

**SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ PİŞİRİM
KOŞULLARININ İNCELENMESİ**

Aslı TAYÇU
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 070232**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ashı Tayçu'nun Seramik Sağlık Gereçleri Pişirim Koşullarının İncelenmesi başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 23.10.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. GÜRSOY ARSLAN
Üye	: Prof. Dr. NURAN AY
Üye	: Doç. Dr. ALPAGUT KARA
Üye	: Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI
Üye	: Yard. Doç. Dr. TANER KAVAS

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ PİŞİRİM KOŞULLARININ İNCELENMESİ

Aslı TAYÇU

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN
2009, 176 Sayfa**

Bu tezde, toplam ergitici oranı yüksek ve alternatif ergiticiler içeren reçetelerin seramik sağlık gereçleri pişirim koşullarına olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla standart seramik sağlık gereçleri reçetesinde, kuvars yerine sodyum feldispat oranı arttırılarak deneme reçeteleri oluşturulmuştur. Spodumen, spodumen-dolomit ve nefelinli siyenit alternatif ergiticiler olarak belirli oranlarda sodyum feldispat yerine kullanılmıştır. Deneme ve standart reçetede oluşan fazlar ve fazların miktarları Rietveld X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile belirlenmiştir. Buna göre, deneme bünyelerinde standart bünyeye göre daha fazla amorf faz oluştuğu ve serbest kuvars miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Amorf faz miktarındaki artışa bağlı olarak seramik sağlık gereçleri pişirim sıcaklıklarının düşürülebileceği belirlenmiştir. Bununla birlikte deneme reçetelerine spodumen ve spodumen-dolomit ilavelerinin, pişirim sıcaklıklarının düşmesinde çok fazla etkin olmadığı görülmüştür. Sinterleme kinetiği çalışmalarına göre amorf faz miktarının artmasının seramik sağlık gereçleri sinterleme hızında etken bir parametre olduğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analiz sonuçlarına göre içyapıda oluşan fazlar ile gözeneklerin şekilleri ve dağılımları açısından deneme ve standart bünyeleri arasında bir fark gözlenmemiştir. Bunun yanı sıra deneme bünyelerinin eğilme mukavemeti, toplam küçülme ve pyroplastik deformasyon değerleri standart reçetenin değerlerine yakın çıkmıştır. Öte yandan, deneme bünyelerinin kalıntı kuvars miktarları standart bünyeninkine göre azaldığı için deneme bünyelerinin ısıl genleşme katsayısı değerleri düşmüştür. Son olarak çalışmalar endüstriyel şartlarda denenmiş ve deneme reçetelerinin standart reçete yerine kullanılabileceği görülmüştür. Bununla birlikte pişirim sıcaklıklarındaki azalışa bağlı olarak enerji maliyetlerinde % 20-30 arasında tasarruf sağlanabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik sağlık gereçleri, Alternatif ergitici, Amorf faz miktarı, Pişirim sıcaklıkları

ABSTRACT

PhD Dissertation

INVESTIGATION OF FIRING CONDITIONS IN SANITARYWARE

Ash TAYÇU

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

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN
2009, 176 Pages**

In this thesis, the effect of composition on the firing conditions of sanitaryware is investigated in case overall flux mixture in the compositions is increased in the presence of alternative fluxes. For this reason, the quartz content of a conventional sanitaryware composition was partially replaced by sodium feldspar designated as experimental compositions. Spodumene, spodumene-dolomite and nepheline syanite were used as alternative fluxes and substituted for partially sodium feldspar. The phases present and their quantities in the reference and experimental compositions were determined by Rietveld-X-ray diffraction (XRD) analyses. It was found that by increasing glassy phase content, firing temperature of sanitaryware could be decreased. On the other hand, the presence of spodumene and spodumene-dolomite slightly decreased the firing temperature when overall flux mixture in the compositions was increased. According to sintering kinetic studies, it was found that the glassy phase content was the effective parameter on the sintering speed of sanitaryware. According to scanning electron microscope studies (SEM), there was no noticeable difference between reference and experimental compositions with respect to the distribution and shape of phases and pores that has been formed in the microstructure. Also, bending strength, firing shrinkage and pyroplastic deformation values of experimental compositions were similar to that of the reference composition. Moreover, the achievement of a lower thermal expansion coefficient value in the experimental compositions in comparison to the reference composition suggests that the residual quartz content is lower in the experimental compositions. Finally, the studies were conducted under industrial conditions. Also, it was observed that the experimental compositions could be substituted for reference compositions. Moreover, % 20-30 energy costs of firing process related to firing temperature could be reduced.

Key words: Sanitaryware, Alternative fluxes, Glassy phase content, Firing temperature

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince benden desteğini, bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren tez izleme jürimdeki hocalarım Doç. Dr. Alpagut KARA'ya ve Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca bilgisinden istifade ettiğim hem konu seçiminde hem de tez çalışmalarımın yönlendirilmesinde desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ferhat KARA'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince benden manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen başta Endüstriyel Doktora Programı arkadaşlarım olmak üzere tüm Seramik Araştırma Merkezi ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği çalışanlarına en içten teşekkürlerimi sunarım.

Üretim denemelerinin yapılabilmesi için gerekli olan alt yapıyı ve çalışma ortamını hazırlayan tüm Çenesizler Seramik Sanayi A.Ş, Ece Banyo çalışanlarına teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana her zaman destek olan ve tez çalışmalarım boyunca karşılaştığım tüm zorlukları benimle paylaşan değerli aileme en içten şükranlarımı sunarım.

Aslı TAYÇU

Kasım 2009

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ PİŞİRİMİ	5
2.1. Seramik Sağlık Gereçleri Pişirim Süreci	7
2.1.1. Ön ısıtma bölgesi	9
2.1.2. Pişirim bölgesi	11
2.1.3. Soğutma bölgesi	13
2.2. Hızlı Pişirim Teknolojisi ve Gelişmeler	14
3. HAMMADDE KARAKTERİZASYONU	17
3.1. XRF Analizi (X-Işınları Floresans Spektrometresi).....	18
3.2. XRD Analizi (X-Işınları Difraktometresi).....	20
3.3. TG-DTA Analizi (Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz)	23
3.4. Hammadde Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	26
4. REÇETE ÇALIŞMALARI	28
4.1. Amaç	29
4.2. Sinterleme	30
4.2.1. Sıvı faz sinterlemesi.....	32
4.2.2. Viskoz akış sinterlemesi.....	35
4.2.3. Geleneksel seramiklerin sinterlemesi	37
4.2.4. Kompozisyon ile viskoz akış sinterlemsi ilişkisi.....	41
4.2.5. Sinterleme kinetiği.....	46
4.2.6. Alternatif ergiticilerle yapılan çalışmalar.....	51

4.3. Deneysel Çalışmalar	55
4.3.1. Öğütme	55
4.3.2. Çamur hazırlama ve döküm	56
4.3.3. Pişirim	57
4.3.4. Elek analizlerinin yapılışı	57
4.3.5. Su emme deneyinin yapılışı	58
4.3.6. Karakterizasyon	58
4.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	60
4.4.1. Öğütme çalışması	60
4.4.2. Pişirim çalışması	62
4.4.3. Reçeteler	63
4.4.4. Su emme-sıcaklık ilişkilerinin belirlenmesi	68
4.4.5. Sinterleme davranışı	76
5. YAPI-ÖZELLİK İLİŞKİSİ	89
5.1. Amaç	89
5.2. Seramik Bünyelerin Fiziksel Özellikleri	90
5.2.1. Mukavemet	90
5.2.2. Isıl genleşme katsayısı	100
5.2.3. Esneklik modülü	101
5.2.4. Isıl şok direnci	103
5.3. Deneysel Çalışmalar	106
5.3.1. Yoğunluk ölçümü	106
5.3.2. Mukavemet ölçümü	107
5.3.3. Isıl genleşme katsayısı ölçümü	107
5.3.4. İy yapı karakterizasyonu	107
5.3.5. X ışınları kırınım cihazı ile kalitatif ve kantitatif analiz	107
5.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	111
5.4.1. Mukavemet ölçüm şartlarının belirlenmesi	111
5.4.2. Mukavemet ile değişkenlerin (gözenek ve fazlar) ilişkisi	114
5.4.3. Isıl genleşme katsayısı	123
5.4.4. Isıl şok direnci	125

6. REÇETELERİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI	128
6.1. Amaç	128
6.2. Seramik Sağlık Gereçleri Fırınları.....	128
6.2.1. Tünel fırın.....	128
6.2.2. Roller fırın	129
6.2.3. Kamara fırın	130
6.2.4. Ürün boyutunun ve şeklinin pişirim hızına olan etkisi	130
6.3. Deneysel Çalışmalar	131
6.3.1. Deneme fırını.....	131
6.3.2. Deneylein yapılışı.....	133
6.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma.....	134
6.4.1. Ürün analizi	134
6.4.2. Teknik bilgilerin ürün analizi ile değerlendirilmesi	144
6.4.3. Üretim denemeleri	149
6.4.4. Maliyet analizi	157
7. GENEL SONUÇLAR	163
8. ÖNERİLER.....	166
KAYNAKLAR.....	167
EKLER.....	176

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	(a) Klozet yandan görünüm.....	1
1.1.	(b) Klozet üstten görünüm.....	1
1.2.	Seramik sağlık gereçleri üretim aşamalarında görülen firelerin % dağılımı	2
1.3.	Seramik sağlık gereçleri enerji tüketiminin üretim aşamalarına göre dağılımı	3
1.4.	(a) Lavabo üstten görünüm.....	4
1.4.	(b) Lavabo önden görünüm.....	4
1.4.	(c) Karo perspektif görünüm	4
2.1.	$K_2O.Al_2O_3.4SiO_2-SiO_2-3Al_2O_3.2SiO_2$ Faz diyagramı.....	6
2.2.	Seramik sağlık gereçleri üretim akım şeması.....	7
2.3.	Seramik sağlık gereçlerinin pişirim eğrisi.....	8
2.4.	700 °C' de porselen bünyenin taramalı elektron mikroskopunda ikincil elektron görüntüsü.....	9
2.5.	1000 °C' de porselen bünyenin taramalı elektron mikroskopunda ikincil elektron görüntüsü.....	11
2.6.	1000 °C' de pişirilmiş porselen bünyenin taramalı elektron mikroskopunda geri yansıyan elektron görüntüsü.....	11
2.7.	Pişirim sürelerinin yıllara göre değişimi.....	14
3.1.	CC-31 kaolinine ait X ışını kırınım grafiği.....	20
3.2.	K-2 kaolinine ait X ışını kırınım grafiği.....	21
3.3.	ESBK-2 kiline ait X ışını kırınım grafiği	21
3.4.	ESBK-5 kiline ait X ışını kırınım grafiği	22
3.5.	ESBK-AKAS kiline ait X ışını kırınım grafiği.....	22
3.6.	SAN-90 kiline ait X ışını kırınım grafiği.....	23
3.7.	K-2 kaoleneine ait TG-DTA grafiği.....	24
3.8.	ESBK-2 kiline ait TG-DTA grafiği.....	24
3.9.	ESBK-5 kiline ait TG-DTA grafiği.....	25
3.10.	ESBK -AKAS kiline ait TG-DTA grafiği	25
4.1.	Reçete çalışmalarında izlenen yol ve kapsam	29

4.2.	Sinterleme öncesinde, sinterleme esnasında ve sonrasında tanelerin şekli.....	30
4.3.	Sinterleme esnasında taneler arasında boyun oluşumu.....	30
4.4.	Sıvı faz sinterlemesinde iki tane modeli	33
4.5.	(a) Sıvı faz sinterlemesinde tane yüzeyinden boyun kısmına malzeme taşınımı.....	34
4.5.	(b) Sıvı faz sinterlemesinde yeniden düzenlenme	34
4.5.	(c) Sıvı faz sinterlemesinde çözünme-çökme	34
4.6.	Viskoz akış sinterlemesinde iki tane modeli	36
4.7.	Viskoz sıvı içerisindeki safsızlıkların sinterleme hızına etkisi.....	37
4.8.	Çizelge 4.3' de yer alan % küçülme-zaman grafiğinin a ve b nokta arasında kalan bölümü.....	38
4.9.	(a). Porselen karo bünyesine ait SEM ikincil elektron görüntüleri (1200 °C' de 5 dakika bekleme).....	39
4.9.	(b). Porselen karo bünyesine ait SEM ikincil elektron görüntüleri (1200 °C' de 40 dakika bekleme).....	39
4.10.	Cam ve kristal malzemelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim	41
4.11.	Alanları A olan ve birbirlerinden dx birim uzaklıkta bulunan paralel iki akışkan tabakası	42
4.12.	Katyonların kristal yapı üzerindeki etkisi	43
4.13.	Soda-kireç camı ve camsı silikanın akma direncinin sıcaklıkla değişimi	44
4.14.	K_2O , Na_2O , Li_2O ve $(K_2O+Li_2O+Na_2O)$ içeren camların viskozitelerinin sıcaklıkla değişimi	44
4.15.	Sodyum iyonu ve silika tetrahedraları arasında gerçekleşen tepkime.....	45
4.16.	Kalsiyum iyonu ve silika tetrahedraları arasında gerçekleşen tepkime.....	46
4.17.	$MgO.2Al_2O_3.5SiO_2-Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2-SiO_2$ üçlü faz diyagramı	53
4.18.	$NaAlSiO_4-KAlSiO_4-SiO_2$ üçlü faz diyagramı	54

4.19.	LiAlSiO ₄ -NaAlSiO ₄ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı.....	54
4.20.	Seramik sağlık gereçleri üretim akım şeması.....	55
4.21.	Deneysel çalışmalarda uygulanan pişirim rejimi.....	57
4.22.	Optik dilatometre cihazında uygulanan pişirim rejimi	59
4.23.	Bünyelerin zamana bağlı olarak küçülme değerlerindeki değişimi	59
4.24.	Bünyelerin uygulanan basma gerilmesi altında küçülme hızlarındaki değişim.....	60
4.25.	(45), (60), (75), (90), (120) dakika öğütme sürelerinde kümülatif elek üstlerinin değişimi	61
4.26.	Değirmen çamurunun tane boyutu dağılımı.....	61
4.27.	STD numunelere ait sıcaklık-su emme değerleri.....	63
4.28.	Model reçetelerin faz diyagramında gösterimi.....	69
4.29.	Model reçetelere ait su emme-sıcaklık grafiği	70
4.30.	Model reçetelere ait toplam alkali ve Na ₂ O ve Li ₂ O oranları seger oranları	70
4.31.	D-1 reçetelerin faz diyagramında gösterimi	72
4.32.	Deneme-1 reçetelerine ait su emme-sıcaklık grafiği.....	73
4.33.	D-1 reçetelerine ait toplam alkali ve Na ₂ O/Li ₂ O oranları	73
4.34.	KAlSi ₃ O ₈ -NaAlSi ₃ O ₈ ikili faz diyagramı.....	74
4.35.	Deneme-2 reçetelerine ait su emme fark değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	75
4.36.	D-1 reçetelerine ait toplam alkali ve Na ₂ O/K ₂ O oranları.....	75
4.37.	Zaman bağlı olarak küçülme ve küçülme hızının değişimi.....	77
4.38.	Deneme-1 reçetelerinde sıcaklığa bağlı olarak boyut değişimi.....	78
4.39.	Deneme-2 reçetelerinde sıcaklığa bağlı olarak boyut değişimi.....	78
4.40.	Deneme reçetelerinde toplam alkali oranı ve büküm noktasındaki azamî sinterleme hızı	79
4.41.	Deneme reçetelerinde toplam alkali oranı ve büküm noktasındaki azamî sinterleme hızı.....	80
4.42.	Deneme reçetelerinde Na ₂ O/K ₂ O oranı ve sinterleme hızı ilişkisi.....	81
4.43.	Deneme reçetelerinde Na ₂ O/K ₂ O oranı ve büküm noktası ilişkisi.....	81

4.44.	Deneme reçetesine ait 1180 °C’de küçülme değerlerinin ısıtma hızına bağlı olarak logaritmik değişimi	83
4.45.	$(\ln y - n \ln t)$ ’nin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	83
4.46.	STD ve deneme reçetelerine ait regresyon katsayısı ve n değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	86
4.47.	STD, NF ve N reçetelerine ait küçülmelerin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	87
4.48.	STD, SF ve F1 reçetelerine ait küçülmelerin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	87
5.1.	Yapı-özellik çalışmalarında izlenen yol ve kapsam	89
5.2.	Atomlar arası mesafeye bağlı olarak oluşan gerilmenin değişimi.....	90
5.3.	Malzemeye uygulanan yüke bağlı olarak malzeme içerisinde oluşan gerilmenin değişimi	91
5.4.	(a).Çatlak yüzeyi ayrışmasının üç tipi, Tip I; açık yâda çekme tipi	93
5.4.	(b).Çatlak yüzeyi ayrışmasının üç tipi, Tip II; kayma tipi	93
5.4.	(c).Çatlak yüzeyi ayrışmasının üç tipi, Tip III; ayırma tipi (K_{III}).....	93
5.5.	Seramik sağlık gereçleri bünyesine ait parlatılmış yüzeyin SEM-SEI görüntüsü	94
5.6.	Porselen bünyenin taramalı elektron mikroskobunda ikincil elektron görüntüsü.....	95
5.7.	Kuvarsın polimorflarının sıcaklığa bağlı olarak doğrusal genleşmelerinin değişimi.....	96
5.8.	Kuvars tanesinin etrafında oluşan basma ve çekme gerilmeleri.....	97
5.9.	Amorf faz miktarına göre kuramsal ısıl genleşme katsayısının değişimi.....	101
5.10.	Kuvars miktarına göre kuramsal ısıl genleşme katsayısının değişimi.....	101
5.11.	Seramikler için gerilme-gerinme diyagramı.....	102
5.12.	25 mm kalınlığındaki geleneksel seramik bünyenin verilen ısıtma hızlarında merkezi ile yüzeyi arasında ki sıcaklık farkı.....	103

5.13.	Isıtma ve soğutma esnasında bünye içerisindeki sıcaklık dağılımı.....	104
5.14.	Geleneksel seramik bünyede oluşan sıcaklık dağılımı	105
5.15.	Geleneksel seramik bünyede sıcaklık dağılımına bağlı olarak oluşan ısıl gerilmelerin şekilsel gösterimi.....	106
5.16.	STD bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği	108
5.17.	SF bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği	109
5.18.	F1 bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği.....	109
5.19.	SFD bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği.....	109
5.20.	F2 bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği.....	110
5.21.	NF bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği.....	110
5.22.	N bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği.....	110
5.23.	Üç noktalı eğilme testinde çekme gerilme davranışının dağılımı	112
5.24.	STD bünyesine ait kırık yüzey ışık mikroskop görüntüsü	112
5.25.	Instron cihazında yapılan iki farklı ölçümün şematik gösterimi	113
5.26.	(a) STD bünyesinin dağlanmış yüzey SEM-SEI görüntüsü.....	116
5.26.	(b) SF bünyesinin dağlanmış yüzey SEM-SEI görüntüsü.....	116
5.26.	(c) SFD bünyesinin dağlanmış yüzey SEM-SEI görüntüsü	116
5.26.	(d) F1 bünyesinin dağlanmış yüzey SEM-SEI görüntüsü.....	116
5.27.	(a) F2 bünyesinin dağlanmış yüzey SEM-SEI görüntüleri	117
5.27.	(b) NF bünyesinin dağlanmış yüzey SEM-SEI görüntüleri	117
5.28.	STD, SF, SFD, F1, F2, NF, N, NK ve NFK1 bünyelerinde toplam gözeneklilikle eğilme mukavemetinin değişimi	118
5.29.	(a) STD bünyesinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüsü	120
5.29.	(b) SF bünyesinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüsü	120
5.29.	(c) SFD bünyesinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüsü	120
5.29.	(d) F1 bünyesinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüsü	120
5.30.	(a) F2 bünyesinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüsü	121
5.30.	(b) NF bünyesinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüsü	121
5.30.	(c) NK bünyesinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüsü.....	121
5.30.	(d) N bünyesinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüsü	121
5.31.	D-1 bünyelerinin sıcaklığa bağlı olarak ısıl genleşme davranışı	124

5.32.	D–1 bünyelerinin sıcaklığa bağlı olarak ısıl genleşme hızının değişimi	124
5.33.	D–2 bünyelerinin sıcaklığa bağlı olarak ısıl genleşme davranışı	125
5.34.	D–2 bünyelerinin sıcaklığa bağlı olarak ısıl genleşme hızının değişimi	125
5.35.	SFD bünyesine ait ısıl şok numunesi	127
6.1.	Tünel fırının şematik gösterimi	129
6.2.	Farklı kütlelere sahip silika tuğlaların pişirim rejimi.....	131
6.3.	(a) Deneme fırının önden görünümü.....	132
6.3.	(b) Deneme fırının denetim panosu	132
6.3.	(c) Bacanın önden görünümü	132
6.3.	(d) Fırın mobilyasını önden görünümü	132
6.4.	(a) Fırın boyutları: fırının önden görünümü	132
6.4.	(b) Fırın boyutları: Fırın mobilyasını önden görünümü.....	132
6.4.	(c) fırın alt plakasının üstten görünümü	132
6.5.	(a) Lavabo teknik çizimi	135
6.5.	(b) Klozet teknik çizimi	135
6.5.	(c) Rezervuar teknik çizimi	135
6.5.	(d) Ayak teknik çizimi	135
6.6.	Lavabolara (Vitrifiye) ait ortalama karmaşıklık derecesinin kütle gruplarına göre sınıflandırılması.....	139
6.7.	Lavabolara ait üretim yüzde değerlerinin karmaşıklık derecesine göre değişimi	139
6.8.	Lavabolara (FFC) ait karmaşıklık ortalama derecesinin kütle gruplarına göre sınıflandırılması.....	141
6.9.	Klozet ve bidelere ait ortalama karmaşıklık derecesinin kütle gruplarına göre sınıflandırılması.....	142
6.10.	Tüm ürünlerin ortalama karmaşıklık derecesi (KD) ve üretim yüzdelere göre kıyaslanması.....	144
6.11.	(a) Çanak lavabo örnek resmi.....	147
6.11.	(b) Ayak örnek resmi	147

6.11. (c) Rezervuar örnek resmi.....	147
6.12. Örnek pişirim rejiminin şematik gösterimi	147
6.13. (a) Klozet örnek resmi.....	148
6.13. (b) Lavabo örnek resmi	148
6.14. Örnek pişirim rejiminin şematik gösterimi	148
6.15. A grubu reçetelerine ait toplam kil, albit/silis oranı ve pişme sıcaklık değerleri.....	151
6.16. A grubu reçetelerine ait toplam küçülme, deformasyon ve su emme değerleri.....	152
6.17. B grubu reçetelerine ait toplam kil, albit/silis oranı ve pişme sıcaklık değerleri.....	153
6.18. B grubu reçetelerine ait toplam küçülme, deformasyon ve su emme değerleri.....	153
6.19. (a) Çanak lavabonun üstten görünümü	154
6.19. (b) Çanak lavabonun yandan görünümü	154
6.20. Lavabo ürün grubunun TSE 605 standartlarına ait birimlerin örnek lavabo teknik çiziminde gösterimi (a) a,b, (b) d3, d4, d5.....	155
6.21. (a) R-11 reçetesinden hazırlanan klozet ürünün önden görünümü	157
6.21. (b) R-11 reçetesinden hazırlanan klozet ürünün arkadan görünümü	157
6.21. (c) R-11 reçetesinden hazırlanan klozet ürünün yandan görünümü.....	157
6.22. 50-1200 °C arasında tüketilen gaz miktarı	159
6.23. 1100-1200 °C arasında tüketilen gaz miktarı	159

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1.	Seramik Sağlık Gereçleri birim üretim maliyetleri.....	2
2.1.	Geleneksel seramik bünye kompozisyonları.....	5
2.2.	İğne deliği hatası.....	11
2.3.	Fırın sıcaklık, süre ve enerji tüketim değerlerinin kıyaslanması.....	15
2.4.	Pişirim sürelerine göre kamara ve tünel fırının enerji verimi.....	15
3.1.	Hammadde tane boyutları ve spesifik yüzey alanları.....	17
3.2.	Hammaddelerin kimyasal analizleri.....	19
3.3.	Kil ve kaolenlerin karşılaştırmalı fiziksel özellikleri.....	27
4.1.	Katı hal, sıvı hal ve viskoz akış sinterleme mekanizmalarının temel özelliklerinin karşılaştırılması.....	31
4.2.	Sıvı faz sinterleme modellerinin karşılaştırılması.....	34
4.3.	Viskoz-Akış sinterleme modellerinin karşılaştırılması ve seramik sağlık gereçlerinin sinterleme aşamaları.....	40
4.4.	Alkali ve toprak alkali oksitlerin iyon yarı çapları ve bağ mukavemetleri.....	45
4.5.	Sinterleme mekanizmasına bağlı olarak sabitlerin aldığı değerler.....	47
4.6.	Sinterleme kinetiği hesaplama yöntemleri.....	49
4.7.	Geleneksel seramik bünyeler için hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinin kıyaslanması.....	50
4.8.	Alternatif ergiticilerle yapılan çalışmaların genel özeti.....	52
4.9.	Öğütme şartları.....	56
4.10.	Çamurun fiziksel özellikleri.....	57
4.11.	Lazer kırınım cihazında ölçülen numunelere ait değerler.....	61
4.12.	STD, Model, Deneme-1 ve Deneme-2 reçete bileşimlerine göre simgelenmesi.....	64
4.13.	Reçetelerde kullanılan hammadde ve Seger oranlarının kıyaslanması.....	65
4.14.	Reçetelerin kuru mukavemet ve su emme değerleri.....	66
4.15.	Standart ve deneme bünyelerine ait I. ile II. bölge sınır sıcaklık ve n değerleri.....	84
4.16.	Standart ve deneme bünyelerine ait I. ile II. bölge sınır sıcaklık ve n değerleri.....	87

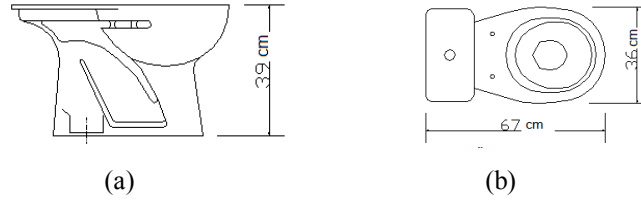
4.17. STD, SF, F1, NF ve N bünyelerinin aktivasyon enerjisi, viskozite ve amorf faz miktarları değerleri	88
5.1. Mukavemeti etkileyen değişkenler	93
5.2. Porselen bünyelerinin mukavemeti üzerine yapılan çalışmalar	98
5.3. STD ve Deneme bünyelerinin R_w ve σ değerleri.....	108
5.4. D-1 ve D-2 reçetelerine ait mukavemet ve pişirim sıcaklığı değerleri.....	111
5.5. Deneme-1 ve Deneme-2 bünyelerine ait eğilme mukavemeti ile faz	
miktarı, gözenek miktarı, şekli ve boyut dağılımının karşılaştırılması.....	115
5.6. STD, D-1 ve D-2 reçetelerine ait ısıl genleşme katsayıları.....	123
5.6. Bünyelerin kuramsal ısıl şok değerleri.....	126
5.7. Bünyelerin ısıl şok test sonuçları.....	127
6.1. Lavabo (Vitrifiye) ürün grubuna ait kütle, karmaşıklık derecesi ve üretim verileri	138
6.2. Lavabo (FFC) ürün grubuna ait kütle, karmaşıklık derecesi ve üretim verileri.....	140
6.3. Klozet ve bide ürün grubuna ait kütle, karmaşıklık derecesi ve üretim verileri.....	142
6.4. Ayak, rezervuar ve tuvalet taşı ürün gruplarına ait kütle, karmaşıklık derecesi ve üretim verileri.....	143
6.5. Lavabo ve klozet ürünün kütle ve karmaşıklık derecesine göre	
sınıflandırılması	145
6.6. Deneme ve standart bünyelerin teknik özelliklerinin kıyaslanması	145
6.7. A grubu reçetelerine ait hammadde oranları (% ağırlıkça), toplam küçülme, deformasyon, su emme ve pişme sıcaklığı değerleri	150
6.8. B grubu reçetelerine ait hammadde oranları (% ağırlıkça), toplam deformasyon, su emme ve pişme sıcaklığı değerleri	150
6.9. SFK (M) ve STD reçetelerine ait ürünlerin TS 605 lavabo ürün	
standartlarına göre kıyaslanması.....	154
6.10. SFK(M), B-1 ve STD reçetesinin teknik özelliklerinin kıyaslanması	156
6.11. Reçete maliyetleri	158
6.12. Hammadde fiyatları	158

6.13. Sıcaklığa ve zamana bağlı olarak gaz tüketimi	160
6.14. Yıllık reçete ve doğal gaz maliyetlerinin karşılaştırılması.....	162

1. GİRİŞ

Seramik Sağlık gereçleri porselen bünyeleri, *Vitreous China* olarak adlandırılan sıkıştırılmış beyaz, % 0,5 den düşük su emmeli, beyaz ya da renkli sırla kaplanmış ürün gurubuna girer. Bu grup seramikler kil (% 45–55), kuvars (% 20–30), feldispat (% 15–20) hammaddelerinin karıştırılarak akışkan bir çamur haline getirilmesi, daha sonra da alçı ve/veya sentetik reçine kalıplarda şekillendirilerek 1200–1250 °C civarında pişirilmesi sonucu oluşurlar (Anonim 2007).

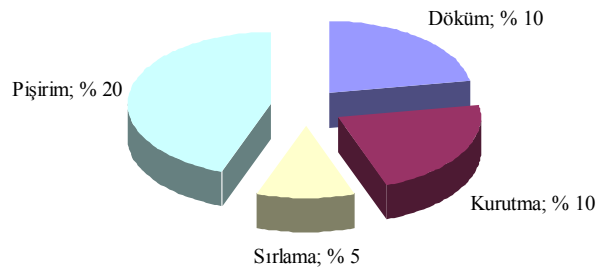
Seramik sağlık gereçleri ürünleri mutfak, banyo ve tuvalet gibi insan sağlığının önemli olduğu ıslak mekânlarda kullanılır. Gerekli fonksiyonları sağlamak için boyutlarının büyük olması ile birlikte şekilleri de oldukça karmaşıktır ve klozet, rezervuar, ayak, lavabo, pisuar ve helâ taşı olarak adlandırılan ürün gruplarını içerir. Şekil 1.1.a ve b' de klozet ürününe ait örnek görülmektedir ve bu ürün 25 kg ağırlığındadır (Anonim 2009).



Şekil 1.1. (a) Klozet yandan görünüm, (b) Klozet üstten görünüm (Anonim 2009)

Seramik sağlık gereçleri sektörü, yıllık 300 Milyon ABD \$ üretim ve 150 Milyon ABD \$ ihracat değeri ile ülkemize istihdam ve döviz girdisi sağlayan önemli sanayi dallarından biridir (Anonim 2007). Son zamanlarda seramik sağlık gereçleri alanında önemli gelişmeler yaşanmaktadır. Bu gelişmelerden bir tanesi olan anti bakteriyel sır ve yüzey kaplamaları, kullanım esnasında oluşan sağlığa zararlı bakterilerin % 99 oranında azalmasını sağlayarak ürün kalitesine farklı bir anlayış getirmektedir (Anonim 2007). Buna ek olarak pazarın taleplerine hızlı bir şekilde karşılık verebilecek farklı tasarımlarda ürünler geliştirmek için model ve kalıp yapımında CAD-CAM (Computer Aided Design-Computer Aided Manufacturing) adı altında bilgisayar destekli tasarım programları geliştirilmiştir (Anonim 2007).

Tasarım ve kalite anlayışına ek olarak ürün başına düşen kârın artması şirketlerin en temel kuralı olmuştur. Ürün başına düşen kâr artışı, üretim verimliliğinin artması ve ürün başına düşen maliyetin azaltılması ile gerçekleşir. Üretim verimliliği ise, üretim esnasında oluşan hatalara bağlı kayıpların azaltılması ve üretim sürecinin kısaltılması ile arttırılır. Şekil 1.2’ de üretim aşamalarında görülen firelerin yaklaşık dağılımı verilmiştir. Buna göre en büyük üretim kaybı pişirim aşamasında görülmektedir. Bu nedenle pişirim aşamasında görülen kayıpların azaltılması ile üretim verimliliği arttırılabilecektir.



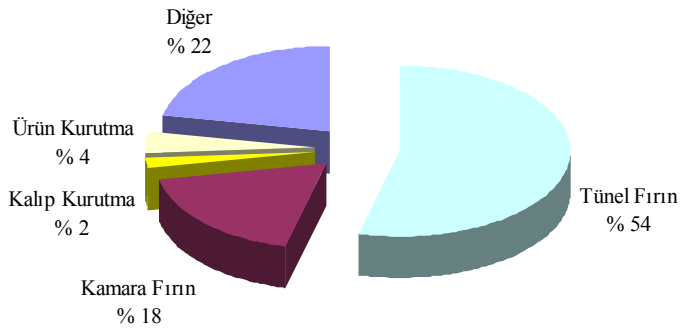
Şekil 1.2. Seramik sağlık gereçleri üretim aşamalarında görülen firelerin % dağılımı

Dünya piyasasında yaşanan rekabet ortamında seramik sağlık gereçleri üretiminde revaçta olan eğilim, üretim maliyetlerini ürün kalitesi ve verimliliğini bozmadan düşürebilmektir. Çizelge 1.1’ de Türk seramik sağlık gereçleri üretici şirketlerinden alınan bilgiler doğrultusunda hazırlanmış üretim girdi ve maliyet değerlerine göre üretim maliyetlerinde birinci sırayı işçilik alırken, doğal gaz ve elektrik toplam % 18 oranıyla hammadde maliyetlerinden sonra üçüncü sırayı almaktadır. Fakat petrol ve doğalgaz fiyatlarının sıklıkla dalgalandığı günümüzde doğalgaz ve elektrik fiyatları önem sıralamasında birinci sırayı almaktadır.

