuru ve toplu küçülme testlerinde alçı kalıpta döküm yöntemi ile  $120 \times 50 \times 8 \text{mm}^3$  boyutlarında parçalar şekillendirilerek, kalıptan çıkarıldıktan sonra yaş uzunluğu ( $l_1$ ) ölçülmüştür. Parçalar  $100^\circ\text{C}$ 'de kurutularak sabit tartıma getirilmiştir ve kuru uzunluğu ( $l_2$ ) ölçülmüştür. Aynı parçalar fırında pişirilmiştir ve pişirildikten sonraki uzunluğu ( $l_3$ ) ölçülmüştür. Sonuçlar % kuru ve % toplu küçülme olarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Kuru küçülme} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100 \quad (6.2)$$

$$\% \text{ Toplu küçülme} = \frac{l_1 - l_3}{l_1} \times 100 \quad (6.3)$$

#### 6.4.5. Su emme

Ölçümü yapılacak parçalar tartılmış ( $m_1$ ), su emme kazanına konularak yüzeyinde 2 cm'den fazla olacak şekilde su ile doldurulmuş ve 2 saat kaynatılmıştır. Kaynama süresinin bitiminden sonrada 20 saat kazan içinde soğumaya bırakılmıştır. Süre bitiminde çıkartılan parçaların yüzeyindeki su temiz ve nemli bir bez ile kurulanmış ve tartılmıştır ( $m_2$ ) ve % su emme değeri

hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su emme} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (6.4)$$

#### 6.4.6. Harkort deneyi

Harkort deneyi ürünün ısı şoka karşı dayanımını ölçmek için yapılmıştır. Plaka olarak şekillendirilen numuneler etüvde 125 °C’de 15 dakika kurutulmuştur. Sonra çıkarılıp su içine atılıp ve parçalar üzerine mürekkep sürülerek çatlama olup olmadığına bakılmıştır. Çatlama varsa deney sona erdirilip, yoksa işlemler 200 °C ye gelene kadar tekrar edilmiştir.

#### 6.4.7. Deformasyon kontrolü

Ürünlerin fırındaki yüksek sıcaklıklarda göstereceği mukavemeti ölçmek için 1x4x26 cm<sup>3</sup> ebatlarında alçıdan deformasyon çubuğu kalıplarına çamur dökülüp tamamen kalınlık alması beklenmiştir. Kalıptan çıkarılan deformasyon çubukları etüve konulup 100 °C’de 1 gün kurutulmuştur.

Çubuklar iki ayak üzerine ölçülerek sabit bir şekilde yerleştirilmiştir. Fırında ürünün pişirildiği rejimde pişirilerek iki ayak arasında yaptığı salınım mm olarak ölçülmüştür.



Şekil-6.2. Deformasyon ölçümünün gösterimi

## 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 7.1. Hammaddelere Yapılan Testler ve Sonuçları

Çalışmalardan önce, deneme sonuçlarının yorumlanabilmesi ve bir sonraki çalışmalara yol göstermesi bakımından kullanılan tüm hammaddelerin kimyasal, mineralojik özellikleri ve tane boyut değerleri incelenmiş olup sonuçları aşağıda belirtilmiştir (Çizelge-7.1 ve 7.2).

Çizelge-7.1. Hammaddelerin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları

	A.Z.	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O
CC31	11,10	0,14	0,38	35,75	48,50	2,97	0,06	0,00	0,99	-
SAN 90	10,12	0,44	0,39	25,90	58,26	2,19	0,14	1,38	1,08	-
Kuvars	0,37	0,48	0,03	3,56	93,60	1,66	0,08	0,00	0,19	-
Na-feldispat	0,17	10,0	0,03	18,12	69,70	0,20	0,70	0,28	0,06	-
K-feldispat	1,18	4,68	0,15	17,10	71,63	4,59	0,15	0,04	0,58	-
Pirofilit	3,20	1,21	0,06	34,58	58,28	1,46	0,16	0,51	0,25	-
Nefelin siyenit	1,02	9,50	0,02	23,03	57,05	5,41	0,94	0,05	0,99	-
Talk	5,48	-	32,96	0,30	59,80	0,03	0,95	-	0,48	-
Eskişehir kili	47,28	0,08	35,78	0,73	12,33	0,08	3,01	0,03	0,31	-
Kalsit	43,76	0,02	-	0,13	0,12	-	55,43	0,03	0,02	-
Spodümen	2,85	0,3	-	22	68	0,2	-	-	0,15	6,5

Eskişehir kili olarak kullanılan hammadde aslında magnezyum karbonat içerikli manyezite benzeyen fakat aynı zamanda kil gibi ince yapıya sahip olan bir hammaddedir.



**Çizelge-7.2.** Hammaddelerin XRD ile belirlenen mineralojik analiz sonuçları

	<b>Belirlenen Fazlar</b>
<b>CC31</b>	kaolenit, muskovit
<b>SAN 90</b>	kuvars, illit, kaolenit
<b>Feldispat</b>	albit, nefelin, kuvars
<b>Kuvars</b>	kuvars
<b>Pirofilit</b>	kuvars, illit, kaolenit, gipsit
<b>Nefelin siyenit</b>	albit, nefelin, anortit, sanidin
<b>Talk</b>	talk

Özlü hammaddelerin tane boyut değerlerinin dökümde önemli olması nedeniyle yapılan tane boyut ölçüm sonuçları Çizelge-7.3’de verilmiştir.

**Çizelge-7.3.** Özlü hammaddelerin sedimentasyon cihazı ile ölçülen tane boyut sonuçları

	<b>D50</b>	<b>D90</b>	<b>18 mikronun altında kalan kısım</b>
<b>CC31</b>	1,926	7,677	% 0
<b>SAN 90</b>	0,457	9,063	% 28,5
<b>Talk</b>	0,183	4,274	% 80

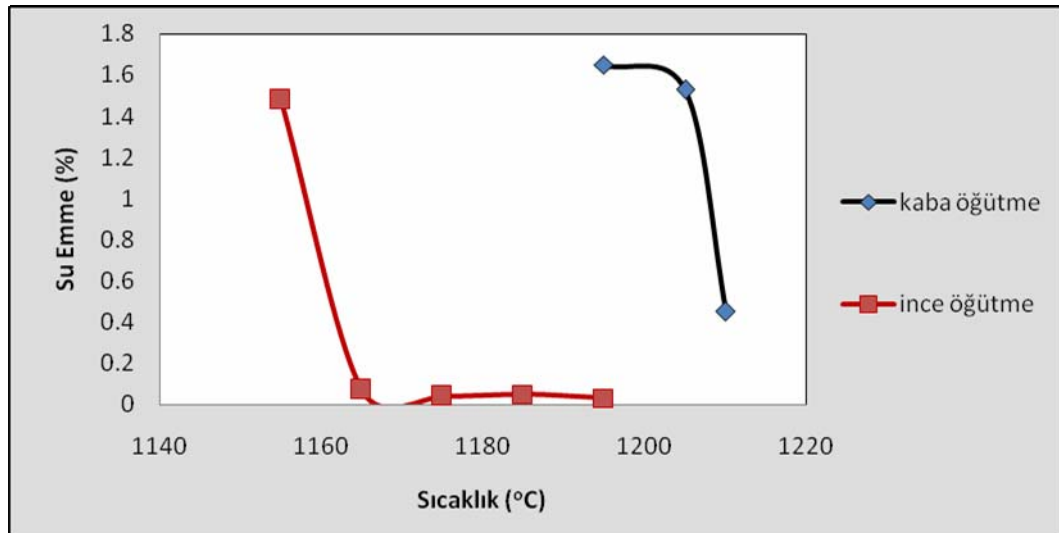
**Çizelge-7.4.** Standart olarak belirlenen reçete

<b>Hammadde</b>	<b>% miktar</b>
Kuvars	20
Na-feldispat	30
Kaolen	25
Kil	25

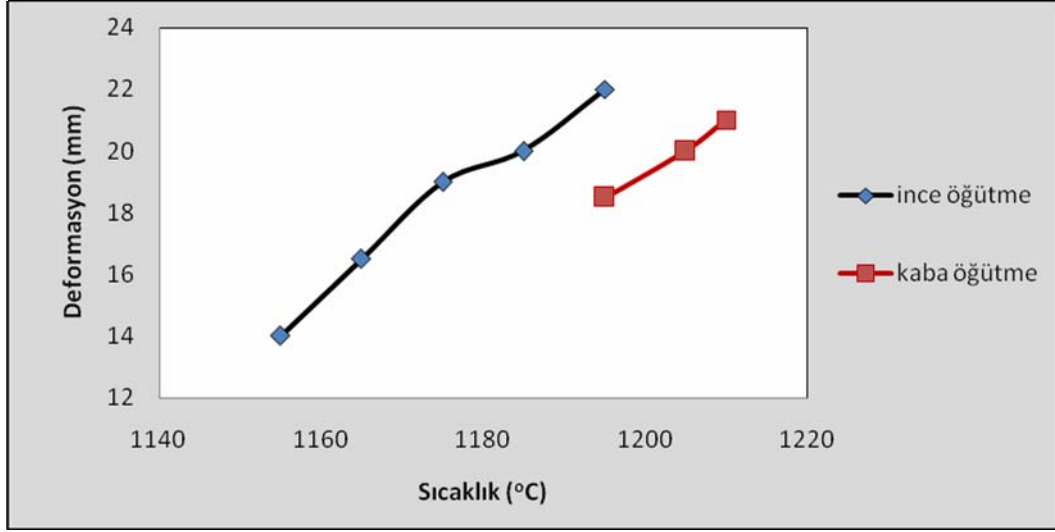
Denemelerde standart reçete üzerinden gidilerek kuvars ve feldispat oranları değiştirilmiştir. Bu reçeteler üzerine toprak alkalilerin ve diğer ergiticilerin etkisini incelemek için farklı ilaveler yapılmıştır.

**Çizelge-7.5.** Standart reçetenin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	71,00						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,81						
TiO <sub>2</sub>	0,45						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52	Na <sub>2</sub> O	0,65				
CaO	0,31	K <sub>2</sub> O	0,21				
MgO	0,24	CaO	0,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,86	SiO <sub>2</sub>	15,09
Na <sub>2</sub> O	3,14	MgO	0,07				
K <sub>2</sub> O	1,53	<b>Toplam</b>	1,00				



**Şekil-7.1.** Standart reçetenin standart ve ince tane boyut bakiyesinde sinterleme sıcaklığı ve su emme grafiği



**Şekil-7.2.** Standart reçetenin standart ve ince tane boyut bakiyesinde sinterleme sıcaklığı ve deformasyon grafiği

**Çizelge-7.6.** Standart öğütme ve ince öğütme değerleri

Numune Adı	D10	D50	D90
Standart öğütme	2,1	21,6	66
İnce öğütme	1,5	9,7	32,5

Standart reçetenin farklı tane boyut değerlerinde yapılan çalışmaların sonucu Şekil-7.1 ve Şekil-7.2’de verilmiştir. Standart reçete standart tane boyut değerlerinde 1210 °C’de sinterlenirken, ince öğütmeli tane boyut değerlerinde 1160 °C’de sinterlenmiştir. Tane boyutun düşürülmesi ile sinterleme sıcaklığında 50 °C düşme görülmüştür. Standart öğütmede 21 mm gelen deformasyon değeri 1160 °C düşük tane boyutlu öğütmede 19 mm gelerek % 25’lik düşme sağlamıştır. Artan sıcaklıkla ilk oluşan camsı faz alkali açısından zengin olduğu için viskozitesi düşüktür ve deformasyon eğilimi yüksektir. Bu yüzden daha sinterlemenin başlangıcında önemli oranda deformasyon görülmektedir. Bu cam içerisinde silika çözüldükçe viskozite artmakta ve deformasyon azalmaktadır. Eğer silikanın tane boyutu düşükse, camsı fazla daha kolay reaksiyona girmekte ve camsı fazın viskozitesini arttırmaktadır ve deformasyon düşmektedir.

Literatür incelendiğinde, sağlık gereçleri ve porselen ürünlerin pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi için yapılan çalışmalar; plastik olmayan hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi, alternatif ergitici kullanılması ve alkali oranının değiştirilmesi temeline dayanmaktadır. Bu çalışmalardan Stathis ve arkadaşları ile Ece [24] ve arkadaşları kuvars tane boyutu değişiminin sinterleme sıcaklığı ve kırılma mukavemetine olan etkilerini araştırmışlar, 5 µm tane boyutuna sahip bünyelere göre 25-30 °C düşük sıcaklıkta sinterleştiğini tespit etmişlerdir. Bundan sonraki çalışmalarda denemelerde hem camsı faz kompozisyonu hem de uzun süreli öğütme ile sonuçları incelenmiştir.

## 7.2. Camsı Faz Kompozisyonunun Etkisi

Standart reçeteden yola çıkılarak, K-feldispatın reçeteye girilmesiyle farklı oranlarda Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O reçeteleri hazırlanmıştır. Amaç, farklı oranlarda alkali kullanımı ile denge diyagramında ötektik noktayı yakalayarak sinterleme sıcaklığını düşürmektir. Ayrıca literatürde belirtilen [6], K-feldispatın çok viskoz cam oluşturduğu ve uzun erime aralığı vererek deformasyon artmadan vitrifkasyonu sağlaması avantajından yararlanarak düşük deformasyon değerinde ve düşük sıcaklıkta üretimin yapılabilirliği için S4, S5 ve S6 reçeteleri hazırlanmıştır.

**Çizelge-7.7.** S4 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	71,24						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,41						
TiO <sub>2</sub>	0,44						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	Na <sub>2</sub> O	0,61				
CaO	0,28	K <sub>2</sub> O	0,25				
MgO	0,23	CaO	0,06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,80	SiO <sub>2</sub>	15,11
Na <sub>2</sub> O	2,97	MgO	0,07				
K <sub>2</sub> O	1,87	Toplam	1,00				

Çizelge-7.8. S5 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%						
SiO <sub>2</sub>	70,60						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,99						
TiO <sub>2</sub>	0,42	<b>SEGER</b>					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	Na <sub>2</sub> O	0,58				
CaO	0,26	K <sub>2</sub> O	0,29				
MgO	0,24	CaO	0,06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89	SiO <sub>2</sub>	15,06
Na <sub>2</sub> O	2,81	MgO	0,08				
K <sub>2</sub> O	2,10	<b>Toplam</b>	1,00				

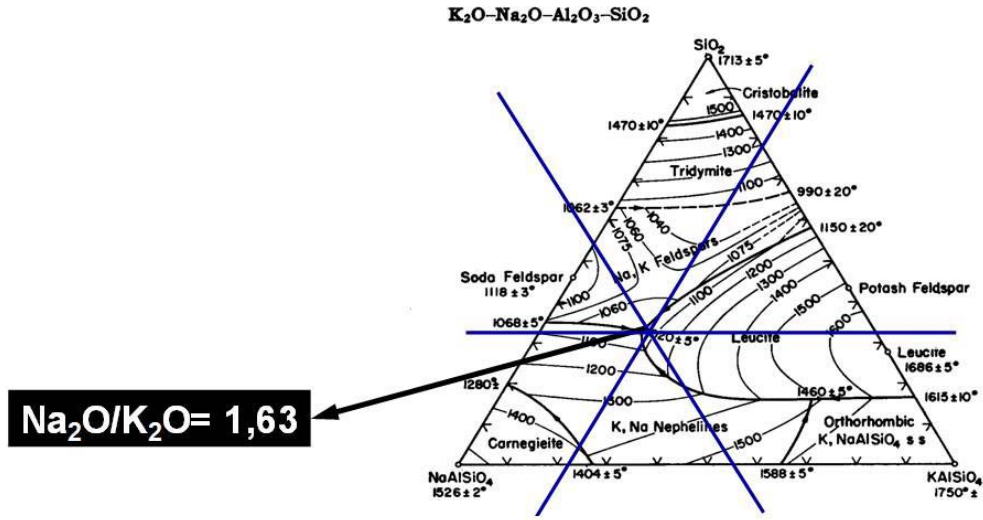
Çizelge-7.9. S6 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%						
SiO <sub>2</sub>	71,39						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,16						
TiO <sub>2</sub>	0,40	<b>SEGER</b>					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	Na <sub>2</sub> O	0,54				
CaO	0,22	K <sub>2</sub> O	0,33				
MgO	0,23	CaO	0,05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,82	SiO <sub>2</sub>	15,44
Na <sub>2</sub> O	2,59	MgO	0,07				
K <sub>2</sub> O	2,40	<b>Toplam</b>	1,00				

S4, S5 ve S6 reçetelerinin Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O oranları çıkarıldığında faz diyagramında Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O ötekliğine en yakın reçetenin S5 reçetesinin sahip olduğu görülmektedir.