Çizelge 1.1. Seramik sağlık gereçleri birim üretim maliyetleri (Anonim 2007)

		TL/Kg	Oran (%)	
Girdiler	Hammadde	243.000	23	43
	İşletme Malzemesi	108.000	10	
	Yardımcı Madde	180.000	10	
İşçilik		310.500	29	29
Enerji	Doğal gaz	129.600	12	18
	Elektrik	67.500	6	
Diğer		118.800	10	10
TOPLAM		1.080.000		100

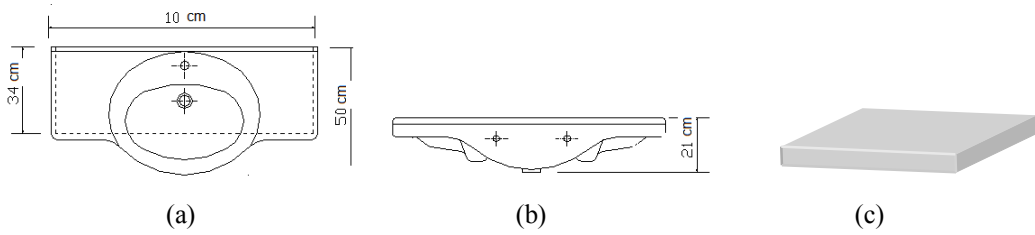
Seramik sağlık gereçleri üretiminde doğalgaz ve elektriğin en çok harcandığı süreç pişirim sürecidir. Şekil 1.3’ de tünel fırınlarda tüketilen enerji miktarı toplam tüketimin yarısına eş değerdir. Bu değeri % 18 ile kamara fırınlar izlemektedir (Pekin 2002). Buna ek olarak pişirim süreci esnasında çatlak, deformasyon ve benzeri hatalar yüzünden % 15–20 oranında üretim kaybı yaşanmaktadır (Hopkins ve Bushman 1995). Öte yandan son yıllarda çevre mevzuatlarının gündemde olması ve doğal kaynakların hızla tükenmesiyle çevre dostu politikaların benimsenmesi zorunlu hale gelmiştir. Her yıl endüstriyel kaynaklı gazların doğaya salınmasıyla sera etkisi oluşmakta ve ozon tabakası delinmektedir (Anonim 2001). Bu gazların başında CO₂ gazı gelmektedir ve doğaya salınan endüstriyel kaynaklı toplam CO₂ miktarının yaklaşık % 25’i seramik sektörüne aittir (Anonim 2008). Sera etkisi yaratan CO₂ gazından başka insan sağlığını tehdit eden SO_x ve NO_x gazları pişirim süreci esnasında doğaya salınmaktadır ve bu gazların günlük miktarı 5–300 mg/m³ arasında değişmektedir (Anonim 2008). Pişirim sıcaklığı ve süresinin (hızlı pişirim) düşürülmesi ile enerji giderleri azalacak ve çevreye verilecek zararlı gazların miktarı düşecektir.



Şekil 1.3. Seramik sağlık gereçleri enerji tüketiminin üretim aşamalarına göre dağılımı

Hızlı pişirim 1970 yıllarında karo pişirimi için geliştirilen roller fırınların endüstride kullanımının yaygınlaşması ile gelişme göstermiştir ve eskiden yaklaşık 30 saatte pişen seramik karolar günümüzde 60 dakikadan daha kısa sürede pişirilebilmektedir (Bartusch 2004). Karo fırınlarındaki bu gelişme daha hızlı sinterlenen bünyelerin oluşturulmasını zorunlu hale getirmiştir (Bartusch 2004).

Seramik karoların seramik sağlık gereçlerinden en temel farkı boyut ve şekil olarak sağlık gereçlerine göre oldukça basit olmasıdır. Şekil 1.4’ de klozet ve karo ürünlerine ait teknik çizimlerde klozet ürünü karoya kıyasla keskin köşelere ve farklı kalınlıklarda kesit alanlarına sahiptir. Bu nedenle seramik sağlık gereçleri pişirim rejimini etkileyen ve sınırlayan nedenleri belirlerken karodan farklı olarak bünyenin şekli ve kalınlığının dikkate alınması gerekmektedir (Fortuna 2000c). Çünkü ürün kesiti boyunca sıcaklık dağılımı oluşabilir ve buda farklı boyutsal küçülmelere neden olabilir (Fortuna 2000c). Bu nedenle daha düşük sıcaklıkta ve sürede pişirim için, bileşim ve ürün şekli ile boyutunun bir arada değerlendirilmesi gerekmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda bu parametreler arasında tam bir bağlantı kurulamadığı gibi mekanizmalar yeterince açıklanamamıştır.



Şekil 1.4. (a) Lavabo üstten görünüm, (b) Lavabo önden görünüm (Anonim 2009), (c) Karo perspektif görünüm

Tez süresince yapılan çalışmalar iki farklı kapsamda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak bileşim çalışması kapsamında reçetede ergitici oranını arttırarak ve alternatif ergiticiler kullanarak vitrifikasyon hızının arttırılması amaçlanmıştır. Buna ek olarak deneme reçetelerinin pişirim açısından standart reçeteye göre üstün yönleri belirlendikten sonra karakterizasyon çalışmaları ile bünyelerin ısı genleşme katsayısını, mukavemetini, elastikiyet modülünü, kuramsal ve deneysel ısı şok değerlerini içeren bir veri tabanı oluşturulmuştur. Ürün boyutu ve şekli kapsamında Çenesizler Seramik Sanayi A.Ş., Ece Banyo firmasında üretilen ürünler boyut şekil açısından sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre aynı firmada üretim denemeleri yapılmıştır.

2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ PİŞİRİMİ

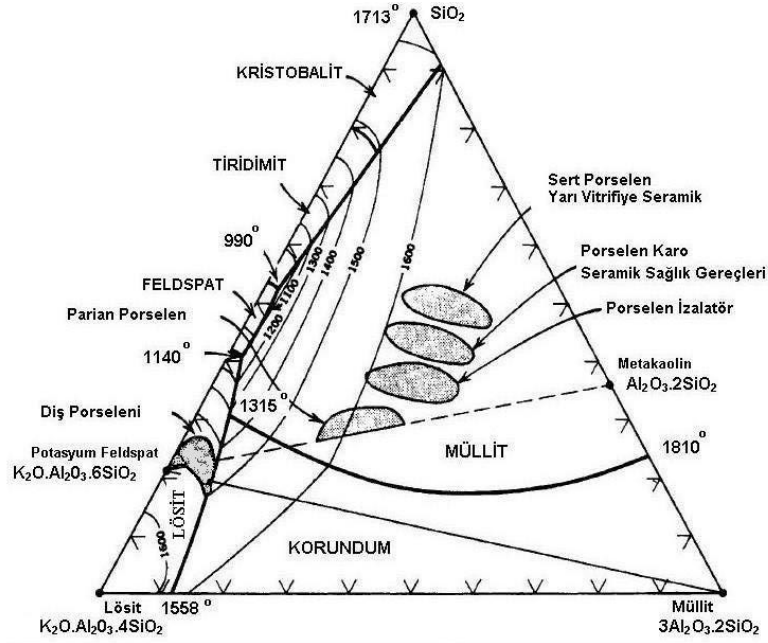
Seramik sağlık gereçleri kil, kaolen ve feldispat grubu hammaddelerinden oluştuğu için geleneksel seramikler olarak adlandırılan seramik alt grubuna girer. Bundan başka diğer geleneksel seramiklere örnek sofraya eşyası, sert porselen, dış porseleni ve elektriksels porselen gösterilebilir (Kingery 1960a). Bu bünyelerin birbirinden farkı Çizelge 2.1' de görüldüğü üzere bünyede kullanılan kil, kaolen ve feldispat oranlarıdır ve bu oranlar şekillendirme ve pişirim esnasında yarı mamul özelliklerini etkiler. Örneğin, bünyedeki feldispat miktarı arttıkça ötektik sıcaklığında oluşan amorf faz miktarı artar ve ¹vitrifikasyon daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Eğer bünyede feldispat yerine kil oranı arttırılırsa vitrifikasyonu sağlamak için daha yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekmektedir. Fakat bu durumda pişirim maliyetleri artacaktır.

Çizelge 2.1. Geleneksel seramik bünye bileşimleri (Kingery 1960a)

	Kaolen	Kil	Feldispat	Kuars
Sert porselen	40	10	25	25
Elektriksels porselen	27	14	26	33
Seramik sağlık gereçleri	30	20	34	18
Dış porseleni	5	-	95	-

Bünyedeki kil miktarının artmasıyla bünyeleri şekillendirme kolaylaşır ve mekanik özellikler iyileşir. Bu durumda şekillendirme süreci zorlaştıkça daha fazla kil kullanmak gerekmektedir. Öte yandan dış porseleni bünyeleri yüksek ışık geçirgenliğine sahip olmalıdır ve küçük boyutlarda üretilmektedir. Bu nedenle Şekil 2.1' de görüldüğü üzere yüksek feldispat ve düşük kil içeriğine sahiptir ve bünyede daha fazla cam oluşurken vitrifikasyon sıcaklığı düşüktür. Öte yandan seramik sağlık gereçleri büyük boyutludur ve dış porselenine göre kalın kesitli karmaşık bölgelere sahiptir. Bu nedenle bünye bileşimindeki kil miktarı dış porselenininkine göre daha yüksektir ve dolayısıyla seramik sağlık gereçleri dış porselenine göre daha yüksek vitrifikasyon sıcaklığına sahiptir.

⁽¹⁾ Vitrifikasyon: Isıl işlemler veya ergitme sonucu bünyenin gözenekliliği kademeli olarak azalır ve bu esnada amorf malzeme oluşur (Ay ve ark. 1999).

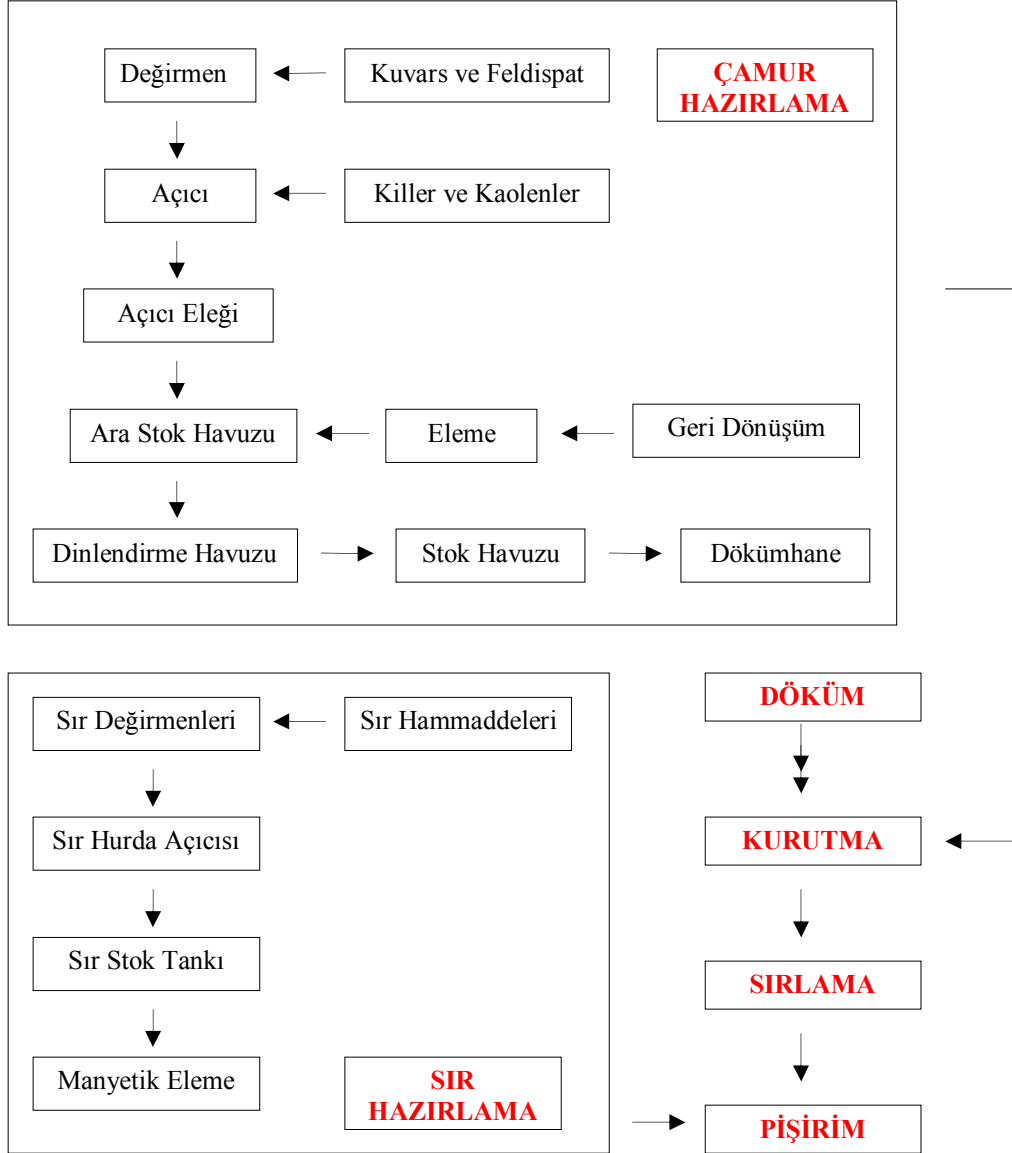


Şekil 2.1. $K_2O.Al_2O_3.4SiO_2-SiO_2-3Al_2O_3.2SiO_2$ Faz diyagramı (Kingery 1960a)

Seramik sağlık gereçlerinin büyük ve karmaşık şekilli olmasından doğan bir başka sonuç ise döküm yöntemi ile şekillendirilmesi ve bu nedenle dinamik bir üretim sürecine sahip olmasıdır. Tüm süreç parametreleri Ek-1’ de görüldüğü üzere birbirini etkiler. Bu nedenle pişirim aşamasında etkin olan bir mekanizmada yapılacak bir değişikliğin, döküm aşamasındaki parametreleri etkileyebileceğinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Örneğin pişirim aşamasında feldispat miktarının artırılması pişirim sıcaklığı ve ⁽²⁾pyroplastik deformasyonu etkilerken, aynı zamanda döküm hızı ve bünyenin plastikliğini de etkilemektedir.

Seramik sağlık gereçleri üretim akım şeması ayrıntılı olarak Şekil 2.2’ de verilmiştir. Buna göre ilk aşama çamur hazırlama aşamasıdır ve sert hammaddeler öğütülüp kil ve kaolen grubu hammaddeleri ile karıştırılarak akışkan özellikte çamur hazırlanır (Fortuna 2000a). Hazırlanan çamur elendikten sonra döküm stok havuzları vasıtasıyla dökümhaneye gönderilir ve alçı kalıplarda şekillendirilir (Fortuna 2000b). Yarı mamul haline gelen ürün kurutma kabinlerine gönderilir ve kurutulur. Kuruyan ham ürünün son halini alması için pişirim bölümüne gönderilir (Fortuna 2000c).

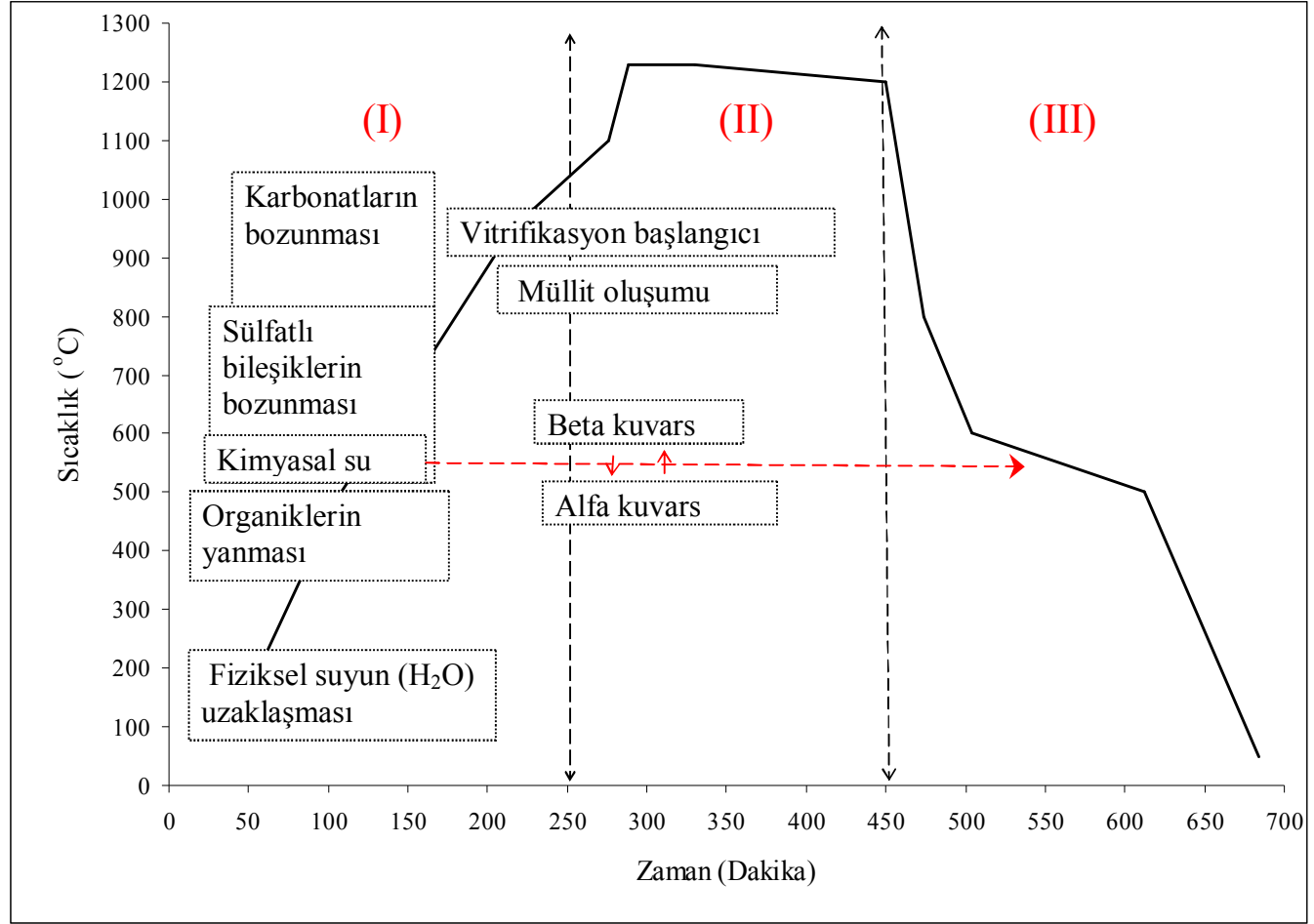
⁽²⁾ Pyroplastik deformasyon: Seramik bünyenin pişirim esnasında kendi ağırlığı altında deforme olması (Kingery 1960a).



Şekil 2.2. Seramik sağlık gereçleri üretim akım şeması

2.1. Seramik Sağlık Gereçleri Pişirim Süreci

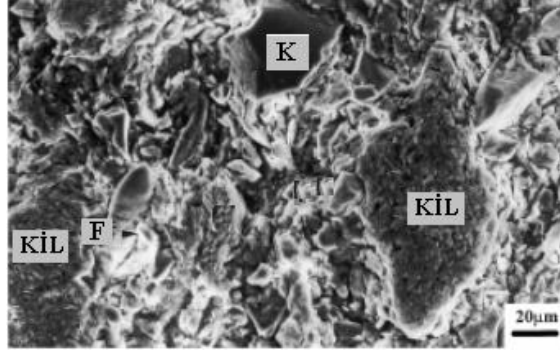
Pişirim süreci ham ürünün son halini aldığı süreçtir ve işletme şartlarına bağlı olarak firmadan firmaya farklılık gösterir. Temel olarak ön ısıtma, pişirim ve soğutma bölgesi olarak üç kısma ayrılır ve her bölgede farklı fiziksel ve kimyasal olaylar gerçekleşir. Şekil 2.3’ de pişirim süreci esnasında gerçekleşen olaylar kısaca özetlenmiştir (Fortuna 2000c).



Şekil 2.3. Seramik sağlık gereçlerinin pişirim eğrisi (Remmey 1997).

2.1.1. Ön ısıtma bölgesi (I)

Ön ısıtma bölgesinde kil, kaolen, kuvars ve feldispat taneleri homojen karışmış olarak fiziksel temas halindedirler. Sıcaklık arttıkça, Şekil 2.4’de görülen taneler arasında bulunan fiziksel su uzaklaşmaya başlar ve killere içerisinde tepkimeler gerçekleşir.



Şekil 2.4. 700 °C’de porselen bünyenin taramalı elektron mikroskopunda ikincil elektron görüntüsü. K: Kuvars, F:Feldispat tanesi (Iqbal ve Lee 2000)

Fiziksel suyun uzaklaştırılması (30–150 °C): Kalıntı nem miktarı ağırlıkça % 1–1,5 den fazla olmamalı ve suyun aniden buharlaşması ile gerçekleşebilecek çatlamlar için bu bölge yavaş geçilmelidir. Bu bölgede mümkün olan ısıtma hızı 1,7–2,2 °C/dakikadır (Fortuna 2000c).

Kimyasal suyun uzaklaştırılması, organiklerin yanması (150–500 °C): Kaolen ve killerde bulunan kaolinitin bozunması ile açığa çıkan su 460–550 °C arasında buharlaşmaya başlar ve Eşitlik (2.1)’ de açığa çıkan suyun bünyeden tamamen uzaklaşması, hammaddelere ve sıcaklık farkına bağlı olarak 650 °C’ yi bulabilir (Fortuna 2000c). Killerin içerisinde var olan organik maddeler yanmaya başlar ve bu sürecin kinetiği büyük ölçüde organiklerin tane boyut dağılımına, ısıtma hızına ve seramik bünyenin kalınlığına bağlıdır. Isıtma hızı bu sıcaklık aralığında 300 °C/dakikaya çıktığında organiklerin yanması 700 °C’ ye kadar sürer ve ayrıca kömür türü safsızlıklar 1100 °C’ ye kadar yanmaya devam eder. 1000 °C civarında görülen CO₂ yalnızca organiklerin yanmasından elde edilir. Bu aralıkta uygun görülen ısıtma hızı 1,7–3,33 °C/dakika civarındadır (Fortuna 2000c).



Kuvars dönüşümü (500–700 °C): 573 °C civarında $\alpha \rightarrow \beta$ kuvars dönüşümü gerçekleşir ve bu dönüşüm esnasında % 1,6 hacim genişmesi oluşur. Kristal dönüşümü esnasında oluşan hacim genişmesi, kaolinit-metakaolinit dönüşümü esnasında görülen küçülme miktarı ve hammaddeler arasında bulunan boşluklar tarafından dengelenir. Aynı zamanda killerin içerisinde görülen mika ve karbonat bileşikleri bozunmaya başlar. Bu sıcaklık aralığında mümkün olan ısıtma hızı 5–6,7 °C/dakikadır (Fortuna 2000c).

Karbonat ve sülfat türü bileşiklerin bozunması (700–1050 °C): Magnezyum karbonat 800 °C ve kalsiyum karbonat ise 950 °C civarında bozunmaya başlar. Yüksek ısıtma hızlarında (8,3 °C/dakika) bozunma reaksiyonlarının başlangıç sıcaklık değeri 1000 °C ye kadar çıkabilir. Bu sıcaklık değerlerinde sır geçirmez olduğu için, yüzey özelliklerinde bozunmalar başlar. Bu sıcaklık aralığında talk ve mika kristal suyunu kaybeder ve florin bileşiklerinin bozunması başlar. Sülfat bileşikleri; kalsiyum sülfat (CaSO_4), potasyum sülfat (K_2SO_4), sodyum sülfat (Na_2SO_4) bozunmaya başlar. Sırası ile Eşitlik (2.2) ve (2.3)' de görüldüğü gibi FeS_2 , FeS ve CuFeS_2 'in (kalkopirit) bozunması ile SO_2 gazı ortaya çıkmaya başlar (Fortuna 2000c).



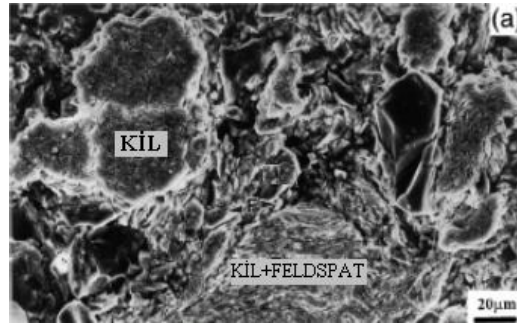
Gazların bünyeden atılmaya başlandığı sıcaklık değeri, ısıtma hızına bağlı olarak değişir ve sırın ergime sıcaklığından düşük olmalıdır (Fortuna ve Angeli 2005). Gazların bünyeden uzaklaştırılmaması halinde, gazlar sır içerisinde tutulur ve sırın yüzey kalitesi tamamen bozulur. Bu tip hatalara iğne deliği hatası adı verilir ve hatalar oluşan kabarcığın çapına göre farklı isimler alır (Fortuna ve Angeli 2005). Sırın içerisinde oluşan kabarcığın çapı 80 μm ile 800 μm arasında değişir ve en büyük boyuta sahip kabarcık krater olarak adlandırılır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. İğne deliği hatası (Fortuna ve Angeli 2005)

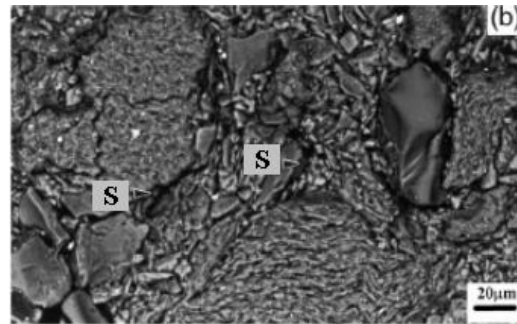
Kabarcık boyutu (μm)	İsim
400–800	Krater
100–400	Portakal kabuğu
< 80	Küçük kabarcık

2.1.2. Pişirim bölgesi (II)

İkinci bölge olan pişirim bölgesi, kristal fazların ve kristal fazları bir arada tutan amorf fazın oluşmaya başladığı sıcaklık bölgesidir (Carty ve Senapati 1998). Feldispat ve kil ara yüzeyinde oluşan cam faz (Şekil 2.5), hammaddelerin arasında bulunan boşlukları doldurmaya başlar (Şekil 2.6). Bu bölge, ürünün boyutlarının küçülmeye başladığı ve ürünün belirli bölgelerinde pyroplastik deformasyonların oluşmaya başladığı sıcaklık aralığıdır.

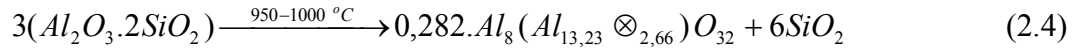


Şekil 2.5. 1000 °C’de pişirilmiş porselen bünyenin taramalı elektron mikroskopunda ikincil elektron görüntüsü (Iqbal ve Lee 2000)

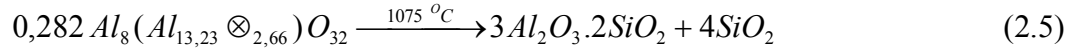


Şekil 2.6. 1000 °C’de pişirilmiş porselen bünyenin taramalı elektron mikroskopunda geri yansıyan elektron görüntüsü. Koyu alanlar kil kalıntıları etrafında oluşan amorf faz (S) göstermektedir (Iqbal ve Lee 2000)

Amorf faz ve müllit kristallerinin oluşması (950–1100 °C): İlk sinterleme reaksiyonları bu sıcaklık aralığında başlar. Buna göre yapı içerisinde kristal (birincil ve ikincil müllit) ve amorf faz oluşur ve bünye küçülür (Fortuna 2000c). Eşitlik (2.4)' de metakaolin $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$, 950–1000 °C civarında spinel ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tipi yapıya ve amorf silikaya (SiO_2) dönüşür (Carty ve Senepati 1998). Spinel ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) yapının oluşması ile serbest kalan amorf silika yüksek oranda reaktiftir ve 990 °C de ötektik oluşumunda etkilidir. Ötektik sıcaklık feldispatın tipine bağlıdır. K-feldispat için ötektik eriyik 990 °C de oluşurken, Na-feldispat için 1050 °C de oluşmaya başlar (Carty ve Senepati 1998).



Eşitlik (3.5)' de spinel ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 1075 °C civarında müllit kristallerine dönüşür (Carty ve Senepati 1998). Sıcaklık yükseldikçe, alkaliler feldispat kalıntılarından yayınmaya başlarlar. İkincil müllit kristalleri feldispat ve kil kalıntılarından uzamaya başlar. Bu aralıkta uygun olan ısıtma hızı 2–2,5 °C/dakikadır (Fortuna 2000c).



Sinterlemenin tamamlanması (1100–1200/1250 °C): Maksimum pişirim sıcaklığına ulaşıldığında, vitrifikasyon ile boyutsal çekmeler tamamlanır ve feldispat eriyiğinden kaynaklanan amorf faz kristal fazı sarmaya ve kristal fazın bir kısmını da eritmeye başlar (Fortuna 2000c). Aynı bünye bileşimlerinde kalıntı kuvars miktarı, bünyenin genişleme katsayısını belirler ve azaldıkça bünyenin ısı genişleme katsayısı düşer (Fortuna 2000c). Kalıntı kuvars miktarı % 5 ile % 18 arasında değişebilir ve buna göre bünyenin genişleme katsayısı, $5,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ile $6,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ arasında değerler alır (Fortuna 2000c). Ayrıca bu sıcaklık aralığında, sır ile bünye arasında bağ oluşmaya başlar. Uygun ısıtma hızı, 2–2,5 °C/dakikadır (Fortuna 2000c).

2.1.3. Soğutma bölgesi (III)

Seramik sağlık gereçleri ürünleri, pişirim bölgesinde hedef mikro yapıya ulaştıktan sonra soğutma bölgesine girerler ve sıcaklık kontrollü bir şekilde düşürülerek bünyenin çatlamadan fırın çıkışı sağlanır (Fortuna 2000c). Soğutma hızı, bünyede soğutma esnasında gerçekleşen fiziksel olaylara göre değişmektedir.

Sırda biriken gazların uzaklaştırılması (1230/1250–1200 °C): Bu aralıkta ki soğutma, sırda biriken gazların atılabilmesine olanak sağlama amacı ile çok yavaş geçilmelidir. Bu aralıkta uygun olan ısıtma hızı 0,17–0,25 °C/dakikadır (Fortuna 2000c).

Hızlı soğutma (1200–800 °C): Bu aralıkta hızlı soğutma gerçekleşir ve bünyede oluşabilecek gerilimler amorf fazda oluşan pyroplastik deformasyonlar tarafından karşılanır. Buna ek olarak sıran parlaklığı sağlanır. Bu bölgede soğutma hızı 16,7 °C/dakikayı aşabilir (Fortuna 2000c).

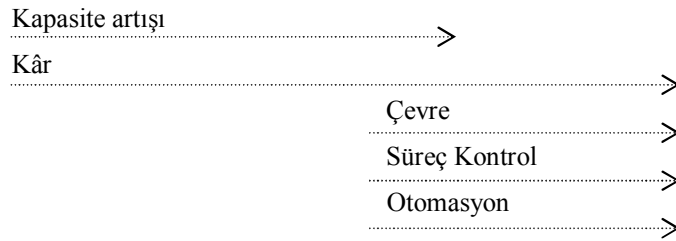
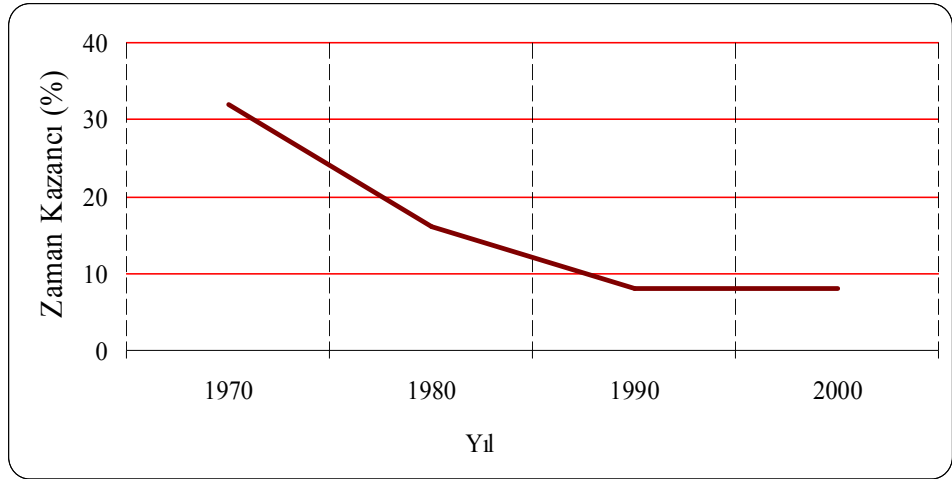
Amorf fazın katı hale geçmesi (800–600 °C): Bu sıcaklık aralığında amorf faz katı hale geçer. Bu nedenle bünye içerisinde ki sıcaklık dağılımı homojen olması gerektiği için soğutma hızı yavaşlamalıdır (Fortuna 2000c). Uygun görülen soğutma hızı 1,7–2,17 °C/dakikadır (Fortuna 2000c).

Kuvars dönüşümü (600–180 °C): 573 °C civarında $\beta \rightarrow \alpha$ kuvars dönüşümü gerçekleşir ve hacimsel küçülme görülür ve bünye içerisinde herhangi bir sıcaklık farklılığı ve dolayısı ile bölgesel küçülmeler varsa bünye çatlayabilir. Bu nedenle bünye içerisinde mümkün olduğu kadar az kalıntı kuvars olmalıdır. Geleneksel bünyelerde, bu aralıkta ki soğutma hızı 0,8 °C/dakikayı aşmamalıdır (Fortuna 2000c).

Sağlık gereçleri porselen bünyelerinde, kristobalit oluşumu gözlenmediği için, soğutma herhangi bir önlem alınmadan yapılabilir. Fine fire clay bünyelerinde şamot kullanıldığı için % 8–10 arası kristobalit bulunabilir. Bu aralıkta soğutma 250–180 °C arasında 0,8 °C/dakikaya yavaşlatılır (Fortuna 2000c).