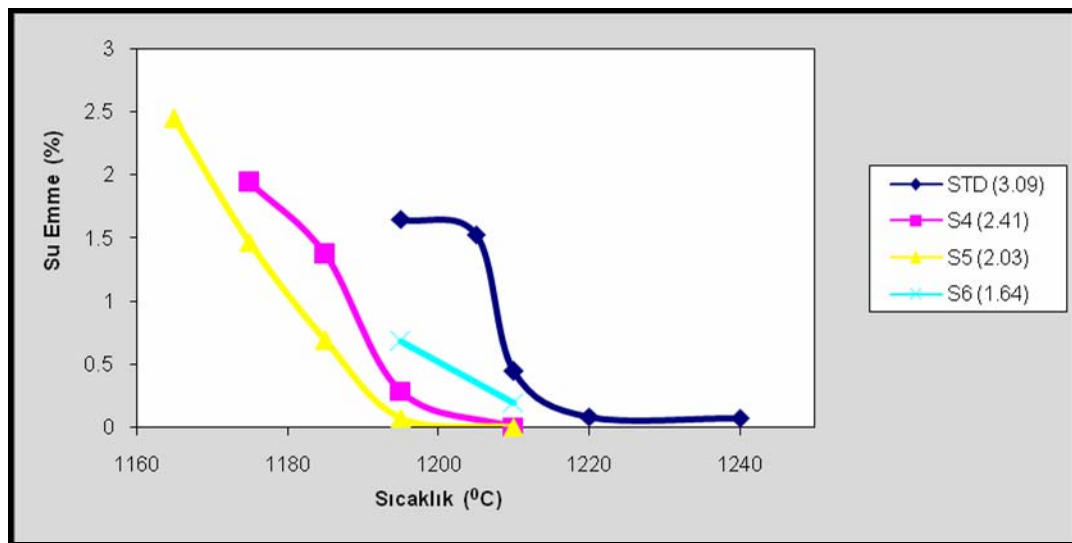
Çizelge-7.10. S4, S5 ve S6 reçetelerinin Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O oranları

Reçete	Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	
	Seger	Oksit
<b>STD</b>	<b>3,09</b>	<b>2,05</b>
<b>S4</b>	<b>2,41</b>	<b>1,59</b>
<b>S5</b>	<b>2,03</b>	<b>1,34</b>
<b>S6</b>	<b>1,64</b>	<b>1,08</b>

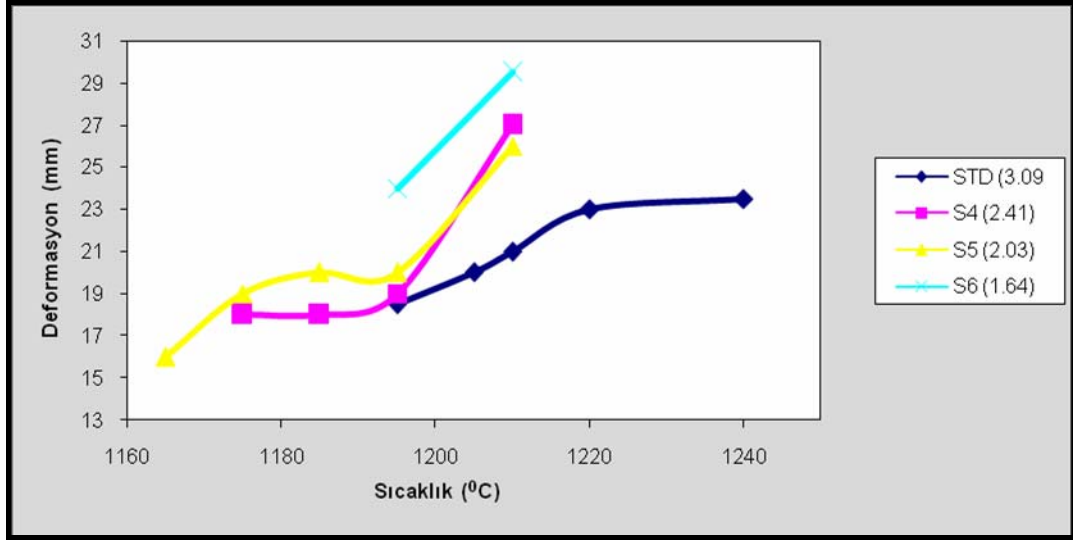


Şekil-7.3.  $SiO_2$ -Na-Feldispat-K-Feldispat sistemine ait denge diyagramı

Farklı feldispat oranlarında hazırlanan reçetelerin  $Na_2O/K_2O$  oranları Çizelge 7-10'da verilmiştir. Bu reçeteler hazırlanırken bir seger reçetesinde olduğu gibi mol oranları kullanılmıştır. Böylelikle, reçetede bulunan bileşenlerin molekül sayısı değişmeden sadece cinsi değişmiştir. Denge diyagramında en düşük ötektik sıcaklığında  $Na_2O/K_2O$  oranı 1,63 olarak görülmektedir. Bu değere en yakın karşılık gelen reçete S6 reçetesidir. Değişik oranlarda hazırlanan reçetelerin su emme ve deformasyon özelliklerine bakıldığında;



Şekil-7.4. S4, S5 ve S6 denemelerinin sıcaklık-su emme grafikleri



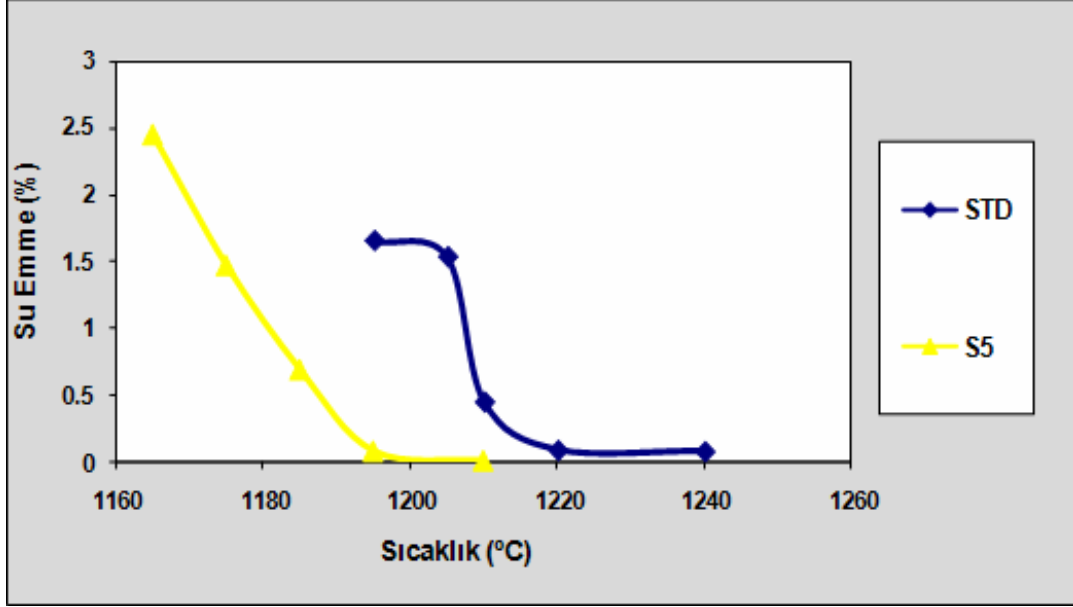
Şekil-7.5. S4, S5 ve S6 denemelerinin sıcaklık-deformasyon grafikleri

Şekil-7.4 ve Şekil-7.5'te görüldüğü gibi S4 reçetesinin sinterleme sıcaklığı 1195 °C ve deformasyon değeri 19 mm, S5 reçetesinin sinterleme sıcaklığı 1195 °C ve deformasyon değeri 20 mm, S6 reçetesinin sinterleme sıcaklığı 1210 °C ve deformasyon değeri 26,5 mm'dir. En optimum Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O mol oranı 2,03 olarak bulunmuştur (S5 reçetesi) ki standart reçeteden 25 °C daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmektedir. Bu değer SiO<sub>2</sub>-Na-feldispat-K-feldispat denge diyagramında (Şekil-7.6)'da bulunan ve Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O mol oranı 1,63 olan değerden biraz yüksektir. Bu muhtemelen sistemde bulunan empüritelere de kaynaklanıyor olabilir. Genelde deformasyon değerlerinde bariz bir fark olmamasına rağmen, K<sub>2</sub>O oranının en yüksek olan S-6 reçetesinin deformasyon değeri çok yüksektir. Genelde Na-feldispat içeren bir reçeteye K-feldispat katılması deformasyonu azaltırken, bu sonuçlardan da görüldüğü üzere deformasyon için bir üst sınır K<sub>2</sub>O değeri olduğu görülmektedir.

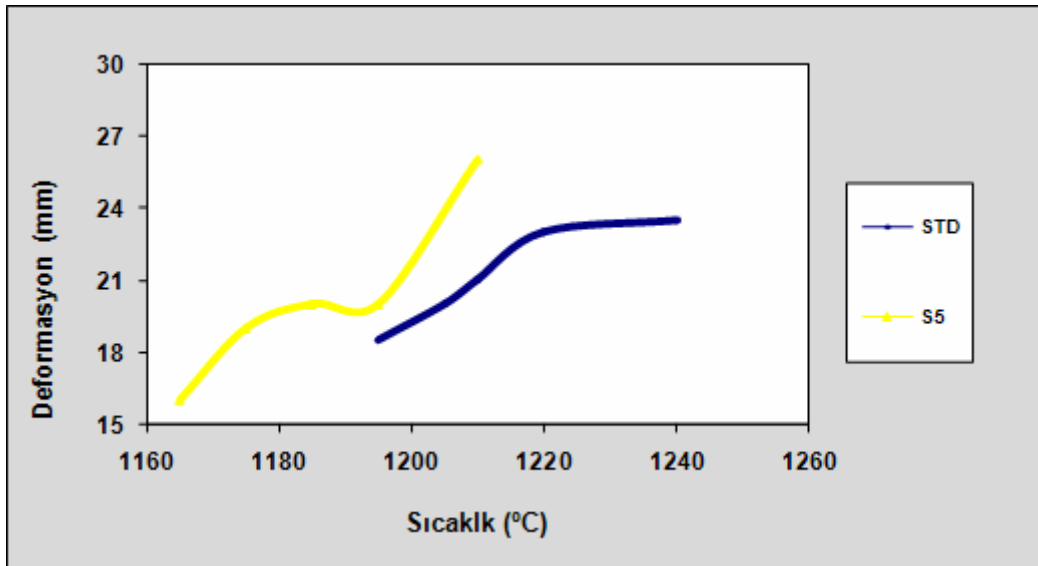
En iyi sonucu veren reçete üzerinden gidilerek tane boyut etkisine bakmak için uzun süreli öğütme ile deneme yapılmış olup sonuçlar Şekil-7.8 ve Şekil-7.9' da verilmiştir.

Standart ve S5 reçetelerinin standart tane boyut ve ince tane boyut değerlerinde alınan sonuçları Şekil-7.6 ve Şekil-7.7'de grafiklerden de görüldüğü gibi, standart reçetenin standart tane boyut değerindeki sinterleme sıcaklığı 1210 °C ve deformasyon değeri 21 mm, ince tane boyut değerinde 1165 °C ve

deformasyon değeri 16,5 mm'dir. S5 reçetesinin standart tane boyut değerinde sinterleme sıcaklığı 1195 °C, deformasyon değeri 20 mm, ince tane boyut değerinde sinterleme sıcaklığı 1160 °C ve deformasyon değeri 17,5 mm'dir. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi uzun süreli öğütmede Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O oranının etkisi yoktur.



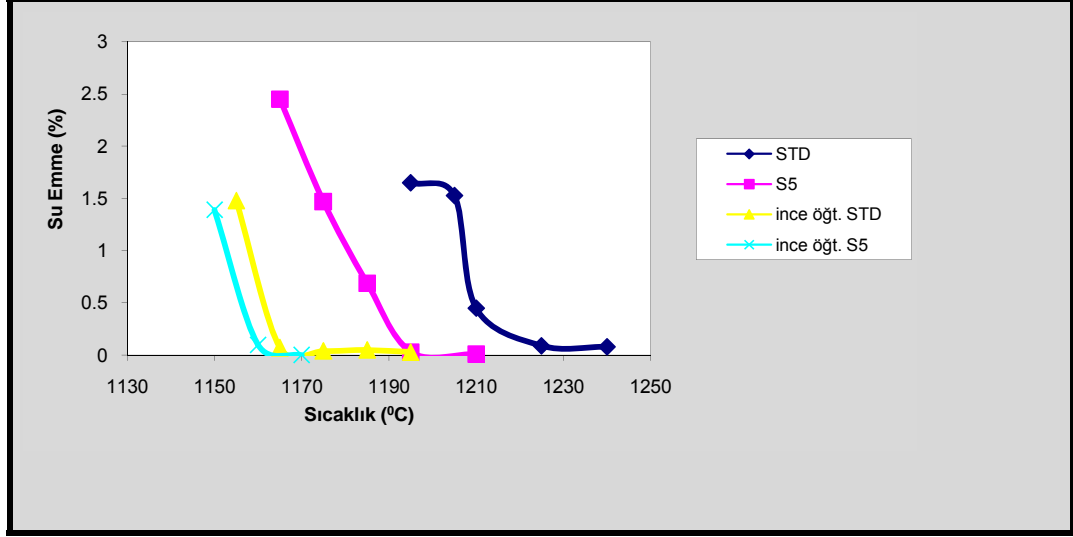
Şekil-7.6. Standart ve S5 denemesinin sıcaklık-su emme grafikleri



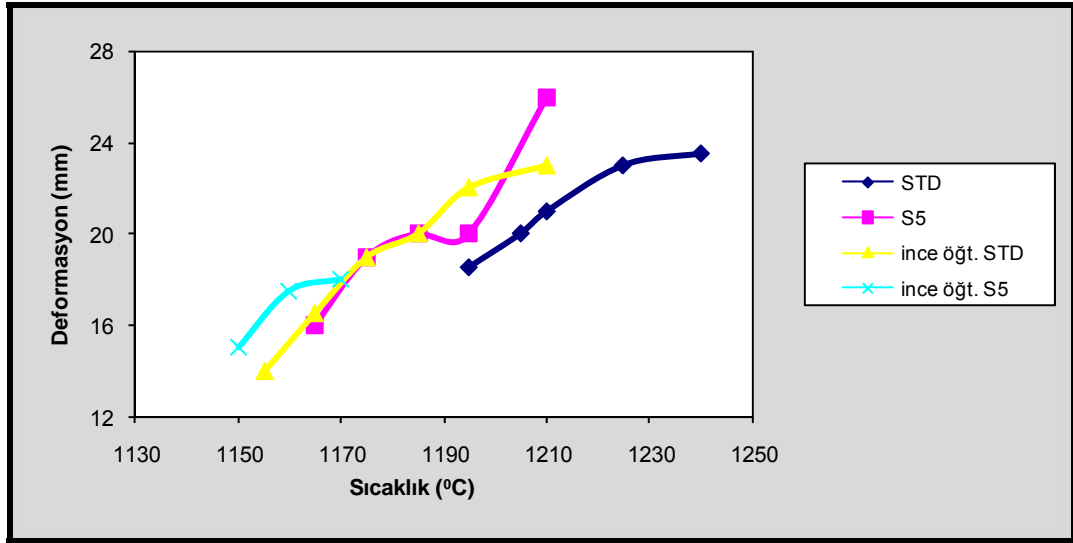
Şekil-7.7. Standart ve S5 denemesinin sıcaklık-deformasyon grafikleri



Standart ve S5 reçetesi uzun süreli öğütme ile hazırlanıp sonuçları Şekil-7.8 ve Şekil-7.9’da verilmiştir.



Şekil-7.8. Standart ve S5 denemesinin ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri



Şekil-7.9. Standart ve S5 denemesinin ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafikleri

Maslennikova [36] “Alümina silikat seramiklerin gelişimine bakış” başlıklı yazısında kalsiyumlu ve magnezyum içerikli bünyelerin üretilebildiğini vurgulamaktadır. Diopsit, vollastonit, talk, dolomit, kalsit ve bunun gibi

minerallerin % 5'in üstünde kullanılarak sinterlenebilen ve porselen yapısını ve özelliklerini taşıyan ürünlerin araştırmasının yapıldığını belirterek bu ilavelerin ergitmeyi modifiye ettiğini ve müllit oluşumunu arttırdığını söylemiştir. Örnek olarak, % 10 diopsit ilavesinin oldukça etkili olduğunu, sinterleme sıcaklığının % 20 düştüğünü beyazlığın ise % 5 artırılarak düşük sıcaklık porselenin üretildiğini belirtmiştir. Yine aynı makalede, alternatif ergiticilerin (perlit, obsidyen ve diğer kayaçların) kullanılarak sinterlemenin 1000 °C civarında başladığını göstermektedir.

Fortuna'nın "Ceramic technology sanitaryware" [6] kitabında sağlık gereçleri bünyesine belirli miktarlarda CaO ve MgO ilavesinin sinterleme sinterleme sıcaklığını düşürdüğü görülmektedir (Şekil-3.2, Şekil-3.3). Fakat ilave oranı arttırıldığında sıcaklığında arttığı grafiklerden görülmektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda standart ve S5 reçetesine toprak alkalilerin ilavesinin etkilerini görmek amacıyla Eskişehir kili, kalsit ve spodümen (Li) ilavesi yapılmıştır. Normal öğütme koşullarında S-5 reçetesinin biraz daha iyi sinterlenme davranışı göstermesi nedeniyle toprak alkali ilavelerinin etkisi ağırlıklı olarak S-5 reçetesi kullanılarak araştırılmıştır. Li ilavesinin etkisini görmek amacıyla standart reçeteye ve S5 reçetesine farklı oranlarda ilaveler yapılmıştır.

**Çizelge-7.11.** S5 reçetesine kalsit ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi

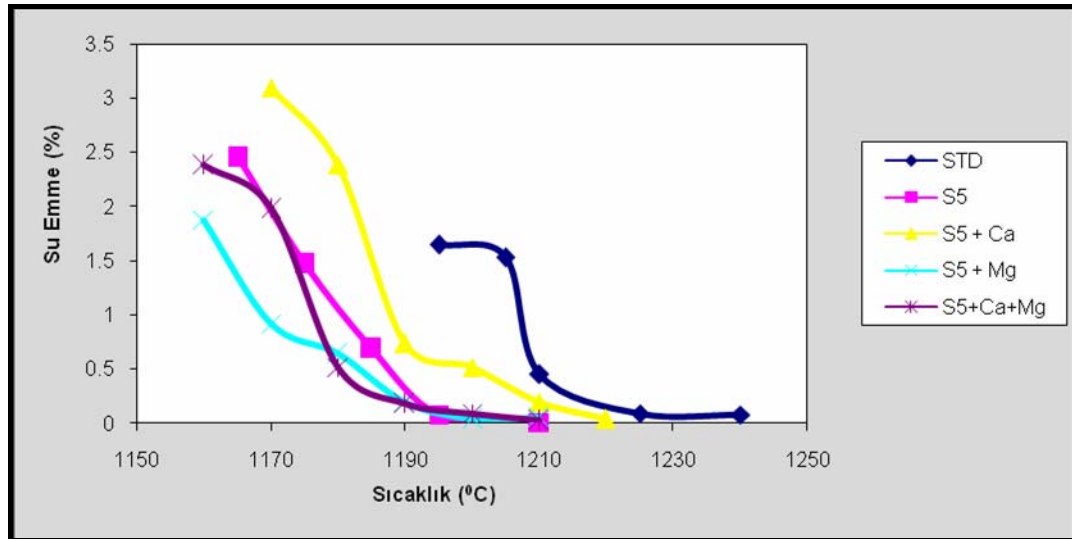
Oksit Oranları	%						
SiO <sub>2</sub>	69,71						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,93						
TiO <sub>2</sub>	0,43	<b>SEGER</b>					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	Na <sub>2</sub> O	0,45				
CaO	1,15	K <sub>2</sub> O	0,22				
MgO	0,25	CaO	0,25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89	SiO <sub>2</sub>	14,28
Na <sub>2</sub> O	2,26	MgO	0,08				
K <sub>2</sub> O	1,69	Toplam	1,00				

Çizelge-7.12. S5 reçetesine Eskişehir kili ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi

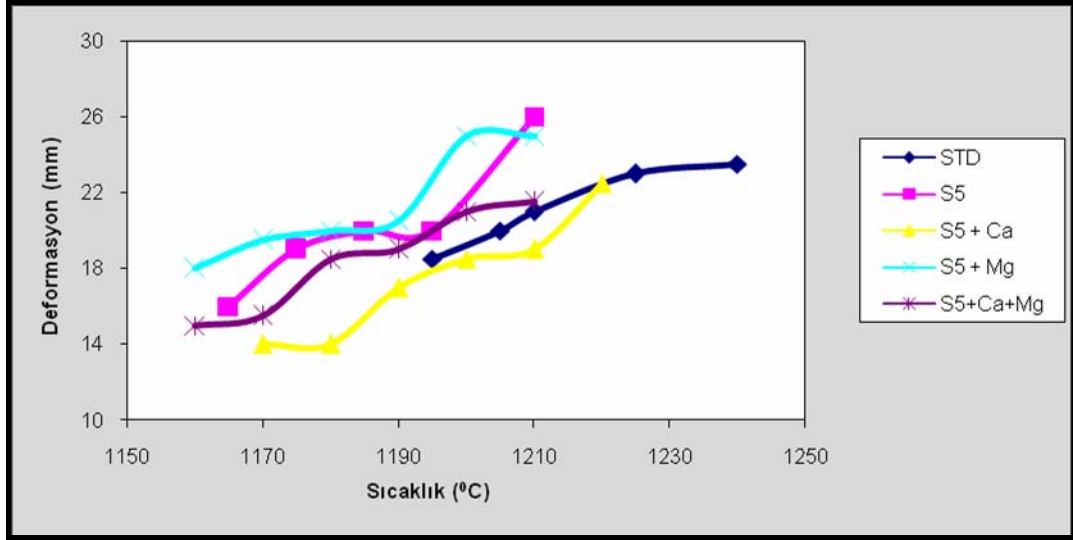
Oksit Oranları	%						
SiO <sub>2</sub>	70,80						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,20						
TiO <sub>2</sub>	0,43	<b>SEGER</b>					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	Na <sub>2</sub> O	0,46				
CaO	0,30	K <sub>2</sub> O	0,23				
MgO	0,78	CaO	0,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89	SiO <sub>2</sub>	14,95
Na <sub>2</sub> O	2,24	MgO	0,25				
K <sub>2</sub> O	1,68	<b>Toplam</b>	1,00				

Çizelge-7.13. S5 reçetesine Eskişehir kili ve kalsit ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%						
SiO <sub>2</sub>	68,88						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,69						
TiO <sub>2</sub>	0,43	<b>SEGER</b>					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	Na <sub>2</sub> O	0,43				
CaO	0,88	K <sub>2</sub> O	0,22				
MgO	0,55	CaO	0,19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,88	SiO <sub>2</sub>	13,65
Na <sub>2</sub> O	2,26	MgO	0,16				
K <sub>2</sub> O	1,71	<b>Toplam</b>	1,00				

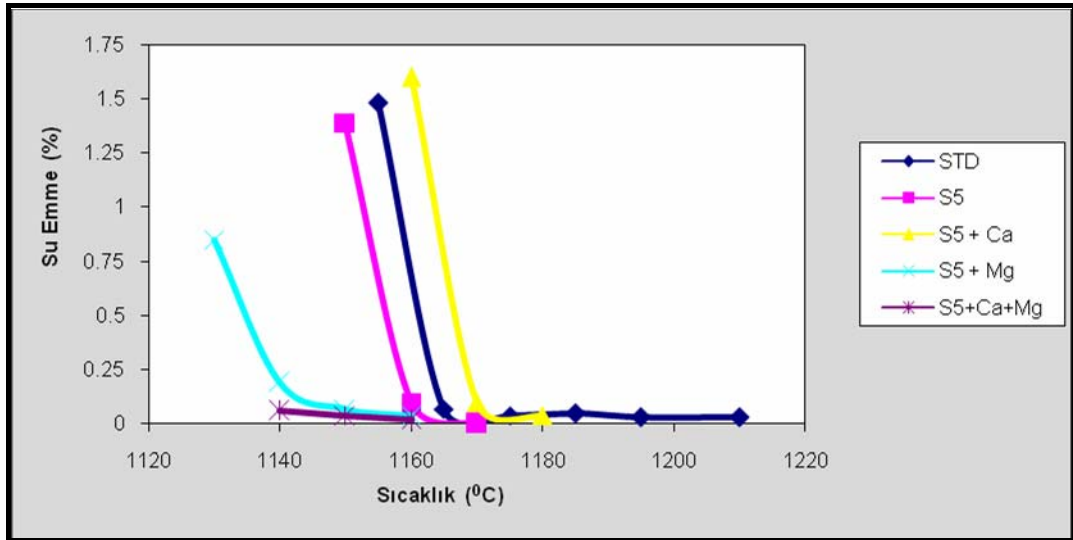


Şekil-7.10. Standart, S5, S5+Esk.Kili, S5+Kalsit ve S5+Esk.Kili+Kalsit denemelerinin sıcaklık-su emme grafikleri

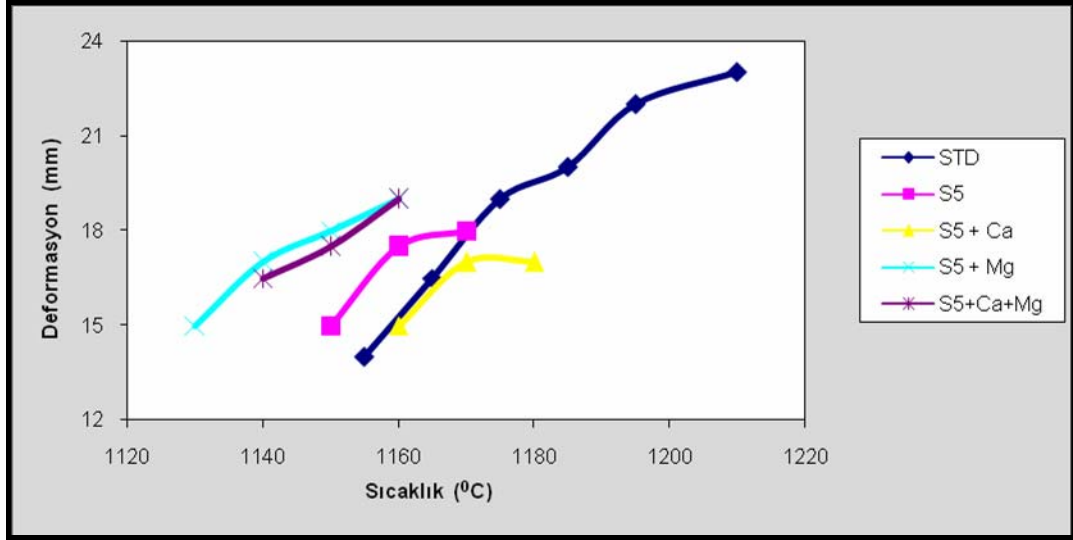


Şekil-7.11. Standart, S5, S5+Esk.Kili, S5+Kalsit ve S5+Esk.Kili+Kalsit denemelerinin sıcaklık deformasyon grafikleri

Aynı denemelerin sonuçları ince öğütme ile yapıldığında Şekil-7.12 ve Şekil-7.13’de görüldüğü gibi çıkmaktadır.



Şekil-7.12. Standart, S5, S5+Esk.Kili, S5+Kalsit ve S5+Esk.Kili+Kalsit denemelerinin ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri



Şekil-7.13. Standart, S5, S5+Esk.Kili, S5+Kalsit ve S5+Esk.Kili+Kalsit denemelerinin ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafikleri

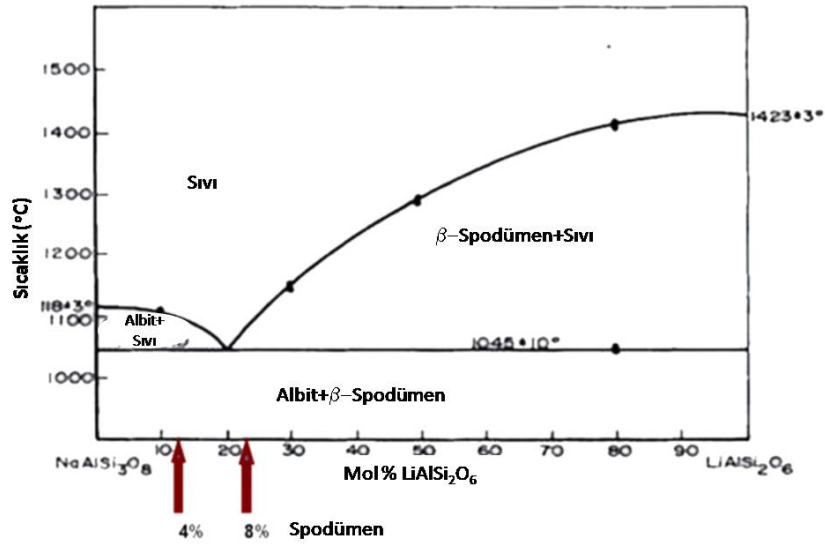
Şekil-7.10, Şekil-7.11, Şekil-7.12 ve Şekil-7.13' te görüldüğü gibi toprak alkalilerin ilavesi reçetede sinterleme sıcaklığını düşürürken deformasyon değerlerini aynı seviyelerde tutmaktadır. Reçeteye tek başına kalsit ilavesi sinterleme sıcaklığını arttırmaktadır. Yüksek miktarda kalsit ilavesi deformasyon aralığını daraltmakta, düşük su emme değerinde yüksek oranda deformasyona yol açmaktadır. Ancak az miktarda kullanıldığında sinterleme sıcaklığını bir miktar arttırmasına rağmen deformasyon davranışını 1,5-2 mm civarında azaltmaktadır. Şekil-3.2'de gösterildiği gibi K-feldispat için yaklaşık % 3-4 civarında, Na-feldispat için ise yaklaşık % 7-8 civarında CaO ilavesinin yeterli olduğu görülmektedir. S5 reçetesine % 2 ve % 4 Eskişehir kili ilavesinde olumlu etki yaratmaması hatta sinterleme sıcaklığı bir miktar artırması grafiğe göre çelişmektedir. Dolayısıyla ilave edilen miktarın yeterli olmadığı düşünülmektedir. Eskişehir kilinin ise etkisinin bariz olmadığı açıktır. Eskişehir kili ilavesinin normal öğütme koşullarında sinterleme üzerindeki etkisi beklenmedik şekilde bariz değil iken, ince öğütme olduğu durumlarda sinterleme sıcaklığında 20-25 °C'lik bir azalma sağlanmıştır. S-5 reçetesi baz alındığında öğütme ve manyezit ilavesinin sinterleme sıcaklığını 50 °C civarında düşürdüğü ve 1130-1140 °C'lerde sinterlemenin mümkün olduğu görülmektedir. Deformasyon açısından

bakıldığında ise, 20-21 mm değerlerinde olan deformasyon değerleri 15-16 mm değerinde deformasyon elde ederek yaklaşık % 20-25' lik düşme sağlamıştır.

### 7.3. Lityum Etkisinin İncelenmesi

Lityum, en küçük iyonik çapa sahip ve diğer alkakilere oranla en yüksek iyonik potansiyele sahip element olduğu için oldukça reaktiftir ve ergitici potansiyeli sodyumun üç katı kadardır. Lityumun yüksek ergiticilik kapasitesinden faydalınarak alternatif ergitici olarak kullanılması düşünülmüştür. Bu şekilde enerji gereksinimini azaltma fırsatı yakalanmış olacağından lityum kaynağı olarak spodümen kullanılmıştır.

Farklı ergitici etkisini görmek için, düşük iyon çapından dolayı en aktif ergitici olan Li ilavesi spodümeden karşılanarak denemeleri standart reçete üzerinde ve S5 reçetesi üzerinde yapılmıştır. % 4 ve % 8 oranında lityum standart reçeteye, % 4 oranında Li ise kalsit ve Eskişehir kili içeren S5 reçetesine ilave edilmiştir. Na-feldispat ve Li-feldispat faz denege diyagramına bakıldığında en düşük ötektik sıcaklık olan 1050 °C'yi yakalamak için % 4 ve % 8 arasında spodümen ilavesinin yeterli olduğu görülmektedir. Bu nedenle % 4 ve % 8 spodümen standart reçeteye ilave edilerek etkileri incelenmiştir.



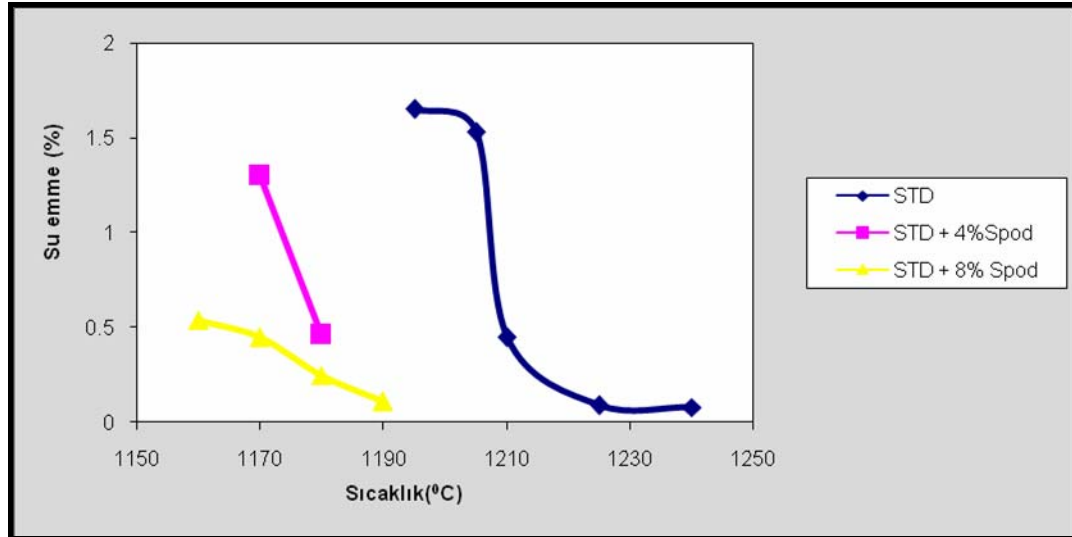
Şekil-7.14. Na-feldispat ve Li-feldispat denge diyagramı [37]

Çizelge-7.14. Standart reçeteye % 4 Lityum ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi

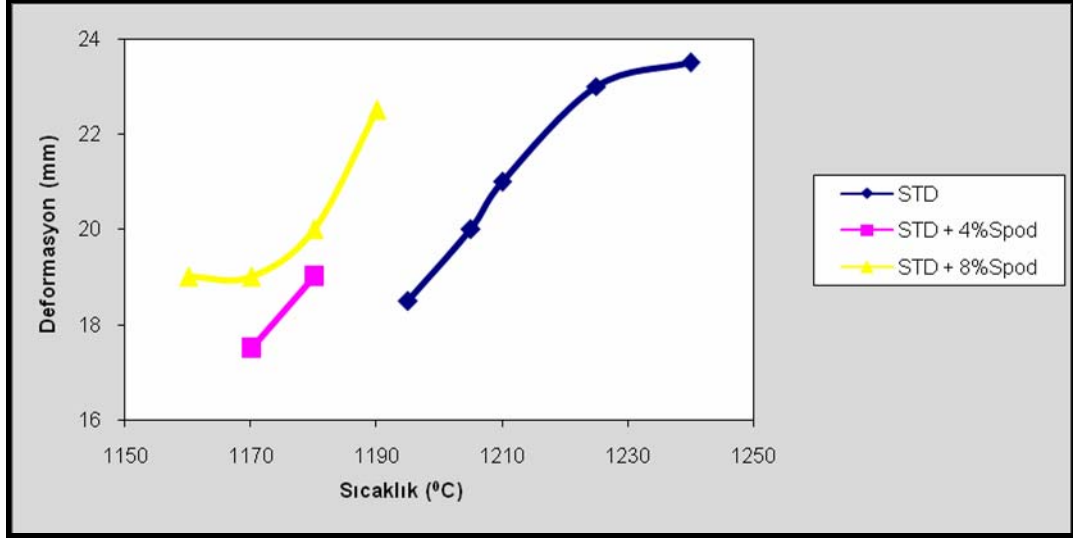
Oksit Oranları	%		SEGER				
SiO <sub>2</sub>	70,96						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,81						
TiO <sub>2</sub>	0,43						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	Na <sub>2</sub> O	0,58				
CaO	0,30	K <sub>2</sub> O	0,19				
MgO	0,23	CaO	0,06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64	SiO <sub>2</sub>	13,96
Na <sub>2</sub> O	3,03	MgO	0,06				
Li <sub>2</sub> O	0,27	Li <sub>2</sub> O	0,11				
K <sub>2</sub> O	1,48	Toplam	1,00				

Çizelge-7.15. Standart reçeteye % 8 Lityum ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%		SEGER				
SiO <sub>2</sub>	70,92						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,80						
TiO <sub>2</sub>	0,41						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	Na <sub>2</sub> O	0,53				
CaO	0,29	K <sub>2</sub> O	0,17				
MgO	0,22	CaO	0,06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,50	SiO <sub>2</sub>	13,16
Na <sub>2</sub> O	2,93	MgO	0,06				
Li <sub>2</sub> O	0,51	Li <sub>2</sub> O	0,19				
K <sub>2</sub> O	1,43	Toplam	1,00				



Şekil-7.15. Standart, standart + % 4 Spodümen ve standart + % 8 spodümen denemelerinin ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri



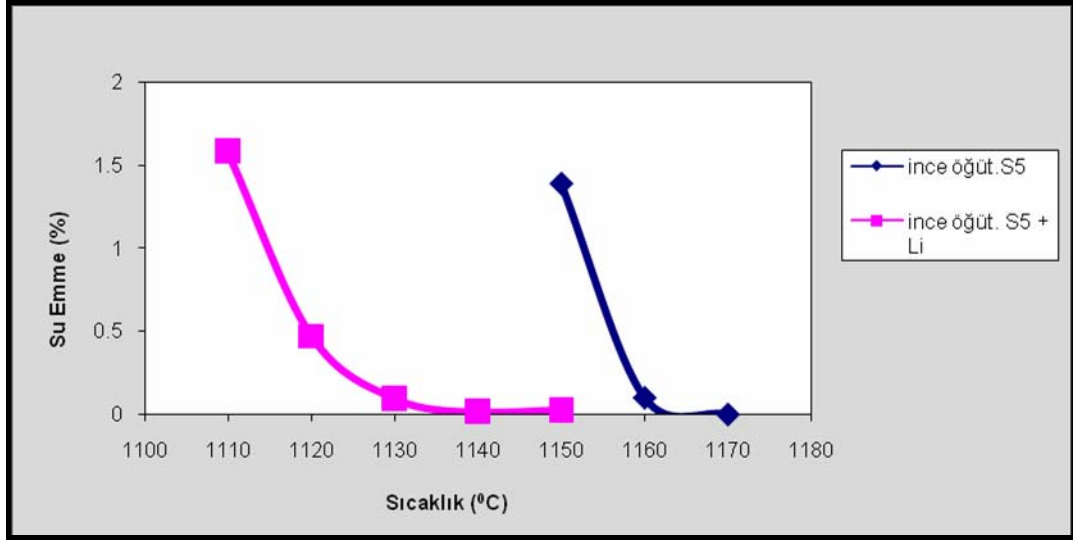
**Şekil-7.16.** Standart, standart + % 4 Spodümen ve standart + % 8 spodümen denemelerinin ince tane bout bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafikleri

Şekil-7.15 ve 7-16'de görülmektedir ki; Li ilavesi ile sinterleme sıcaklıklarında ve deforasyon değerlerinde düşme görülmektedir. Yaklaşık % 8'in üzerinde Li ilavesi ile sinterleme sıcaklığında 50 °C, deformasyonda % 20 azalma görülmektedir.