2.2. Hızlı Pişirim Teknolojisi ve Gelişmeler

Üretimde yaşanan dönemsel eğilimler pişirim sürelerinin düşmesinde itici güç oluşturmuştur. Bu eğilimler kapasite artışı, kâr, çevre, süreç kontrol ve otomasyon olarak sıralanabilir. Şekil 2.7' de 1970 yıllarında seramik sağlık gereçleri 32 saatte pişerken bu süre 1995 yıllarında 8 saate inerek % 75 oranında zamandan kazanç sağlanmıştır (Bhattacharya 1997). Pişirim süreleri 70' li yılların başından itibaren hızlı bir düşüş göstermiş ve 80' li yılların sonuna doğru yavaşlamıştır. Bu dönemlerde üretimde revaçta olan eğilim özellikle kapasite artışı ve kâr sağlayan üretimdir. Bu eğilim doğrultusunda yer ve duvar karolarının rulolu fırınlarda pişirilmeye başlanması ile pişirim süresi % 90'lara varan oranında kısalmıştır (Sladek 1995).



Şekil 2.7. Pişirim sürelerinin yıllara göre değişimi

Pişirim sürelerinin 80'li yılların sonuna doğru yavaşlamasından sonra 90'lı yıllarda çevre mevzuatı gündeme gelmiş ve çevre dostu üretim yeni eğilim olarak ortaya çıkmıştır. Bu eğilim doğrultusunda pişirim süreleri ile beraber pişirim sıcaklıklarının da düşmesi gündeme gelmiştir (Robinson 1995). Bunun yanı sıra süreç kontrol ve otomasyon pişirim sürecinde yeni gelişmelerin yaşanmasında itici güç oluşturmuştur.

Bilgisayarlı sistemlerin fırınlara uygulanmasıyla pişirim sürecinin dijital ortamda takip edilmesine ve kontrol altında tutulmasına olanak sağlanmıştır (Sladek 1995). Çizelge 2.3' de tünel fırınlarda fiber kaplamaların kullanılması pişirim sürelerinin düşmesine ve daha az enerji tüketimine olanak sağlamıştır (Sladek 1995). Roller fırınlarda tünel fırınlara nazaran fırın mobilyasının azaltılması ile enerji tüketimi yarı yarıya azalmıştır. Roller ve tünel fırınlardan farklı olarak sürekli sistem olmamasından dolayı kamara fırınlar enerji tüketim değerinde birinci sırayı almaktadır (Manfredini ve Pennisi 1995). Pişirim sürelerindeki düşüş enerji verimliliğini de beraberinde getirmiştir. Çizelge 2.4' de pişirim süresi arttıkça fırını ve ürünü ısıtmak için gereken enerji miktarı artmaktadır.

Çizelge 2.3. Fırın sıcaklık, süre ve enerji tüketim değerlerinin kıyaslanması
(Manfredini ve Pennisi 1995)

	Sıcaklık (°C)	Pişirim Süresi (saat)	Enerji Tüketimi (kcal/kg)	Çıkan Ürün (ton /gün)
Tünel Fırın	1200–1280	16–24	2500–4000	10–50
Tünel Fırın (Fiber Kaplama)	1230–1260	10–18	1000–1600	10–50
Roller Fırın	1230–1260	8–10	750–1000	10–30
Kamara Fırın	1240–1260	12–23	2200–2500	*1–50

*Ton/süreç

Çizelge 2.4. Pişirim sürelerine göre kamara ve tünel fırının enerji verimi
(Manfredini ve Pennisi 1995)

	Pişirim Süresi (Saat)	*Enerji Verimi (%)
Tünel Fırın	12	46
	16	39
	20	34
Kamara Fırın	20	44
	26	37
	32	33

*Enerji verimi (E) = $(E_{\text{ürün+Fırın}} / E_{\text{Toplam}}) \times 100$

Üretimde 70'li yıllardan günümüze kadar hızlı pişirim sürecinde yaşanan gelişmeler doğrultusunda varılan sonuç, fırın teknolojisindeki gelişmelerin daha kısa sürede ve aynı verimde pişen ürünlerin gelişmesini zorunlu kılmasıdır. Enerji tüketiminin azaltılması kapsamında ürünlerin verimini bozmadan hızlı pişirim için yapılabilecek çalışmalar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir (Manfredini ve Pennisi 1995);

- 1) Fırın içerisinde homojen bir ısı dağılımının sağlanması
- 2) Isıtma ve soğutma hızlarının deneysel olarak belirlenmesi
- 3) Bünyelerin sinterleme hızının artırılması

Ürünlerin şekil ve boyut etkisine bağlı olarak ürün içerisinde oluşan sıcaklık dağılımının ölçülmesine ilişkin Funk (Funk 1982), ham ve pişmiş bünyelerin ısıl genişleme davranışlarından yola çıkarak pişirim rejimi tasarlamaya çalışmış ve bünyelerin yüzey ile merkez bölgelerine ait sıcaklıkları ölçerek kritik ısıtma ve soğutma hızlarını belirlemiştir. Glenni ve arkadaşları (Twentyman 1990), silindirik bünyelerde soğuma esnasında oluşan gerilme miktarını yüzey ve merkez arasındaki sıcaklık farkından hareketle hesaplamışlardır. Holmes (Twentyman 1990), aynı çalışmayı levha için yapmış ve levha boyunca oluşan sıcaklık dağılımını matematiksel olarak ifade etmiştir. Raether ve arkadaşları (Raether ve ark. 2008), pişirim esnasında bünyelerin mekanik, ısıl ve sinterleme özelliklerini aynı anda ölçen özel ısıl optik ölçüm sistemleri (TMO) geliştirmişlerdir. Buna ek olarak sonlu elemanlar yöntemi ile büyük boyutlu seramik bünyelerin içerisindeki sıcaklık dağılımını ölçmüşlerdir.

3. HAMMADDE KARAKTERİZASYONU

Seramik sağlık gereçleri üretiminde en temel değişken hammaddelerin özellikleridir. Çizelge 3.1’ de görüldüğü gibi killer en düşük tane boyutuna sahipken, kuvars ile feldispat en yüksek tane boyutuna sahiptir. Ürün içerisinde toplam yüzey alanının % 98’ni killer ve kaolenler oluşturmaktadır. Bu nedenle hammaddelerin özellikleri çamur ve sır hazırlama aşamasından pişirim aşamasına kadar tüm süreci etkiler (Heckroodt 1990).

Çizelge 3.1. Hammadde tane boyutları ve spesifik yüzey alanları (Carty ve Senapati 1998)

Hammaddeler		Tane boyutu (d_{50}) (μm)	Spesifik yüzey alanı (m^2/g)
Özlü	Kil ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,3–0,5	25
	Kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	$d \geq 0,3-0,5$	27
Özsüz	Kuvars (SiO_2)	$63 \geq d$	0,9
	Sodyum feldispat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)	$63 \geq d$	1,1
	Potasyum feldispat ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)	$63 \geq d$	1,1

Deneysel çalışmalarda Çenesizler Seramik San. A.Ş Ece Banyo firmasında kullanılan hammaddeler kullanılmıştır. Silis kumu, İstanbul/Şile bölgesinde Etiler Madencilikten temin edilmiştir. Killer, Söğüt bölgesinde Esan Madencilğe ait Avdan ve Alan’da bulunan ocaklardan sağlanmıştır. Albit, Kaltun Madencilik San. TİC. A.Ş.’ ye ait Çine - Milas bölgesinde bulunan ocaklardan sağlanmıştır. Kaolen Bulgaristan ve San-90 ile CC-31 İngiltere’den temin edilmiştir.

Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Rigaku ZSX Primus marka X-ışınları spektrometresi (XRF) ile yapılmıştır. Hammaddeler içerisinde bulunan fazların yarı kantitatif analizi Rigaku marka X-ışınları Difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Son olarak Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) analiz ile hammaddeler içerisindeki ısıtılan ve ısıveren tepkimeler belirlenmiştir.

3.1. XRF Analizi (X-Işınları Floresans Spektrometresi)

Bünyelerin hazırlanmasında kullanılan kil, kaolen, nefelinli siyenit, sodyum feldispat, dolomit, spodumen ve kuvars hammaddelerinin kimyasal analizleri Çizelge 3.2' de verilmiştir. Hammaddeler halkalı öğütücüde 5 dakika öğütüldükten sonra 63 µm altına elenmiştir.

Ergitici grubu hammaddelerinin özellikleri nefelinli siyenit hariç seramik sağlık gereçlerinde kullanıma uygun gözükmemektedir. Nefelinli siyenitin içeriğinde buluna $Fe_2O_3+TiO_2$ miktarı % 0,3 değerinden fazladır. Bunun yanı sıra kuvars kaynağı olarak kullanılan kuvars kumunun içerisinde bulunan toplam alkali oranı % 0,2' den fazladır. Bunun yanı sıra $Fe_2O_3+TiO_2$ oranı % 0,1' den fazladır. Fakat reçete çalışmalarında % $1 \geq Fe_2O_3+TiO_2$ oranının etkisi yok sayıldığı için deneysel çalışmalarda bu hammaddeler kullanılmıştır. Kil ve kaolen grubu hammaddelerinden SAN-90 ve CC-31, model reçetelerde kullanılmıştır. Diğer hammaddeler fabrika şartlarına göre düşünülerek standart reçete kullanılan hammaddelerden seçilmiştir.

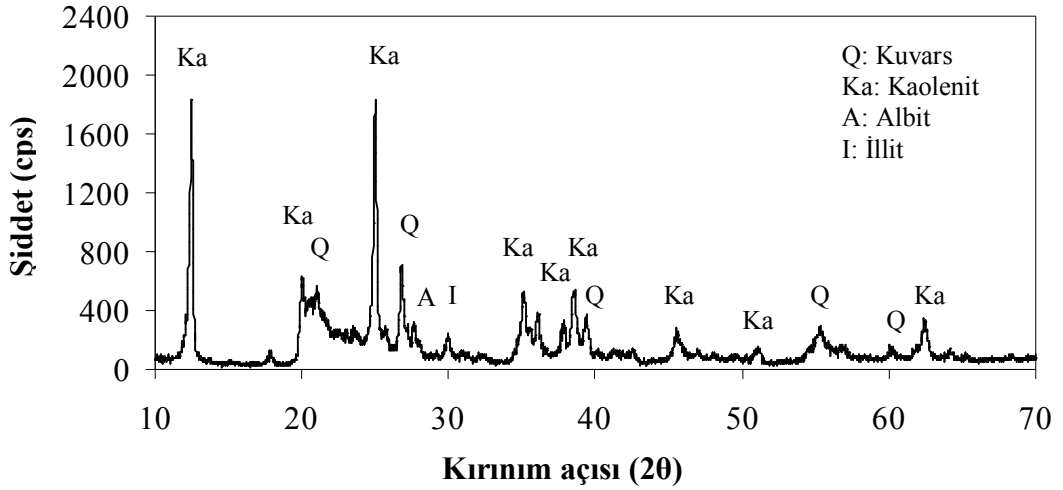
Çizelge 3.2. Hammaddelerin kimyasal analizleri (% ağırlıkça)

	ERGİTÇİ				KUVARS	KİL				KAOLEN	
	Sodyum feldispat	Nefelinli Siyenit	Spodumen	Dolomit	Silis Kumu	SAN 90	ESBK 2	ESBK 5	ESBK AKAS	CC 31	K-2
SiO₂	71,30	56,50	68,00	0,05	92,66	58,44	55,40	55,90	55,68	48,21	49,13
Al₂O₃	17,50	22,04	22,00	-	4,09	26,00	27,95	27,95	28,08	36,00	35,90
Fe₂O₃	0,086	1,12	0,15	0,02	0,21	0,93	1,88	1,87	1,77	0,15	0,80
TiO₂	0,20	-	0,04	-	-	0,96	0,99	1,03	1,01	0,06	0,32
CaO	0,50	1,34	-	36,25	0,07	0,41	0,45	0,33	0,30	0,05	0,16
MgO	0,04	0,14	-	17,65	-	0,35	0,57	0,58	0,53	0,38	0,16
Na₂O	9,46	11,04	0,30	-	0,60	0,42	0,16	0,17	0,18	0,01	0,12
K₂O	0,24	5,68	0,20	-	1,86	2,18	1,76	1,70	1,51		0,92
Li₂O	-	-	6,50	-	-	-	-	-	-	-	
P₂O₅	0,17	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	0,02
SO₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05
*A.Z.	0,37	0,80	0,90	46,80	0,40	10,13	10,90	12,20	10,40	11,00	12,37

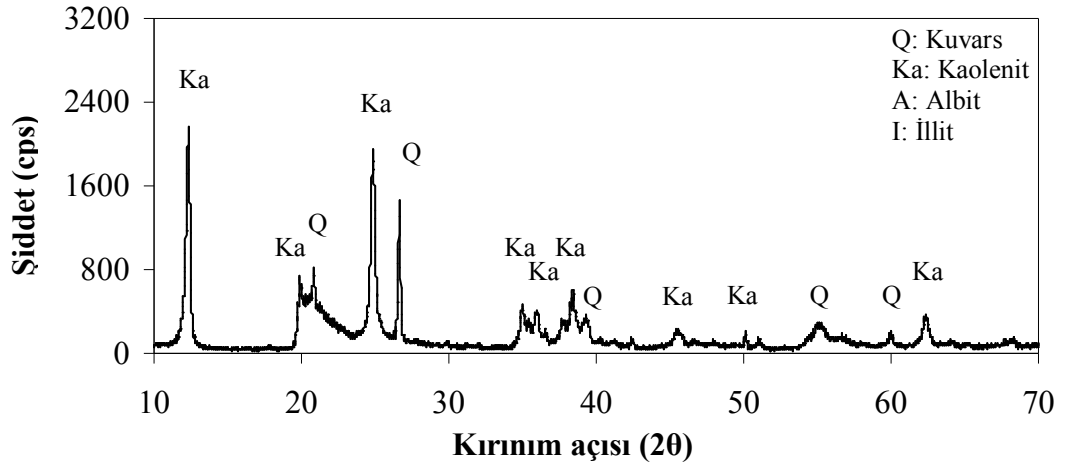
*A.Z. Ateş zaiyatı

3.2. XRD Analizi (X-Işınları Kırınımı)

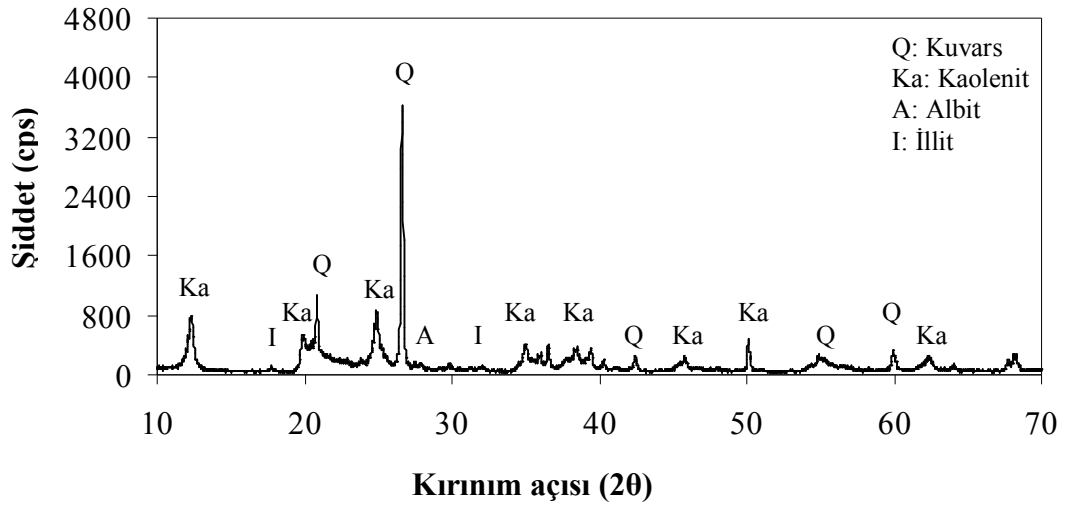
Bünyelerin hazırlanmasında kullanılan kil ve kaolen grubu hammaddelerin XRD analiz sonuçları Şekil 3.1–6’ da verilmiştir. Hammaddeler halkalı öğütücüde 5 dakika öğütüldükten sonra 63 µm altına elenmiş ve analiz edilmiştir. Şekil 3.1–2’ de sırası ile CC–31 ve K–2 kaolenlerine ait kırınım çizgisi görülmektedir. Buna göre her iki hammaddede kuvars ve kaolenit fazları belirlenmiştir. CC–31 kaoleninde farklı olarak illit ve albit fazları mevcuttur. CC–31 kaoleninde kaolenit fazına ait pik şiddeti K–2 kaolenine kıyasla daha yüksek iken kuvars fazına ait pik şiddeti daha düşüktür. CC–31 kaoleni K–2 kaolenine kıyasla daha fazla kaolenit daha düşük serbest kuvars içermektedir. Şekil 3.2–6’ da kil grubu hammaddelerine ait kırınım çizgileri görülmektedir. Buna göre tüm kil grubu hammaddeleri ortak olarak kuvars, kaolenit, albit ve illit fazlarını içermektedir. SAN–90 kili hariç diğer killerde bulunan fazların pik şiddetleri birbirine yakındır. SAN–90 kilinde daha fazla serbest kuvars bulunmaktadır. Kırınım çizgilerinden elde edilen veriler kimyasal analiz verileri ile uyumludur.



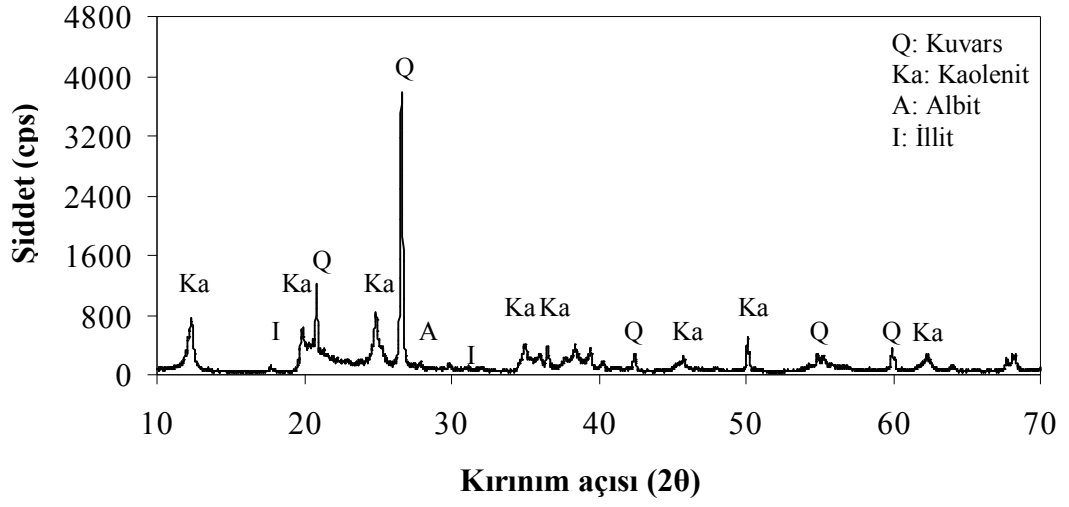
Şekil 3.1. CC–31 kaolenine ait X ışını kırınım grafiği



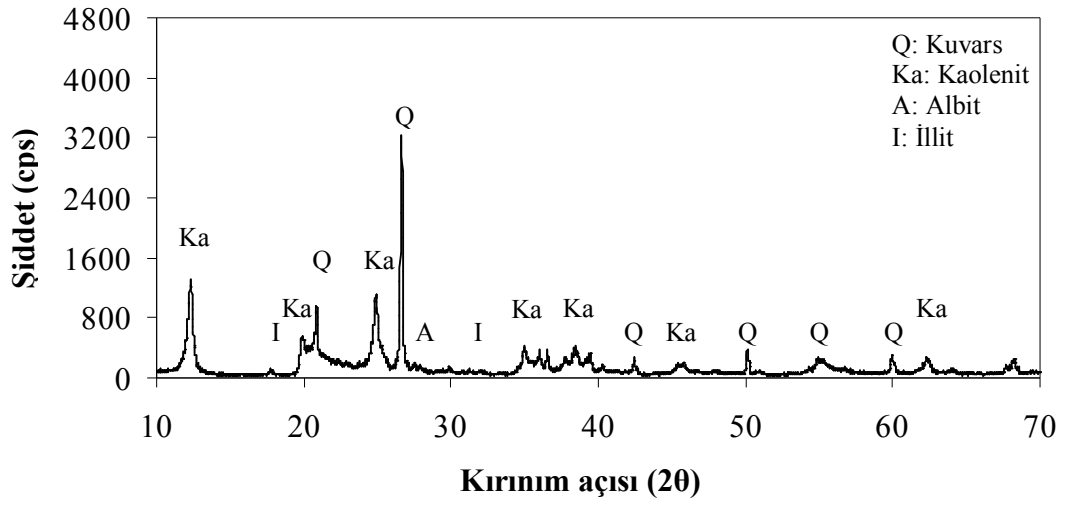
Şekil 3.2. K-2 kaolenine ait X ışını kırınım grafiği



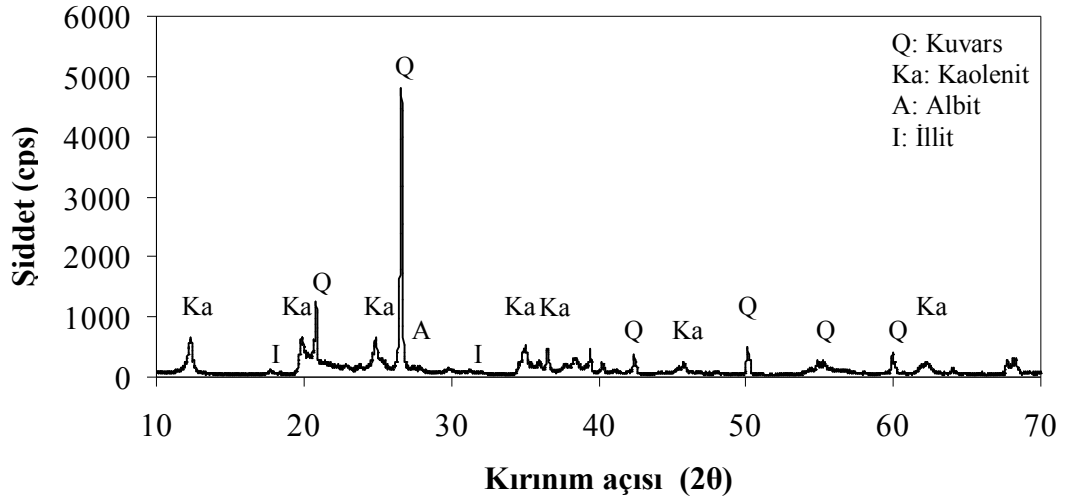
Şekil 3.3. ESBK-2 kiline ait X ışını kırınım grafiği



Şekil 3.4. ESBK-5 kiline ait X ışını kırınım grafiği



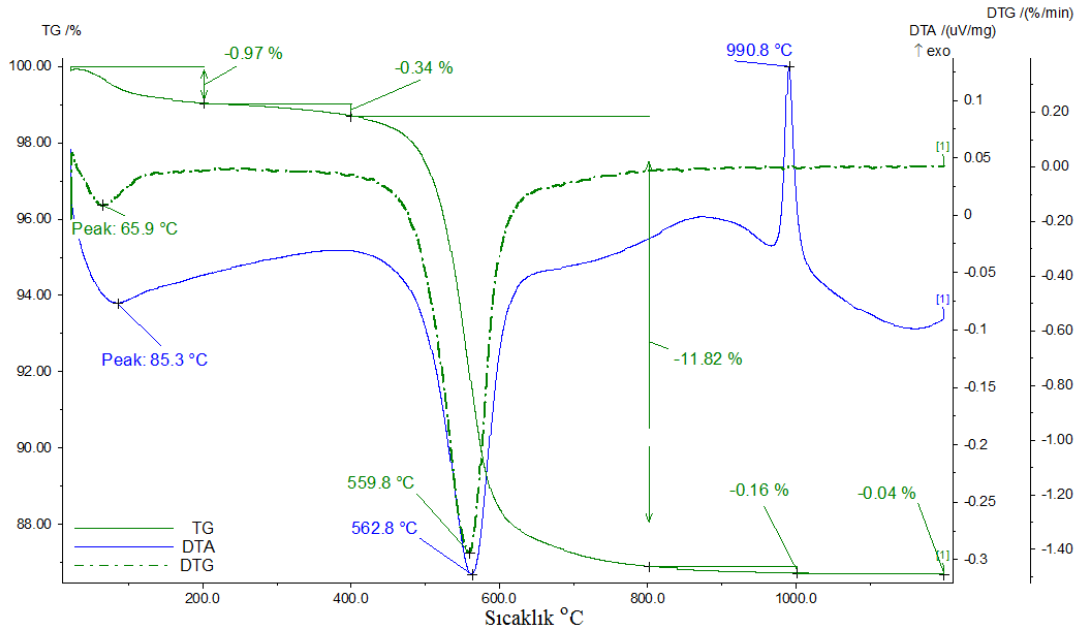
Şekil 3.5. ESBK-AKAS kiline ait X ışını kırınım grafiği



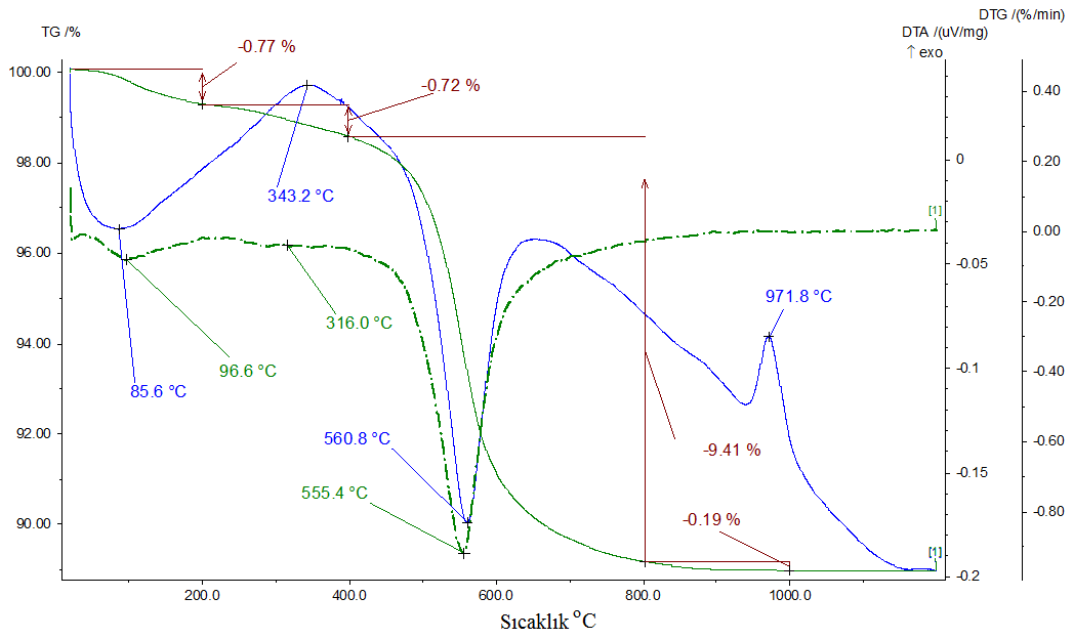
Şekil 3.6. SAN-90 kiline ait X ışını kırınım grafiği

3.3. Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

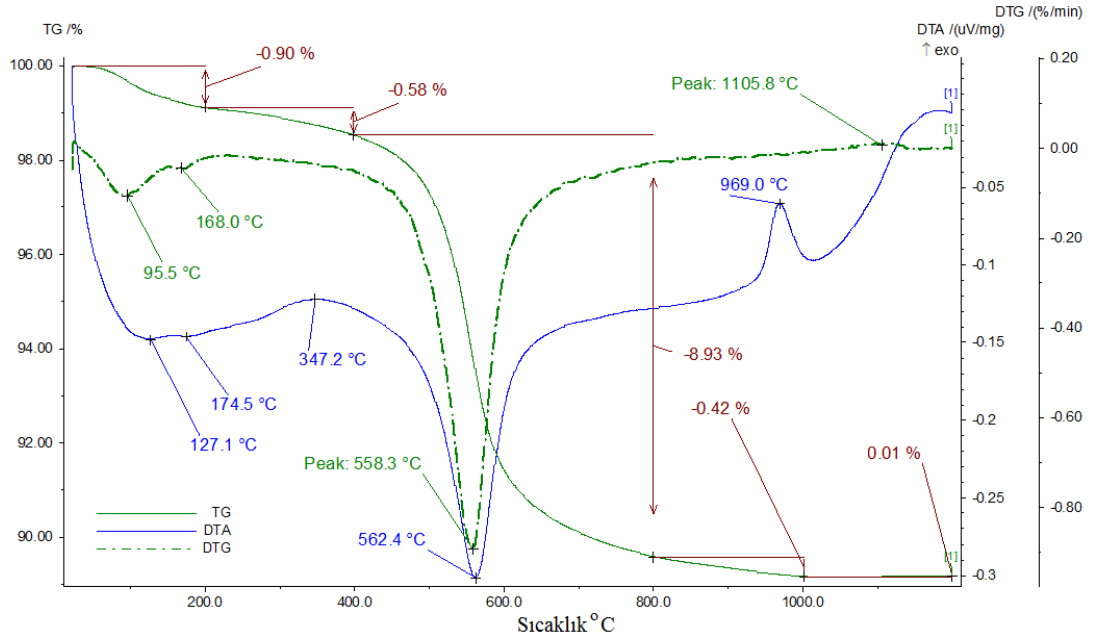
Bünyelerin hazırlanmasında kullanılan kil ve kaolen grubu hammaddelerin ısıl analizleri Şekil 3.7–10’ da verilmiştir. Hammaddeler halkalı öğütücüde 5 dakika öğütüldükten sonra 63 µm altına elenmiştir. Numuneler 10 °C/dakika ısıtma hızı ile alümina krozeler içerisinde 1200 °C’ ye ısıtılmıştır.



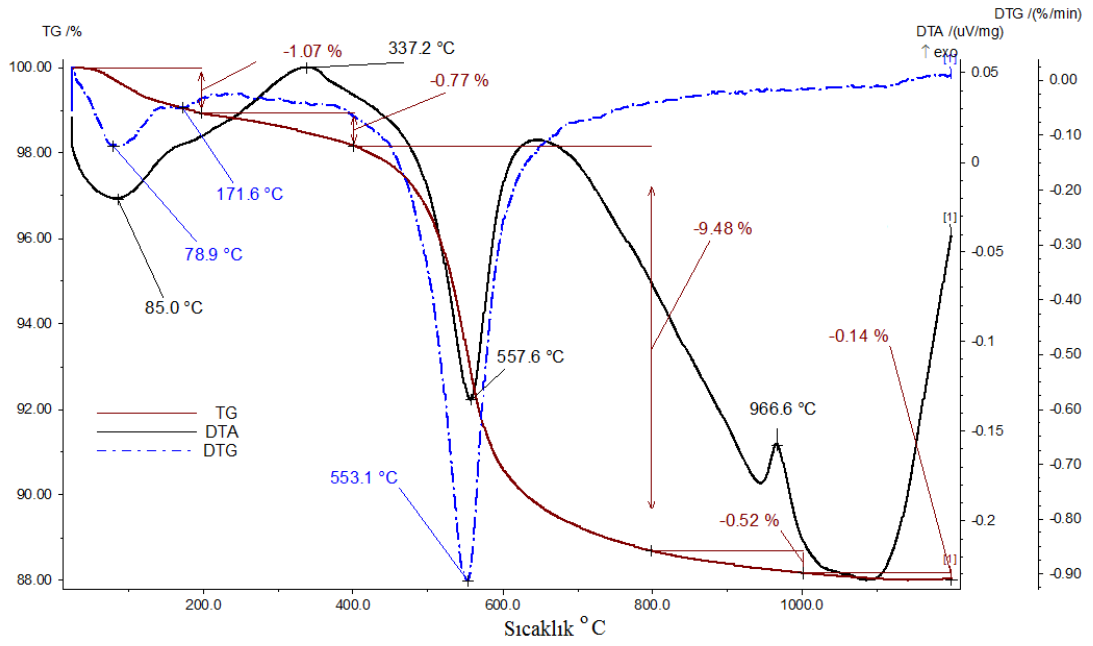
Şekil 3.7. K-2 kaolenine ait TG-DTA grafiği



Şekil 3.8. ESBK-2 kiline ait TG-DTA grafiği



Şekil 3.9. ESBK-5 kiline ait TG-DTA grafiği



Şekil 3.10. ESBK-AKAS kiline ait TG-DTA grafiği

3.4. Hammadde Özelliklerinin Karşılaştırılması

Seramik sağlık gereçlerinde kullanılan hammaddeler, tüm süreç parametrelerini etkilediği için özelliklerin bir arada değerlendirilmesi gerekmektedir. Hammaddelerin süreç parametrelerini etkileme yolları Ek-1’ de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Çamurun plastiklik derecesi döküm sürecinin en önemli parametrelerinden biridir ve killerin tane boyut ve dağılımından, mineralojik içeriğinden ve organik miktarı tarafından belirlenir (Fortuna 2000d). Ürünler kalıptan alındıktan sonra döküm sonrası işlenebilirlik için belli bir plastiklik derecesinde ve dış etkenlere dirençli olması için belli bir mukavemet değerinde olması gerekmektedir (Arcasoy 1983). Killerin plastiklik derecesi ile kuru mukavemeti doğru orantılıdır. Çizelge 3.3’de en yüksek kuru mukavemet değeri San-90 kiline aittir ve bunu Esbk-5 kili izlemektedir. Kaolen grubu hammaddelerinde ise en yüksek kuru mukavemet değerini CC-31 kaoleni vermektedir. CC-31 kaoleni K-2 kaolenine göre daha ince taneli killere sahiptir. Öte yandan kaolen grubu hammaddelerinde kaolenit minerali diğer gruba göre daha fazla olduğu için tane boyutu değerleri kilin tane boyutu değerlerini simgeler niteliktedir. Fakat Çizelge 3.3’ de verilen tane boyutu değerleri kil grubu hammaddelerinin tane boyutunu temsil eder nitelikte değildir. Zira kil grubu hammaddelerinin yaklaşık %30’ unu sert hammaddeler (kuvars, feldispat) oluşturmaktadır.