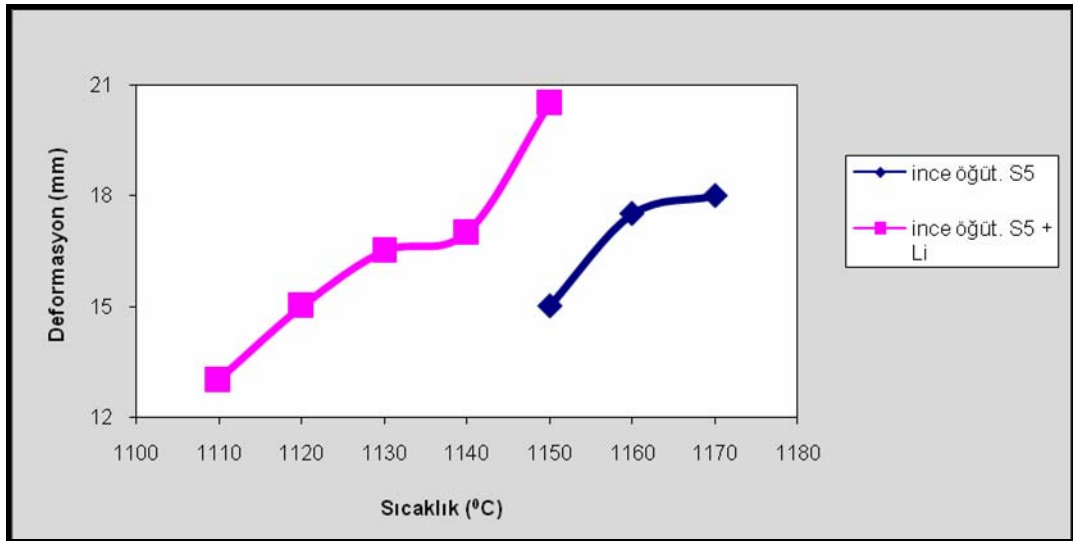
#### 7.4. Optimum Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O Oranında Li İlavesi

Optimum Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O oranı yakalanan S5 reçetesinde Li etkisini görmek için spodümen ilavesi ince tane boyut bakiyesinde yapılmıştır. Sonuçları Şekil-7.17 ve Şekil-7.18'de verilmiştir.





Şekil-7.17. S5 ve S5 + Li denemelerinin ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri



Şekil-7.18. S5 ve S5 + Li denemelerinin ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafikleri

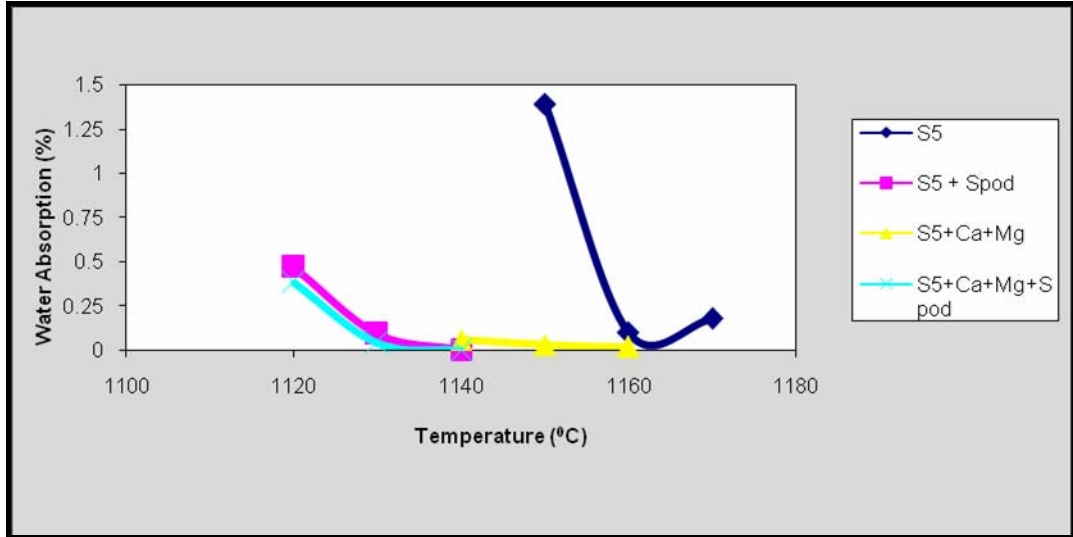
S5 reçetesine % 4 spodümen ilave edilerek yapılan denemede sinterleme sıcaklığını yaklaşık 40 °C düşürdüğü ayrıca yüksek miktarda camsı faz oluşturmasına rağmen deformasyonu % 10 azaltmıştır. Çünkü lityum düşük viskoziteli cam faz oluşturarak vitrifikasyonu öne çekip daha fazla kuvarsin çözünmesine zaman vererek deformasyona katkıda bulunmaktadır.

#### 7.4.1. Toprak alkali ilavesinde lityum etkisi

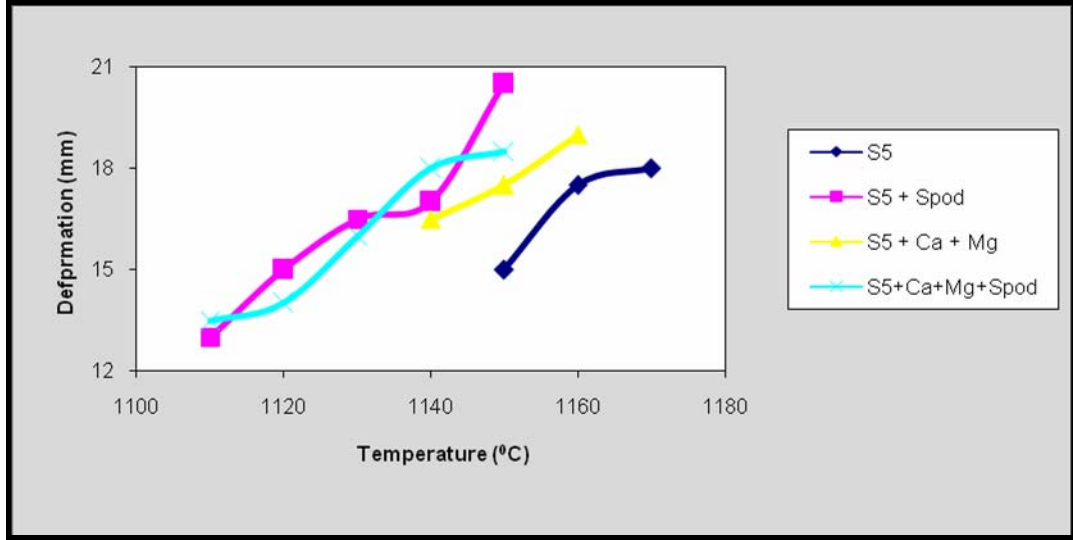
Toprak alkali ilave edilerek hazırlanan S5 reçetesinde Li etkisini görmek için spodümen ilavesi S5 + Kalsit + Manyezit reçetesine yapılmıştır. Denemeler ince tane boyut bakiyesinde yapılmış olup sonuçlar Şekil-7.19 ve Şekil-7.20’de verilmiştir.

**Çizelge-7.16.** S5 reçetesine Eskişehir kili, kalsit ve Li ilavesiyle yapılan denemenin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	68,92						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,61						
TiO <sub>2</sub>	0,42						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	Na <sub>2</sub> O	0,44				
CaO	0,85	K <sub>2</sub> O	0,22				
MgO	0,53	CaO	0,19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,98	SiO <sub>2</sub>	14,18
Na <sub>2</sub> O	2,18	MgO	0,16				
Li <sub>2</sub> O	0,27	Li <sub>2</sub> O	0,11				
K <sub>2</sub> O	1,65	Toplam	1,00				



**Şekil-7.19.** S5, S5+spod., S5 + Ca + Mg, S5 + Ca + Mg + spod denemelerinin sıcaklık-su emme grafikleri



**Şekil-7.20.** S5, S5+spod., S5 + Ca + Mg, S5 + Ca + Mg + spod denemelerinin sıcaklık deformasyon grafikleri

Spodümen tek başına S5 reçetesine ilave edildiğinde yaklaşık olarak sinterleme sıcaklığını 1120 °C'ye kadar çektiği toprak alkali içeren S5 reçetesine % 4 spodümen ilavesi ile sinterleme sıcaklığının yine 1120 °C'de gerçekleştiği görülmektedir. Dolayısıyla ince öğütmede spodümenli reçetede kalsit ve Eskişehir kilinin etkisinin olmadığı görülmüştür.

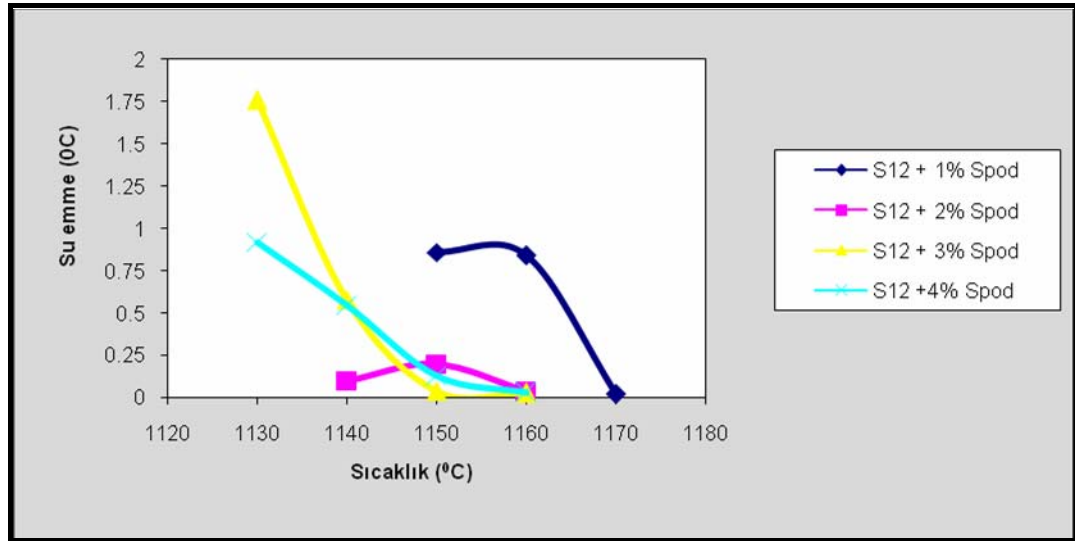
#### 7.4.2. Lityum miktarının etkisinin incelenmesi

Lityum miktarının etkisini görmek amacıyla reçeteye % 1, % 2, % 3, % 4 spodümen ilaveleri ile deneme yapılmıştır. Bu ilaveler S5 reçetesi üzerinden gidilerek, kuvars miktarı azaltılıp feldispat miktarı artırılarak S12 reçetesi hazırlanmıştır. S12 reçetesinin Seger analizi Çizelge-7.17'de, sonuçları ise Şekil-7.21 ve Şekil-7.22'de verilmiştir.

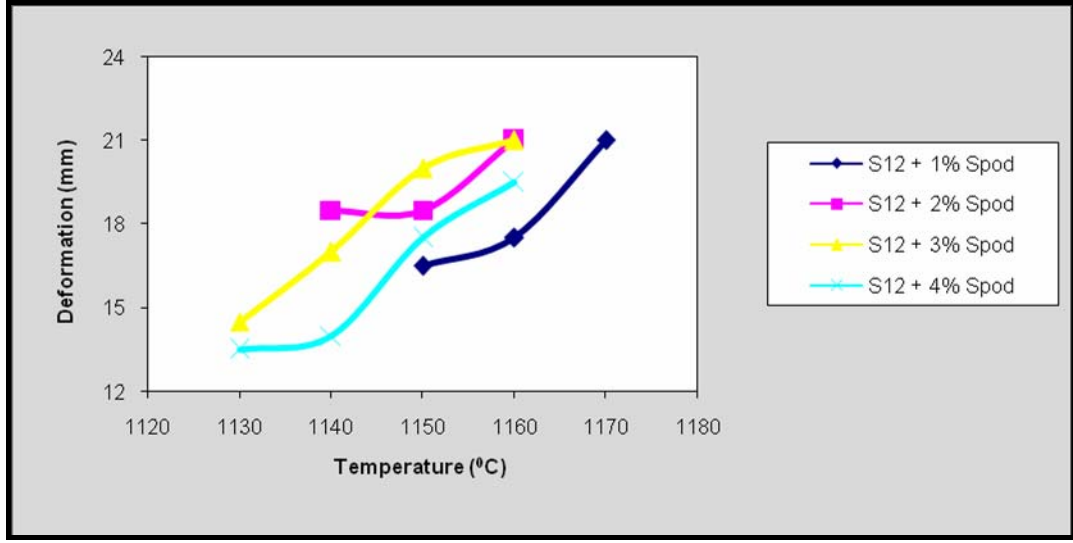
Çizelge-7.17. S12 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	68,09						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,75						
TiO <sub>2</sub>	0,43						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	Na <sub>2</sub> O	0,56				
CaO	0,28	K <sub>2</sub> O	0,23				
MgO	0,24	CaO	0,05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,54	SiO <sub>2</sub>	11,87
Na <sub>2</sub> O	3,30	MgO	0,06				
Li <sub>2</sub> O	0,28	Li <sub>2</sub> O	0,10				
K <sub>2</sub> O	2,05	Toplam	1,00				

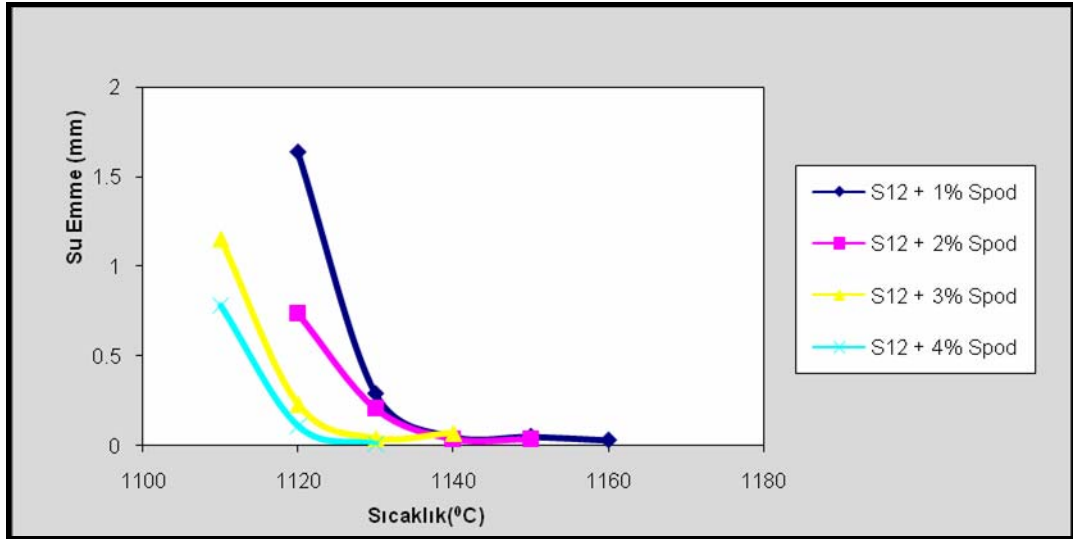
Lityumlu reçetelerin düşük sıcaklıkta sinterlenmesinin nedeni, düşük ergime noktasına sahip olması, kolay ötektik oluşturması ve lityum iyonlarının yüksek hareket yeteneğine sahip olmasından kaynaklanır. Pişme sırasında sıvı faz oluşumuna katkıda bulunarak düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmayı sağlar. Aynı zamanda lityum sıvı fazın viskozitesini düşürdüğü kapalı por miktarını azalttığı ve iğnesel yapıda ikincil müllit oluşumuna katkı sağladığı için mukavemeti artırır ve küçülme değerlerini azaltır.