Kil grubu hammaddelerinin toplam alkali ve toprak alkali oranları (R_2O+RO) yakın değerler aldıkları için, 1220 °C’ de su emme ve toplam küçülme değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Kaolen grubu hammaddelerinde CC-31 kaoleninde toplam alkali ve toprak alkali oranı K-2 kaolenine göre düşüktür ve su emme değeri bunu destekler niteliktedir.

Kil ve kaolen grubu hammaddelerinin tümünde K-2 kaoleni hariç kaolenit, kuvars, Na-feldispat ve İllit fazları bulunmuştur. Kimyasal analizde tüm Na_2O ’ in feldispattan sağlandığı ve K_2O ’ inde illit fazından sağlandığı varsayılarak hammaddelerin mineralojik oranları hesaplanmıştır. Kalonit oranı TG analizinde 550-560 °C arasında kaolenit fazının bozunması sırasında ortaya çıkan su miktarından hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. Kil ve kaolenlerin kimyasal analizleri, tane boyutu dağılımları fiziksel özellikleri, faz ve ısıl analizleri

		KİL				KAOLEN	
		ESBK 5	ESBK AKAS	ESBK 2	SAN 90	K-2	CC31
* Kimyasal Analiz (% ağırlıkça)	SiO ₂	55,90	55,68	55,40	58,44	49,13	48,60
	Al ₂ O ₃	27,95	28,08	27,95	26,00	35,90	35,60
	Fe ₂ O ₃	1,87	1,77	1,88	0,93	0,80	0,80
	TiO ₂	1,03	1,01	0,99	0,96	0,32	0,10
	CaO	0,33	0,30	0,45	0,41	0,16	0,09
	MgO	0,58	0,53	0,57	0,35	0,16	0,36
	K ₂ O	1,70	1,51	1,76	2,18	0,92	2,90
	Na ₂ O	0,17	0,18	0,16	0,42	0,12	0,20
	A.Z	10,40	10,90	10,78	10,13	12,37	11,70
**Tane Boyutu Dağılımı (%)	< 45 µm	98,76	99,16	98,80	97,28	-	-
	< 20 µm	94,40	98,50	94,80	93,90	97,00	99,00
	< 10 µm	83,90	83,90	84,10	90,10	90,00	94,00
	< 5 µm	70,80	69,10	69,10	82,60	78,00	75,00
	< 2 µm	52,60	51,50	48,60	70,20	61,00	49,00
	< 1 µm	41,60	39,70	36,00	61,50	48,00	34,00
	< 0,5 µm	30,80	29,80	25,90	49,40	-	-
***Fiziksel Özellikler	Kuru Mukavemet (MPa)	90,0	60,0	40,0	92,0	10,59	14,78
	Kuru Küçülme (%)	5,40	4,00	4,30	4,40	1,40	3,00
	Pişme Sıcaklığı (°C)	1220	1220	1220	1220	1220	1220
	Su Emme (%)	4,02	4,13	4,07	5,60	-	6,10
	Toplam Küçülme (%)	12,90	11,20	12,30	8,40	11,40	13,50
	Deformasyon (mm)	10	9	12	7	15	-
*Faz Analizi	XRD	Kuvars Kaolinit Albit İllit	Kuvars Kaolinit Albit İllit	Kuvars Kaolinit Albit İllit	Kuvars Kaolinit Albit İllit	Kuvars Kaolinit	Kuvars Kaolinit Albit İllit
*Isıl Analiz	TG (%)	0-200 °C Fiziksel su↑	0,90	1,07	0,77	0,97	
		200-400°C Organik yanması	0,58	0,77	0,72	0,34	
		400-800°C Kimyasal su↑	8,93	9,48	9,41	11,82	
	DTA (°C)	Kaolenit Kimyasal su↑	562	557	560	562	
Metakaolen→Spinel		969	966	972	990		
	Kaolenit (%)	63	67	67	84		
	Serbest Kuvars (%)	26	22,5	21	16		
	Albit (%)	1,5	1,5	1,5	-		
	İllit (%)	12	9	11	-		

* Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarında ölçülmüştür

** Çenesizler Seramik San. A.Ş ECE BANYO Ar-Ge Laboratuvarında ölçülmüştür

4. REÇETE ÇALIŞMALARI

Seramik sağlık gereçleri bünyeleri büyük boyutlu ve karmaşık şekilli olmalarından dolayı ham veya pişmiş halde kendi kütlelerini taşıyabilmeli ve pişirim esnasında oluşan deformasyonlara karşı dirençli olmalıdır (Kingery 1960b). Bu nedenle ham bünye bileşiminde özlü/özsüz oranı, pişmiş bünye bileşiminde kuvars ve feldispat miktarları büyük bir önem taşımaktadır. Öte yandan daha düşük sıcaklıkta ve sürede sinterlenen bünyeler, seramik sağlık gereçleri reçetesine göre yüksek feldispat (~%50) ve alternatif ergiticiler içermektedir.

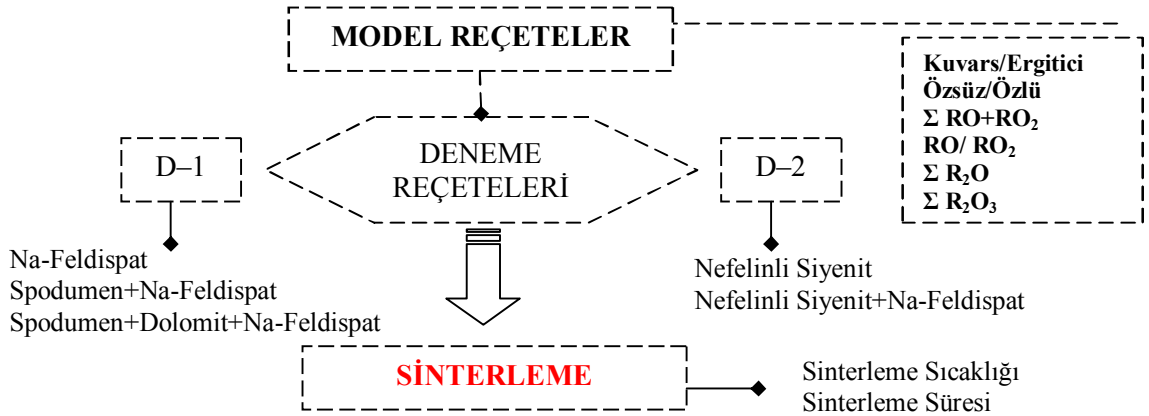
Pişirim sıcaklıkları, reçete bileşimine sodyum feldispatla birlikte alternatif ergiticilerin ilave edilmesi ile düşürülebilmektedir. Buna ek olarak sadece feldispat oranının artırılması ya da sadece alternatif ergiticilerin kullanılmasının pişirim sıcaklıkları üzerindeki etkisi sinterleme mekanizmalarına bağlı olarak değişmektedir. Bu mekanizmalar, amorf faz miktarı ve viskoz akıştır. Viskoz akış kinetiğine göre yoğunlaşmanın hızı, zaman ve amorf fazın yüzey gerilmesi ile doğru, ağdalılığı (viskozitesi) ile ters orantılıdır (Kingery ve ark. 1960a). Geleneksel seramik bünyeler üzerinde yapılan çalışmalarda baskın mekanizmanın amorf faz miktarından bağımsız olarak viskoz akış olduğu kabul edilmiştir (Salam ve Chaklader 1978; Zanelli ve ark. 2004; Salem ve ark. 2007; Jazayeri ve ark. 2007; Zanelli ve ark. 2008).

Hızlı pişirim, viskoz akış hızının artırılması ve kritik ısıtma ve soğutma hızlarının belirlenmesi temeline dayanmaktadır. Bu nedenle pişirim hızı açısından üzerinde durulması gereken önemli nokta, seramik sağlık gereçleri üretiminde daha kısa sürede sinterlenen reçetelerin üretimde kullanılabilirliği ve pişirim sürelerinin kısaltılabilmesidir. Öte yandan seramik sağlık gereçleri karo grubu ürünlerinden farklı olarak kütlece büyük ve karmaşık şekillidir. Bu nedenle reçete bileşimine bağlı olarak pişirim hızının ne kadar azaltılabileceği ürünün şekil ve kütlelerine bağlı olarak değişecektir. Kütle ve şekle ek olarak, pişmiş bünyede bulunan serbest kuvars miktarı ısıl şok direncini etkileyerek soğuma süresini belirlemektedir (Domenico 2000c).

4.1. Amaç

Seramik sağlık gereçleri pişirim sıcaklıkları ve süresi ile ilgili ortaya atılan bu varsayımlara dayanarak, standart seramik sağlık gereçleri reçetesi yerine alternatif ergiticilerle beraber yüksek feldispat içeren reçeteler kullanarak daha düşük sıcaklık ile sürede sinterlenen ve ısıl şok dayanımı yüksek bünyelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

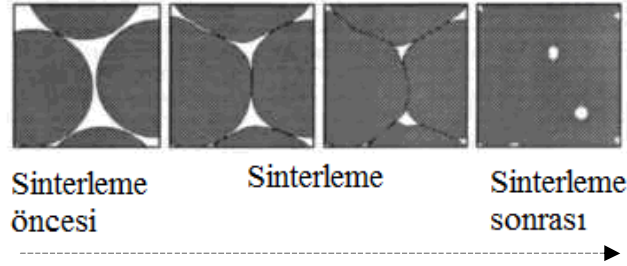
Standart reçete hazırlanırken Çenesizler Seramik Sanayi A.Ş. Ece Banyo firmasına ait bilgiler kullanılmıştır. Seramik Araştırma Merkezi (SAM) tarafından gerçekleştirilmiş olan “Sağlık Gereçleri Sinterleme Sıcaklığı ve Deformasyonun Düşürülmesi” adlı projede çalışılmış spodumen içerikli iki farklı reçete deneme reçetesi olarak kullanılmıştır. Bu reçetelerin özsüz/özlü, $\Sigma RO+RO_2$, ΣR_2O , ΣR_2O_3 oranları dikkate alınarak D-1 ve D-2 reçeteleri geliştirilmiştir. Deneme reçeteleri geliştirilirken standart reçetenin özlü/özsüz oranı dikkate alınmış ve kil oranları standart reçete ile aynı tutulmuştur. D-1 reçeteleri, spodumen+ sodyum feldispat, sodyum feldispat, spodumen+dolomit+sodyum feldispat olarak üçe ayrılmıştır. D-2 reçetelerinde spodumen ve dolomit yerine Nefelinli Siyenit kullanılmış ve reçeteler, nefelinli siyenit ve nefelinli siyenit+sodyum feldispat olarak ikiye ayrılmıştır. Reçeteler su emme, sinterleme davranışı ve deformasyon davranışı açısından kıyaslanmıştır. Buna ek olarak reçetelerin sinterleme kinetikleri incelenerek sinterleme için itici gücü oluşturan baskın mekanizmalar belirlenmeye çalışılmıştır.



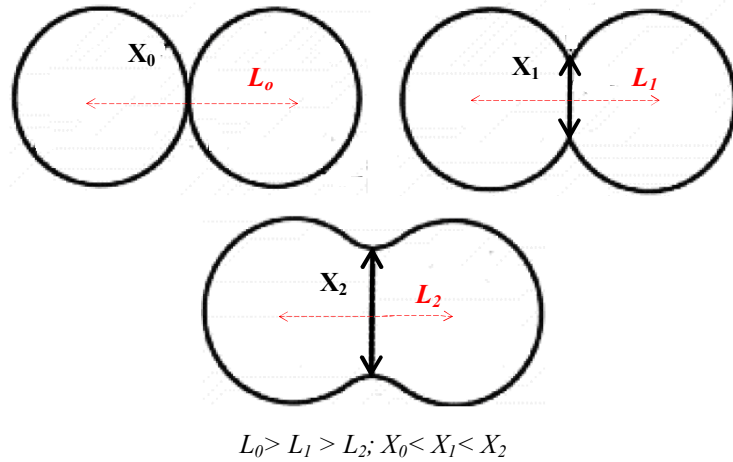
Şekil 4.1. Reçete çalışmalarında izlenen yol ve kapsam

4.2. Sinterleme

Sinterlenme, seramik ya da metal tozlarından, ısı enerjisinden faydalanılarak yoğunluğu kontrol edilebilen malzemelerin üretilmesidir (Kang 2005a). Sinterlemenin hedefi, sinterleme değişkenlerini kontrol ederek mikro yapı tasarımı ve mikro yapı tasarımına göre özellikleri tekrar edilebilir ürünler üretmektir (Kang 2005a). Sinterleme için itici güç, sinterleme öncesi taneler arasındaki mevcut yüzey enerjisini azaltmaktır. Sinterleme öncesi tane yüzeyleri yüksek yüzey alanına sahiptir ve sinterleme süresince tanelerin toplam yüzey alanı azalır (Şekil 4.2). Tanelerin temas ettiği noktada boyun oluşumu gerçekleşir ve sinterleme süresi boyunca tanelerarası mesafe (L_i) azalırken, boyun kalınlığı (X_i) ve yoğunlaşma artar (Şekil 4.3).



Şekil 4.2. Sinterleme öncesinde, sinterleme esnasında ve sonrasında tanelerin şekli. Yüzey alanı ok yönünde azalmaktadır



Şekil 4.3. Sinterleme esnasında taneler arasında boyun oluşumu (X_i : Boyun kalınlığı, L_i : Tanelerarası mesafe)

Yüzey alanı yüksek bölgeler aynı zamanda yüzey gerilmesi yüksek bölgelerdir. Yüzey gerilmesi (γ), sıvının yüzeyini bir birim arttırmak için gerekli olan enerjidir ve Eşitlik (4.1) ile ifade edilmektedir (Kingery 1960a). Sıvılar yüzeylerinde oluşan kayma gerilmelerini taşıyamazlar ve yeni yüzeyler oluşturarak kayma gerilmelerini dengelerler (Kingery 1960a). Öte yandan, katılar kayma gerilmelerini taşıyabilirler ve yüzey gerilmesinin yarattığı yeni yüzey oluşturma eğilimine karşı koyarlar (Kingery 1960a). Bu durumda yüzey gerilmesi katılar için, yüzeye bir atom ilave etmek için gereken enerji olarak ifade edilebilir. Yüzey gerilmesinin ortaya koyduğu en önemli olgu, malzemelerin yüzey serbest enerjisini düşürmek için yüzey alanını azaltma eğiliminde olduğudur (Kingery 1960a). Dolayısıyla malzemelerde yüzey alanı yüksek bölgeler yüzey enerjisi en yüksek bölgelerdir ve gerilim bölgelerini oluştururlar (Kingery 1960a).

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,n_i} \quad (4.1)$$

A : Yüzey alanı G : Yüzey serbest enerjisi

P : Basınç T : Sıcaklık

Sinterleme süreci temel olarak ikiye ayrılır. Bunlar katı hal sinterlemesi ve sıvı hal sinterlemesidir. Sıvı faz sinterlemesine ek olarak diğer sinterleme mekanizması viskoz akış sinterlemesidir. Katı hal ve sıvı hal sinterlemelerinden başka diğer mekanizmalar geçici sıvı faz ve basınçlı sinterlemedir. Çizelge 4.1’ de katı hal, sıvı hal ve viskoz akış sinterleme mekanizmaları kısaca özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Katı hal, sıvı hal ve viskoz akış sinterleme mekanizmalarının temel özelliklerinin karşılaştırılması

Sinterleme mekanizmaları	<i>Katı hal sinterlemesi</i>	<i>Sıvı faz sinterlemesi</i>	<i>Viskoz akış sinterlemesi</i>
Özellikler	Sıvı faz hiç yoktur ya da çok azdır (Hacimce < % 0,2)	Sıvı faz miktarı hacimce % 35’ i geçmez	Sıvı faz miktarı % 35’ den yüksektir
	Malzeme taşınımı katı halde gerçekleşir	Malzeme taşınımı sıvı halde gerçekleşir	Malzeme taşınımı sıvı halde gerçekleşir.
	Tane büyümesi gerçekleşir	Tane büyümesi gerçekleşir	Tane büyümesi gerçekleşmez
	Tane şekli değişir	Tane şekli değişir	Tane şekli değişmez

4.2.1. Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinde mikroyapı gelişimi, malzeme taşınımı sıvı içerisinde gerçekleştiği için katı hal sinterlemesine göre daha kısa sürede ve sıcaklıkta gerçekleşir (Kang 2005b). Sıvı faz, ilk oluştuğu andan itibaren taneler arasındaki boşlukların yarattığı kılcal basıncın etkisi ile boşlukları doldurmaya başlar (Kang 2005b).

Sıvı faz sinterlemesini açıklamak için iki model ortaya atılmıştır. Bunlardan ilki, Canon ve Lenel tarafından oluşturulan modeldir ve buna göre sıvı faz sinterlemesi üç adımda gerçekleşir (Kang 2005b).

- (i) Sıvı akışı
- (ii) Çözünme ve yeniden çökme
- (iii) Katı hal sinterlemesi

Kingery, Canon ve Lee tarafından oluşturulan modeli örnek olarak sıvı faz sinterlemesi için kendi modelini geliştirmiştir (Kang 2005b). Kingery'e göre, sıvı faz sinterlemesinde temel yoğunlaşma mekanizması, iki tane arasında boyun oluşumdur ve yoğunlaşma üç aşamaya ayrılır (Salam ve Chaklader 1978).

- (i) Sıvı fazın oluşmasından hemen sonra tanelerin yeniden düzenlenmesi

$$\frac{L_1 - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = t^{1+n} \quad (4.2)$$

- (ii) Taneler arası boyun oluşumu

$$\frac{\Delta L}{L_0} = t^{1/2} \quad (4.3)$$

- (iii) Yeniden kristalleşme ve tane büyümesi

$$\frac{\Delta L}{L_0} = t^{1/3} \quad (4.4)$$

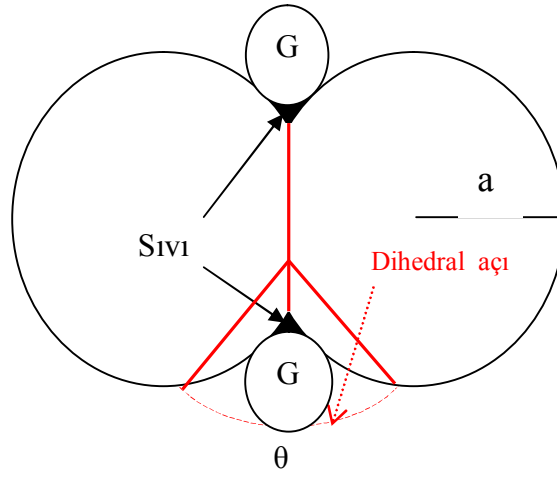
L_0 : Pişmeden önceki ilk boyut

L_1 : t süre piştikten sonraki boyut

t: Süre

n: Sinterleme mekanizmasına bağlı sabit

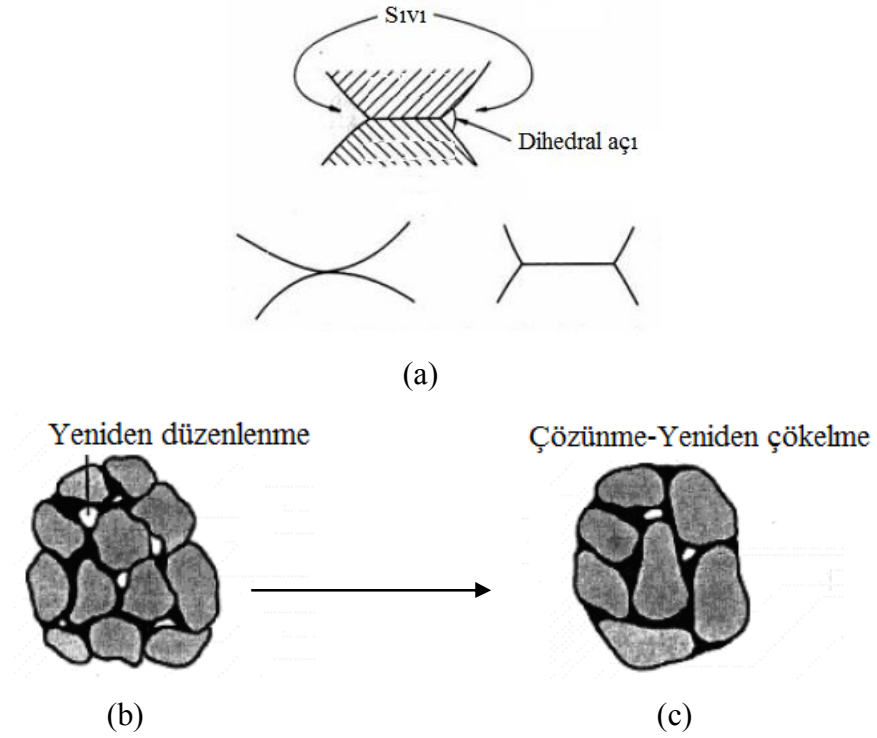
İlk kademede sıvı faz oluşur oluşmaz taneler yeniden düzenlenmeye başlar ve yoğunlaşma hızı sıvı faz miktarı ile doğru orantılıdır. Yoğunlaşmanın ilk aşamasında, viskoz sinterleme olup olmadığı Şekil (4.4)' de görüldüğü üzere sıvının iki tane arasında yaptığı açığa (dihedral açı) bağlıdır (Kang 2005b). Dihedral açı sıfır olduğu zaman viskoz akış sinterlemesi gerçekleşir ve dihedral açının sıfırdan büyük değerler almaya başladığı an sinterleme sıvı faz sinterlemesi yolu ile gerçekleşir (Kang 2005b).



Şekil 4.4. Sıvı faz sinterlemesinde iki tane modeli (G: Gözenek, a: Tane yarıçapı)

İkinci kademede taneler yeniden düzenlendikten (Şekil 4.5 (b)) sonra yapı, sıvı faz içerisinde dağılmış eş boyutlu gözeneklerden ve tanelerden oluşmaktadır (Kang 2005b). Buna ek olarak Kingery, tane büyümesinin olmadığı ve katının sıvı içerisinde çözündüğü kabullerini yapmıştır (Kingery 1960a). İki tane arasında oluşan kılcal basınç ve sıvı fazın yüzey gerilimi etkisinden dolayı, temas noktalarındaki tanelerin kimyasal potansiyeli diğer bölgelere göre fazladır. Dolayısıyla bu noktalardan yüzeye malzeme taşınımı gerçekleşir ve gözeneklerin küçülmesi ile yoğunlaşma başlar (Şekil 4.5(a)).

Yoğunlaşmanın üçüncü aşaması olan çözünme çökelme aşamasında (Şekil 4.5 (c)) Canon ve Lenel (Kang 2005b), katı hal sinterlemesinin son aşamasına benzer şekilde ve tane büyümesinin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Fakat sıvı hal sinterlemesinde malzeme taşınımı katı hal sinterlemesine göre çok hızlı olduğu için bu mekanizma baskın değildir.



Şekil 4.5. Sıvı faz sinterlemesinde (a) Tane yüzeyinden boyun kısmına malzeme taşınımı, (b) Yeniden düzenlenme, (c) Çözünme-çökme

Son zamanlarda yapılan çalışmalara göre boyun oluşumunun sıvı faz sinterlemesi için baskın mekanizma olmadığı bulunmuştur. Known ve Youn, sıvı fazın gözenekleri doldurmasının yoğunlaşma için temel mekanizma olduğu söylemişlerdir. Daha sonra Lee ve Kang (Lee ve Kang 1998), sıvı faz sinterlemesi için yeni bir model önermişler ve sıvı fazın gözeneklere dolmasına ek olarak tane büyümesini de bu modele ilave etmişlerdir. Çizelge 4.2’ de sıvı faz sinterleme modelleri karşılaştırmalı olarak özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Sıvı faz sinterleme modellerinin karşılaştırılması

Sıvı Faz Sinterleme Modelleri	Sinterleme Aşamaları	Kabuller
Canon ve Lenel	Sıvı akışı Çözünme yeniden çökme Kati hal sinterlemesi	1. Küresel eş boyutlu taneler 2. Tanelerin hepsi birbirine temas halinde
Known ve Youn	Sıvı fazın gözenekleri doldurması	
Lee ve Kang	Sıvı fazın gözenekleri doldurması ve tane büyümesi	

4.2.2. Viskoz akış sinterlenmesi

Viskoz akış sinterlemesine ilk olarak Frenkel (Sherer 1987), açıklık getirmeye çalışmış ve gözenekli bünyelerde yoğunlaşma hızının, yüzey alanının azalmasıyla ortaya çıkan enerjiye bağlı olduğunu ve viskoz akış esnasında oluşan kayma hızının bu enerji ile parabolik olarak arttığını söylemiştir. Buradan yola çıkarak bu iki mekanizma arasındaki bağlantıları matematiksel olarak ifade etmiştir. Eşitlik (4.5)' de bünyenin küçülmesi ile viskoz sıvının viskozite ve yüzey gerilmesi arasındaki ilişki görülmektedir. Buna göre bünye viskoz sıvının yüzey gerilmesi ile doğru, viskozitesi ve tane boyutu ile ters orantılı olarak küçülecektir.

Sıvının viskozitesi, sıvının kimyasal yapısına ve sıcaklığına bağlıdır (Shelby 1997a). Silikat sistemlerde 20–40 °C' de bir sıvının viskozitesi değişir. Bunun aksine sıvının yüzey gerilmesi kimyasal bileşim ve sıcaklığa bağlı olarak çok fazla değişmez. Viskoz sıvılarda en düşük yüzey gerilmesi, P₂O₅ ile B₂O₃ için yaklaşık 0,06 J/m² ve en yüksek yüzey gerilmesi, silika ve soda-kireç-silikat camı için 0,3 J/m² değerlerini alır (Shelby 1997b).

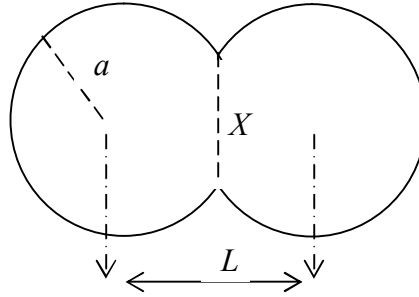
$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t \quad (4.5)$$

L_0 : Pişmeden önceki ilk boyut, ΔL : t süresince küçülme miktarı
 t : Süre γ : Yüzey gerilmesi η : Viskozite

Frenkel çalışmalarının ileri aşamasında, Şekil 4.6' da görülen iki tanenin sinterleme esnasındaki davranışını analiz etmiştir. Buna göre, Eşitlik (4.6)'da taneler arasında boyun oluştukça tanelerin merkezi birbirine yakınlaşmaya başlar ve (4.7)' de görüldüğü üzere bu yakınlaşma malzemenin küçülmesine eşittir. Fakat bu eşitlik, doğrusal küçülmenin çok az bir kısmını temsil etmektedir. Çünkü sinterlemenin ilk evrelerinde taneler yeniden düzenlenirler ve küçülme tanelerin yeniden düzenlenmesini tetikler (Jonghe ve Rahaman 2003).

Mackenzie ve Schuttleworth, Frenkelin ortaya attığı modele göre küresel bir örgüyü model olarak küresel gözenekler içeren bünyenin viskoz akış sinterlemesi esnasındaki küçülmesini incelemişlerdir (Kang 2005b).

Buna göre, her bir gözenegin iç kısmında $2\gamma/r$ ye eşit olan negatif bir basınç vardır yüzey gerilmesinin etkisi ile oluşan dış basınç her bir gözenek içinde oluşan basınca eşittir. Dolayısıyla malzeme içerisinde bulunan gözenek sayısı, gözenek boyutu ile bağlı yoğunluğa bağlıdır ve Eşitlik (4.8) ile ifade edilir. Eşitlik (4.8), (4.9) ile birleştirilirse (4.10) oluşur ve yoğunlaşma hızı malzemenin ilk gözenek boyutuna ve yoğunluğuna bağlıdır.



Şekil 4.6. Viskoz akış sinterlemesinde iki tane modeli (L : Tanelerin merkezleri arasındaki mesafe, X : Boyun genişliği, a : Tane yarı çapı)

$$\frac{X}{r} = \left(\frac{\sqrt{3\gamma}}{\sqrt{2\eta\alpha}} \right) \times \sqrt{t} \quad (4.6)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = \left(\frac{9\gamma}{4\eta r} \right) \times t \quad (4.7)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{2}{3} \frac{\sqrt[3]{4\pi}}{\sqrt[3]{3}} \times \sqrt[3]{n} \times \frac{\gamma}{\eta} \times \frac{2}{\sqrt[3]{1-\rho}} \times \frac{1}{\sqrt[3]{\rho}} \quad (4.8)$$

$$n \times \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) = \frac{\text{por hacmi}}{\text{kat hacmi}} = \frac{(1-\rho)}{\rho} \quad (4.9)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{3\gamma}{2r_0 \times \eta} \right) \times (1-\rho) \quad (4.10)$$

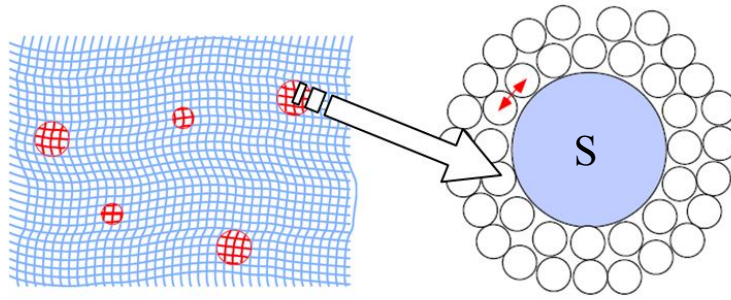
ρ : Spesifik yoğunluk

n : Birim hacim başına düşen gözenek miktarı

r_0 : İlk tane boyutu

Mackenzie-Schuttleworth (M-S) ve Frenkelin viskoz akış için oluşturdukları modeller birbirini tamamlar niteliktedir. Çünkü Frenkel modelinde bağıl yoğunluk % 0,94 olunca kapalı gözenekler oluşur ve yoğunlaşma M-S modeline göre devam eder.

Sherer (Sherer 1987), viskoz sıvı içerisindeki safsızlıkların sinterleme hızı üzerindeki etkisini incelemiştir. Safsızlıklar yapıdaki tanelerin merkezlerinin birbirine yaklaşması engeller ve yapı gerilme altında kaldığı için yoğunlaşma hızı düşer (Şekil 4.7).



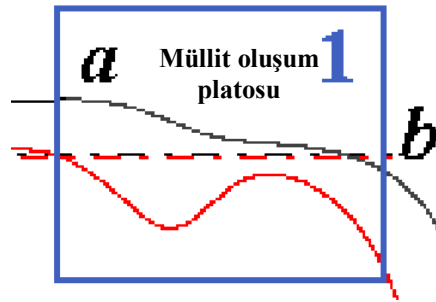
Şekil 4.7. Viskoz sıvı içerisindeki safsızlıkların sinterleme hızına etkisi (S:safsızlık)

4.2.3. Geleneksel seramiklerin sinterlenmesi

Viskoz akış sinterleme modelleri ve geleneksel seramik bünyelerin sinterleme aşamaları Çizelge 4.3’de karşılaştırmalı olarak özetlenmiştir. Çizelgede görülen grafikte zamana bağlı olarak bünyede oluşan boyut değişimleri üç aşamaya ayrılmıştır. 1, 2 ve 3 numaralı bölgeler sırası ile sinterlemenin başlangıç, ara ve son aşamalarını temsil etmektedir.

Sinterlemenin başlangıç aşamasında (1. Bölge) bünye, a noktasına kadar genişlemiş ve bu noktadan sonra küçülmeye başlamıştır. Şekil 4.8’ de görüldüğü gibi küçülmenin ilk başladığı nokta ile b noktası arası; ilk amorf ve aynı zamanda kristal fazın oluşmaya başladığı sıcaklık aralığıdır (Iqbal ve Lee 2000). Bu bölgede 950 °C civarında metakaolen, spinel tipi yapıya ve amorf silikaya ayrışır. Bu esnada sinterleme hızı yavaşlamaya başlamış ve bunu takip eden süreçte düz bir plato oluşmuştur. Iqbal ve Lee (Iqbal ve Lee 2000), bu aralıkta killerde birincil müllit kristallerinin oluşmaya başladığını belirtmişlerdir.

Restrapo ve Dinger (Restrapo ve Dinger 1995), bu platoyu müllit oluşum platosu olarak değerlendirmişlerdir. Bu bölgede cam içerisinde kristaller oluşmaya başladığı için akmaya karşı direnç düşer ve viskozite artar (Prado ve Zanotto 2002). Bu nedenle müllit oluşum platosu boyunca küçülme hızı azalmıştır. Zanelli ve arkadaşları (Zanelli ve ark. 2004), bu bölgeyi küçülmenin % 1' in altında olan bölge olarak tanımlamışlardır. Küçülmenin % 1' in altında oluşmasından dolayı baskın mekanizmanın yüzey yayını olduğunu belirtmişler ve bu noktadan sonra sıvı faz miktarının artması ile beraber sinterlemenin ara kademesine geçildiğini vurgulamışlardır.