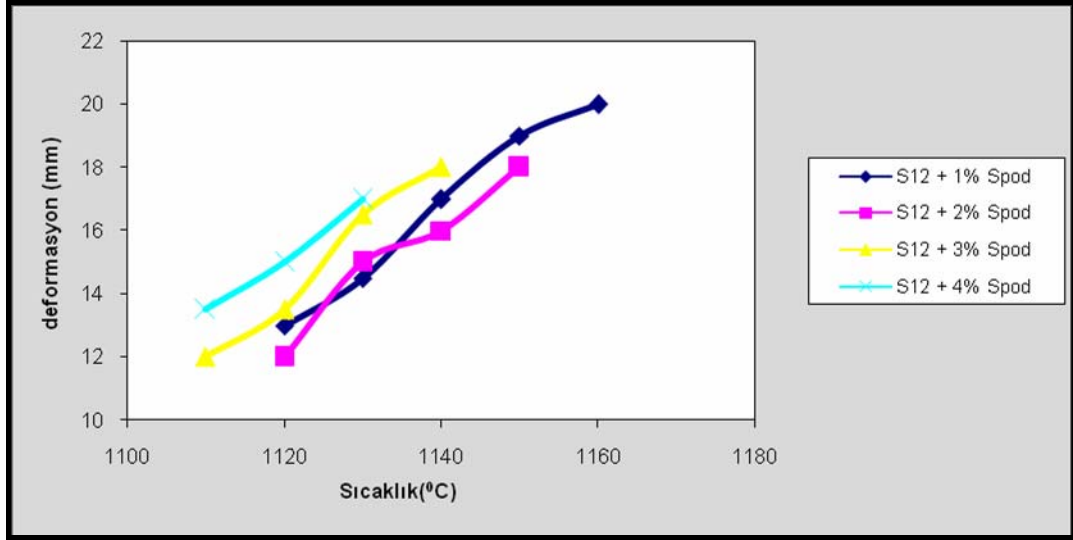
Şekil-7.21. S12 denemesinin farklı oranlarda spodümen ilavesiyle standart tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri



Şekil-7.22. S12 denemesinin farklı oranlarda spodümen ilavesiyle standart tane boyut bakiyesinde sıcaklık-desormasyon grafikleri



Şekil-7.23. S12 denemesinin farklı oranlarda spodümen ilavesiyle ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafikleri

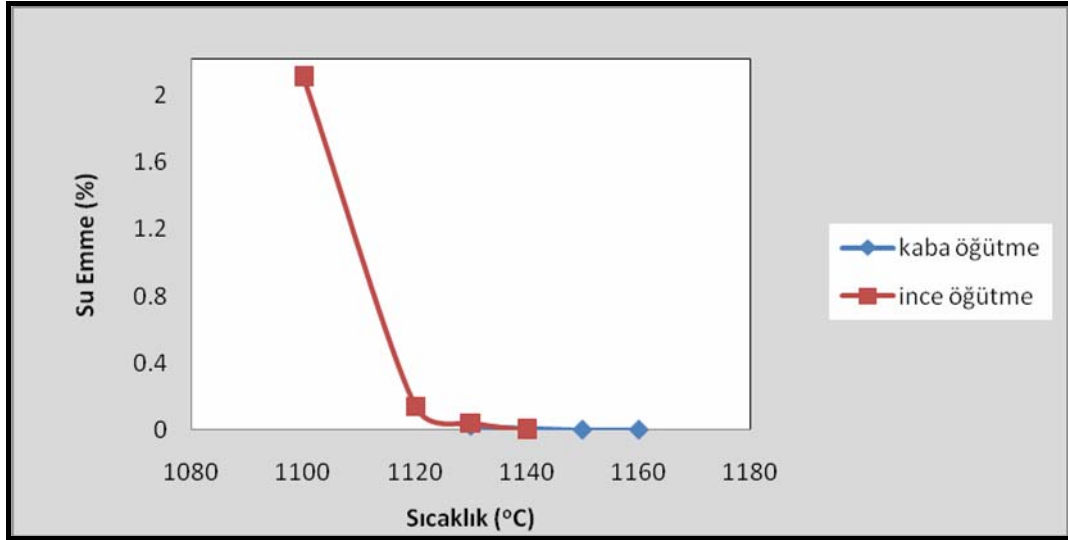


**Şekil-7.24.** S12 denemesinin farklı oranlarda spodümen ilavesiyle ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafikleri

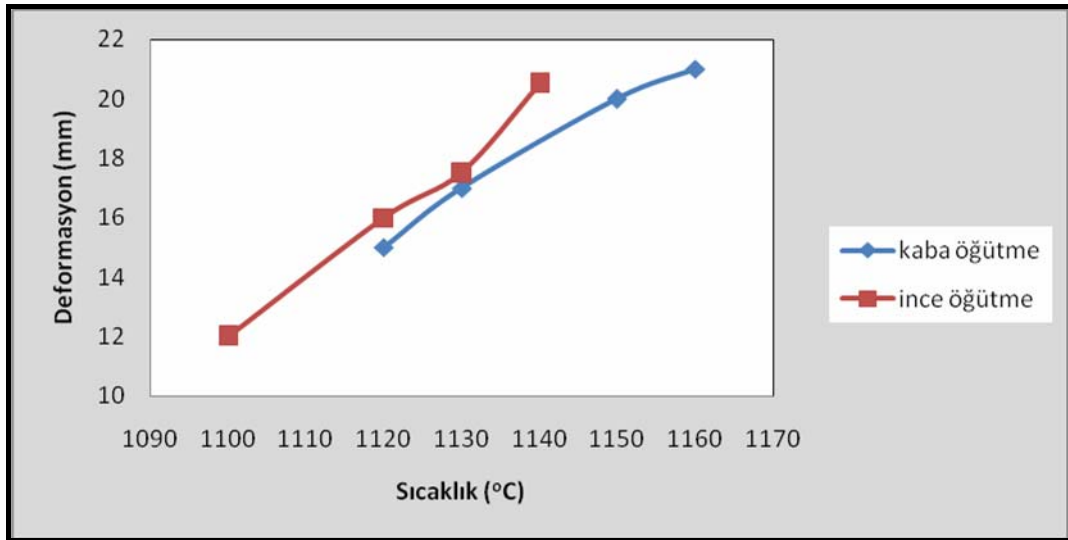
Sonuçlardan görüldüğü gibi % 2 spodümen ilavesinin sinterleme sıcaklığını normal bakiyede 1140 °C çıkması için yeterlidir. İnce öğütmelerde sinterleme sıcaklığını 1110-1120 °C'lere çekmek için % 2-3 spodümenin yeterli olduğu görülmektedir. Ayrıca deformasyon değerinin de standarttan % 30 daha az olduğu görülmektedir. Lityumun düşük miktardaki ilaveleri ile diğer ergiticilerle kombinasyonlu olarak denemelerde düşük sıcaklıkta camı faz oluşumunu desteklediği ve Na-feldispat ile ötektik oluşturduğu için düşük vitrifikasyona neden olduğu düşünülmektedir. S12 reçetesinde düşük sinterleme sıcaklığında deformasyonun düşük değerlerde çıkması sonucu hala feldispat eklemenin mümkün olduğu görüldüğü için S13 reçetesi hazırlanmıştır. S13 reçetesinin Segeri Çizelge-7.18 ve sonuçları Şekil-7.25 ve Şekil-7.26' da görülmektedir.

**Çizelge7-18.** S13 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	67,08						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,30						
TiO <sub>2</sub>	0,48						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	Na <sub>2</sub> O	0,67				
CaO	0,39	K <sub>2</sub> O	0,13				
MgO	0,24	CaO	0,06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,32	SiO <sub>2</sub>	10,44
Na <sub>2</sub> O	4,43	MgO	0,06				
Li <sub>2</sub> O	0,28	Li <sub>2</sub> O	0,08				
K <sub>2</sub> O	1,30	Toplam	1,00				



Şekil-7.25. S13 denemesinin standart ve ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-su emme grafiği



Şekil-7.26. S13 denemesinin standart ve ince tane boyut bakiyesinde sıcaklık-deformasyon grafiği

Sonuçlara bakıldığında, S13 reçetesi ince öğütme ile 1100 °C' de ve 15 mm deformasyon ile standart öğütme ile 1130 °C' lerde ve 17 mm deformasyon değeri ile sinterlenebilmektedir. Oldukça düşük kuvars kullanılması ve yüksek miktarda feldispatın kullanılmasından dolayı düşük sıcaklıklarda sinterleme sağlanabilmiştir. Ayrıca lityumun yüksek ergiticiliği ve düşük sıcaklıkta ötektik oluşturması özelliği de düşük sıcaklıkta sinterlemeye olanak sağlamıştır. Bu

kadar yüksek feldispat kullanımı ve yüksek miktarda camı fazın oluşması ile düşük deformasyon değerinin elde edilmesi düşük sıcaklıkta oluşan camı fazın viskozitesinin düşük olması ile hem yapıya serbest halde giren silisin hem de kil ve kaolenlerden gelen silisin ince tane boyutta olmasından dolayı deformasyona olumlu katkı sağlamıştır. Ayrıca sonuçların bu kadar iyi elde edilmesinde kullanılan kil ve kaolenlerin oldukça plastik işlenmiş ve iyi kalitede olmasında etkisi olduğu düşünülmüştür. S13 reçetesi sinterleme sıcaklığı ve deformasyon değeri bakımından en iyi sonuçları verdiği için, S13 reçetesi üzerinden gidilerek denemeler yapılmıştır. Reçetede yüksek miktarda feldispat kullanıldığı için camı yapının fazla olması ve bu camı yapıyı toprak alkalilerle modifiye etmek amacıyla farklı oranlarda toprak alkali ilaveleri lityumlu ve lityumsuz reçetelere ilave edilerek denemeler yapılmıştır. Ayrıca bazı reçetelerde kuvars tamamen çıkarılarak pişirimdeki ve deformasyondaki etkileri incelenmiştir. Denemelerin Seger analizleri aşağıda verilmiştir

Çizelge-7.19. S13-1 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	66,15						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,15						
TiO <sub>2</sub>	0,50						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	Na <sub>2</sub> O	0,77				
CaO	0,38	K <sub>2</sub> O	0,11				
MgO	0,22	CaO	0,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	SiO <sub>2</sub>	10,78
Na <sub>2</sub> O	4,88	MgO	0,05				
Li <sub>2</sub> O	0,00	Li <sub>2</sub> O	0,00				
K <sub>2</sub> O	1,05	Toplam	1,00				

Çizelge-7.20. S13-2 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	65,25						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,63						
TiO <sub>2</sub>	0,50						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	Na <sub>2</sub> O	0,78				
CaO	0,40	K <sub>2</sub> O	0,10				
MgO	0,22	CaO	0,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,39	SiO <sub>2</sub>	9,95
Na <sub>2</sub> O	5,30	MgO	0,05				
Li <sub>2</sub> O	0,00	Li <sub>2</sub> O	0,00				
K <sub>2</sub> O	1,05	Toplam	1,00				



Çizelge-7.21. S13-3 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	64,41						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,92						
TiO <sub>2</sub>	0,51						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	Na <sub>2</sub> O	0,51				
CaO	1,82	K <sub>2</sub> O	0,08				
MgO	1,05	CaO	0,23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,77	SiO <sub>2</sub>	7,48
Na <sub>2</sub> O	4,55	MgO	0,18				
Li <sub>2</sub> O	0,00	Li <sub>2</sub> O	0,00				
K <sub>2</sub> O	1,07	Toplam	1,00				

Çizelge-7.22. S13-4 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	65,29						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,04						
TiO <sub>2</sub>	0,50						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	Na <sub>2</sub> O	0,62				
CaO	1,09	K <sub>2</sub> O	0,09				
MgO	0,63	CaO	0,16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,08	SiO <sub>2</sub>	8,87
Na <sub>2</sub> O	4,72	MgO	0,13				
Li <sub>2</sub> O	0,00	Li <sub>2</sub> O	0,00				
K <sub>2</sub> O	1,06	Toplam	1,00				

Çizelge-7.23. S13-5 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	63,50						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,41						
TiO <sub>2</sub>	0,50						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	Na <sub>2</sub> O	0,53				
CaO	1,83	K <sub>2</sub> O	0,08				
MgO	1,05	CaO	0,22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,72	SiO <sub>2</sub>	7,03
Na <sub>2</sub> O	4,97	MgO	0,17				
Li <sub>2</sub> O	0,00	Li <sub>2</sub> O	0,00				
K <sub>2</sub> O	1,07	Toplam	1,00				

Çizelge-7.24. S13-6 reçetesinin oksit ve Seger analizi

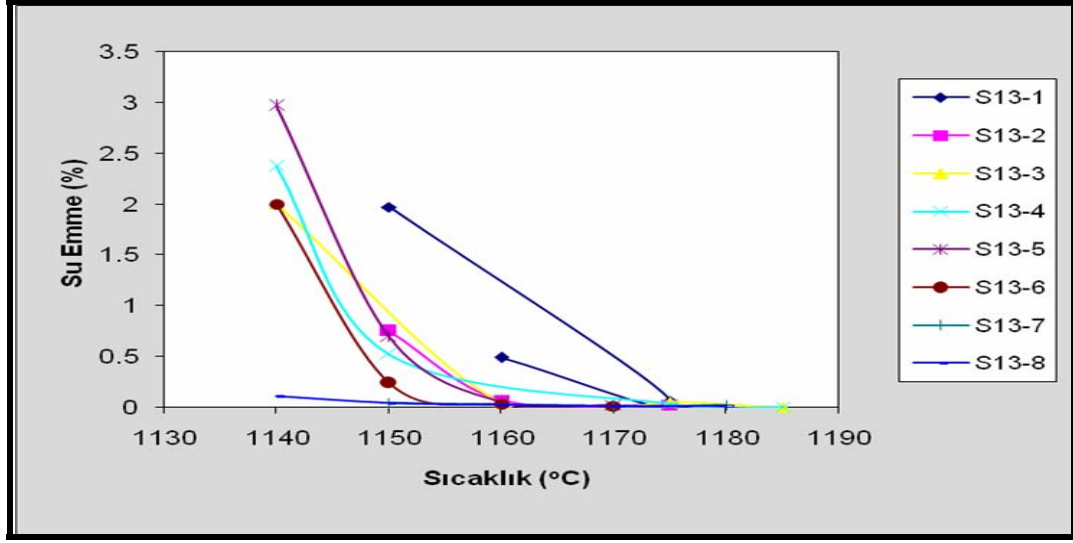
Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	64,38						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,52						
TiO <sub>2</sub>	0,50						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	Na <sub>2</sub> O	0,64				
CaO	1,11	K <sub>2</sub> O	0,09				
MgO	0,63	CaO	0,15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,01	SiO <sub>2</sub>	8,27
Na <sub>2</sub> O	5,14	MgO	0,12				
Li <sub>2</sub> O	0,00	Li <sub>2</sub> O	0,00				
K <sub>2</sub> O	1,06	Toplam	1,00				

Çizelge-7.25. S13-7 reçetesinin oksit ve Seger analizi

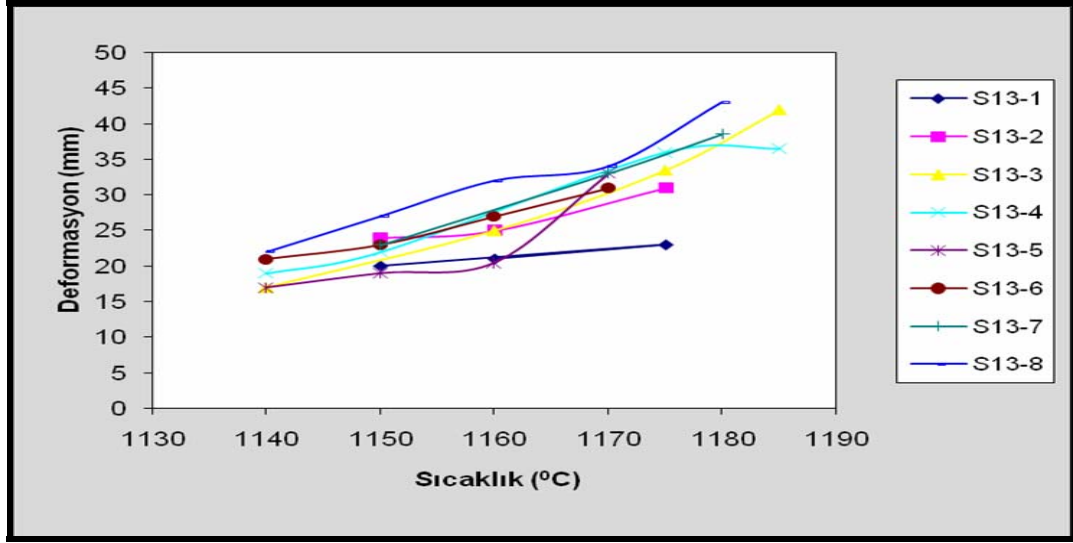
Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	65,26						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,15						
TiO <sub>2</sub>	0,50						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	Na <sub>2</sub> O	0,61				
CaO	1,08	K <sub>2</sub> O	0,09				
MgO	0,63	CaO	0,16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16	SiO <sub>2</sub>	9,13
Na <sub>2</sub> O	4,52	MgO	0,13				
Li <sub>2</sub> O	0,00	Li <sub>2</sub> O	0,04				
K <sub>2</sub> O	1,06	Toplam	1,00				

Çizelge-7.26. S13-8 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	64,35						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,63						
TiO <sub>2</sub>	0,50						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	Na <sub>2</sub> O	0,63				
CaO	1,10	K <sub>2</sub> O	0,09				
MgO	0,63	CaO	0,16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07	SiO <sub>2</sub>	8,49
Na <sub>2</sub> O	4,93	MgO	0,12				
Li <sub>2</sub> O	0,14	Li <sub>2</sub> O	0,04				
K <sub>2</sub> O	1,06	Toplam	1,04				



Şekil-7.27. S13-1, S13-2, S13-3, S13-4, S13-5, S13-6, S13-7, S13-8, reçetelerinin sinterleme sıcaklığı-su emme grafiği



Şekil-7.28. S13-1, S13-2, S13-3, S13-4, S13-5, S13-6, S13-7, S13-8, reçetelerinin sinterleme sıcaklığı-deformasyon grafiği

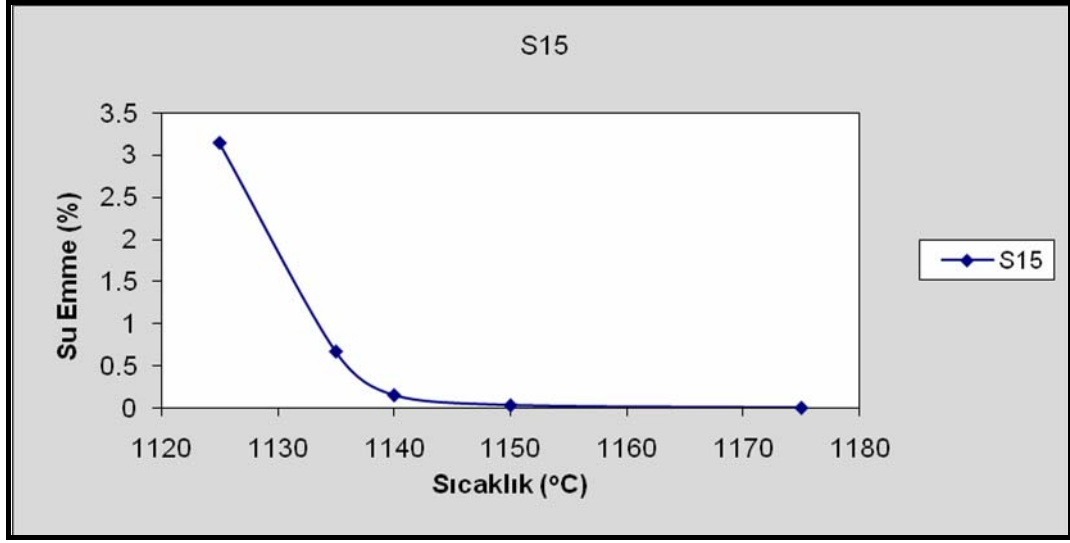
S13-1 reçetesinde spodümen kullanılmamıştır ve S13-2 reçetesinde kuvars tamamen çıkarıldığı halde her iki reçetede 1160 °C'de sinterlenmiştir. Aynı reçetenin spodümenli içeriğinde, normal bakiyede 1150 °C'de sinterlenmiştir. Dolayısıyla spodümensiz reçete yaparak ta yüksek feldispat kullanarak sıcaklık düşürülebileceği görülmüştür. S13-2 reçetesinde kuvars kullanılmadığı için yapıda

gelen serbest kuvarslar kil ve kaolenden karşılanmıştır ayrıca deformasyon değeri S13-1 reçetesinde 21 mm iken S13-2 reçetesinde 25 mm hesaplanmıştır. Buradan kuvarsin bünyenin deformasyonuna olumlu katkıda bulunduğu görölmektedir. S13-3 reçetesinin S13-1 reçetesinden farkı % 4 dolomit ilave edilmesidir. S13-4'te ise % 2 dolomit ilave edilmiştir. Her iki reçetenin sinterleme sıcaklığı 1160 °C'dir. Deformasyon değeri bariz bir değışiklik gözlenmemiştir. S13-5 ve S13-6 reçeteleri S13-3 ve S13-4 reçetelerinin kuvars çıkarılarak yapılmış olanlarıdır. Sinterleme sıcaklıklarına bakıldığında, S13-5 reçetesi 1160 °C'de sinterlenmiş olup deformasyon değeri 20,5 mm, S13-6 reçetesi 1150 °C'de sinterlenmiş olup deformasyon değeri 23 mm'dir. Sinterleme sıcaklıkları arasında çok bariz bir farkın olmaması toprak alkalilerin ilavesinde optimum bir değerin yakalanmadığını göstermektedir. Aynı reçetelere spodümen ilave edildiğinde (S13-7 ve S13-8) sinterlemenin 1140 °C'de gerçekleştiği görölmektedir. Lityumun beklenen etkileri burada görölmektedir. Ayrıca reçeteden kuvarsin çıkarılmasıyla deformasyon değeri bir miktar artmanın olması kuvarsin çözünerek camsı fazın viskozitesini yükselterek deformasyona katkıda bulunma davranışının olmamasından kaynaklanmıştır.