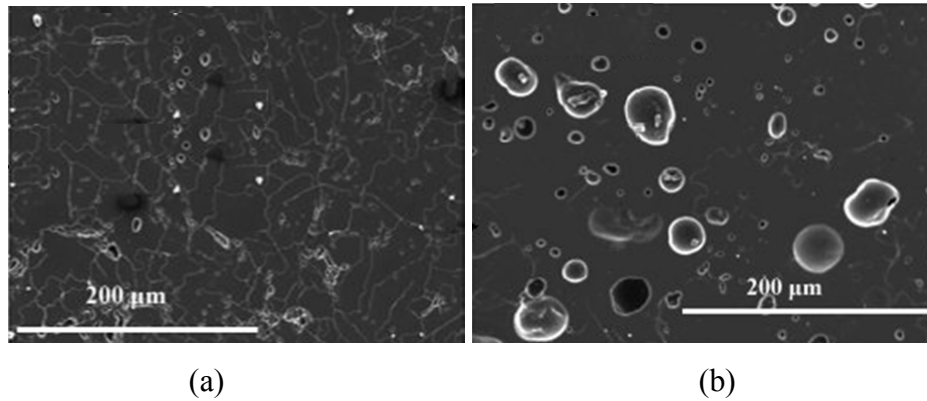
Şekil 4.8. Çizelge 4.3' de (sayfa 40) yer alan % küçülme-zaman grafiğinin a ve b noktaları arasında kalan bölümü (a: ≈ 950 °C, b: ≈ 1000 °C)

Sinterlemenin başlangıç aşamasında (1. Bölge), oluşan tepkimeler Çizelge 4.3' de viskoz akış sinterleme modelleri ile karşılaştırıldığında, sinterleme modellerinde yapılan tüm kabullerin gerçek sistemle uyuşmadığı görülmektedir. Mekanizmaları açıklamak için yapılan en temel kabul, tanelerin küresel ve birbirleriyle temas halinde olduğudur. Fakat geleneksel bünyelerde taneler şekilsiz ve düzensiz halde yerleşmişlerdir. Öte yandan Kingery sinterleme aşamalarını, tanelerin yeniden düzenlenmesi, faz sınır tepkimesi ve yeniden kristalleşme olarak üç bölüme ayırmıştır (Çizelge 4.3). Buna göre, metakaolenin amorf silika ve spinel tipi yapıya ayrılması tanelerin yeniden düzenlenmesine, amorf silika ile feldispatın ötektik tepkimesi faz sınır tepkimesine, birincil ve ikincil müllit kristallerinin oluşumu yeniden kristalleşme ile uyuşmaktadır. Fakat, geleneksel bünyelerde gerçekleşen bu tepkimeler eş zamanlı gerçekleşmektedir (Çizelge 4.3).

Sinterlemenin ara kademesinde (2. Bölge), silikanın ergiticilerle yaptığı ötektik sonucu amorf faz oluşumu ve buna paralel olarak küçülme hızlanır (Iqbal ve Lee 2000). *b* noktasından sonra sıcaklık arttıkça amorf faz miktarı artmaya başlar ve küçülme hızlanır. Frenkelin attığı modele göre, yoğunlaşma amorf fazın viskozitesi ile ters yüzey gerilimi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Fakat bu esnada amorf fazın, miktarı ve kimyasal bileşimi sürekli değişmektedir.

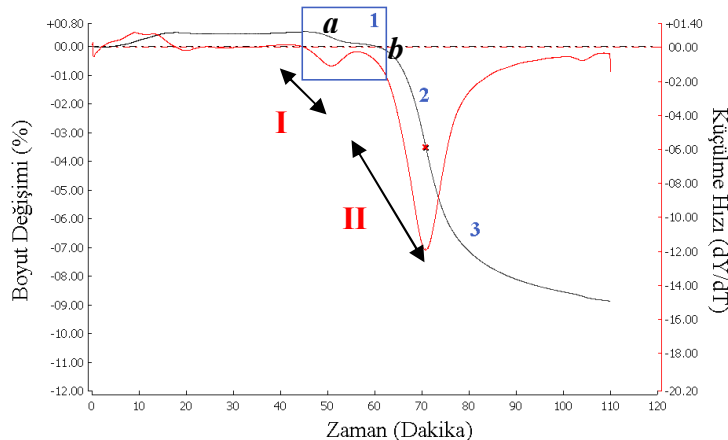
2. Bölge ile 3. arasındaki aşmada amorf faz içerisinde bulunan serbest kuvars ve müllit fazları Scherer'in gözenekli sistemler için geliştirdiği modelde safsızlıklara karşılık gelmektedir. Özellikle serbest kuvarın amorf faz içerisinde çözünmesi için 56 kJ/kg ve müllit fazlarının oluşması için 420 kJ/kg enerjiye ihtiyaç vardır. Öte yandan serbest kuvarın amorf faz içerisinde çözünmesi ile amorf faz viskozitesi artar.

Sinterlemenin son aşamasında (3.Bölge) küçülme hızı *c* noktasına kadar artmış ve bu noktadan sonra yavaşlamaya başlamıştır. Bu noktaya kadar gözenekler küçülür ve sonra küçülme hızı azalır. Sıcaklık arttıkça gözenek içerisinde oluşan gaz basıncı, gözenek yüzeyindeki kılcal basınca baskın hale gelir ve gözenekler büyümeye başlar (Orts ve ark. 1993). Şekil 4.9 (a)' da porselen karo bünyesine ait taramalı elektron mikroskop görüntüsünde 1 μm ' den küçük gözenekler görülürken, Şekil 4.9 (b)' de gözenek boyutları yaklaşık 10 μm civarındadır. Porselen karo bünyesi 1200 °C' de 40 dakika beklediği zaman gözenekler büyümeye başlamıştır.



Şekil 4.9. Porselen karo bünyesine ait SEM ikincil elektron görüntüleri (a) 1200 °C' de 5 dakika bekleme, (b) 1200 °C' de 40 dakika bekleme (Zanelli 2004a)

Çizelge 4.3. Viskoz-Akış sinterleme modellerinin karşılaştırılması ve seramik sağlık gereçlerinin sinterleme aşamaları (**I**: 950–1100 °C, **II**: 1100–1250)

Viskoz-Akış Sinterleme Modelleri	Sinterleme Aşamaları	Kabuller	Geleneksel Seramik Bünyelerin Sinterlenmesi
Kingery	I. Tanelerin yeniden düzenlenmesi	$\frac{\Delta L}{L_0} = t^{1+n}$	
	II. Faz sınırlar tepkimesi	$\frac{\Delta L}{L_0} = t^{1/2}$	
	III. Yeniden kristalleşme	$\frac{\Delta L}{L_0} = t^{1/3}$	
		1. Küresel eş boyutlu taneler 2. Tanelerin hepsi birbirine temas halinde	
Frenkel	I. Taneler arası boyun oluşumu	$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t$	1. Eş boyutlu küresel taneler için geçerlidir 2. % 10 Küçülme 3. $(p) < 0,8$
Scherer	II. Yoğunlaşma	-	1. Yüksek gözenekli jel yapılar için geçerlidir. 2. Safsızlıkları yoğunlaşmayı engeller.
Mackenzie-Shuttleworth	II. Gözeneklerin küçülmesi ve yoğunlaşma	$\frac{dp}{dt} = \frac{3\gamma}{2a\eta(T)}(1-p)$	1. Bağlı yoğunluk $(p) > 0,9$ 2. Camın içerisinde küresel ve eş boyutlu gözenekler

- Metakaolenin amorf silika ve spinel tipi yapıya ayrışması

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \xrightarrow{950-1000^\circ C} 0,282 Al_8 (Al_{13,23} \otimes_{2,66}) O_{32} + 6SiO_2$$
 - Amorf silika ve feldispatın ötektik tepkimesi
 - Spinel tipi yapının müllit kristallerine ayrışması

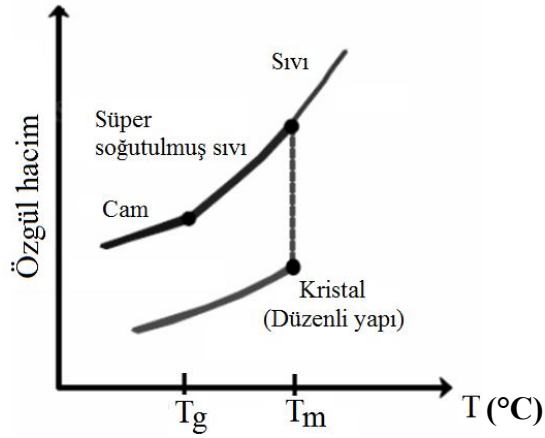
$$0,282 Al_8 (Al_{13,23} \otimes_{2,66}) O_{32} \xrightarrow{1075^\circ C} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2$$
 - Alkalilerin feldispat kalıntılarından yayınması ve ikincil müllit kristallerinin oluşumu

$$0,282 Al_8 (Al_{13,23} \otimes_{2,66}) O_{32} \xrightarrow{1075^\circ C} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2$$
- Amorf faz miktarı artar ve kristal fazları (müllit ve serbest kuvars) sarmaya başlar.
 - Serbest kuvars amorf faz içerisinde erimeye başlar.
- Amorf faz içerisinde kapalı gözenekler oluşur.
 - Gözeneklerin küçülmesi durur ve yoğunlaşma hızı azalır

4.2.4. Kimyasal bileşim ile viskoz akış sinterlemesi ilişkisi

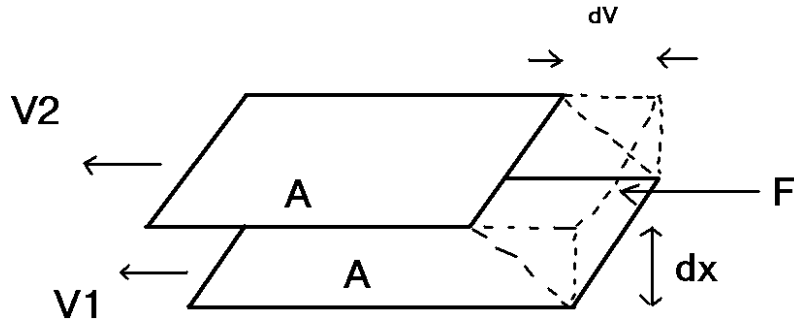
Geleneksel porselen bünyelerde oluşan mikro yapı yaklaşık olarak % 65–80 cam, % 1–25 müllit, % 5–25 kuvars ve % 6–8 gözeneklilik içerir ve yüksek oranda amorf faz içermelerinden dolayı viskoz akış mekanizması ile sinterlenirler (Schorr ve Fronk 1995). Genel olarak camlar, düzenli olarak kendini tekrar eden kristal yapısına sahip değildir ve bu nedenle kristal yapısı amorf yapı olarak tanımlanır (Shelby 1997b). Viskoz akış sinterlemesinde sinterleme hızı, amorf fazın viskozitesine ve viskozite de amorf fazın kimyasal bileşimine bağlıdır (Kingery 1960a).

Camların diğer önemli bir özelliği ise kristal yapı oluşumunun zamana bağlı olmasıdır (Eppler 2000). Şekil 4.10’ de soğuma esnasında sıvının gösterdiği hacimsel değişim görülmektedir. Buna göre (T_m) ergime noktasında kristalleşme başlar ve buna bağlı olarak hacimde aniden bir azalma meydana gelir. Bu esnada atomlar belli bir düzende dizilerek kristal yapıyı oluştururlar (Lewis 1989). Öte yandan, (T_m) ergime sıcaklığının altında hızla soğutulduğu zaman atomlar belli bir düzende dizilmek için gerekli zamanı bulamazlar. Yapı, (T_m) ergime sıcaklığı ile (T_g) cam geçiş sıcaklığı arasında aşırı soğutulmuş sıvıdır ve sıcaklık düştükçe sıvının viskozitesi düşmektedir. Cam geçiş sıcaklığından sonra sıvının viskozitesi o kadar yüksektir ki, atomlar buldukları yerden hareket edemezler ve yapı amorf yapı olarak kalmaktadır (Shelby 1997b).



Şekil 4.10. Cam ve kristal malzemelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim (Callister 1994)

Viskozite sıvıların akmaya karşı direncini ifade eder ve birimi Pa.s' dir. Şekil (4.11)' de, birbirine göre dv akma hızı farkına sahip ve birbirinden dx mesafesinde paralel iki tabaka görülmektedir. Eşitlik (4.11)' de bu iki komşu tabakanın birbirlerinin hareketlerine karşı gösterdiği F sürtünme kuvveti, A alanı ve dv/dx hız gradienti ile orantılıdır (Callister 1994). Buna göre hız değişiminin ($\frac{dv}{dx}$) ve alanın uygulanan kuvvete (F) oranı, viskozite (η) değerini verir (Callister 1994).



Şekil 4.11. Alanları A olan ve birbirlerinden dx birim uzaklıkta bulunan paralel iki akışkan tabakası

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (4.11)$$

F = Plakalar arasındaki sürtünme kuvveti

v = Hız

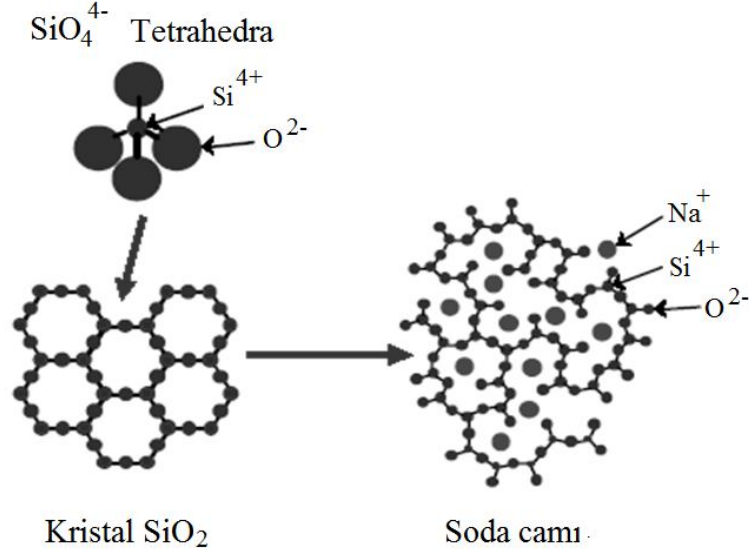
$dv = V_2 - V_1$

A = Plakaların alanı

X = Plakalar arası mesafe

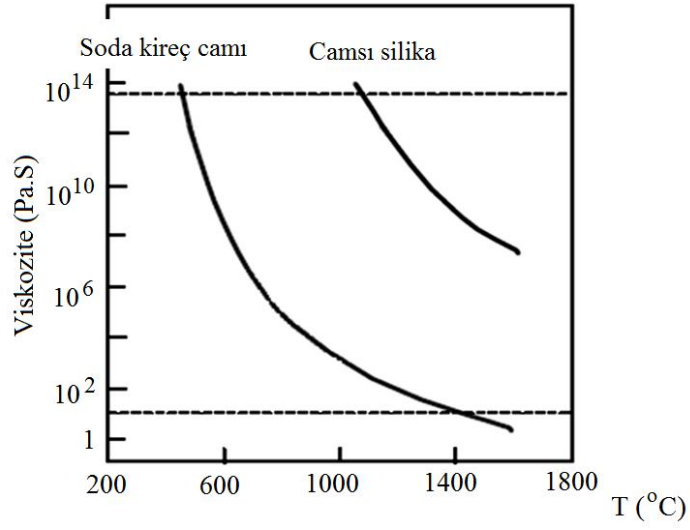
SiO_2 , cam yapısını oluşturan en önemli oksit olup yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Diğer oksitler ile beraber eritildiğinde ergime noktasında düşüş sağlanır. Na_2O ve K_2O gibi alkali oksitler ergime sıcaklığını düşürme görevini üstlenir ve cam yapısını düzenleyen oksitler olarak bilinir (Lewis 1989). Şekil 4.12' de SiO_4^{-4} tetrahedralarının köşe noktalarından (köprü iyon) birleşmesi ile kristal SiO_2 meydana gelir.

Aynı yapıya Na^+ atomlarının girmesi ile yapıdaki oksijen sayısı artar ve SiO_4^{4-} tetrahedraları arasında bağlantı sağlayan oksijenlerden birinin bağı açıkta kalır ve boşluklara yerleşen sodyum (Na^+) iyonları bu oksijen iyonları (köprü yapmayan iyon) ile iyonik bağ yapar. Dolayısıyla koparılmaları kovalent karakterli Si-O bağlarına göre daha kolaydır (Lewis 1989).

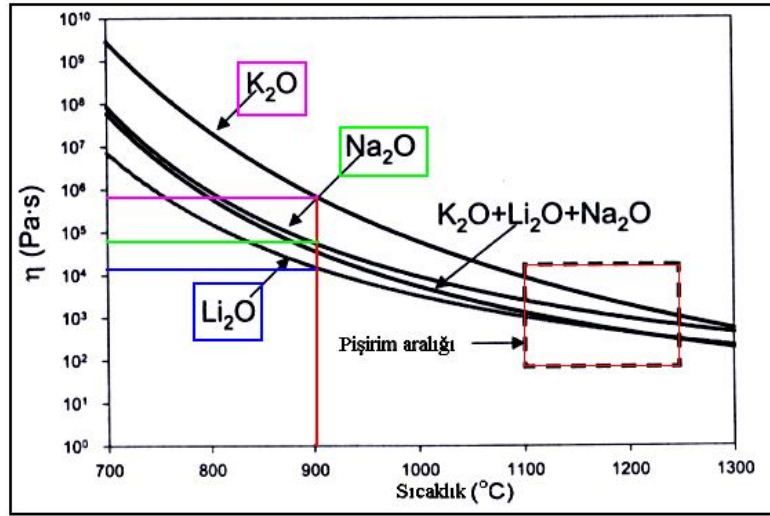


Şekil 4.12. Katyonların kristal yapı üzerindeki etkisi

Alkali (Li_2O , K_2O , Na_2O) ve toprak alkali oksitlerin (CaO , MgO) yapıya girmesi cam fazının viskozitesini düşürür (Lewis 1989). Şekil 4.13' de camın viskozitesinin artan sıcaklık ile düştüğü görülmektedir. Aynı sıcaklık değerinde, soda kireç camının (ağırlıkça % 8–12 CaO , % 12–17 Na_2O içeren camlar) viskozitesi camsı silika' dan (% 100 SiO_2 içeren cam) daha düşük değer almaktadır (Eppler 2000). Eş sıcaklık değerlerinde viskozite K^+ (potasyum iyonu) > Na^+ (sodyum iyonu) > Li^+ (lityum iyonu) sırasına göre düşmektedir. Bu sıraya göre akma direncindeki (viskozitedeki) en fazla azalma Li^+ iyonu ile sağlanmaktadır (Shelby 1997b). Çizelge 4.4' de alkali oksitler arasında en düşük atom yarı çapına sahip katyon Li^+ dir. Bunu sırasıyla Na^+ ve K^+ katyonları takip eder. İki ya da daha fazla alkali oksidin bulunduğu sistemlerde akma direnci daha düşüktür ve buna karışık alkali etkisi adı verilmektedir (Eppler 2000). Şekil 4.14' de 1100 °C ve 1200 °C arasında $\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ içeren cam ile Li_2O içeren cam aynı akma direnç değerini vermektedir.



Şekil 4.13. Soda-Kireç camı ve camsı silikanın akma direncinin sıcaklıkla değişimi (Callister 1994)



Şekil 4.14. K_2O , Na_2O , Li_2O ve $(K_2O+Li_2O+Na_2O)$ içeren camların viskozitelerinin sıcaklıkla değişimi (David ve Ahmed 2003)

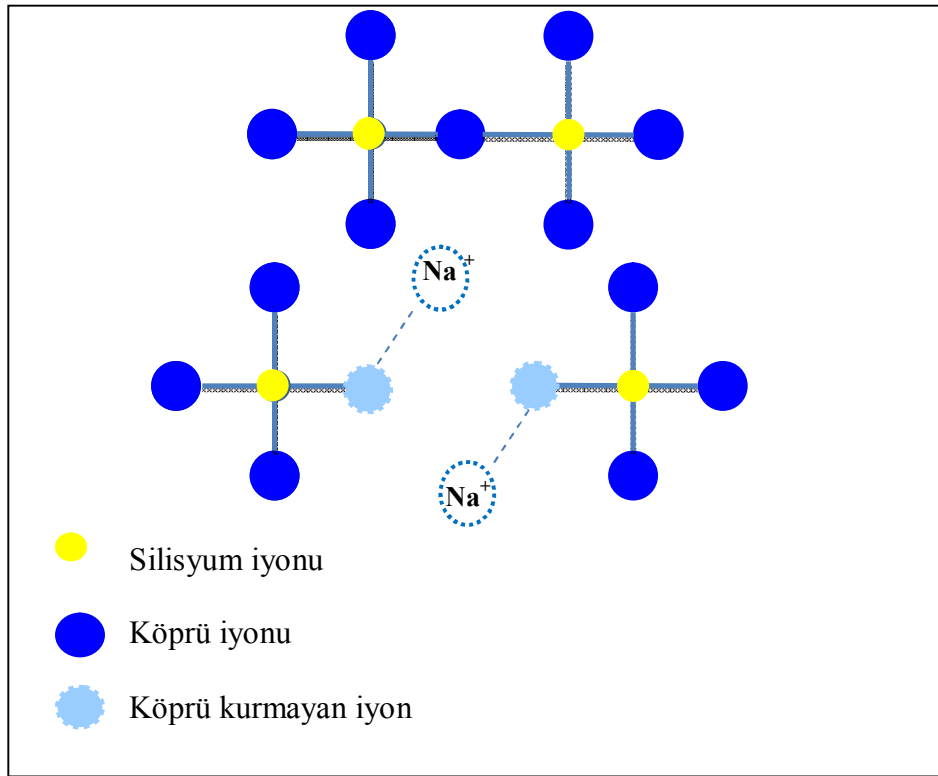
Toprak alkali katyonu içeren cam alkali katyonu içeren cama göre eş sıcaklık değerinde daha yüksek akma direnci değerine sahiptir. Cam içerisinde alkali oksit in aynı molar miktarda toprak alkali oksit ile yer değiştirmesi ile toprak alkali oksit in bağ mukavemeti alkali oksite göre daha fazla olduğu için yapı güçlenir.

Çizelge 4.4’ de Ca^{+} ve Mg^{+} iyonlarının bağ mukavemetleri, Na^{+} ve K^{+} iyonlarından fazladır. Öte yandan alkali oksitler Şekil 4.15’ de görüldüğü üzere tetrahedral yapılar arasındaki bağı kopartırken, Şekil 4.16’ da toprak alkali oksitler tetrahedralar arasındaki bağı koparmaz bunun yerine yapıyı genişleterek cam viskozitesini düşürür. Bu nedenle toprak alkali oksitlerde alkali oksitlerin aksine katyon yarıçapı büyüdükçe yapı genişler ve viskozite daha çok düşer (Taylor).

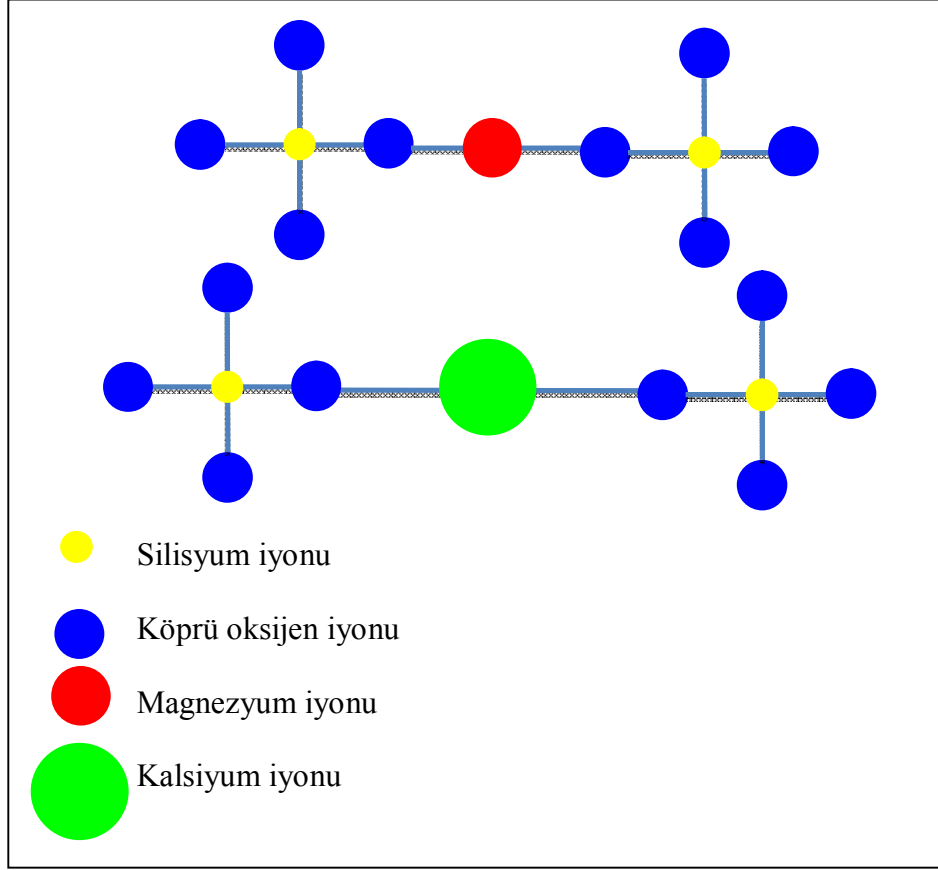
Çizelge 4.4. Alkali ve toprak alkali oksitlerin iyon yarı çapları ve bağ mukavemetleri (Kingery 1960b)

İyon türü	İyon Yarıçapı (Å)	Bağ mukavemeti (Valans num./ Eşgüdüm num.)
RO	Magnezyum (Mg^{+2})	0,51
	Kalsiyum (Ca^{+2})	0,71
R ₂ O	Lityum (Li^{+})	0.53
	Sodyum (Na^{+})	0.73
	Potasyum (K^{+})	0,99

RO: CaO, MgO R₂O: Na₂O, K₂O, Li₂O



Şekil 4.15. Sodyum iyonu ve silika tetrahedraları arasında gerçekleşen bağlanma (Taylor)



Şekil 4.16. Kalsiyum iyonu ve silika tetrahedraları arasında gerçekleşen bağlanma

4.2.5. Sinterleme kinetiği

Bünyelerin, sinterleme esnasında sıcaklığa bağlı olarak küçülme değerlerinden sinterleme kinetiklerinin hesaplanmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar iso-thermal ve non-isothermal sıcaklık yöntemleri olarak ikiye ayrılır.

Non-isothermal sıcaklık yöntemini ilk olarak Young ve Cutler geliştirmişlerdir (Yong ve Cutler 1970). Buna göre numune sabit ısıtma hızı ile sinterlenmiş ve küçülme verilerinden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır (Eşitlik (4.12)). Hesaplama yapılırken sinterleme esnasında tek bir mekanizmanın baskın olduğu kabul edilir ve aktivasyon enerjisi değerinden sinterleme için itici gücü oluşturan baskın mekanizma belirlenir. Çizelge 4.5' de bu sabitlerin sinterleme mekanizmasına bağlı olarak aldığı değerler görülmektedir.

$$\ln\left(T^P \frac{dY}{dT}\right) = -\frac{Q}{(n+1)RT} + \ln C \quad (4.12)$$

T = Sıcaklık

Y = Toplam küçülme miktarı

R = Gaz sabiti

C = Malzemeye bağlı sabit

P, n = Sinterleme mekanizmasına bağlı sabit

Çizelge 4.5. Sinterleme mekanizmasına bağlı olarak sabitlerin aldığı değerler (Young ve Cutler 1970)

Baskın sinterleme mekanizması	n	P
Viskoz akış	0	1
Tane sınırı yayınımlı	2	5/3
Hacim yayınımlı	1	3/2

Non-isothermal sıcaklık yönteminde tek bir ısıtma hızı kullanılarak yapılan ölçümlerde aynı anda çalışan mekanizmalar ayırt edilemezler. Bu nedenle Woolfrey ve Bannister (Woolfrey ve Bannister 1972), aynı sistemde farklı ısıtma hızlarından elde ettikleri verileri kullanarak sinterleme mekanizmasını belirlemişlerdir. Tsan-Tse ve arkadaşları (Tsan-Tse ve ark. 2003) yaptıkları çalışmada iki farklı tane boyutuna sahip alumina tozlarının sinterleme kinetiklerini sabit sıcaklıkta ve farklı ısıtma hızlarında olmak üzere iki şekilde incelemiştir. Her iki şekilde hesapladıkları aktivasyon enerjisi değerleri arasında yaklaşık 150 kJ/mol fark bulmuşlar ve buna bağlı olarak sinterleme mekanizmasının sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

Non-isothermal sıcaklık yöntemi için Bannister, sinterleme esnasında sıcaklığa bağlı olarak oluşan küçülme değerlerini Eşitlik (4.13)' de ifade etmiştir. Woolfrey, küresel taneler için sinterleme mekanizması tane sınırı yayınımlı olan sistemler için Eşitlik (4.14)' ü ve hacim yayınımlı olan için (4.15)' i geliştirmiştir (Suzuki ve Hase 1974). Sinterleme viskoz akış mekanizması ile gerçekleşiyorsa K değeri Frenkel'in viskoz akış için belirttiği Eşitlik (4.16)' da ifade edilmektedir (Suzuki ve Hase 1974). K değeri sıcaklığa bağlı olarak değişir ve Eşitlik (4.17)' de Arrhenius eşitliği ile ifade edilmektedir (Suzuki ve Hase 1974).

$$d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) = \left(K / \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)\right) dt \quad (4.13)$$

$$K = (1,95\gamma\Omega D_v / kr^3 T) \quad n = 1 \quad (4.14)$$

$$K = (0,48\gamma\Omega D_b / kr^4 T) \quad n = 2,1 \quad (4.15)$$

$$K = (3\gamma / 8r\eta) \quad (4.16)$$

$$K = K_0 \exp(-Q / RT) \quad (4.17)$$

K : Malzeme taşınım mekanizmasına ve malzeme geometrisine bağlı sabit

γ : Sıvının yüzey enerjisi

Ω : Yayınan birim atom başına düşen malzemenin hacmi

k : Boltzman sabiti

r : Tane yarıçapı

T : Sıcaklık

η : Viskozite

K_0 : Hız sabiti

Q : Malzemenin aktivasyon enerjisi

Criado (Criado 1981), farklı bir non-isothermal sıcaklık yöntemi geliştirmiştir. Buna göre baskın mekanizmayı belirlemek için sinterleme esnasında bünyede oluşan küçülmenin zamanla hızı sabit tutularak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu yöntemde farklı küçülme hızlarına göre birçok ölçüme ihtiyaç duyulmaktadır.

İso-thermal yönteminde sinterleme süresince uygulanan ısıtma hızı numunenin küçülme hızı tarafından denetlenmektedir (Ali ve Sorensen 1982). Buna göre, sinterleme hızı önceden belirlenen değeri (baraj değeri) aştığında ısıtma durdurulur ve sinterleme, sinterleme hızı baraj değerinin altına düşene kadar sabit sıcaklıkta devam eder. Sinterleme hızı baraj değerinin altına düştüğünde sıcaklık baraj değere kadar artırılır. İso-thermal yöntemi ile farklı sıcaklıklarda etkin olan sinterleme mekanizmaları belirlenebilir.

İso-thermal ve eş olmayan sıcaklık yöntemleri için geliştirilen eşitlikler, Eşitlik (4.18)' den türetilmiştir (Çizelge 4.6). Birinci yöntemde Eşitlik (4.18)' in son iki terimi aynı sıcaklıkta sabit değerler almaktadır. Buna göre iso-thermal şartlarında $\ln y$, $\ln \beta$ ' nin bir fonksiyonu olarak çizilir ve doğrunun eğiminden n değeri bulunur.

İkinci yöntemde ölçümler iso-thermal şartlarında yapılır ve C değeri tüm sıcaklık şartlarında aynı değeri aldığı için sbt olarak kabul edilir. İlk yöntemde benzer şekilde $\ln y$ değerine karşılık gelen $\ln(1/T)$ grafiğinde çizilen doğrusal çizginin eğiminden n değeri bulunur.

$$y = \frac{L_1 - L_0}{L_0} = \frac{\Delta l}{l_0} = (K_0 / T)^n \exp(-nQ / RT)t^n \quad (4.18)$$

η : Viskozite

K_0 : Hız sabiti

Q : Aktivasyon enerjisi

C : Sabit küçülme hızı

T : Sıcaklık

L_0 : Numunenin ilk boyu

L_1 : Numunenin T sıcaklığındaki boyu

t : Süre

β : Isıtma hızı

Çizelge 4.6. Sinterleme kinetiği hesaplama yöntemleri (Ali ve Soronsen 1982)

Non- isothermal	1. Sabit ısıtma hızı	$\ln y = -n \ln \beta + n \ln(K_0 RT / nQ) - (nQ / R)(1 / T)$
	2. Sabit küçülme hızı	$y^{(1/n-1)} \times C = (K_0 / T) \exp(-Q / RT)$
İso- thermal	3. Aşamalı eş sıcaklık dilatometresi (SID)*	$\ln y = \ln(n[(K_0 / T) \exp(-Q / RT)]) - (1 / n - 1) \ln y$

* Stepwise Isothermal Dilatometry

Geleneksel seramik bünyelerinde sinterleme kinetiklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar ileri teknoloji seramiklerinde yapılan çalışmalar kadar kapsamlı değildir. 1978 yılında Sallam ve Chacklader (Salam ve Chacklader 1978) Eşitlik (4.18)'i basitleştirerek Eşitlik (4.19)' u oluşturmuş ve buna göre porselen bünyelerin sinterleme kinetiğini eş olmayan sıcaklık yöntemden sabit ısıtma hızını kullanarak hesaplamıştır.

$$y = \frac{\Delta l}{l_0} = K_0 \exp(-Q / RT) \times t^n \quad (4.19)$$

Geleneksel seramikler için yapılan sinterleme kinetiği çalışmalarında aktivasyon enerjisi değerleri Non-isothermal yöntemi ile iki şekilde hesaplanmıştır. Birincisinde sabit sıcaklıkta zamana bağlı olarak oluşan küçülme değerlerinden aktivasyon enerjisi hesaplanırken, ikincisinde farklı ısıtma hızlarında sıcaklığa bağlı olarak oluşan küçülme değerlerinden hesaplama yapılmıştır (Çizelge 4.7). Buna göre yapılan çalışmalarda aktivasyon enerji değerleri 100–1800 kJ/mol arasında değişmektedir. Aktivasyon enerji değerlerinin bu kadar geniş bir aralıkta olması reçete bileşimleri ve ölçüm sıcaklıkları arasındaki farklardan kaynaklanmaktadır. Jazayeri ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Jazayeri ve ark. 2007) ölçümler 1240–1280 °C aralığında bulunurken diğer çalışmalarda ölçümler 1000–1300 arasında bulunmaktadır. Zanelli ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Zanelli ve ark. 2008), aktivasyon enerji değerleri 297–1824 kJ/mol arasında diğer çalışmalara göre daha geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu çalışmada aktivasyon enerjisi değerlerinin bu kadar geniş bir aralıkta çıkmasının nedeninin reçete bileşimlerindeki farklılıklar olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.7. Geleneksel seramik bünyelerin aktivasyon enerji değerleri

Sistem		Hesaplama yöntemi	Sıcaklık (°C)	Isıtma Hızı (°C/dak.)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kaynak
Cam-Müllit		Sabit sıcaklık	1200–1400	-	150–180	(Sallam ve Chaklader 1978)
Cam-Metakaolin		Sabit sıcaklık	1050–1300	-	240–280	
Porselen		Sabit sıcaklık	1050–1300	-	230	
Porselen karo		Sabit ısıtma hızı	-	10	240–320	(Salem ve ark. 2007)
Porselen karo		Sabit sıcaklık	1240–1280	-	572–634	Jazayeri ve ark. 2007)
Porselen karo	K-F	Sabit sıcaklık	1125–1200	-	295–392	(Zanelli ve ark. 2004a)
	Na-F				657–942	
Porselen karo		Sabit sıcaklık	1125–1200	-	297–1824	(Zanelli ve ark. 2008)

Sallam ve Chaklader (Sallam ve Chaklader 1978), müllit-cam ve müllit-kuars olarak iki çeşit yapay bünye hazırlamış ve bunların aktivasyon enerjisi değerlerini porselen bünye ile kıyaslamıştır. Buna göre sinterleme için gereken aktivasyon enerjisinin bir kısmı metakaolin-kuars dönüşümü esnasında kullanılmıştır. Cam- Metakaolin sistemine ait aktivasyon enerjisi değeri porselen bünyeninkine yakın değer almıştır. Salem ve arkadaşlarının (Salem ve ark. 2007) yaptığı çalışmada ise aktivasyon enerjisi sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmıştır ve tek bir ısıtma hızı kullanılmıştır. Dondi ve arkadaşlarının (Dondi ve ark.) yaptığı çalışmada iki farklı aktivasyon enerji aralığı bulunmuştur. Bunlardan sodyum feldispat (Na-F) içeren bünyelerin aktivasyon enerji değerleri potasyum feldispat (K-F) içeren bünyelere göre yüksek çıkmıştır. Buna göre potasyum feldispat (K-F) içeren bünyeler sodyum feldispat içeren bünyelere göre daha kolay sinterlenmiştir.

4.2.6. Alternatif ergiticilerle yapılan çalışmalar

Seramik sağlık gereçleri bünyelerinde ergitici olarak sodyum feldispat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) ve potasyum feldispat ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) kullanılmaktadır. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalarda sodyum ve potasyum feldispat ile birlikte alternatif ergiticilerin reçeteye ilave edilmesi ile daha düşük sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenen bünyeler geliştirilmiştir. Daha kısa sürelerde sinterlenen bünyelerin oluşturulmasına yönelik yapılan çalışmalarda alkali (Li_2O , Na_2O , K_2O) ve toprak alkali oksitlerin (CaO , MgO) geleneksel seramik bünyelerin sinterleme sıcaklığı ve süresi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda, Li_2O kaynağı olarak, spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); MgO ve CaO kaynağı olarak, talk ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$), manyezit (MgCO_3), dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$); Na_2O ile K_2O kaynağı olarak nefelinli siyenit ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$) gibi alternatif ergiticiler kullanılmıştır. Bu hammaddelerin bünyede %5'in üstünde kullanılması ile porselen mikroyapısını ve teknik özelliklerini bozmadan sinterleme sıcaklığının düşürülebildiği, ek olarak müllit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşumunu arttırdığını gözlenmiştir (Mukhopadhy ve ark. 2003; Mukhopadhy ve ark. 2006; Boughter

2005; Tulyaganov ve ark. 2006). Çizelge 4.8' de alternatif ergiticilerle yapılan çalışmalar ve sonuçları özetlenmiştir.

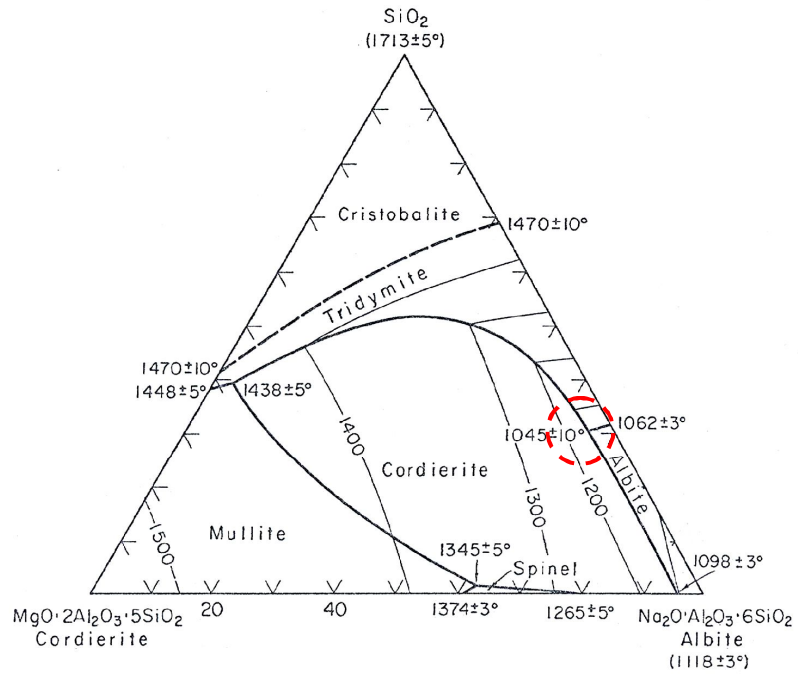
Çizelge 4.8. Alternatif ergiticilerle yapılan çalışmaların genel özeti

Alternatif Ergitici	Bileşim (% Ağırlıkça)	Özellikler	Kaynak
Talk	%65 Kil %25 Kuvars %10 Feldispat %2-6 Talk	1) 1175 °C' den sonra küçülme miktarında artış (Azami %10) 2) 1175 °C' de en yüksek mukavemet (70 MPa) 3) Pişirme sıcaklığında 50 °C azalma (Standart 1250 °C) 4) Uygun talk oranı % 3	(Mukhopady ve ark. 2006)
Nefelinli Siyenit (K-F yerine)	%49 Kil %16 K-F %35 Na-F %5-10-16 Nefelin S.	1) Tepe sıcaklığında bekleme süresinde 70 dakika azalma (Standart 100 dakika) 2) Mukavemette ~15 MPa artış (Standart: 70 MPa) 3) Uygun nefelin siyenit oranı % 5	(Esposito ve ark. 2005)
Spodumen (Na-F yerine)	% 40 Kil % 45 Na-F % 15 Kuvars % 2-4-8 Spodumen	1) Tepe sıcaklığında bekleme süresinde % 33 oranında azalma 2) Pişirim aralığında genişleme 3) Aynı sürede pişirim sıcaklığında 50 °C azalma 4) Uygun spodumen oranı % 4	(Garcia-Ten ve ark. 2000)
Spodumen (Na-F yerine)	% 50 Kil % 25 Kuvars % 25 Na-Feldispat %1-7 Spodumen	1) Pişirim sıcaklığında 100 °C azalma (Standart: 1250 °C) 2) Müllit miktarı artmış 3) Uygun spodumen oranı %1-5	(Tulyaganov ve ark. 2006)

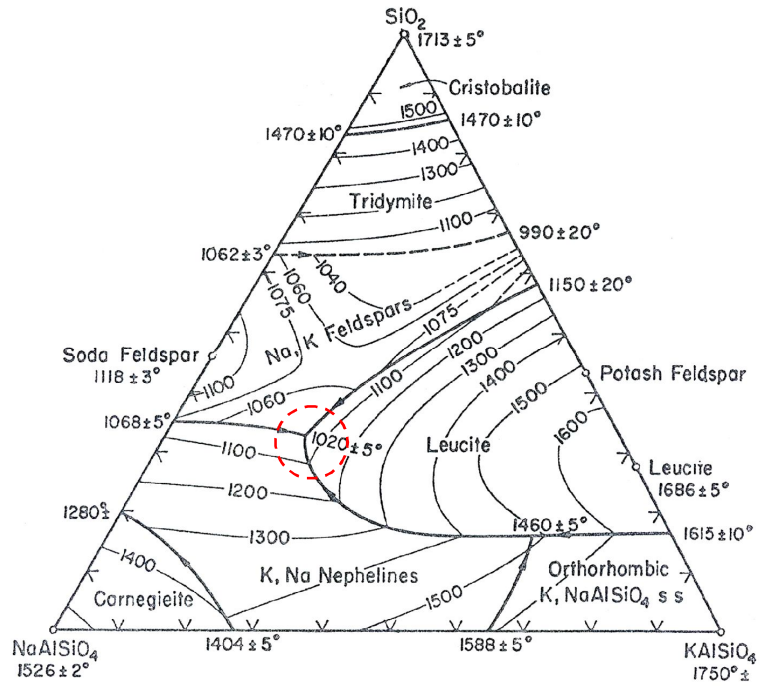
1. Yapılan çalışmada, talk 1100 °C üzerinde etkili olmaya başlamış ve 1250 °C' de bünyede gözenek çapında büyüme görülmüştür. Bünyede kullanılan feldispat miktarının porselen bünyede kullanılan feldispat miktarından (~ % 50) düşük olması pişirim sıcaklığını yukarı çekmiştir (Mukhopady 2003) Şekil 4.17' de silika -kordierit ($MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$)-sodyum feldspat üçlü faz diyagramında 1045 °C' de ötektik noktası bulunmakta ve ikili faz birleşim yeri boyunca dar bir ergime aralığına sahiptir.

2. Standart reçetede Potasyum feldispat yerine nefelinli siyenitin kullanılarak toplam alkali miktarı artmış ve pişirim sıcaklığı düşmüştür. Bununla birlikte sistemdeki kapalı gözenek miktarının azalması ile mukavemet artırmıştır. Şekil 4.18' de sodyum feldispat ($NaAlSi_3O_8$)-potasyum feldispat ($KAlSi_3O_8$)-silika üçlü faz diyagramında 1020 °C' de ötektik nokta görülmektedir.

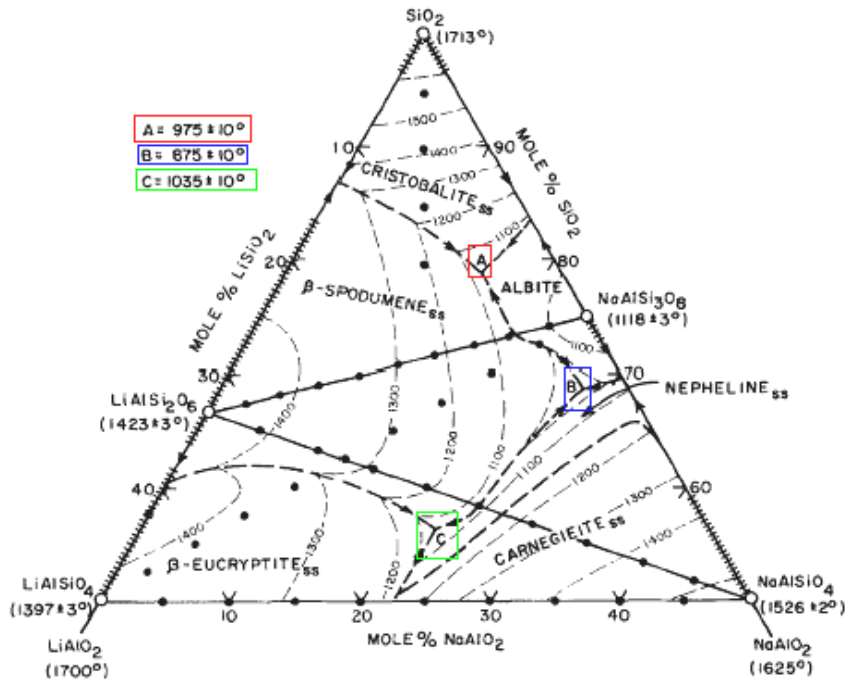
3. Alternatif ergiticiler arasında yapılan çalışmalarda en etkili ergitici spodumen olarak belirlenmiştir. Diğer çalışmalara nazaran pişirim sıcaklıklarında 50–100 °C azalma görülmektedir. Şekil 4.19’ da $\text{LiAlSiO}_4\text{-NaAlSiO}_4\text{-SiO}_2$ üçlü faz diyagramında 975 °C’ de en düşük ötektik nokta mevcuttur. Buna ek olarak β -Spodumen faz bölgesinde ötektik nokta boyunca geniş bir aralık mevcuttur. Yapılan çalışmada müllit oluşum sıcaklığı ve küçülmenin başladığı sıcaklık değeri 50 °C düşmüştür (Garcia-Ten ve Sanchez 2000).



Şekil 4.17. $\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ üçlü faz diyagramı (\odot Ötektik noktası (1045 °C))



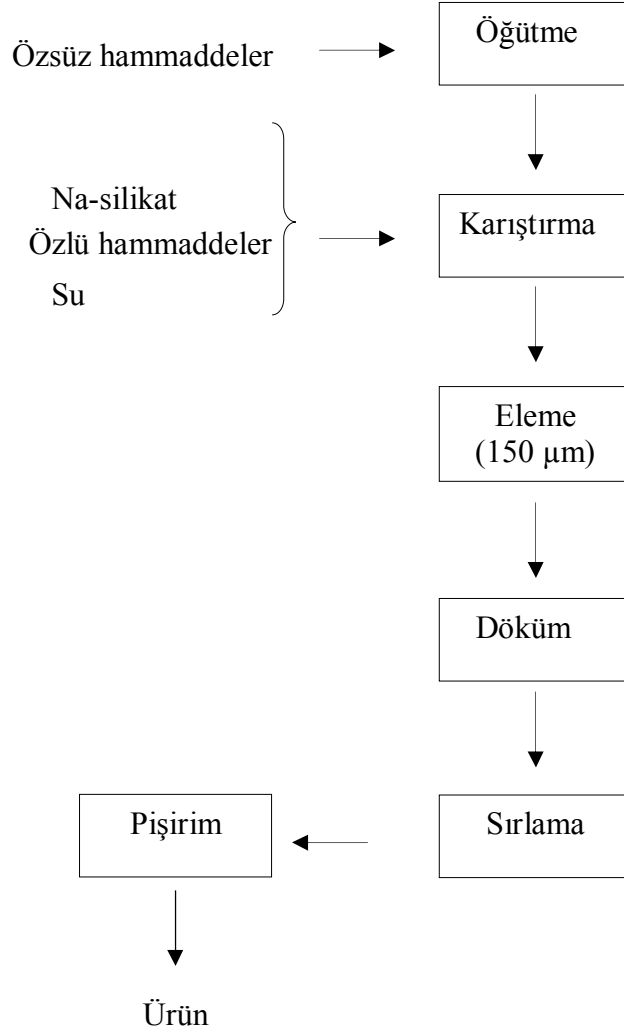
Şekil 4.18. NaAlSiO₄-KAlSiO₄-SiO₂ üçlü faz diyagramı (⊙ Ötektik noktası (1045 °C))



Şekil 4.19. LiAlSiO₄-NaAlSiO₄-SiO₂ üçlü faz diyagramı

4.3. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalarda kullanılan bünyeler seramik sağlık gereçleri üretimine uygun olarak alçı döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Şekil 4.20’ de deneysel çalışmalara ait akım şeması görülmektedir.



Şekil 4.20. Seramik sağlık gereçleri üretim akım şeması

4.3.1. Öğütme

Öğütme çalışmaları, Ece Banyo standart öğütme değerleri hedeflenerek yapılmıştır. Deneme reçetelerine göre hazırlanan değirmen çamuru sırası ile 45, 60, 75 ve 90 dakikalarda öğütülmüş ve sulu elek analizleri yapılmıştır. Standart

reçeteye uygun tane boyut dağılımı elde edildikten sonra, daha sonraki çalışmalarda aynı öğütme süresi uygulanmıştır. Öğütme için alümina değirmenler kullanılmıştır. Öğütme şartları Çizelge 4.9' da görülmektedir. Sert hammaddelerin katı ve sıvı oranları Eşitlik (4.20) 'den hesaplanmıştır. Hammaddelerin nemi, Sartorius marka MA 30 model nem tayini cihazında ölçülmüş ve nem miktarı toplam su miktarından çıkartılmıştır. Litre ağırlığı 1650 g/L olarak ayarlanmıştır.

$$\% \text{ Katı} = \frac{d}{d-1} \times \left(\frac{L.A - 1000}{1000} \right) \quad (4.20)$$

d: Çamur yoğunluğu

L.A: Litre ağırlığı

Çizelge 4.9. Öğütme şartları (Bilye boyutları ve ağırlıkları)

Öğütme şartları	
Bilye boyutları (mm)	Bilye ağırlıkları (g)
1-3	166,7
3-5	166,7
5-8	166,7

4.3.2. Çamur hazırlama ve döküm

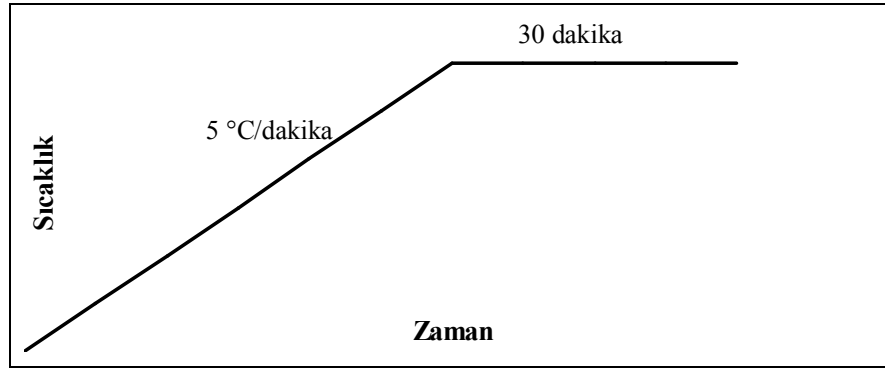
Killer ve kaolenler alümina havanda ezilmiş ve karışmakta olan değirmen çamuruna ilave edilmiştir. Killer ve kaolenlerin eklenmesi esnasında açıcıya su ve sodyum silikat ilavesi yapılmıştır. Killer ve kaolenler tamamen açılana kadar karıştırılmış ve 1 gün bekletilmiştir. Çamur alçı kalıplara dökülmüş ve dört adet küçülme plakası, 12 adet mukavemet çubuğu hazırlanmıştır. Çizelge 4.10' da çamur akış değerleri ve litre ağırlığı görülmektedir. Çamurun katı/sıvı oranı Eşitlik (4.20)' den hesaplanmıştır. Çamurun viskozite ve tiksotropi ölçümü Galenkamp' da ölçülmüştür. Ham bünyeler 1 gün ortam sıcaklığında ve 110 °C etüvde kurutulduktan sonra pişirilmiştir.

Çizelge 4.10. Çamurun fiziksel özellikleri

Çamurun fiziksel özellikleri	Değerler
Litre ağırlığı	1810 g/L
Viskozite	200–300°
Tiksotropi	40–50°

4.3.3. Pişirim

Deneysel çalışmalarda pişirim süreci endüstriyel koşullara uygun olarak yapılmıştır. Endüstriyel koşullara uygun pişirim süreci için yapılan çalışmanın sonuçları Bölüm 4.4.2’ de ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Ham bünyeler kurutulduktan sonra Nannetti marka CR 95 model fırınlarda 10 °C artan sıcaklıklarda pişirilmiştir. Fırın rejimi Şekil 4.21’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Deneysel çalışmalarda uygulanan pişirim rejiminin şematik gösterimi

4.3.4. Elek analizi

Elek analizinde Retsch marka AS 200 model sarsıntılı elek analizi cihazı kullanılmıştır. Elekler sırası ile en yüksek numaralı elek en üste gelecek şekilde 63, 45, 38 µm olarak sıralanmıştır. Değirmen malzemesi 63 µm elek üzerinden boşaltılmış ve cihaz, en alt elekten gelen su temiz akana kadar çalıştırılmıştır. Elek üstlerinde kalan malzemeler ayrı kaplara boşaltılmış ve tartılmıştır. Tartım sonuçları toplam kuru malzeme miktarı üzerinden % olarak hesaplanmış ve elek üstü değerleri olarak kayıt edilmiştir.

4.3.5. Su emme deneyi

Su emme deneyi sağlık gereçleri TS 605 (Anonim 1982) standartlarına uygun olarak yapılmıştır. $7\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ boyutlarında iki adet küçölme plakası $150\text{ }^\circ\text{C}$ etüvde 3 saat bekletilmiştir. Etüvden alınan plakalar desikatörde oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuş ve 0,01 gram duyarlılıkta tartılmıştır. Kaynamaya başlaması için 30 dakika bekletilmiş ve dört saat kaynatıldıktan sonra 20 saat kap içinde soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra numune yüzeyleri üzerindeki su, temiz ve biraz nemli bir havlu ile kurulanmıştır. Su emmeyi % olarak tayin edebilmek için, numune paręaları Eşitlik (4.21)' de belirtildiği şekilde yeniden tartılarak su emmiş paręanın kütlesi 100 ile çarpılmış ve kuru haldeki kütlesine bölünmüştür.

$$W = \frac{G_s - G_k}{G_k} \times 100 \quad (4.21)$$

W= Su emme oranı (%)

G_s = Su emmiş numunenin kütlesi (g)

G_k = Etüv'de kurutulmuş numunenin kütlesi (g)

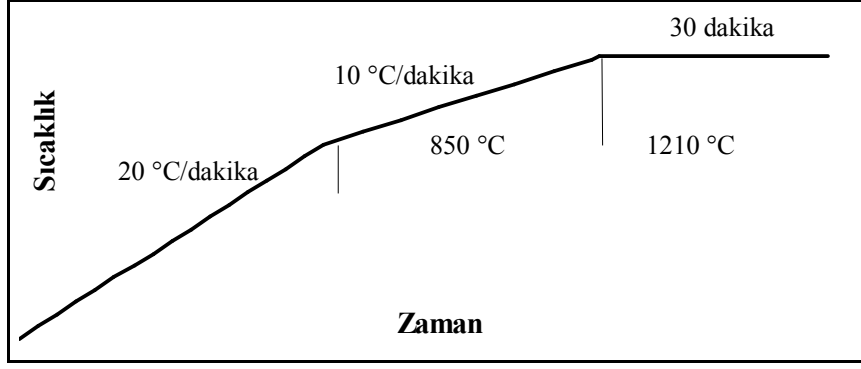
4.3.6. Karakterizasyon

4.3.6.1 Tane boyutu dağılımı

Alçı döküm için hazırlanan çamurların tane boyut dağılımı Malvern marka Hydro 2000G model lazer kırınım cihazında ölçölmüştür.

4.3.6.2 Sinterleme davranışı

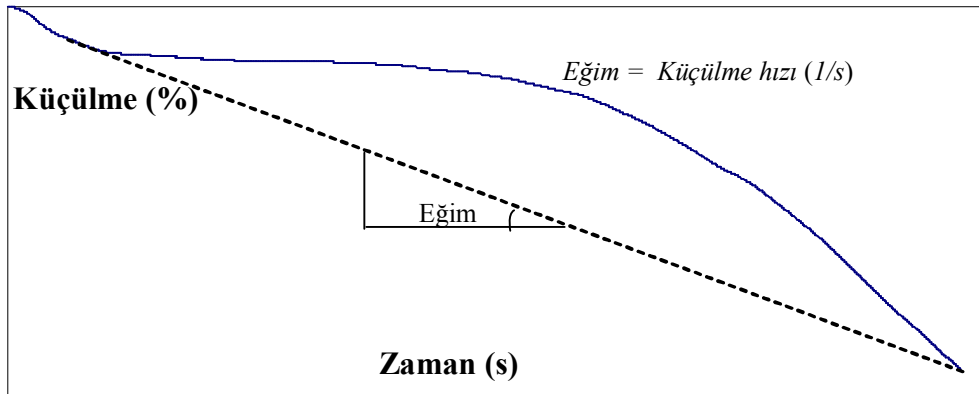
Numuneler $85 \times 10 \times 7$ mm boyutlarında hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışı, Misura marka ODHT model optik dilatometre cihazında incelenmiştir. Uygulanan pişirim rejimi şekil 4.22' de gösterilmiştir. Kinetik çalışması için uygulanan yöntem Bölüm 4.4.5.2' de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



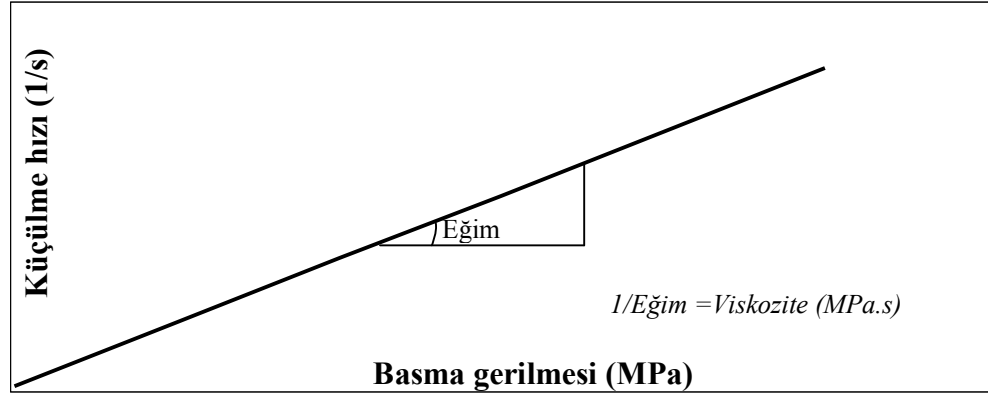
Şekil 4.22. Optik dilatometre cihazında uygulanan pişirim rejiminin şematik gösterimi

4.3.6.3 Bünyelerin yığınsal viskozite ölçümü

Bünyelerin viskozite ölçümü Shimadzu marka 60 H model TMA (Termo Mechanical Analyser) cihazında ölçülmüştür. Ölçümlerde bünye 10 °C/dakika ile 1160 °C'ye çıkılmıştır. Ölçümler için 5X5X5 mm boyutlarında numune hazırlanmıştır. Pişirim esnasında bünyeye 0 ve 1 kN yük uygulanmıştır. Yük uygulayan aparatın yarıçapı 3mm'dir. Şekil 4.23 ve 24'de sırası ile küçülme hızı ve viskozite değerlerinin hesaplandığı grafikler görülmektedir.



Şekil 4.23. Bünyelerin zamana bağlı olarak küçülme değerlerindeki değişiminin şematik gösterimi

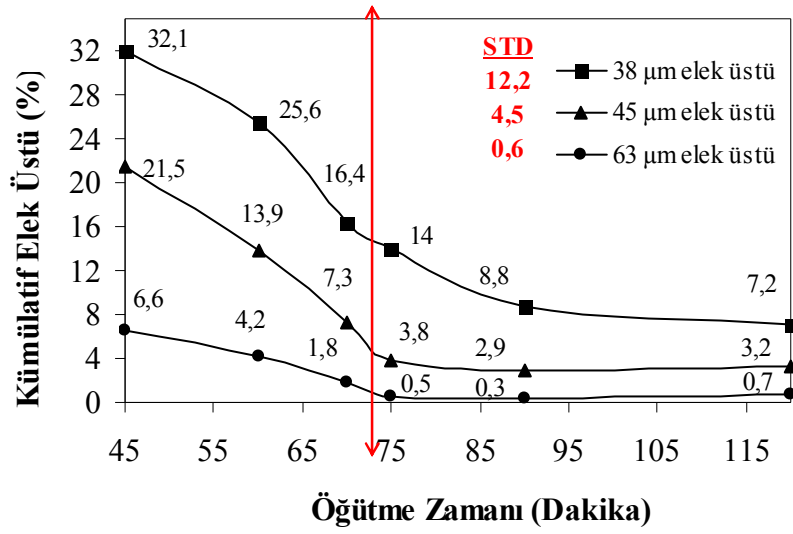


Şekil 4.24. Bünyelerin uygulanan basma gerilmesi altında küçülme hızlarındaki değişimin şematik gösterimi

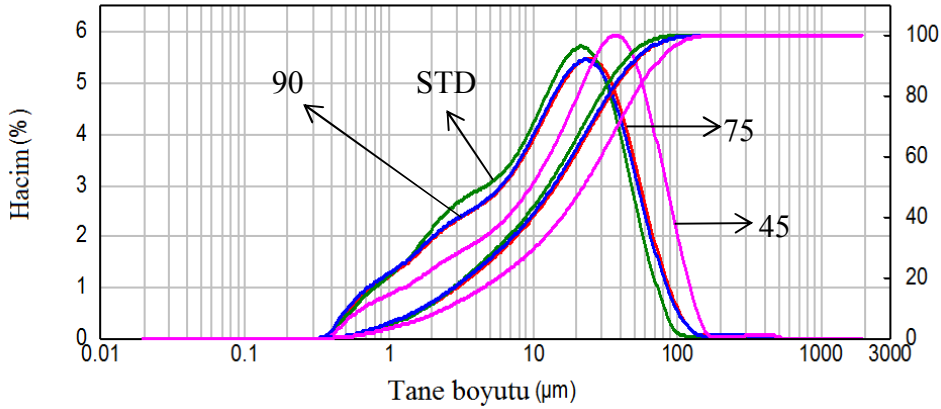
4.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.4.1. Öğütme çalışmaları

Öğütme çalışmaları, ECE BANYO standart öğütme değerleri hedeflenerek yapılmıştır. S reçetesine göre hazırlanan değirmen çamuru sırası ile 45, 60, 75 ve 90 dakikalarda öğütülmüş ve elek analizleri yapılmıştır. Kümülatif elek üstü değerleri (38, 45, 63 μm) 75 dakikaya kadar hızla azalmış ve buradan sonra sabit gitmeye başlamıştır (Şekil 4.25). Standart değerlere en yakın değeri 75 dakika öğütme sağlamıştır. Çizelge 4.11' de çamurların lazer kırınım tane boyutu ölçüm cihazında elde edilen değerleri görülmektedir. D(90) değerleri 75 dakikaya kadar hızlı bir şekilde düşmüş ve 75 dakikadan sonra neredeyse sabit gitmeye başlamıştır. Bunun nedeni, tane boyutu azaldıkça tane boyutunu düşürmek için gereken enerjinin artmasıdır (Reed 1995). Dolayısıyla 75 dakika öğütmeden sonra daha ince tane boyutlarına inmek için aynı öğütme şartlarında öğütme hızını arttırmak gerekmektedir. Şekil 4.26' da 75 ve 90 dakika öğütmeye ait tane boyutu ve dağılımı standart çamura benzemektedir. Bu sonuçlara dayanarak sert hammaddelerin öğütme süresi 75 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.25. (45), (60), (75), (90), (120) dakika öğütme sürelerinde kümülatif elek üstlerinin değişimi



Şekil 4.26. Değirmen çamurunun tane boyutu dağılımı, yeşil: STD; pembe: 45 dakika öğütülmüş; kırmızı: 75 dakika öğütülmüş.; mavi: 90 dakika öğütülmüş

Çizelge 4.11. Lazer kırınım cihazında ölçülen numunelere ait değerler

Öğütme zamanı (Dakika)	Tane boyutu (µm)		
	d(10)	d(50)	d(90)
30	3,1	30,1	97,6
45	2,6	22,7	70,4
60	2,5	22,2	68,5
75	1,8	14,5	49,2
90	1,7	14	47,8
120	1,9	12,9	40,6
*STD	1,8	12,8	41,4

*Ece banyo işletmesine ait değirmen çamuru

4.4.2. Pişirim çalışması

Pişirim süreci zaman ve sıcaklık ilişkisine dayanmaktadır (Bölüm 4.2.4). Norton (Norton ve Hadgdon 1931), sıcaklığın 1220 °C' den 1230 °C' ye çıkarılması ile tepkime hızınının 10 kat arttığını Eşitlik 4.22' de verilen Arrhenius denklemini kullanarak hesaplamış ve yarı logaritmik grafikte sıcaklık ile bekleme süresi arasında doğrusal bir ilişki bulmuştur.

$$\log\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (4.22)$$

T_1 = İlk sıcaklık

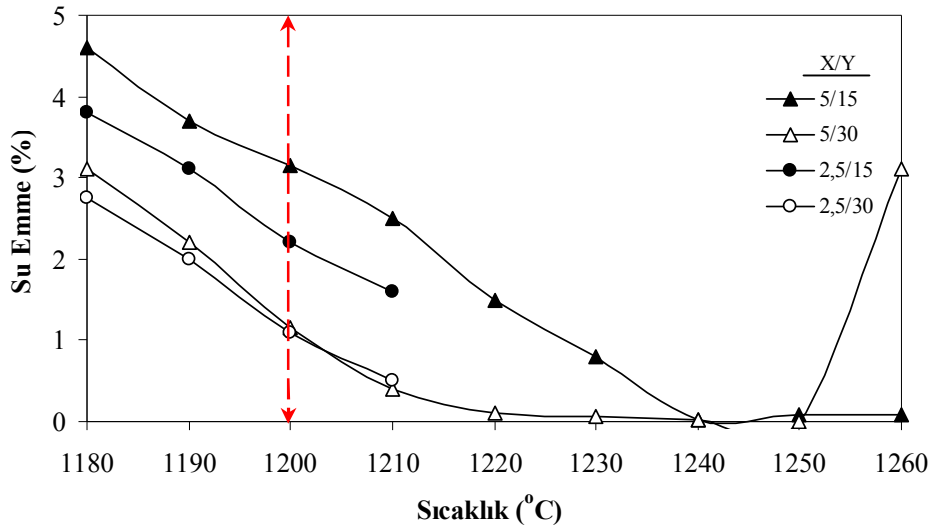
A = Tepkime katsayısı

T_2 = Son sıcaklık

k_2 = T_2 sıcaklığındaki tepkime hızı

k_1 = T_1 sıcaklığındaki tepkime hızı

Pişirim süreci esnasında uygulanan ısıtma hızı ve tepe sıcaklığında bekleme süresi arasındaki ilişkiye dayanarak, deneysel çalışmalarda endüstriyel koşullara uygun ısıtma hızı ve tepe sıcaklığında bekleme süresini belirlemek hedeflenmiştir. Şekil 4.27' de sıcaklığa bağlı olarak su emme değerlerinin değişimi görülmektedir. Buna göre STD reçetesine ait bünyeler 2,5 ve 5 °C/dakika ısıtma hızı ile 15 ve 30 dakika bekleme sürelerinde pişirilmiştir. Buna göre, 1200 °C sıcaklıkta 5 °C/dakika ısıtma hızına ait 15 ve 30 dakika bekleme sürelerinde, su emme değerleri sırası ile % 3 ve % 1 bulunmuştur. Öte yandan, aynı sıcaklıkta 2,5 °C/dakika ısıtma hızına ait 15 ve 30 dakika bekleme sürelerinde, su emme değerleri sırası ile % 2 ve % 1 bulunmuştur. Tepe sıcaklığındaki bekleme süresi 30 dakikaya çıkarıldığında, ısıtma hızının 2,5 °C/dakika' dan 5°C/dakika' ya artırılması su emme değerlerinde bariz bir değişiklik yaratmamıştır. Isıtma hızı arttıkça malzemeler arasında gerçekleşen tepkimeler için gerekli olan zaman artmaktadır (Schorr ve Fronk 1995). Tepe sıcaklığında bekleme süresinin 15 dakikadan 30 dakikaya çıkması ile 5 °C/dakika ısıtma hızında tepkimelerin tamamlanması için gerekli olan zaman sağlanmış bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, deneysel çalışmalarda yapılacak pişirimlerde 5 °C / dakika ısıtma hızı ile 30 dakika bekleme süresi seçilmiştir.