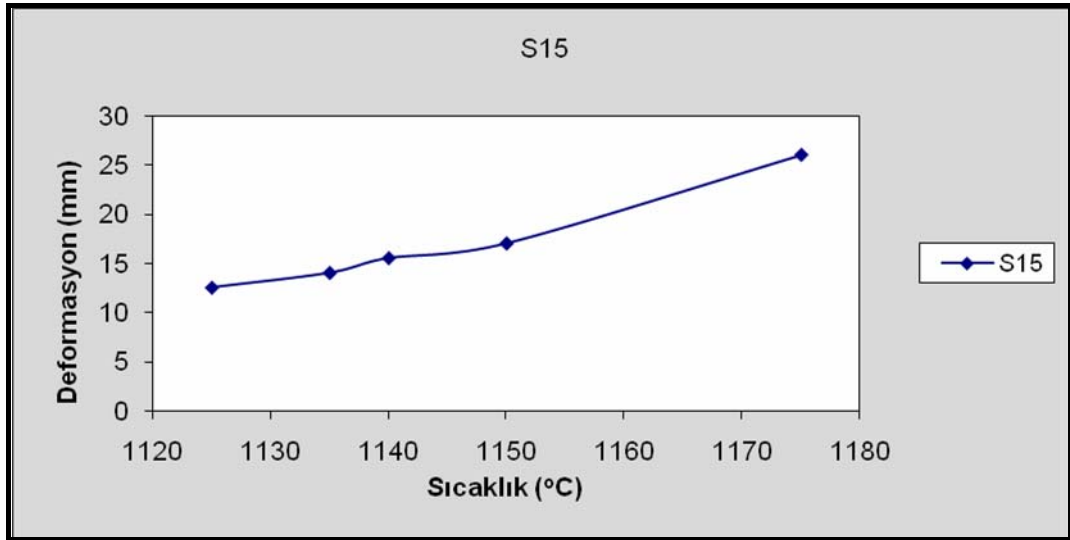
Kil yapısı bakımında ince tane oranı yüksek olduğu için sinterlemeye olumlu katkı yapacağı ve kilin sinterlemeye olan etkisini görmek amacıyla S15 reçetesi hazırlanmıştır. S15 reçetesinin Seger analizi Çizelge-7.27'de, sonuçları ise Şekil-7.29, 7-30'da verilmiştir.

Çizelge-7.27. S15 denemesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	68,67						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,70						
TiO <sub>2</sub>	0,64						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	Na <sub>2</sub> O	0,73				
CaO	0,40	K <sub>2</sub> O	0,14				
MgO	0,24	CaO	0,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,33	SiO <sub>2</sub>	11,45
Na <sub>2</sub> O	4,53	MgO	0,06				
Li <sub>2</sub> O	0,00	Li <sub>2</sub> O	0,00				
K <sub>2</sub> O	1,28	Toplam	1,00				



Şekil-7.29. S15 reçetesinin sinterleme sıcaklığı-su emme grafiği



Şekil-7.30. S15 reçetesinin sinterleme sıcaklığı-deformasyon grafiği

S15 reçetesinde diğer reçetelere oranla daha yüksek miktarda kil kullanılmasıyla hazırlanan reçete 1140 °C'de sinterlenmiştir ve deformasyon değeri normal bakıyede 15,5 mm gibi oldukça düşük bir değerdir. Dolayısıyla bu reçetede kilin tane boyutunun düşük olmasından dolayı sinterlemede feldispat ile kil etkileşiminin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlayarak erken vitrifikasyonu sağlamaktadır. Fakat çok yüksek miktarda kilin kullanılmasının

reoloji ve kurutmada problemlere neden olabileceği düşüncesiyle pratikte uygulanabilirliği zayıftır.

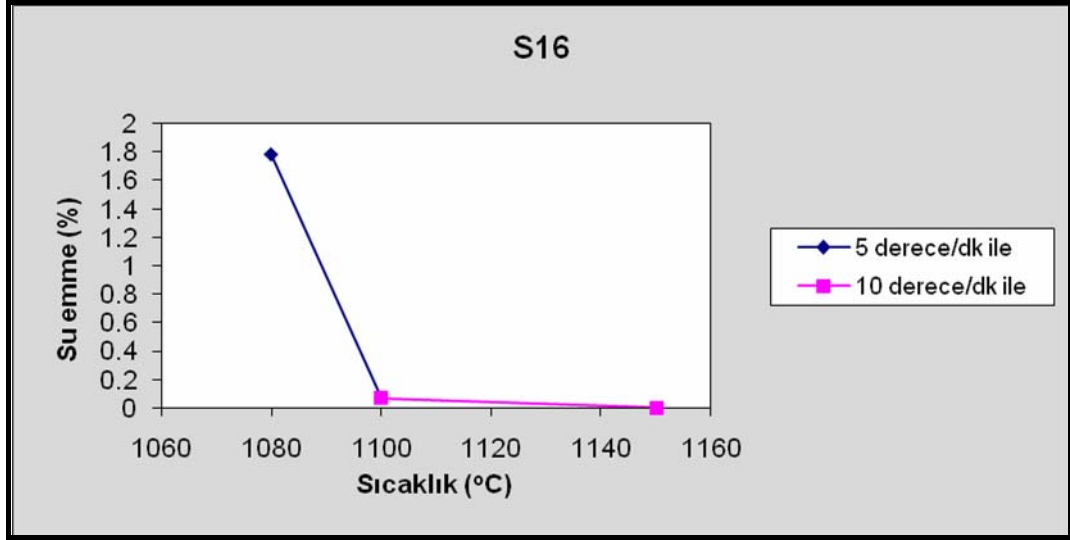
Yapılan bir çalışmada [6] ise % 0,5-1,0 oranında talk eklenmesi vitrifikasyon homojenliğinin sağlandığı belirtilerek, hem sinterleme sıcaklığının düşürülebileceği hem de ikinci pişirim çatlaklarının azaltılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca pişirim sırasında düşük gaz emisyonundan dolayı kullanılabilirliği daha fazladır.

Sağlık gereçleri teknolojisinde sinterleme sıcaklığını düşürmek için diğer ergiticilerden de yararlanılabileceği vurgulanmıştır. Özellikle alkali içeriği bakımından zengin ergiticilerin sıcaklığı düşürmede oldukça etkin olduğu vurgulanmıştır. Nefelin siyenit bu kapsamda kullanılacak en uygun hammaddelerden biridir. % 15-17 alkali ve yaklaşık % 24 alümina içeriği ile sağlık gereçlerinde düşük sıcaklık ve özellikle hızlı pişirim avantajı getirebilir. Albite kıyasla geniş vitrifikasyon aralığı sağlaması ve albitin tersine viskoz bir cam oluşturarak yüksek alüminadan dolayı deformasyonu düşüreceği söylenmektedir [6].

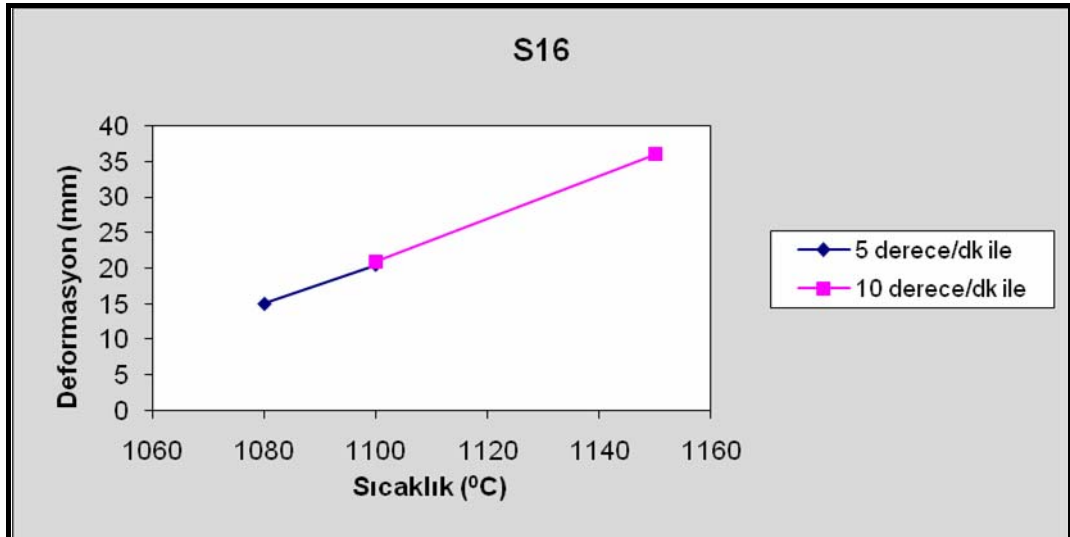
Yapılan çalışmalar sonucunda Pirofilit bünyede kuvarsın yerine ilave edilmesiyle vitrifikasyon sıcaklığını düşürdüğü, müllit miktarını arttırdığı ve mukavemeti arttırdığı tespit edilmiştir [7]. Yapıda serbest kuvars miktarı az olacağından sağlık gereci pişiriminin yavaş yapılmasının nedeni olarak kalıntı gerilmeleri azaltılmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda pirofilit, nefelin siyenit ve talk birlikte kullanılarak bir reçete hazırlanmıştır. Elde edilen reçetenin Seger analizi Çizelge-7.28'de verilmiştir.

Çizelge-7.28. S16 denemesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	62,01						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,77						
TiO <sub>2</sub>	0,70						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78	Na <sub>2</sub> O	0,39				
CaO	0,42	K <sub>2</sub> O	0,23				
MgO	1,39	CaO	0,06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,23	SiO <sub>2</sub>	8,15
Na <sub>2</sub> O	3,03	MgO	0,27				
Li <sub>2</sub> O	0,21	Li <sub>2</sub> O	0,06				
K <sub>2</sub> O	2,70	Toplam	1,00				



Şekil-7.31. S16 reçetesinin sinterleme sıcaklığı-su emme grafiği



Şekil-7.32. S16 reçetesinin sinterleme sıcaklığı-deformasyon grafiği

S16 reçetesinin su emme ve deformasyon grafiklerine bakıldığında standarda göre 150 °C düşük sıcaklıkta sinterlenmiştir ve deformasyon değeri bu sıcaklıkta 20 mm'dir. Dolayısıyla bu reçete ile standart ile aynı deformasyon değerinde ve 150 °C düşük sıcaklıkta pişirimin yapılabileceği görülmüştür. S16 reçetesinin geniş vitrifikasyon aralığı ve düşük sinterleme sıcaklığından dolayı hızlı pişirim davranışını incelemek amacıyla 10 °C/dk hızla pişirimi yapılmış olup sonucunda yine 1100 °C'de sinterlendiği görülmüştür.

Nefelin siyenitin kimyasal olarak düşük silis içermesi ve yüksek alkali içeriği nedeniyle düşük sıcaklıkta düşük viskoziteli camsı faz oluşturarak vitrifikasyonu sağlamıştır. Ayrıca içeriğindeki yüksek alümina camsı fazın deformasyon direncini arttırarak yüksek alkali içeriğine rağmen düşük deformasyon değeri elde edilmiştir. Ayrıca nefelin silika eksik feldispat olarak tanımlandığından yapıda silika ile reaksiyona girme ve çözme yeteneği oldukça fazladır. İçeriğindeki yüksek alüminadan dolayı ve kuvarı çözme yeteneği ile müllit oluşumunu arttırarak mukavemeti arttırmaktadır (Çizelge-7.29).

Reçeteye pirofilit ilave edilerek, bünyede kuvarın yerini almış ve erken vitrifikasyona katkıda bulunmuştur. Bu da müllit çekirdeklerinin gelişmesini hızlandırmıştır. Ayrıca müllit miktarının artması ve bünyede serbest kuvarların azalmasıyla gerilimler elimine edilerek mukavemetin arttığı görülmüştür. Bünyede sıcaklığın artmasıyla feldispattan daha fazla alkali çözünerek eriyiğin viskozitesi düşmüştür. Düşük viskoziteden dolayı ikincil müllit oluşumu ve büyümesi kolaylaşmıştır.

**Çizelge-7.29.** S16 reçetesinin ölçülen fiziksel özellikleri

<b>Pişirim Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Kuru Küçülme (%)</b>	<b>Toplu Küçülme (%)</b>	<b>Mukavemet (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Termal Genleşme Katsayısı (x 10<sup>-7</sup>/°C)</b>
1100	3,2	10,5	750	75.5

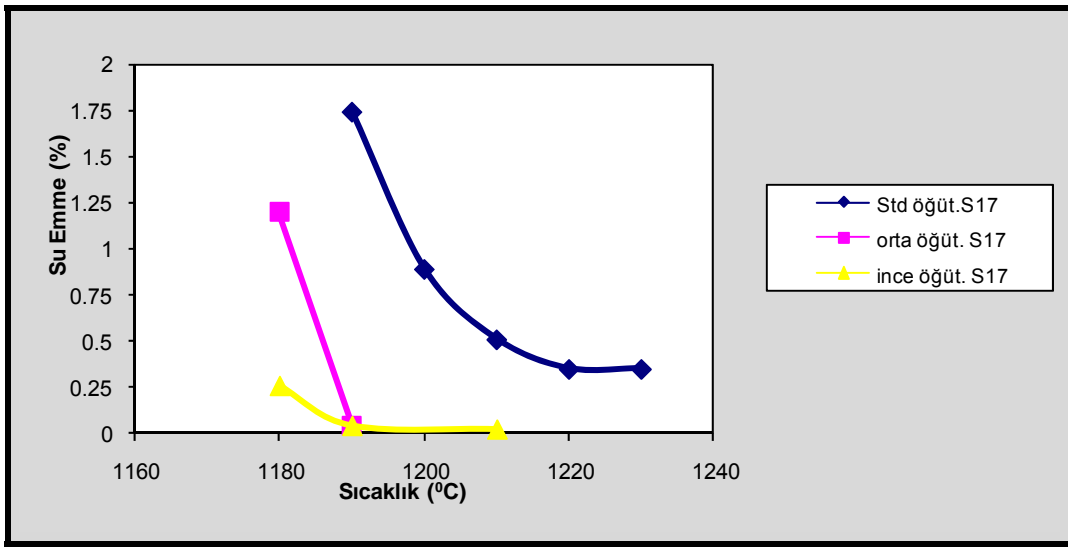
## **7.5. Deformasyonun Düşürülmesi**

Lityumun deformasyona olan etkileri S12 ve S13 reçetelerinden anlaşıldığı üzere deformasyonun düşmesine yardımcı olmaktadır. Buradan yola çıkarak standart ürün ile aynı sıcaklık değerinde sinterleşen fakat deformasyon değeri daha düşük ürün denemesi yapmak amacıyla S17 reçetesi hazırlanmıştır. S17 reçetesinin Seger analizi Çizelge-7.30'da, sonuçları ise Şekil-7.33 ve Şekil-7.34'de verilmiştir.

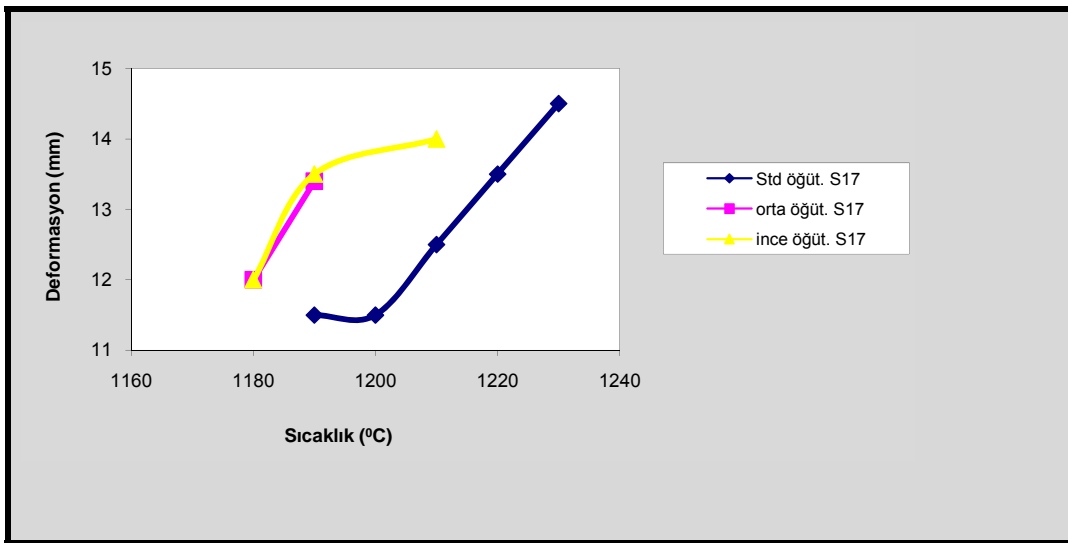


Çizelge-7.30. S17 reçetesinin oksit ve Seger analizi

Oksit Oranları	%	SEGER					
SiO <sub>2</sub>	71,24						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,18						
TiO <sub>2</sub>	0,50						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	Na <sub>2</sub> O	0,30				
CaO	0,18	K <sub>2</sub> O	0,39				
MgO	0,26	CaO	0,06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,65	SiO <sub>2</sub>	23,25
Na <sub>2</sub> O	0,95	MgO	0,12				
Li <sub>2</sub> O	0,19	Li <sub>2</sub> O	0,12				
K <sub>2</sub> O	1,86	Toplam	1,00				



Şekil-7.33. S10 denemesinin farklı tane boyut değerlerinde sıcaklık-su emme grafikleri



Şekil-7.34. S10 denemesinin farklı tane boyut değerlerinde sıcaklık-deformasyon grafikleri

Yapılan S17 denemesiyle deformasyon değerinin standart ürüne göre yaklaşık % 45 oranında düşme belirlenmiştir. S17 reçetesi standart reçete ile karşılaştırıldığında, yüksek miktarda kuvars, kil ve kaolen vardır. Standarttan farklı olarak spodümen ve düşük miktarda feldispat kullanılmıştır. Dolayısıyla spodümen düşük feldispat kullanılmasına rağmen camsı faz oluşumunun sıcaklığını standart öğütmede 1210 °C'de gerçekleştirmiştir. Ayrıca kilin standarda göre biraz daha fazla kullanılması ile sinterlemeye katkıda bulunmaktadır. Feldispatın düşük olması ve kuvarsın yüksek olması ile camsı faz viskozitesi artarak deformasyona olumlu katkıda bulunmuştur. Standartta 20,5 mm gelen deformasyon S17 reçetesinde 12,5 mm gelmiştir.