Şekil 4.27. STD numunelere ait sıcaklık-su emme değerleri (X:Isıtma hızı, Y:Tepe sıcaklığında bekleme süresi)

4.4.3. Reçeteler

Reçeteler, reçete bileşimleri ve özlü/özsüz oranlarına göre simgelenmiştir (Çizelge 4.12). Model reçetelerin deneme reçetelerinden en büyük farkı reçete bileşiminde tek tip kilin ve kaolenin kullanılması ve kullanılan San-90 kilinin endüstride kullanılan diğer killere göre daha ince tane boyutunda olmasıdır (Bölüm 3.6’da ayrıntılı anlatılmıştır). D-1 ve D-2 reçetelerinde kullanılan killer ve oranları STD reçetesi ile aynı tutulmuştur.

Literatürde geleneksel seramik bünyelerde pişirim esnasında oluşan amorf fazın miktarı reçetede toplam alkali (R_2O) oranına bağlı olduğu belirtilmiştir (Ramboldi, 2006). Benzer şekilde Carty, (Carty, 2002), amorf fazın bileşimini belirlemek için Seger yaklaşımını kullanmıştır. Çizelge 4.13’ de verilmiş olan toplam alkali ve Seger oranları amorf fazın sırası ile miktarını ve kimyasal bileşimini temsil etmektedir. Çizelge 4.14’ de reçetelerin kuramsal mukavemet ve sıcaklığa bağlı olarak ölçülen su emme değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre çizilen grafikler Bölüm 4.4.4’ de açıklanmıştır.

Çizelge 4.12. STD, Model, Deneme-1 ve Deneme-2 reçete bileşimlerine göre simgelenmesi

Özsüz/Özlü	Reçete bileşimleri	Model	Deneme-1 (D-1)	Deneme-2 (D-2)	Fabrika
51 / 49	*NaF+**K	FK(M)	-	-	-
	***Spd+NaF+K	SFK (M)	-	-	-
	Spd+NaF+****Dol+K	SFDK(M)	-	-	-
50 / 50	NaF	-	F1	-	-
43,5 / 56,5	NaF	-	F2	-	STD
	Spd+NaF	-	SF	-	-
	Spd+NaF+K	-	SFK	-	-
	Spd+NaF+Dol	-	SFD	-	-
	Nefelinli siyenit	-	-	N	-
	Nefelin siyenit+Na-F	-	-	NF	-
	Nefelin siyenit+Na-F+K	-	-	NFK1	-
42,5 / 57,5	Nefelin siyenit+Na-F+K	-	-	NFK2	-
40 / 60	Nefelinli siyenit+K	-	-	NK	-

* Sodyum feldispat, **Kuvars, ***Spodumen, ****Dolomit

Çizelge 4.13. Reçetelerde kullanılan hammadde (% ağırlıkça) ve Seger (% mol) oranlarının kıyaslanması

		(% ağırlıkça)				***** R ₂ O+RO (% mol)	SEGER									
		** K.O	*** E. O	**** Sert (Özsüz)	Kil (Özlü)		SiO ₂ / Al ₂ O ₃	ΣR ₂ O	ΣRO	Na ₂ O/K ₂ O	CaO/MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	CaO	MgO
	STD			43,50	56,50	5,10	4,66	0,83	0,17	4,35	1,05	0,68	0,16	-	0,08	0,085
* M	SF (M)	4	47	51	49	7,44	4,57	0,89	0,11	4,49	1,37	0,66	0,15	0,08	0,06	0,046
	SFKD (M)	4	47	51	49	8,74	4,53	0,73	0,27	4,50	1,44	0,57	0,13	0,036	0,16	0,11
	SFK (M)	4	47	51	49	7,29	4,59	0,89	0,11	4,87	1,44	0,73	0,15	-	0,068	0,047
Deneme-1	SFK	4	32,50	43,50	56,50	6,70	4,18	0,85	0,15	4,07	1,22	0,61	0,15	0,09	0,06	0,08
	SF	-	36,50	43,50	56,50	7,15	4,05	0,87	0,13	4,57	1,16	0,64	0,14	0,09	0,06	0,07
	F2	-	36,50	43,50	56,50	7,00	4,08	0,85	0,15	5,07	1,10	0,70	0,14	-	0,07	0,08
	SFD	-	36,50	43,50	56,50	8,50	4,02	0,70	0,30	4,5	0,82	0,54	0,12	0,04	0,17	0,14
	F1	-	50	50	50	7,10	4,28	0,87	0,13	9,75	0,71	0,80	0,08	-	0,07	0,08
Deneme-2	NF		43,50	43,50	56,50	8,60	3,75	0,85	0,15	2,86	0,82	0,63	0,22	-	0,08	0,07
	NFK2	5	35	40	60	8,50	3,59	0,83	0,17	2,19	0,65	0,57	0,26	-	0,10	0,065
	N	-	43,50	43,50	56,50	10,10	4,08	0,83	0,17	1,96	0,69	0,55	0,25	-	0,10	0,055
	NFK1	5	37,50	42,50	57,5	7,90	3,82	0,84	0,16	2,81	0,67	0,62	0,22	-	0,09	0,06
	NK	5	35	40	60	8,3	3,59	0,83	0,17	2,19	0,67	0,57	0,26	-	0,10	0,065

* Modele Reçeteler, ** K.O: Kuvars oranı, *** E.O: Ergitici oranı, **** Sert: E.O+K.O , *****R₂O+RO: Alkali ve toprak alkali oksitlerin toplamı

Çizelge 4.14. Reçetelerin su emme değerleri

		(% ağırlıkça)		SICAKLIK (°C)														
		** Sert	Kil	1120	1130	1140	1150	1160	1170	1180	1190	1200	1210	1220	1230	1240	1250	1260
* M	STD	43,50	56,50	-	-	-	-	-	-	3,10	2,20	1,15	0,40	0,10	0,06	0,02	0	3,10
	SF (M)	51	49	1,20	0,50	0,08	0,06	0,06	0,04	0,02	0	-	-	-	-	-	-	-
	SFKD (M)	51	49	3,40	2,00	0,30	0,10	0,08	0,06	0,04	0,02	-	-	-	-	-	-	-
	SFK (M)	51	49	4,90	4,80	2,30	1,10	0,10	0,02	0	0	-	-	-	-	-	-	-
Deneme-1	SFK	43,50	56,50	4,50	3,34	2,60	1,80	0,94	0,45	0,09	0,07	-	-	-	-	-	-	-
	SF	43,50	56,50	-	3,00	2,36	1,61	0,93	0,14	0,02	0,04	-	-	-	-	-	-	-
	F2	43,50	56,50	6,10	5,50	4,35	3,71	2,60	2,00	1,30	0,73	-	-	-	-	-	-	-
	SFD	43,50	56,50	6,20	5,50	4,70	3,10	1,40	1,00	0,30	0,04	-	-	-	-	-	-	-
	F1	50	50	7,90	6,00	5,40	3,50	3	2,00	0,70	0,20	-	-	-	-	-	-	-
Deneme-2	NF	43,5	56,50	3,20	2,40	0,90	0,10	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NFK2	40	60	2,90	1,80	0,30	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	N	43,50	56,50	2,70	1,80	0,50	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
	NFK1	43,50	56,50	4,20	3,30	2,60	1,50	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
	NK	42,50	57,50	3,30	2,50	1,50	0,30	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* Model reçeteler, ** Sert: Kuvars oranı+Ergitici oranı

Model Reçeteler

- Model reçetelerde kuvars oranı azaltıldığı için toplam alkali oranı standart reçeteye göre ~ % 3 daha yüksektir. SD(M) reçetesi en yüksek değerini almıştır.
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı standart reçeteye göre çok büyük değişimler göstermemekle beraber % 4,53–4,59 arası değerler almıştır.
- S(M) ve F(M) reçetelerinin toplam alkali oranı standart reçeteye göre azalmış, toprak alkali oranı ise artmıştır. SD(M) reçetesinde toplam alkali oranı diğer model reçetelere göre yaklaşık % 1,5 artmıştır. Buna ek olarak toplam alkali oranı standart reçeteye göre azalmış, toprak alkali oranı ise artmıştır.
- $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı S(M) ve SD(M) reçetelerinde aynı değerleri alırken standart reçeteye göre artmıştır. Aynı oran, F(M) reçetesinde ise diğer model reçetelere göre artmıştır.
- CaO/MgO oranı SD(M) ve F(M) reçetelerinde aynı değerleri alırken standart reçeteye göre artmıştır. Aynı oran, F(M) reçetesinde ise diğer model reçetelere göre azalmıştır.

Deneme–1 (D–1)

- Bu reçetelerde S–1 reçetesi hariç kuvars kullanılmamıştır
- Deneme–1 reçetelerinde kuvars oranı azaltıldığı için toplam alkali oranı standart reçeteye göre ~ % 3 daha yüksektir. SFD reçetesi en yüksek değerini almıştır.
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı standart reçeteye göre çok büyük değişimler göstermemekle beraber % 4–4,3 arası değerler almıştır.
- Alkali ve toprak alkali oksitlerin oranları standart reçeteye yakın değerler almıştır. SFD reçetesinde ise dolomit ilave edildiği için alkali oksit miktarı azalmış ve toprak alkali miktarı artmıştır.
- $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı F1 ve F2 reçetelerinde standart reçeteye göre artmış ve diğer reçeteler standart reçete ile yakın değerler almıştır.
- CaO/MgO oranları, SFD ve F2 reçetelerinde standart reçeteye göre azalmış ve diğer reçetelerde birbirine yakın değerler almıştır.

- F1 reçetesinde Li_2O yerine Na_2O oranı artmıştır. SFD reçetesinde Li_2O oranı yarıya düşmüş ve CaO ile MgO miktarı artmıştır.
- Reçetelerin kuramsal kuru mukavemet değerleri (23,30 Mpa) STD reçetesi ile aynı değerleri almaktadır.

Deneme-2 (D-2)

- Deneme-2 reçetelerinde alkali oranı yüksek nefelinli-siyenit kullanıldığı için toplam alkali oranı standart reçeteye göre ~ % 5 daha yüksektir. N reçetesi en yüksek değerini almıştır.
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı standart reçeteye göre azalarak % 3,5–4,10 arası değerler almıştır.
- Alkali ve toprak alkali oksitlerin oranları standart reçeteye yakın değerler almaktadır.
- $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı standart reçeteye göre yarı yarıya azalmıştır.
- CaO/MgO oranları standart reçeteye göre yaklaşık % 1 oranında azalmıştır.
- Bu reçetelerin kuru mukavemet değerleri (23,30 MPa) NK reçetesi hariç STD reçetesi ile aynı değerleri almaktadır. NK reçetesinde daha fazla kil kullanıldığı için kuramsal kuru mukavemet değeri yüksek gelmiştir.

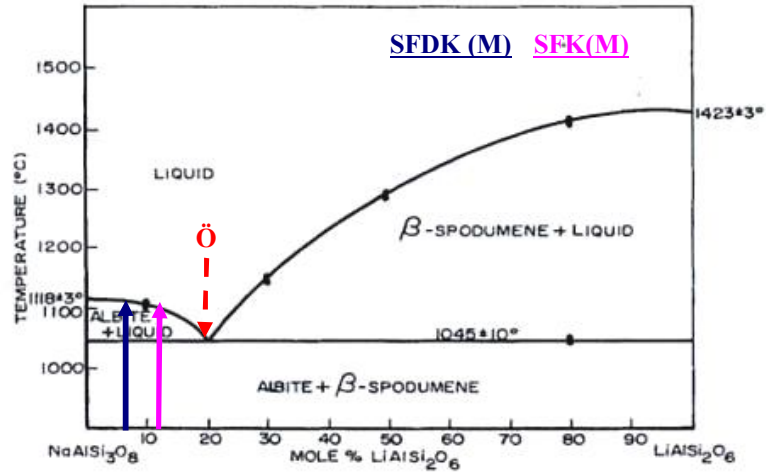
4.4.4. Su emme-sıcaklık ilişkilerinin belirlenmesi

Seramik sağlık gereçleri tuvalet banyo gibi su ile yoğun bir şekilde temas halinde olan ortamlarda kullanıldığı için su emme değeri büyük bir önem taşımaktadır ve standart su emme değeri en fazla % 0,5 olmalıdır (Fortuna 2000c). Malzemenin bu değer üstünde su emmesi, suyun zamanla ürün içerisindeki gözenekleri doldurması ile ürün işlevselliğini ve kalitesini düşürür. Bu nedenle % 0,5 su emme değerinin görüldüğü sıcaklık değeri pişirim sıcaklığı olarak adlandırılmıştır. Seramik sağlık gereçlerinde dar pişirim aralığına sahip bileşimlere ait bünyelerde, pişirim esnasında bölgesel sinterleme farklılıkları ortaya çıkabilir (Sladek 1995). Bu nedenle bünye fırın içerisinde oluşan sıcaklık

dağılımlarına karşı esnek bir kimyasal bileşime sahip olmalı dolayısıyla pişirim aralığı geniş olmalıdır.

4.4.4.1 Model reçeteler

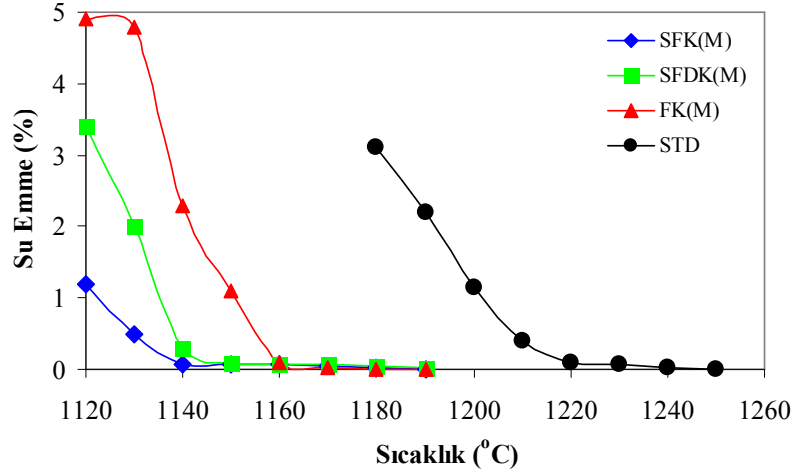
Lityumun düşük ilaveleri sodyum feldispat ile beraber ötektik oluşturduğu için daha düşük sıcaklarda sinterleme sağlanır (Merivale 2003). Literatürde % 1-7 arasında spodumenin porselen bünyeye eklenmesi ile pişirim sıcaklığının 50-100 °C düştüğü belirtilmiştir (Garcia-Ten ve Sanchez 2000; Tulyaganov ve ark. 2006). Bu nedenle ilk olarak standart reçeteye % 2 ve 4 oranlarında spodumen ilave edilmiştir. Şekil 4.28’ de sodyum feldispat ve Spodumenin ikili denge faz diyagramında, sodyum feldispat ve spodumenin ötektik noktası ve model reçetelerin bu noktaya göre konumu görülmektedir.



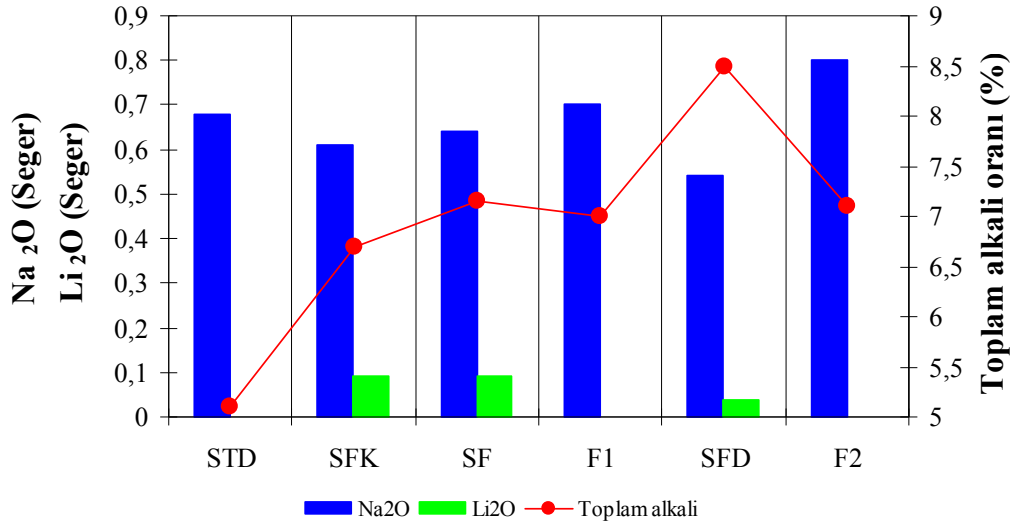
Şekil 4.28. Model reçetelerin faz diyagramında gösterimi (Ö: Ötektik nokta)

Şekil 4.29’ da model reçetelere ait su emme sıcaklık grafiği görülmektedir. Buna göre en düşük pişirim sıcaklığı SFK(M) (1130 °C) reçetesine aittir ve bunu SFDK(M) (1140 °C) reçetesi izlemektedir. Alternatif ergitici içermeyen FK(M) (1150 °C) reçetesi model reçeteler içerisinde en yüksek su emme değerine sahiptir. Şekil 4.30’ da FK(M) reçetesi SFK(M) reçetesi ile eşit alkali oranlarına sahip olmakla birlikte Seger değerlerinde Na₂O yerine % 0,08 Li₂O’ in bulunması

pişirim sıcaklığını FK(M)'ye göre 20 °C düşürmüştür. FK(M) bünyesi 1160 °C' de pişerken, SFK(M) bünyesi 1140°C' de pişmiştir. Buna göre, spodumenin yüksek alkali içeren reçetelerin pişirim sıcaklığı üzerinde fazla etkili olmadığı düşünülmektedir. Tulyaganov ve arkadaşları (Tulyaganov ve ark. 2006), spodumenin pişirim sıcaklıklarının düşürülmesinde etkili olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.29. Model reçetelere ait su emme-sıcaklık grafiği



Şekil 4.30. Model reçetelere ait toplam alkali ve Na₂O ve Li₂O Seger oranları

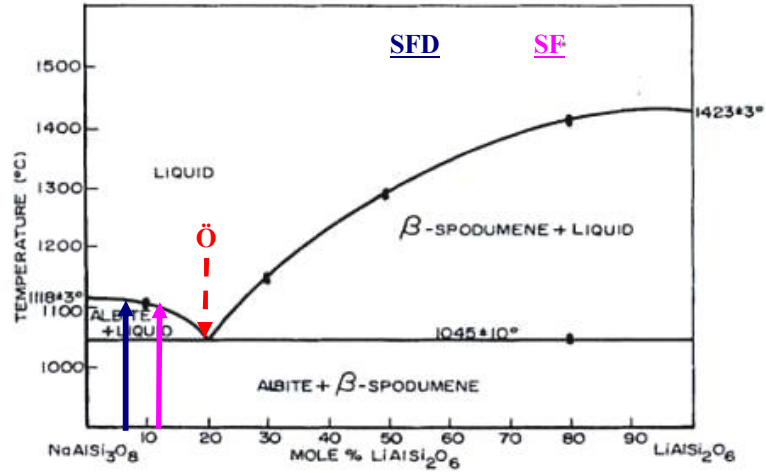
Sıcaklığa bağılı olarak su emme değerlerinin azalış hızı FK(M) reçetesinde en yüksek, SFK(M) reçetesinde ise en düşük değerini almaktadır (şekil 4.29). Sıcaklığa bağılı su emme azalış hızındaki düşüş pişirim aralığının genişlediğini göstermektedir. Garcia-Ten ve arkadaşlarının (Garcia-Ten ve Sanchez 2000) yaptığı çalışmaya benzer şekilde spodumen miktarı arttıķa pişirim aralığı genişlemiştir.

SFDK(M) reçetesine spodumen yerine dolomit ilave edilmesi toplam alkali oranını arttırmaya rağmen pişirim sıcaklığını SFK(M) reçetesine göre 10 °C arttırmıştır. Dondi ve ark. 1999 (Dondi ve ark. 1999), yüksek alkali oranlarında toprak alkali iyonlarının artmasının cam oluşumunu engellediğini ve plagioclase fazının oluşumuna neden olduğunu öne sürmüşlerdir. Torvornpanich ve arkadaşlarının (Torvornpanich ve ark. 2005) soda-silika camının porselen bünyelerde kullanımına ilişkin yaptıkları çalışmada, bünyede metakaolin ve cam arayüzeyinde plagioclase fazının oluştuğunu belirlemişlerdir.

Bu sonuçlara göre bünyelerin pişirim sıcaklıķları, alternatif ergiticilerle birlikte ergitici oranı arttırılarak düşürülebilir. Aynı zamanda FK(M) reçetesinde olduğu gibi alternatif ergiticiler kullanmadan da toplam alkali oranı arttırılarak pişirim sıcaklıķları düşürülebilmektedir. Bundan sonraki çalışmada standart reçeteye uygun olarak geliştirilen deneme reçetelerinde aynı çalışmalar tekrarlanmıştır.

4.4.4.2 Deneme–1 reçeteleri

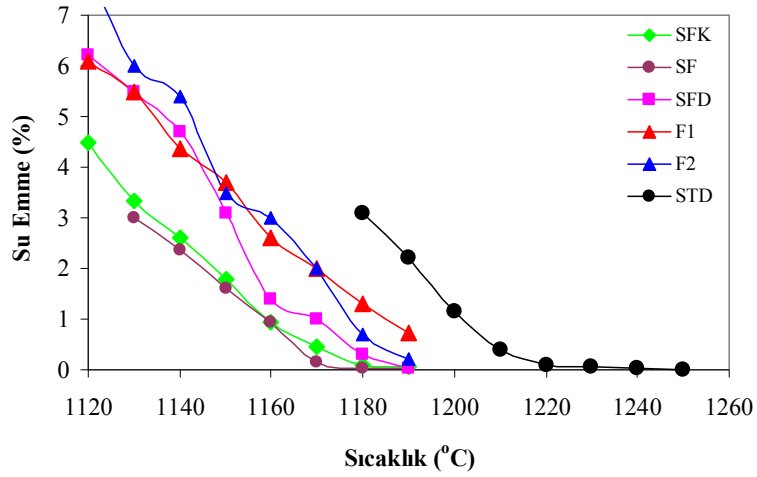
şekil 4.31' de SF ve SFD reçetelerinin sodyum feldispat ve spodumen ikili faz diyagramında, D–1 reçetelerinin model reçetelere kıyasla konumlarında fazla bir değişiklik göze çarpmamaktadır.



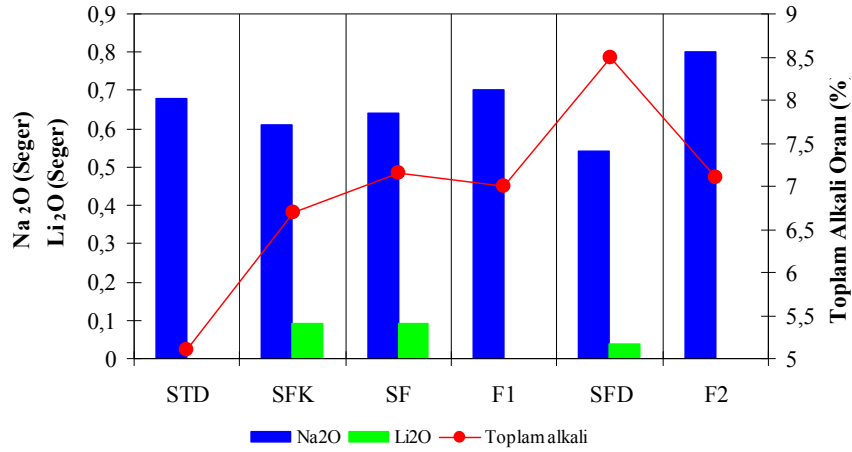
Şekil 4.31. D-1 reçetelerin faz diyagramında gösterimi

D-1 reçetelerine ait su emme sıcaklık grafiği standart ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.32’ de görülmektedir. Buna göre deneme reçetelerinde toplam alkali oranının % 1-3 arasında artması pişirim sıcaklığının yaklaşık 20 ile 40 °C arasında düşmesine neden olmuştur. Şekil 4.33’ de, F1 ve SF reçetelerinin toplam alkali oranları eşittir. Buna ek olarak, Seger oranları açısından kıyaslandığında SF reçetesinde yaklaşık %1 Na₂O yerine Li₂O toplam alkali oksit içerisinde yer almaktadır. Bunun sonucu olarak pişirim sıcaklığı 1190 °C’ den 1180 °C’ ye düşmüştür (Şekil 4.32). SFK ve SF reçetelerinin su emme-sıcaklık değerleri birbirine yakın bir davranış sergilemiştir (Şekil 4.32). Buna göre SFK reçetesinde % 4 oranında kuvarsin azaltılması pişirim sıcaklığı açısından çok önemli bir değişiklik yaratmamıştır.

SFD reçetesi SF reçetesine göre 10 °C daha yüksek sıcaklıkta pişmiştir (Şekil 4.32). Model reçetelere benzer şekilde reçetede toplam alkali oranı arttıkça alternatif ergiticilerin etkisi azalmaktadır. Fakat model reçetelerden farklı olarak pişirim sıcaklıkları yükselmiştir. Bunun nedeni D-1 reçetelerinde kullanılan killerin tane boyutunun model reçetelere göre daha fazla olmasıdır (Bölüm 3).



Şekil 4.32. Deneme-1 reçetelerine ait su emme-sıcaklık grafiği

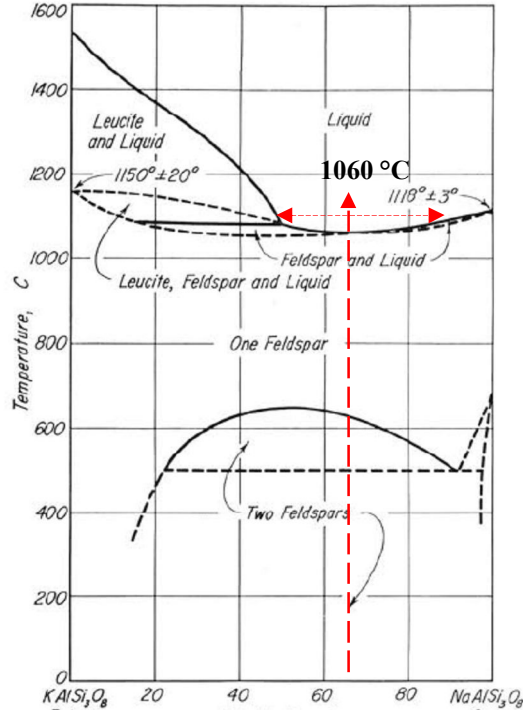


Şekil 4.33. D-1 reçetelerine ait toplam alkali ve Na₂O ile Li₂O Seger oranları

4.4.4.3 Deneme-2 reçeteleri

Literatürde, Nefelinli-Siyenitin düşük silika ve yüksek alkali içeriği nedeniyle geleneksel seramiklerde pişirim sıcaklıklarının düşürülmesinde oldukça etkili olduğu vurgulanmıştır (Esposito ve ark. 2005; Salem ve ark. 2007; Jazayeri ve ark. 2007). Sodyum feldispat ve K-Feldispat tek başlarına sırası ile 1118 ve 1150 °C’ de ergirler (Kyonka ve Cook 1954). Şekil 4.34’de ağırlıkça % 60–80 sodyum feldispat aralığında 1100 °C sıcaklığı civarında ergime görülmektedir. Bu aralıkta mümkün olan en düşük ergime sıcaklığı (1060 °C), % 65 sodyum

feldispat ve % 35 potasyum feldispat oranlarında görülmüştür (Kyonka ve Cook 1954). Bu noktadan hesaplanan kuramsal $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ değeri 1,96' dır.



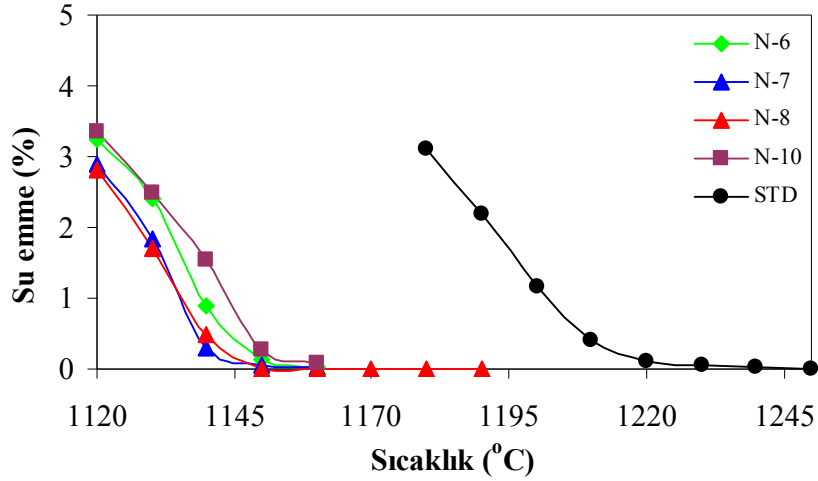
Şekil 4.34. KAlSi_3O_8 - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ikili faz diyagramı (Kyonka ve Cook 1954)

D-2 reçeteleri, D-1 reçetelerine göre, 50 °C daha düşük sıcaklıkta pişmiştir ve 1150 °C' nin altında daha geniş bir pişirim aralığına sahiptir (Şekil 4.35). Bu reçetelerin kimyasal bileşim olarak D-1 reçetelerinden farkları, daha fazla alkali ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip olmaları ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranlarının D-1 reçetelerinininkinden düşük olmasıdır (Çizelge 4.11).

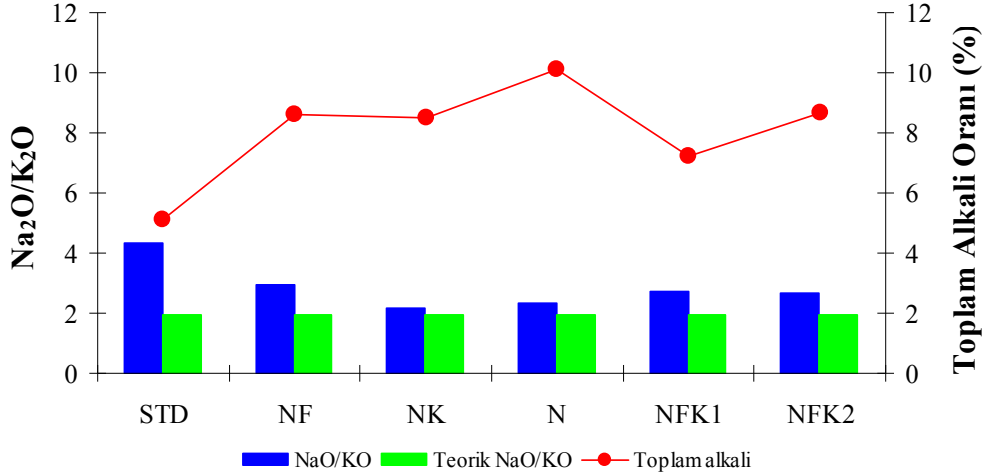
Şekil 4.35' de, NK ve N reçetelerine ait su emme değerleri sıcaklığa bağlı olarak birbirine benzer bir davranış göstermektedirler. Bu reçetelerin Seger oranları benzemekle birlikte N reçetesinin toplam alkali oranı diğerine göre yaklaşık % 2 daha fazladır (Çizelge 4.11).

Şekil 4.36' da reçetelerin $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranları Şekil 4.34' deki faz diyagramından hesaplanan kuramsal değerleri ile kıyaslamalı olarak görülmektedir. Buna göre NK ve N reçeteleri kuramsal değere en yakın değeri almaktadır. Aynı şekilde NF ve NFK1 reçetelerinin su emme değerleri sıcaklığa

bağlı olarak birbirine benzer davranış sergilemiştir. Bu reçetelerin Seger oranları ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranları birbirine benzemekle beraber NF reçetesinin toplam alkali oranı NFK1 reçetesinden % 1 daha fazladır (Çizelge 4.11).



Şekil 4.35. Deneme-2 reçetelerine ait su emme fark değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.36. D-1 reçetelerine ait toplam alkali ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranları

Seramik sağlık gereçleri bünyeleri kil oranı değiştirilmeden sadece sodyum feldispat oranı artırılarak STD reçetesine göre (1210 °C) yaklaşık 20 °C daha düşük sıcaklıkta pişirilebilmektedir. Öte yandan pişirim sıcaklıklarının daha düşük değerler alabilmesi için reçeteye spodumen gibi alternatif ergiticilerin ilave edilmesi ya da reçetede nefelin siyenit gibi yüksek alkali oksit oranına sahip

ergiticilerin kullanılması gerekmektedir (Bölüm 3.2.3). Bununla birlikte bünye bileşiminde Na₂O/K₂O oranı ve Na₂O/Li₂O oranlarının sırası ile Şekil 4.31 ve 4.34' den hesaplanan kuramsal değerlere yakın değerlere alması pişirim sıcaklıklarının düşürülmesinde oldukça etken bir değişkendir (Bölüm 4.2.5).