Üretimde sinterleme sıcaklığının düşürülmesi ile toplam maliyetin büyük bir oranının kapsayan enerji maliyetlerinin düşmesi ile getireceği katma değer oldukça fazladır. Ayrıca hesaplanması gereken avantajlar sadece enerji maliyeti ile sınırlı kalmamalı aynı zamanda fırınlarda kullanılan refrakter ve yapı malzemelerinin ömrünün de aynı oranda artmasında düşünülmesi gerekmektedir. Deformasyon değerinin oldukça düşük çıkması ve mukavemetin standarda göre yüksek çıkması daha ince kesit ürünlerin üretilebilirliğini gündeme getirmektedir. Bu şekilde hammadde ve öğütme maliyetlerinde düşmesi beklenebilir. Ayrıca sağlık gereçleri gibi kompleks ve büyük ürünlerin daha hafif olmasıyla ergonomik olarak hem üretimde hem de kullanımda rahatlık getirecektir. S13 reçetelerinde kuvarsın çok az kullanılmasıyla ya da hiç kullanılmamasıyla pişirim sonucunda serbest kuvarstan kaynaklanan gerilimler ortadan kalkacak ve daha hızlı pişirime olanak sağlayacaktır. Çünkü işletmelerde kuvarsın dönüşüm sıcaklığı olan 573 °C yavaş geçilmektedir ve bu kalıntı kuvarslar I. pişirimde oluşturduğu gerilmeleri II. pişirimde ikiye katlayarak çatlamalara neden olmaktadır. Bu çalışmalarla, kuvarstan kaynaklanacak olan çatlaklar ortadan kalkacaktır.

Çizelge-7.31. Çalışılan reçetelerin rasyonel analizleri

Reçete Adı	Kuvars	Feldispat	Kaolinit	Kuvars/Feldispat
Standart	26	36	37	26/36, 0,72
Standart+%4Li	27	39	38	27/39, 0,69
Standart+%8Li	27	41	39	27/41, 0,66
S4	27	37	36	27/37; 0,73
S5	25	36	37	25/36, 0,69
S6	27	36	37	27/37; 0,73
S5+Kalsit	26	34	38	26/34, 0,76
S5+Esk. Kili	28	33	37	28/33, 0,85
S5+Kalsit+Esk.Kili	24	34	39	24/34, 0,71
S5+Kalsit+Esk.Kili+Li	25	36	40	25/36, 0,69
S9	31	25	43	31/25, 1,24
S10	31	21	47	31/21, 1,48
S11	22	39	39	22/39, 0,56
S12 (% 1 Li)	21	41	38	21/41; 0,51
S12 (% 2 Li)	20	42	38	20/42; 0,48
S12 (% 3 Li)	19	42	38	19/42; 0,45
S12 (% 4 Li)	18	42	39	18/42; 0,43
S13	14	48	37	14/48, 0,29
S13-1	15	48	36	15/48, 0,31
S13-2	12	51	36	12/51, 0,24
S13-3	14	45	36	14/45, 0,31
S13-4	15	46	36	15/46, 0,33
S13-5	11	48	36	11/48, 0,22
S13-6	12	49	36	12/49, 0,24
S13-7	15	46	36	15/46, 0,33
S13-8	12	49	36	12/49, 0,25
S15	8	49	42	8/49, 0,16
S16	18	46	34	18/46, 0,39

**Çizelge-7.32.** Çalışılan reçetelerin rasyonel analizlerine karşılık sinterleme sıcaklıkları ve deformasyon değerleri

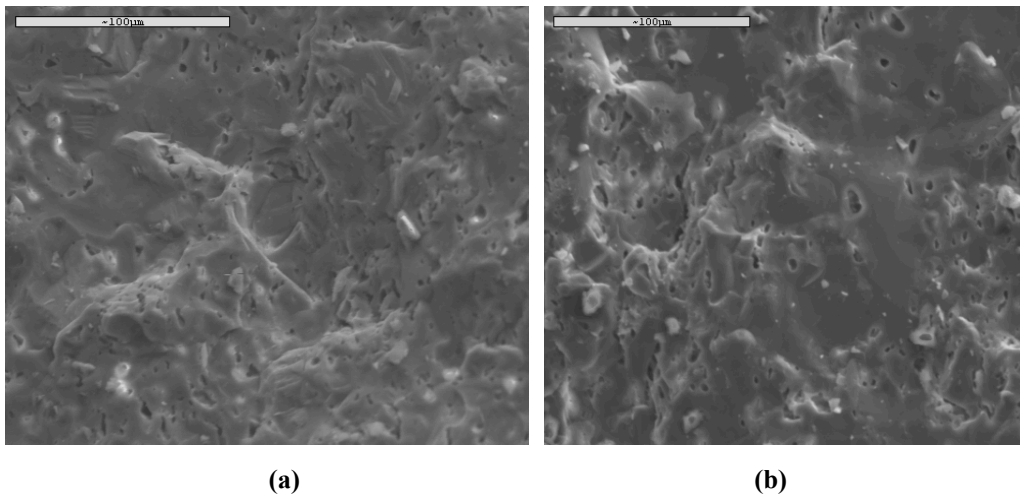
Reçete Adı	Kuars/Feldispat	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Deformasyon (mm)
Standart	26/36; 0,72	1210	21
Standart+%4Li	27/39; 0,69	1180	19
Standart+%8Li	27/41; 0,66	1170	19
S4	27/37; 0,73	1195	19
S5	25/36; 0,69	1195	20
S6	27/37; 0,73	1210	26,5
S5+Kalsit	26/34; 0,76	1210	19
S5+Esk. Kili	28/33; 0,85	1190	20,5
S5+Kalsit+Esk.Kili	24/34; 0,71	1190	19
S5+Kalsit+Esk.Kili+Li	25/36; 0,69	1120	14
S10	31/21; 1,48	1190	12
S12 (% 1 Li)	21/41; 0,51	1170	21
S12 (% 2 Li)	20/42; 0,48	1170	21
S12 (% 3 Li)	19/42; 0,45	1140	17
S12 (% 4 Li)	18/42; 0,43	1140	14
S13	14/48; 0,29	1120	15
S13-1	15/48; 0,31	1175	23
S13-2	12/51; 0,24	1160	25
S13-3	14/45; 0,31	1160	25
S13-4	15/46; 0,33	1160	22
S13-5	11/48; 0,22	1160	19
S13-6	12/49; 0,24	1150	23
S13-7	15/46; 0,33	1150	23
S13-8	12/49; 0,25	1150	27
S15	8/49; 0,16	1140	15,5
S16	18/46; 0,39	1100	20,5

Yapılan çalışmaların özet tablolarına (Çizelge-7.31 ve Çizelge-7.32) bakıldığında; kuvars/feldispat oranının artmasıyla, sinterleme sıcaklığı artmakta ve deformasyon azalmaktadır. Fakat bu çalışmada kuvars/feldispat oranının düşürülmesi ile yani yapıda camsı faz miktarının artmasıyla beklenen deformasyon değerleri daha küçük çıkmıştır. Yapıya modifiye edici toprak

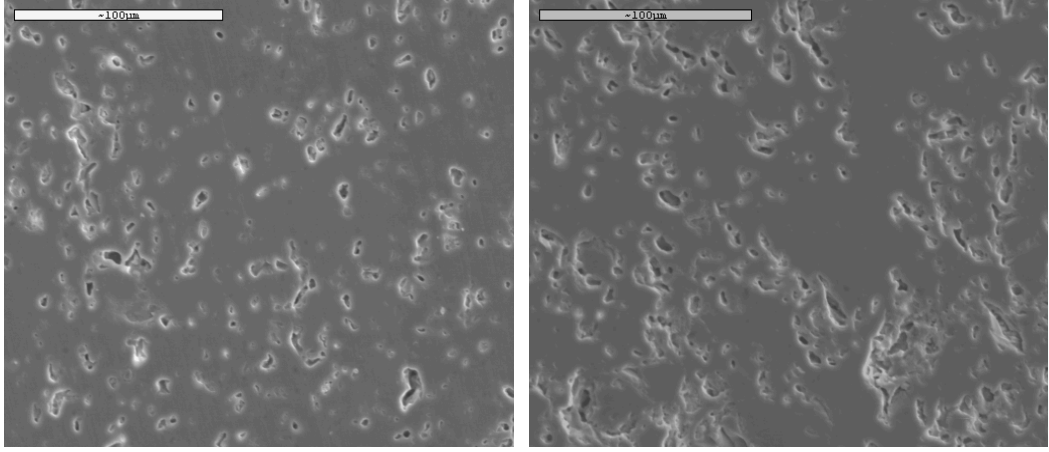
alkalilerin ilavesi ile camsı fazın mukavemeti artmakta ve deformasyon düşmektedir. Aynı zamanda kuvars miktarının azalmasıyla serbest kuvars miktarı düştüğü için gerilmeler elimine edilmiş ve mukavemet değerleri artmıştır. Karakterizasyon çalışmaları, sonuçları en iyi olan ve pratikte uygulanabilirliği yüksek olan S13 reçetesi üzerinden yapılmıştır. Temsili SEM mikroyapı görüntüleri Şekil-7.35-7.41'de, XRD ile belirlenen faz analizleri Şekil-7.42 ve 7.43' de verilmiştir.

Yapılan denemelerde müllit miktarının arttığı SEM ile alınan görüntülerde görülmüştür. Denemelere bakıldığında, S13 reçetelerinde feldispat oranı yüksek ve dolayısıyla sıvı faz miktarı fazla olduğundan müllit oluşumunda artış görülmüştür (Şekil-7.39-7.40). Bu da mukavemet sonuçlarından da teyit edilmektedir. Aynı şekilde S16 reçetesinde de müllit miktarı yüksek oranda gözlenmiştir. Müllit kristallerinin boyutu ve şekli lokal sıvı matriksin akışkanlığı tarafından kontrol edilir. Ayrıca sıcaklığın ve kompozisyonun fonksiyonu olarak da büyüme gösterirler. Bu lokal sıvının kompozisyonu hammaddelerin karışımı, miktarı ve ergiticilerin rolüne bağlıdır. S16 reçetesinde spodümen, talkın müllit oluşumunda mineralizatör gibi davranarak müllit oluşum kinetiğini hızlandırmıştır.

Parlatılmış ve kırık yüzeylerden alınan görüntülerde (Şekil-7.34, 7.35 ve 7.40) izole olmuş küresel porların varlığı yoğun ve mukavim bünyelerin göstergesidir.



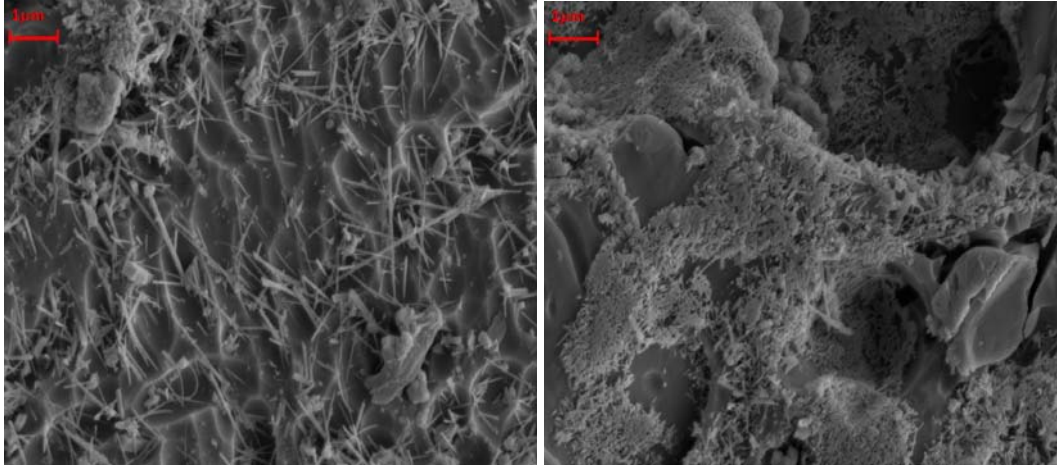
**Şekil-7.35.** Temsili deneme (S13) numune ve standart numunesinin SEM ile kırık yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri; a) deneme, b) standart



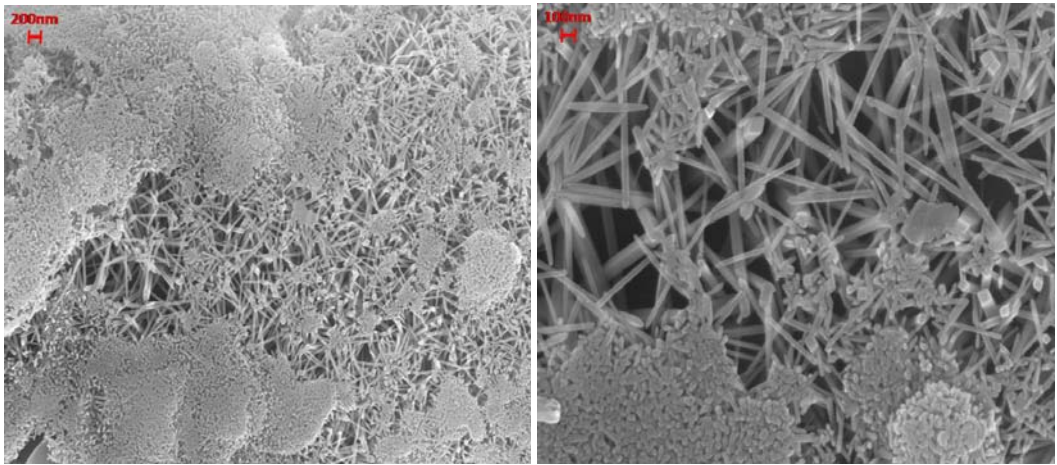
(a)

(b)

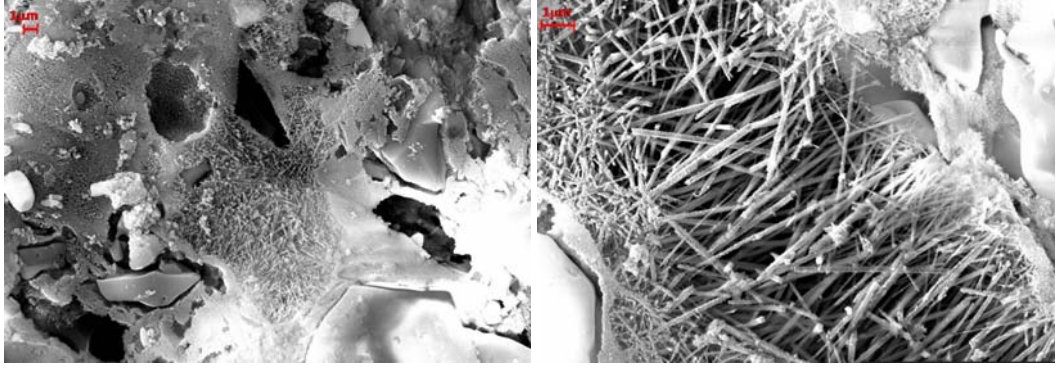
Şekil-7.36. Temsili deneme (S13) numune ve standart numunesinin SEM ile parlatılmış yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri; a) deneme, b) standart



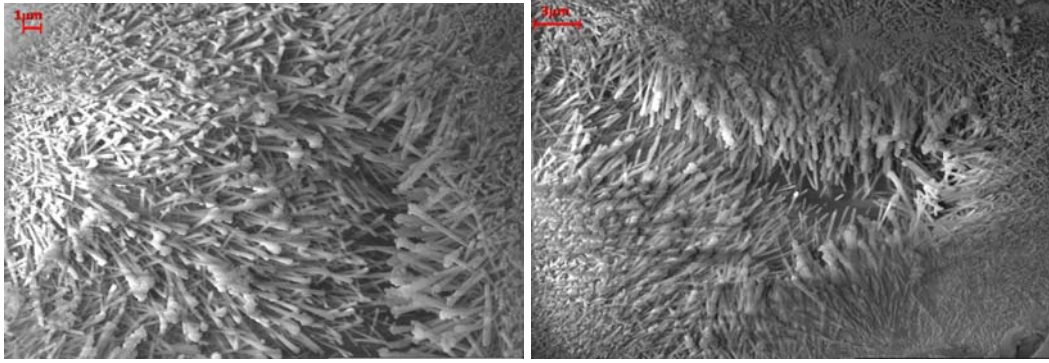
Şekil-7.37. Standart numunenin SEM ile dağlanmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri



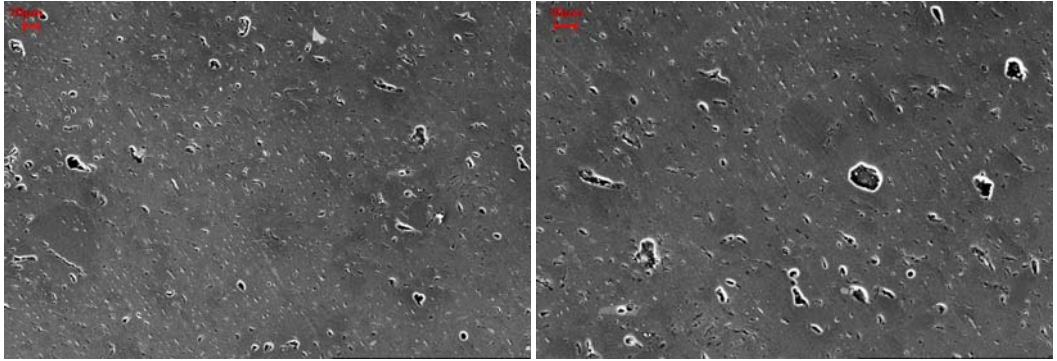
Şekil-7.38. Deneme (S13) numunesinin SEM ile dağlanmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri



Şekil-7.39. S16 numunesinin SEM ile dağlanmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri



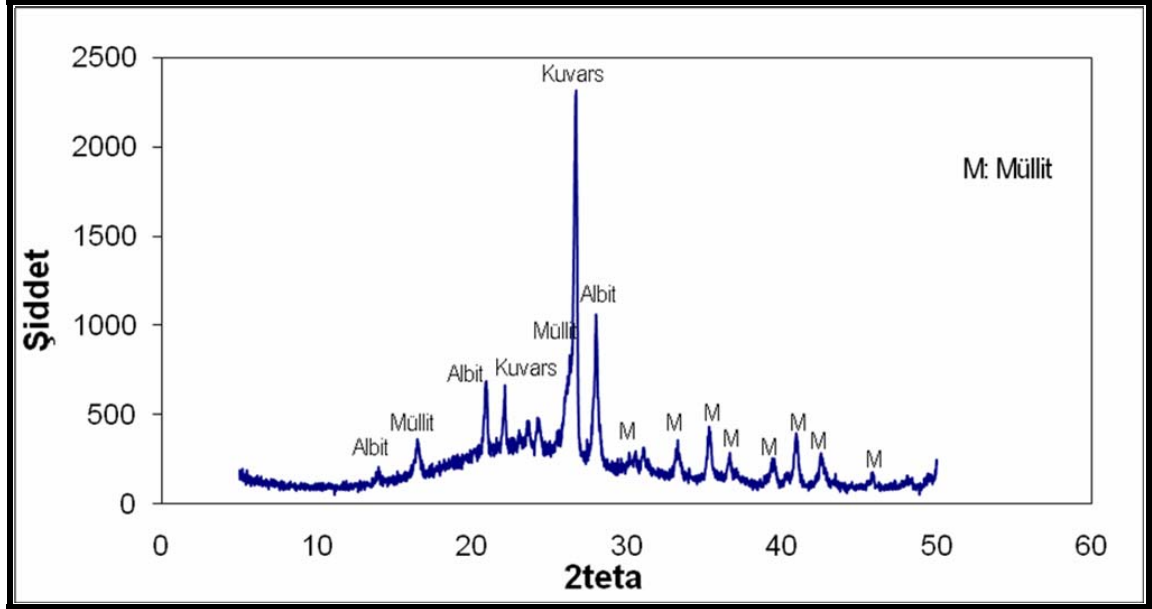
Şekil-7.40. S16 numunesinin SEM ile dağlanmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri



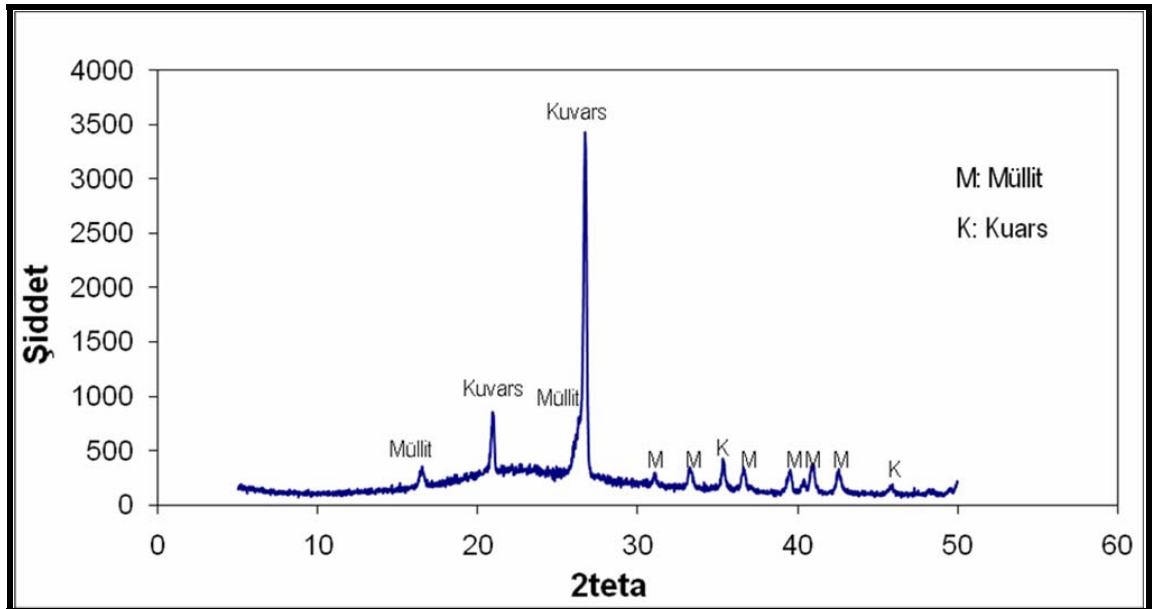
Şekil-7.41. S16 numunesinin SEM ile parlatılmış yüzeyinden alınan mikroyapı görüntüleri

Mikroyapı görüntülerine bakıldığında deneme numunesinde düşük sıcaklıkta sinterlenmesine rağmen, standart ürüne göre daha fazla oranda ve daha uzamış yapıda ikincil müllit kristallerinin olduğu görülmektedir. Yüksek oranda

feldispat kullanılması ve mineralizatör etkisi yaptığı düşünölen spodümen, ve toprak alkalilerden dolayı mikroyapının bu şekilde geliştiği düşünölmektedir.



Şekil-7.42. Temsili deneme (S13) numunenin mineralojik analiz ile tespit edilen fazları



Şekil-7.43. Stادت numunesinin mineralojik analiz ile tespit edilen fazları



Standart ve temsili deneme numunesinin (S13) mineralojik analizlerine bakıldığında her iki üründe de kuvars ve müllit fazları tespit edilmiştir. Temsili deneme numunesinde farklı olarak albit piki ve standarda göre daha yüksek oranda amorf fazı gözlenmektedir. Deneme numunesinde yüksek miktarda feldispatın kullanılmasından dolayı bir miktar feldispatın erimeden kaldığı düşünüldüğü için albit fazı tespit edilmiştir. Ayrıca feldispat miktarının fazla olmasından dolayı camsı fazın artarak XRD’de amorf fazında artması kaçınılmazdır.

**Çizelge-7.33.** Temsili deneme (S13) numunesinin fiziksel özellikleri

	<b>Deneme (S13)</b>	<b>Standart</b>
<b>Kuru Küçülme (%)</b>	3,0	3,0
<b>Toplam Küçülme (%)</b>	10,7	10,9
<b>Deformasyon (mm)</b>	20	23
<b>Mukavemet (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	550	431
<b>Çatlama Dayanımı</b>	olumlu	olumlu
<b>Kalınlık (mm)</b>	7,8	7,6
<b>Pişme Sıcaklığı °C</b>	1155	1230
<b>Su emme (%)</b>	0,12	0,07
<b><math>\alpha</math>-400 (<math>\times 10^{-7}</math>)</b>	65	66

## 8. GENEL SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, tane boyutunun düşürülmesi ile hem sinterleme sıcaklığı hem de deformasyonun düştüğü belirlenmiştir. Sadece kuvars tane boyutunun değişimi sinterleme sıcaklığını ve deformasyonu düşürmekte ancak bu düşüş kuvars ve feldispat tane boyutunun aynı anda düşürülmesinden daha az etkili olmaktadır. Tane boyutuyla ilgili olarak çalışılan kompozisyonlar değerlendirildiğinde en fazla dikkati çeken farklılıklar; i) por boyut ve ii) müllit kristallerinin dağılımıdır. Özsüz hammaddelerin partikül boyutunun küçültülmesiyle daha fazla sayıda, ancak daha küçük porlar oluşmakta ve kuvarsın sağladığı daha geniş yüzey alanından dolayı müllit kristallerinin boyutu daha büyük ve miktarı daha geniş alanlarda dağılmış olarak görülmektedir. Bu etkiler özellikle standart numune diğer kompozisyonlarla karşılaştırıldığında açıkça fark edilmektedir. Özsüz hammaddelerin partikül boyutunun artmasıyla daha çok çevresel çatlaklar gözlemlenmekte ve taneler arası kırılma, tamamen ayrılmış veya çıkmış partiküllerin gözlenme oranı da artmaktadır.

Farklı  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  mol oranında hazırlanan kompozisyonlar içerisinde sinterleme sıcaklığı en düşük olan kompozisyonun (S5) mol oranı 2,03 ve ağırlıklı oranı ise 1,34'tür. Standart bakiyelerde  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  oranı belli bir öneme sahip iken, ince öğütülmüş reçetelerde  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  oranının sinterleme üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu tespit edilmiştir.

Kalsit ilavesi sinterleme sıcaklığını yükseltmesine rağmen deformasyonu bir miktar düşürmektedir. Standart bakiyede Eskişehir kili ilavesinin sinterleme ve deformasyon davranışı üzerinde etkisi görülmemiştir. Eskişehir kili ve kalsitin birlikte ilavesi sinterleme sıcaklığını belirgin olarak düşürmezken deformasyonu bir miktar düşürmüştür. Yüksek miktarda kalsit ilavesi hem sinterleme sıcaklığını hem de deformasyonu arttırmaktadır. Ancak, Eskişehir kilinin ve kalsitin birlikte kullanılması ile standart bakiyede sinterleme sıcaklığı ve deformasyona etkisi bariz değil iken ince öğütmede sinterleme sıcaklığı ve deformasyonda önemli düşüşe yol açtığı görülmüştür. Dolayısıyla, standart bakiyelerde kalsit ve Eskişehir kilinin sinterlemeye ve deformasyona katkıları ince tane boyutlu çalışmalarda önem kazanmaktadır.

Lityum kaynağı olarak spodümen ilavesi ile 1120 °C'ye kadar sinterleme sıcaklığı düşürülebilmektedir. Ayrıca, öğütülmüş lityum içerikli reçetelerin deformasyon değerleri standart reçeteye göre % 50'ye varan oranlarda düşürülebilmektedir.

Spodümenin deformasyon üzerindeki olumlu etkileri sonucu yüksek feldispat ve spodümen kullanımı ile sinterleme sıcaklıklarını öğütülmüş kompozisyonlarda 1120 °C'ye ve standart bakiyede 1150 °C civarına düşürmek mümkün olmuştur. Standart öğütmede sağlık gereçleri ürünlerinin 100 °C daha düşük sıcaklıkta pişirilmesi, elde edilen ürünün fiziksel özelliklerinin standartla aynı olması ve mukavemetinin daha yüksek çıkması sektör açısından oldukça önemli bir gelişmedir.

Diğer taraftan, nefelin siyenit, talk ve spodümenin kombinasyonu sonucu standart deformasyon değerlerinde sinterleme sıcaklığı 1100 °C'ye kadar düşürülebilmektedir ve bu sonuç açık literatürde sağlık gereçleri bünyeleri için ulaşılan en düşük sinterleme sıcaklığı değeridir.

Bu çalışmada reçetelerin kil ve kaolen gibi özlü hammadde oranlarını değiştirmeden, sadece özsüz hammaddelerin modifikasyonu ile ürünün fiziksel özellikleriyle deformasyon değerlerinde belirgin bir değişim meydana gelmeksizin, pişirim sıcaklığının 1210 °C'den 1100 °C'ye kadar düşürülebildiği görülmüştür. Ayrıca uzun süreli pişirim rejimine sahip sağlık gereçleri ürünlerinin, yapılan bu çalışma sayesinde reçetelerde kuvars miktarının azaltılmasıyla daha kısa sürelerde pişirilebilmesi ve çok yavaş geçilmesi gereken soğutma bölgesinin nispeten daha hızlı geçilebilmesi gibi avantajları da ön plana çıkmaktadır. Bu sonuçların sağlık gereçleri üretiminde enerji tüketiminin azaltılması açısından önemli katkılar yapması beklenmektedir.

Gerçekleştirilen bu tezde standart bir reçete ve bakiye üzerinden deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Öğütmeyi arttırmanın hem sinterleme sıcaklığını düşürdüğü hem de deformasyon miktarını azaltmakta etkili olduğu görülmüştür. Öğütme ve camsı yapıyı modifiye edecek ilavelerin kullanımıyla sinterleme sıcaklığını 1210 °C'den 1100 °C'lere düşürmek mümkün olmuştur. Çalışmalarda sinterleme sırasındaki piroplastik deformasyon da önemli oranda azalmıştır. Düşük deformasyon oranının, daha ince kesitli ürünlerin üretilebilmeleri açısından

önemli bir unsur olabileceği düşünülmektedir. Ürünlerin ergonomik olarak taşınmasında avantaj sağlayacak bu getiri, aynı zamanda hammadde giderlerini azaltıp, öğütme verimliliğini de arttıracaktır. Bu çalışmaların en önemli sonucu ise sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi ile enerji maliyetlerinin azaltılmasıdır. Yaklaşık olarak % 19'luk enerji maliyeti olan sağlık gereçleri üretiminde sıcaklık düşürülmesi çalışmaları oldukça önemlidir. Dolayısıyla elde edilen sonuçlarda sağlık gereçleri üretimi maliyetlerinde en büyük paya sahip olan enerji maliyetlerinin düşürülmesi hem sektör hem de ülkeye katma değer sağlayacaktır. Bu çalışmayla sağlık gereci üretiminde sinterleme sıcaklığında 100 °C'lik bir düşüş ile pışırıda % 30 enerji tasarrufu elde edilebileceği öngörülmektedir. Sağlık gereçleri gibi enerji yoğun bir sektörde, hem bu yoğunluğun farklı yollarla azaltılabilmesi hem de enerjinin uluslar arası ticarete konu olan bir mal olmasından dolayı, ülkemizde enerji tüketimini azaltmaya odaklı bu tür projelerin gerçekleştirilmesi büyük bir öneme sahiptir.

## KAYNAKLAR

- [1] Bartusch, R., “Energy saving potentials in the ceramic industry”, *Interceram*, **53**, 312-317, 2004.
- [2] Singer, F. ve Singer, S.S., “Industrial Ceramics”, Chapman and Hall, London, U.K., 50-399, 1963.
- [3] [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr)
- [4] [www.madencilik.net](http://www.madencilik.net)
- [5] Grimshaw, R., *The chemistry and physics of clays*, Pennsylvania State University, A.B.D., 1971.
- [6] Fortuna, D., “Ceramic Technology Sanitaryware”, Graphic Line, Faenza, Italy, 25-33,2000.
- [7] Mukhopadhyay, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S. ve Maiti, H.S., “Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain”, *Ceramic International*, **32**, 871-876, 2006.
- [8] Aduda, B.O. ve Nyongesa F.W., “Role of aspect ratio in elastic modulus-porosity relationship of triaxial porcelain”, *British Ceramic Transactions*, **99**, 206-211, 2000.
- [9] Tucci, A., Esposito, L., Malsumi, L. ve Rambaldi, E., “New body mixes for porcelain stoneware tile with improved mechanical characteristics”, *J. of the European Ceramic Society*, **27**, 1875-1881, 2007.
- [10] Kohut, W., “Selection of materials and parameters for sanitaryware casting”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**, 16-28, 1994.
- [11] Das, S. ve Dana, K., “Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar containing porcelain bodies”, *Thermochimica Acta*, **406**, 199-206, 2003.
- [12] Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A. ve Jazayeri, S.H., “The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles”, *Ceramics International*, **31**, 233-240, 2005.
- [13] Tarvornpanich, T., Souza, G. ve Lee, W., “Microstructural evolution in clay-based ceramics II: ternary and quaternary mixtures of clay, flux, and quartz filler”, *J. Am.Ceram.Soc.*, **91**, 2272-2280, 2008.

- [14] Garcia, J. ve Sanchez, E., “Use of spodumene as a flux in porcelain tile compositions”, *General Conference Papers Posters Panels Debate*, Qualicer, Spain, 2000.
- [15] Merivale, C., “Lithium in ceramics”, *American Ceram. Society Bulletin*, **82**, 61, 2003.
- [16] Ming L.S., Chan, T. L. ve Robinson, P.C., “Study of vitrification of tile bodies without and with spodumene”, *General Conference Papers Posters Panels Debate*, Qualicer, Spain, 1998.
- [17] Stubna, I., Tmik, A. ve Vozar, L., “Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles”, *Ceramics International*, **33**, 1287-1291, 2007.
- [18] Correia, S., Hotza, D. ve Segadaes, A., “Predicting porosity content in triaxial porcelain bodies as a function of raw materials content”, *J. Mater. Sci.*, **43**, 696-701, 2008.
- [19] Souza, G.P., Messer, P.F. ve Lee, W.E., “Effect of varying quartz particle size and firing atmosphere on densification of brazilian clay-based stoneware”, *J. Am. Ceram.Soc.*, **89**, 1993-2002, 2006.
- [20] Richerson, D.W., “Modern Ceramic Engineering”, Marcel Dekker, New York, U.S.A., 22-181, 1992.
- [21] Leonelli, C., Bodioli, F., Veronesi, P. ve Romagnoli, M., “Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructure approach”, *J. of the European Ceramic Society*, **21**, 785-793, 2001.
- [22] Carty, W.M., “Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3-20, 1998.
- [23] Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M., A. ve Fernandez, J., F., “Properties related phase evolution in porcelain ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, **27**, 4065-4069, 2007.
- [24] Ece, O.I. ve Nakagawa, Z., “Bending strength of porcelains”, *Ceramic International*, **28**, 131-140, 2002.
- [25] Andreeva, N.A., Ordan’yan, S.S., “ Technological implications in increasing the strength of porcelain”, *Refractories & Industrial Ceramics*, **43**, 11-12, 2002.

- [26] Ekonomakou, A., Stathis, G., Stournaras, C.J. ve Ftikos, C., “Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain”, *J. of the European Ceramic Society*, **24**, 2357-2366, 2003.
- [27] Stubna, I., Slavikova, J. ve Vazor, L., “Relationship between mechanical strength and young’s modulus of porcelain”, *Industrial Ceramics*, **28**, 153-154, 2008.
- [28] Cotteral, B., “The past present and future of fracture mechanics”, *Engineering Fracture Mechanics*, **69**, 533-559, 2002.
- [29] Junior, A., Hotza, D., Soler, V. ve Vilches, E., “Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile”, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2629-2637, 2008.
- [30] Correia, S.L., Oliveira, A.P.N., Hotza, D. ve Segades, A.M., “Properties of triaxial porcelain bodies: interpretation of statistical modeling”, *J.Am.Ceram.Soc.*, **89**, 3356-3365, 2006.
- [31] Bragança, S.R. ve Bergmann, C.P., “A view of whitewares mechanical strength and microstructure”, *Ceramics International*, **29**, 801-806, 2003.
- [32] Kang, S.L., “Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure”, Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, England., 39-55, 2005.
- [33] Bragança, S.R., Bergmann, C.P. ve Hübner, H., “Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain”, *J. of the European Society*, **26**, 3761-3768, 2006.
- [34] Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohashi, Y. ve Kato, E., “Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware”, *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 1801-1806, 1992.
- [35] Lee, W.E. ve Iqbal, Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2583-2586, 2001.
- [36] Maslennikova, G.N., “Nontraditional raw materials in the production of aluminosilicate ceramics”, *Glass and Ceramics*, **60**, 11-12, 2003.
- [37] Badger, W. ve Hummel, F., “Phase equilibrium in the system  $\text{LiAlSiO}_4\text{-NaAlSiO}_4\text{-SiO}_2$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 46-47, 1985.