4.4.5. Sinterleme davranışı

Literatürde geleneksel seramik bünyelerin sinterleme mekanizması viskoz akış sinterlemesi olarak belirtilmiş ve sinterleme hızı ile kimyasal bileşimler arasındaki ilişki Frenkel'in viskoz akış için ortaya attığı modele göre irdelenmiştir (Salam ve Chacklader 1978; Schorr ve Fronk 1995; Zanelli ve ark. 2004; Salem ve ark. 2007; Jazayeri ve ark. 2007; Zanelli ve ark. 2008). Bu modele göre, sinterleme hızı amorf fazın viskozitesi ile ters, yüzey gerilimi ile doğru orantılıdır:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t \quad (4.23)$$

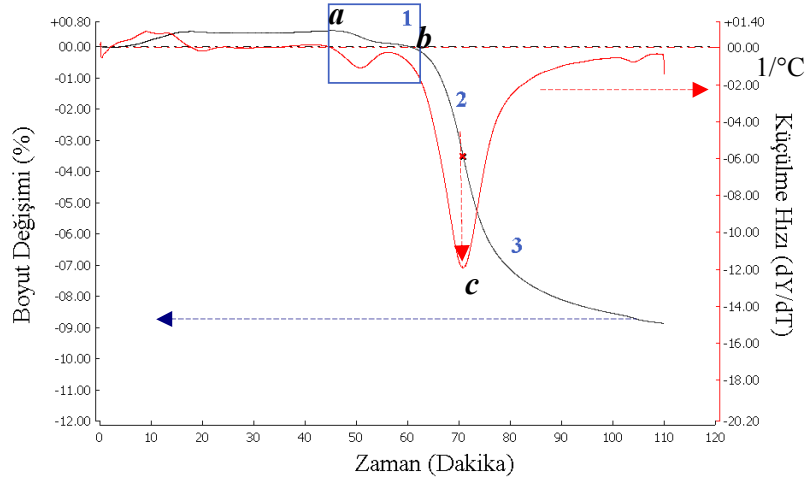
L₀: Pişmeden önceki ilk boyut, ΔL: t süresince küçülme miktarı, γ: yüzey gerilimi, η: viskozite

Sinterleme hızında, alkali oksit türüne ve sıcaklığa bağlı olarak amorf faz viskozitesinin değişimi ile birlikte alkali oranının da (amorf faz miktarı) oldukça baskın bir değişken olduğu düşünülmektedir. Alkali oksit türüne ve sıcaklığa bağlı olarak viskozitenin değişimi Bölüm 4.2.3' de anlatılmıştır. Bunun için önce sıcaklığa bağlı olarak küçülme davranışı ve buna bağlı olarak sinterleme kinetiği incelenmiştir. Deneysel viskozite değerleri ve bünyede oluşan fazları miktarı hesaplanarak sinterleme kinetiğinde baskın mekanizmalar belirlenmeye çalışılmıştır.

4.4.5.1 Sıcaklık-küçülme ilişkilerinin belirlenmesi

Zamana bağlı olarak değişen küçülme hızları Şekil 4.37'de görülmektedir. Şekilde gerçekleşen olaylar Bölüm 4.2.2' de açıklanmıştır. Sinterleme başlangıç noktası *a* ve küçülmenin başlangıç noktası *b* olarak belirtilmiştir. Küçülme hızı,

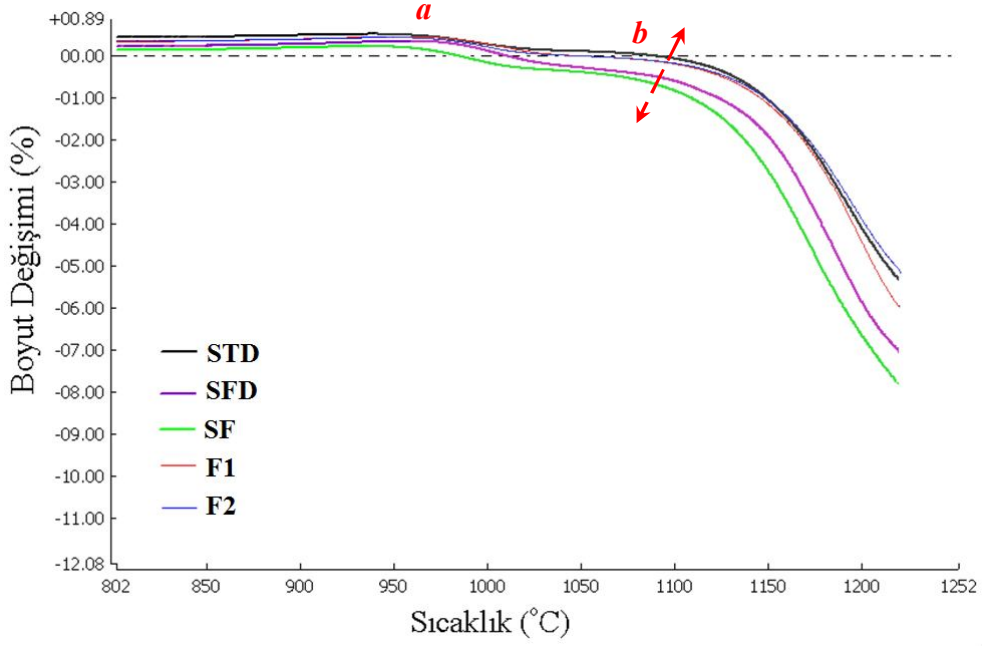
1 °C başına düşen küçülme miktarı olarak ifade edilmiştir. Buna göre büküm noktası (c), küçülmenin en hızlı olduğu nokta olarak belirtilmiş ve sıcaklık cinsinden ifade edilmiştir.



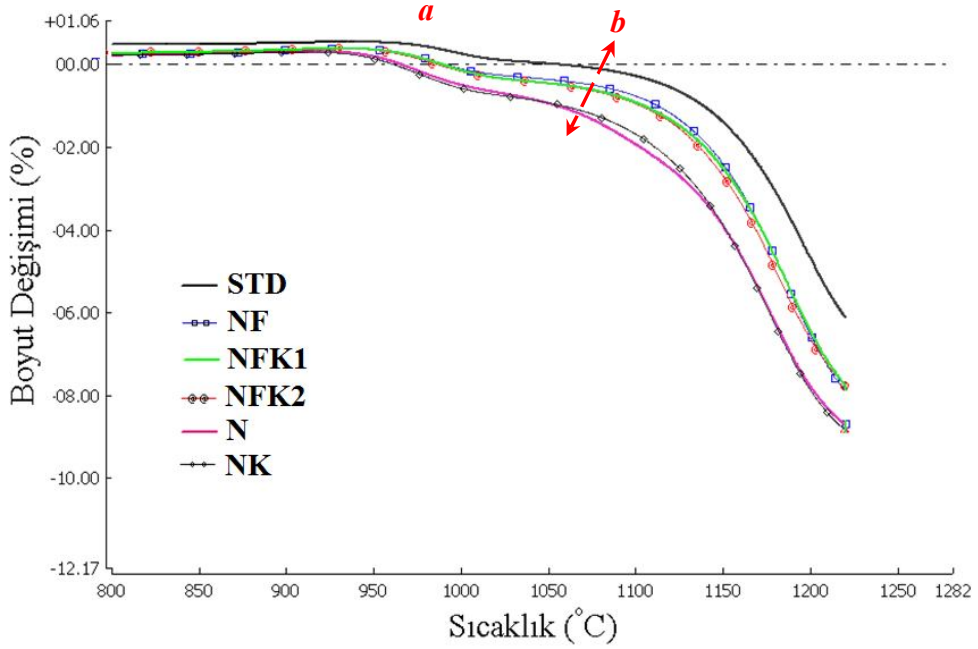
Şekil 4.37. Zaman bağılı olarak küçülme ve küçülme hızının değişimi

Şekil 4.38’ de, STD ve D–1 reçetelerinin küçülme değerleri sıcaklığa bağlı olarak görülmektedir. D–1 reçeteleri, *a* noktasında yaklaşık standart reçete ile aynı değerleri alırken, *b* noktasında STD reçetesinden yaklaşık 10 °C daha düşük değerler almıştır. SF ve SFD reçeteleri, *b* noktasından sonra STD reçetesine göre çok daha düşük sıcaklıklarda küçülmeye başlamıştır. Fakat SFD reçetesi SF reçetesine göre daha düşük sıcaklıklarda küçülmüştür. F1 ve F2 reçeteleri standart reçete ile aynı küçülme davranışı sergilemiştir.

Şekil 4.39’ da, standart ve D–2 reçetelerinin sıcaklığa bağlı olarak küçülme değerleri görülmektedir. D–2 reçeteleri, *a* noktasında yaklaşık standart reçete ile aynı değerleri alırken, *b* noktasında standart reçeteden yaklaşık 20 °C daha düşük değerler almıştır. NK ve N standarda göre en düşük küçülme davranışı sergileyen reçetelerdir. Öte yandan *a* ve *b* noktaları arasında kalan bölgede bu reçetelerde daha parabolik bir davranış sergilemiş ve daha hızlı bir küçülme görülmüştür. NF, NFK1 ve NFK2 reçeteleri STD reçetesine daha yakın değerlerde küçülmüştür.



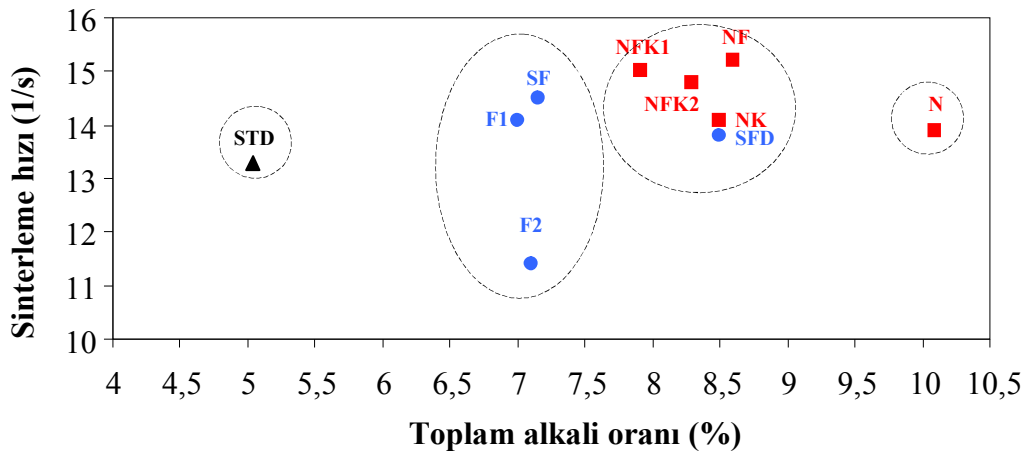
Şekil 4.38. Deneme-1 reçetelerinde sıcaklığa bağlı olarak boyut değişimi (a: sinterleme başlangıç noktası, b: küçülme başlama noktası)



Şekil 4.39. Deneme-2 reçetelerinde sıcaklığa bağlı olarak boyut değişimi (a: sinterleme başlangıç noktası, b: küçülme başlama noktası)

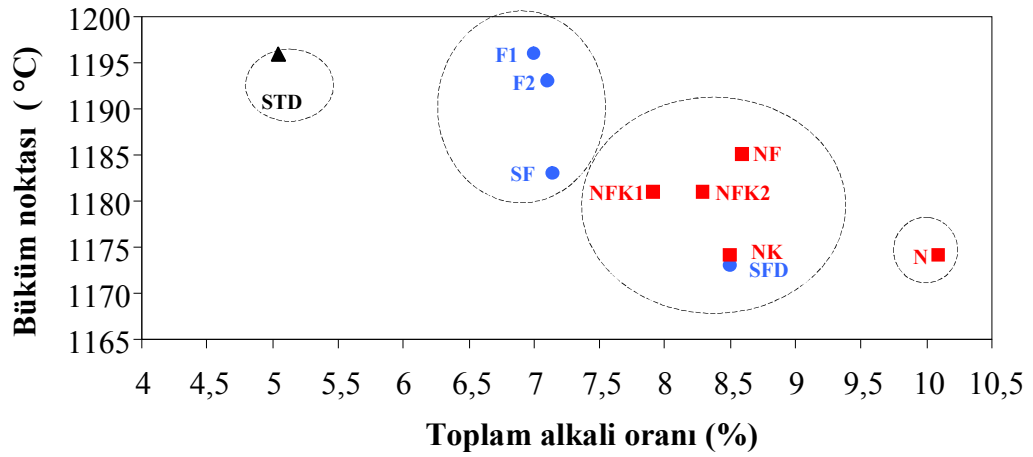
Şekil 4.40' da büküm noktasındaki küçülme hızı ile toplam alkali oranı arasındaki ilişki görülmektedir. Buna göre, F2 reçetesi, SF ve F1 reçetesi ile yaklaşık aynı alkali oranına sahip olmasına rağmen küçülme hızı en düşük reçetedir. SF reçetesi F1 reçetesi ile kıyaslandığı zaman, SF reçetesinin küçülme hızı daha yüksektir. F1 reçetesine spodümenin eklenmesi küçülme hızını artırmıştır. Bunun nedeni Li_2O ' in Na_2O ve K_2O ile birlikte amorf yapıya girdiği zaman amorf fazın viskozitesini düşürmesidir. Yapılan bir çalışmada Na_2O+K_2O içeren amorf yapının viskozitesi $1175\text{ }^{\circ}C$ ' de $1,95\text{ kPa}\cdot s$ iken, aynı sıcaklıkta $Na_2O+K_2O+Li_2O$ içeren camın viskozitesi $0,58\text{ kPa}\cdot s$ olarak belirlenmiştir (Earl ve Ahmed 2003). Öte yandan, SFD reçetesi en yüksek alkali oranına sahip olmasına rağmen büküm noktasındaki küçülme hızı SF ve F1 reçetesinden daha düşüktür. En düşük sinterleme hızı F2 reçetesine aittir.

F ve NK reçeteleri yaklaşık aynı alkali oranına sahip olmalarına rağmen NF reçetesinin küçülme hızı NK reçetesinden yüksektir. Öte yandan N reçetesi en yüksek alkali oranına sahip olmasına rağmen NK reçetesi ile küçülme hızları yakın değerler almıştır. NF reçetesine benzer şekilde NFK1 ve NFK2 reçeteleri küçülme hızları birbirlerine yakın değerler almıştır. Buna göre sinterleme hızında toplam alkali oranı ile birlikte alkali tipi etken parametredir.



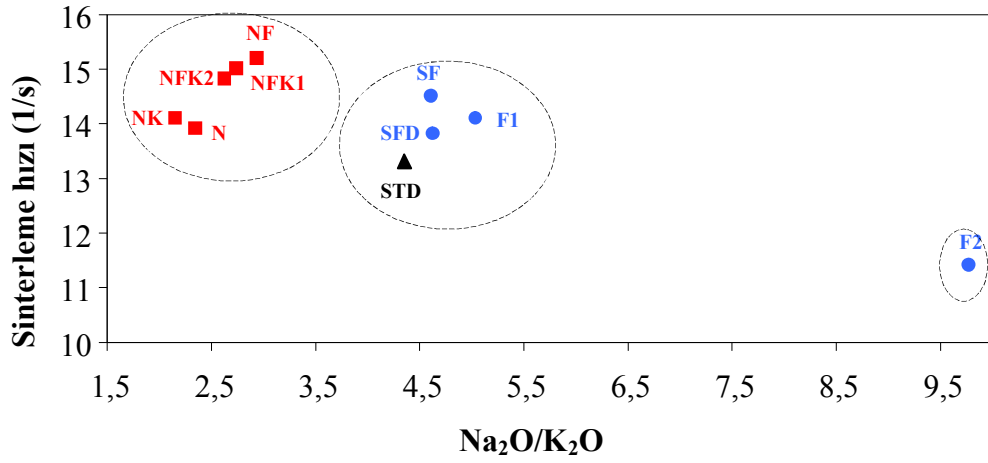
Şekil 4.40. Deneme reçetelerinde toplam alkali oranı ve büküm noktasındaki azamî sinterleme hızı (Mavi: Deneme-1, Kırmızı: Deneme-2)

Şekil 4.41’de, büküm noktası ile toplam alkali oranı arasındaki ilişki görülmektedir. Buna göre, deneme reçetelerinde toplam alkali oranı arttıkça büküm noktaları azalış eğilimi göstermektedir. Bu, pişirim sıcaklıklarının amorf faz miktarının pişirim sıcaklıklarında etken bir mekanizma olduğuna dair atılan varsayımı desteklemektedir. Fakat aynı alkali oranına sahip reçetelerin kimyasal bileşiminde göz önünde bulundurulması gerekmektedir. F1, F2 ve SF reçeteleri yaklaşık aynı alkali oranına sahiptir. F1 reçetesine spodumenin eklenmesi büküm noktasını yaklaşık 10 °C düşürmüştür. NF, NFK2, NK ve SFD yaklaşık aynı alkali oranına sahip olmalarına rağmen NK ve SFD en düşük büküm noktasına sahiptir.

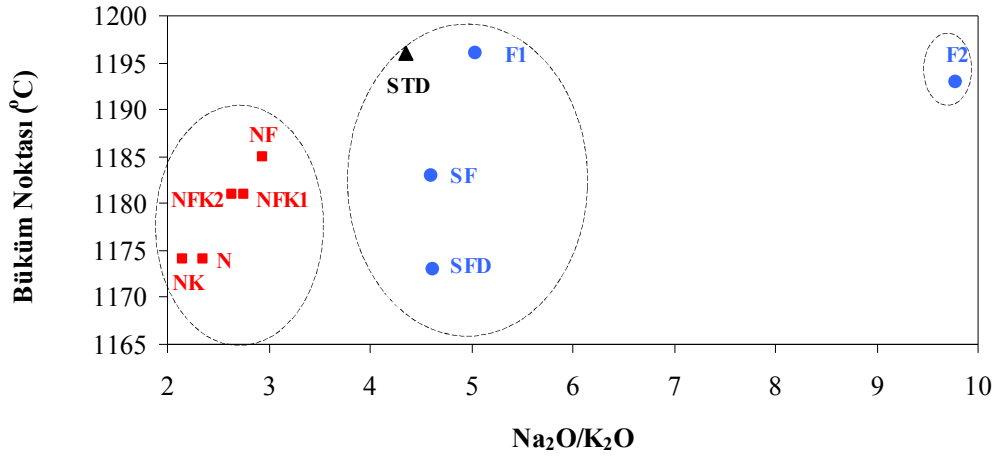


Şekil 4.41. Deneme reçetelerinde toplam alkali oranı ve büküm noktasındaki azamî sinterleme hızı (Mavi: Deneme-1, Kırmızı: Deneme-2)

Şekil 4.42’de, büküm noktasındaki küçülme hızı ile $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ arasındaki ilişki görülmektedir. Buna göre, küçülme hızı $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı arttıkça azalma eğilimindedir. Literatürde K^+ iyonu alkali oksitler içerisinde en yüksek katyon yarıçapına sahip iyondur dolayısıyla diğer alkali katyonlarına kıyasla viskoziteyi daha az düşürür (Shelby). Buna rağmen sıcaklığa bağlı olarak en hızlı sinterlenen reçetelerde bu reçetelerdir. Bununla birlikte NK ve N teorik $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ olan 1,96 değerine en yakın değeri alan reçetelerdir (Bölüm 4.4.4.3). Öte yandan büküm noktası ile $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ arasında doğrudan bir ilişki görülmemektedir (Şekil 4.43).



Şekil 4.42. Deneme reçetelerinde Na₂O/K₂O oranı ve sinterleme hızı (büküm noktası) ilişkisi (Büküm noktasındaki azamî sinterleme hızı)



Şekil 4.43. Deneme reçetelerinde Na₂O/K₂O oranı ve büküm noktası ilişkisi

4.4.5.2 Sinterleme kinetiği

Geleneksel seramik bünyelerin sinterleme kinetiğini incelemek için yapılan çalışmalarda genel olarak non-isothermal sıcaklık yöntemi (Bölüm 4.2.3) kullanılmıştır. Yapılan tüm çalışmalarda sinterleme mekanizmasının viskoz akış sinterlemesi olduğu kabul edilmiş ve hesaplanan aktivasyon enerji değerleri kıyaslanmıştır (Salam ve Chaklader 1978; Zanelli ve ark. 2004; Salem ve ark 2007; Jazayeri ve ark. 2007; Zanelli ve ark. 2008).

Standart, D-1 reçetelerinden SF (spodumen + sodyum feldispat) ile F1 (sodyum feldispat) ve D-2 reçetelerinden NF (nefelinli siyenit+sodyum feldispat) ile N (Nefelinli Siyenit) reçetelerinin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Sinterleme kinetiği kapsamında yapılan çalışmalarda, 10, 20, 30 °C / dakika olmak üzere üç farklı ısıtma hızı ve bunlara ait küçülme verileri kullanılmıştır.

Sinterleme kinetiği için yapılan çalışmada Eşitlik (4.25) kullanılmıştır. Eşitlik (4.26)'da zaman (t), sıcaklık (T) ve ısıtma hızı (β)'nın fonksiyonu olarak belirtilmiştir. Eşitlik (4.27)' de iso-thermal değerlerinde son iki terim sabit değerler almaktadır. Buna göre iso-thermal şartlarında $\ln y$, $\ln \beta$ 'nin bir fonksiyonu olarak çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi n değerini vermektedir (Şekil 4.44).

$$y = \frac{\Delta l}{l_o} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (4.24)$$

$$y = kt^n \quad \left(t = \frac{T}{\beta} \right) \quad (4.25)$$

$$\ln y = \ln k + n \ln \left[\frac{T}{\beta} \right] \quad (4.26)$$

$$\ln y = \ln k + n \ln [T] - n \ln \beta \quad (4.27)$$

Eşitlik (4.28)' de k değeri Arrhenius eşitliği ile ifade edilir (Kingery ve Narasimhan 1959). Eşitlik (4.30)' da $(\ln y - n \ln t)$, $\frac{1}{T}$ ' nin bir fonksiyonu olarak çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi Ea/R değerini vermektedir (Şekil 4.45).

$$k = k_0 \cdot \exp \left(\frac{-Ea}{RT} \right) \quad (4.28)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Ea}{RT} \quad (4.29)$$

$$\ln y - n \ln t = \ln k_0 - \frac{Ea}{RT} \quad (4.30)$$

y : Toplam küçülme

L_1 : t_1 zamanında bünyenin boyutu

k : Hız sabiti

n : Sinterleme mekanizmasına bağlı sabit

t : Süre

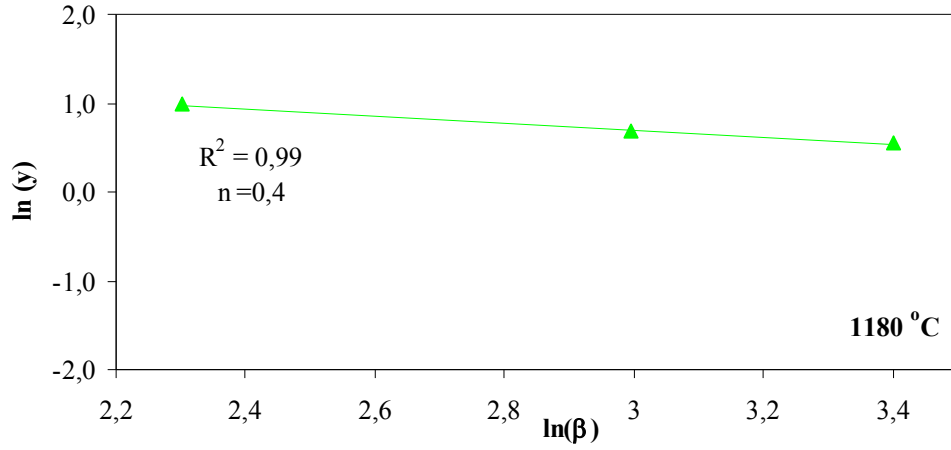
L_0 : Pişmeden önceki ilk boyut

Ea : Bünyenin aktivasyon enerjisi

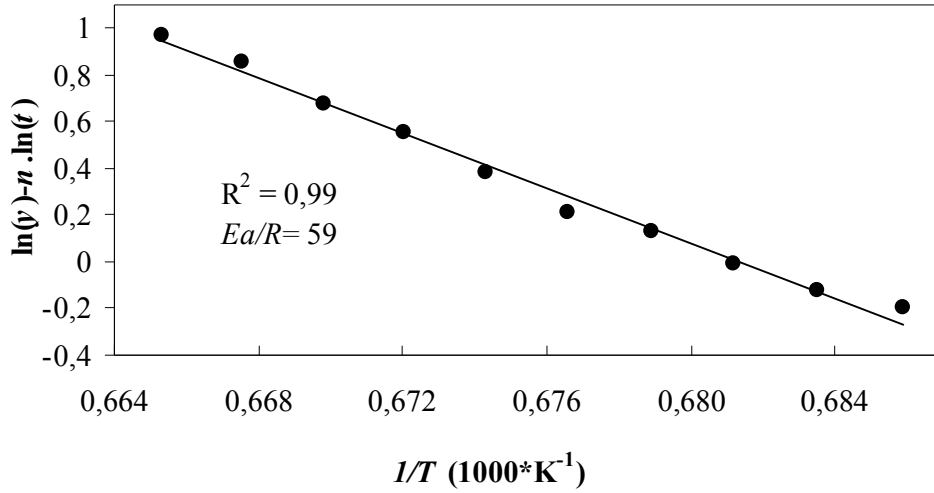
k_0 : Yapıya bağlı frekans faktörü

R : Gaz sabiti ($8,3145 J/mol.K$)

β : Isıtma hızı



Şekil 4.44. Deneme reçetesine ait 1180 °C'de küçülme değerlerinin ısıtma hızına bağlı olarak logaritmik değişimi



Şekil 4.45. $(\ln y - n \ln t)$ 'nin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Şekil 4.46'da, standart ve deneme bünyelerine ait n değerleri sıcaklığa bağlı olarak regrasyon katsayıları ile birlikte görülmektedir. Buna göre I. bölgede, regrasyon katsayılarında sapmalar bulunmakta ve dolayısıyla Eşitlik (4.25)'deki değişkenler arasında herhangi bir ilişki görülmemektedir. II. bölgede ise regrasyon katsayıları 1' e yakın değerler almaya başlamıştır.

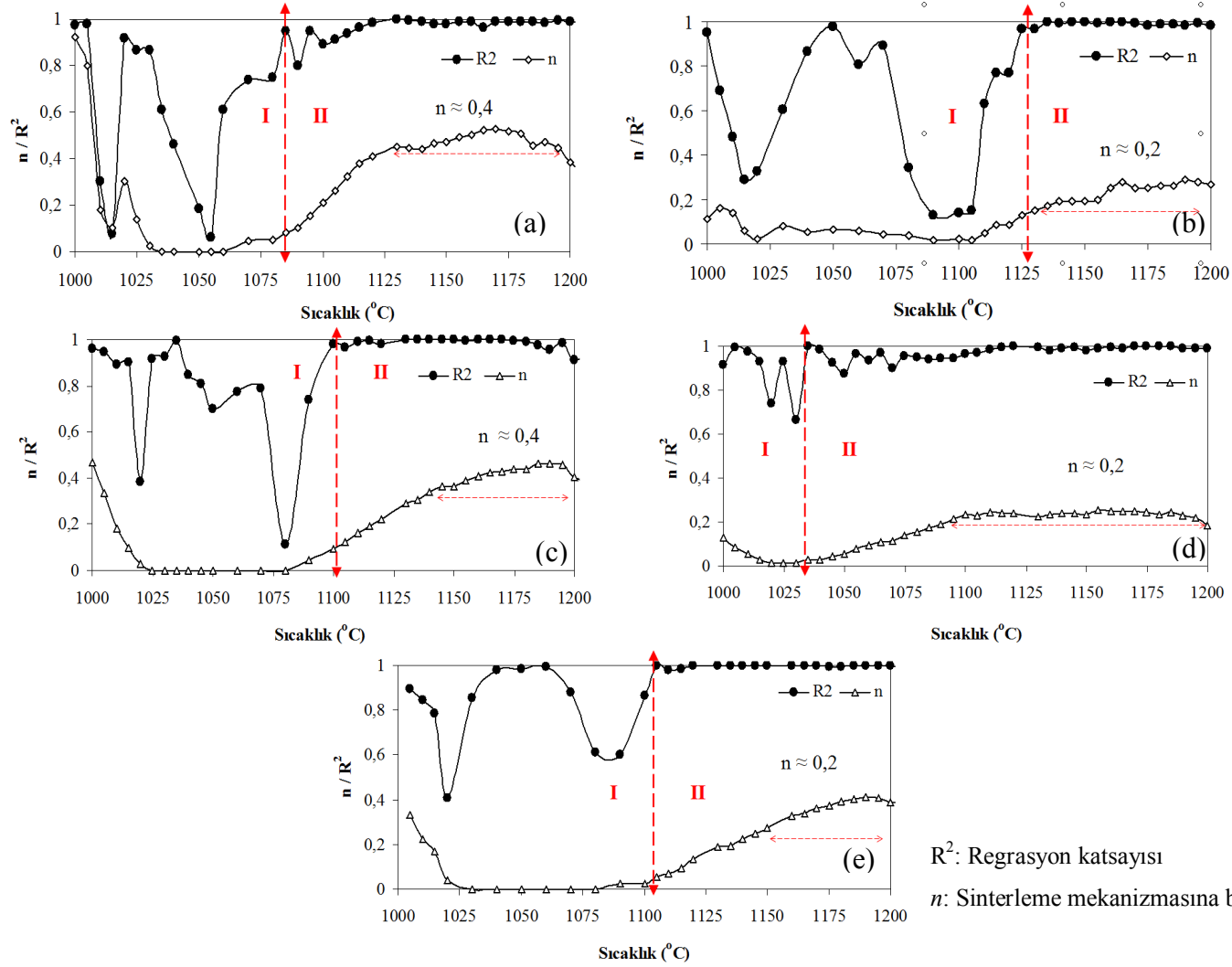
I. bölge sinterlemenin başlangıç aşamasıdır ve ilk amorf ve müllit fazları oluşmaya başlar (Bölüm 4.2.3). Bu bölgede, amorf fazın oluşumu ve müllit fazlarının gelişimi aynı anda işleyen iki mekanizmadır. Salam ve Chaklader (Salam ve Chaklader 1978), kil ile amorf faz arasında oluşan tepkimenin ve müllit oluşumunun sinterleme hızında etkili olduğunu belirtmişlerdir. Öte yandan aynı anda işleyen mekanizmalar birbirinden ayırt edilememektedir.

II. bölge sinterlemenin ara aşamasıdır ve silikanın ergiticilerle yaptığı ötektik sonucu amorf faz miktarı artar ve buna paralel olarak küçülme hızlanır (Bölüm 4.2.3). Bu bölgenin başlangıç sıcaklığı, STD, SF, F1 ve NF reçeteleri birbirine yakın değerler alırken, N reçetesi oldukça düşük bir değer almıştır (Çizelge 4.15). STD, SF, F1 ve NF bünyelerine ait n değerleri sıcaklığa bağlı olarak değişirken (Şekil 4.46 (a)-(d)), N bünyesindeki diğerlerine göre daha yavaş değişmiştir (Şekil 4.46(e)). Buna göre sinterleme hızını etkileyen baskın mekanizmalar, STD, SF, F1 ve NF bünyeleri için sıcaklığa bağlı olarak değişirken, N reçetesi için çok fazla değişmemiştir. Kingery (Salam ve Chaklader 1978), 1150 °C' ye kadar taneler arasında faz sınırı tepkimesinin, 1150 °C' den sonra ise çözünme-çökme tepkimesinin gerçekleştiğini ve ilk durum için n 'in 0,5, ikinci durum için ise 0,3 değerini aldığı belirtmiştir. STD, F1 ve N bünyeleri için ortalama n değeri yaklaşık 0,2 iken, SF ve N bünyeleri için 0,4' dür.

Çizelge 4.15. Standart ve deneme bünyelerine ait I. ile II. bölge sınır sıcaklık ve n değerleri

Bünyeler	*R ² ≈1	**n
STD	1100	0,2
SF	1085	0,4
F1	1125	0,2
NF	1100	0,4
N	1035	0,2

*R²= Regrasyon katsayısı, **n: Sinterleme kinetiğine bağlı sabit



Şekil 4.46 STD ve deneme reçetelerine ait regresyon katsayısı ve n değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi, (a) SF, (b) F1, (c) NF, (d) N, (e) STD

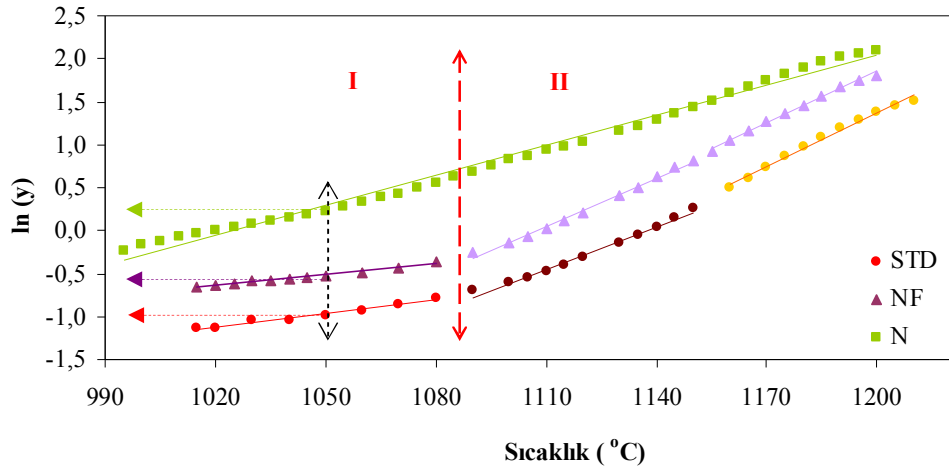
Küçülme değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak logaritmik değişimleri D-1 (NF ve N) ve D-2 (SF ve F1) reçeteleri için STD ile kıyaslamalı olarak sırası ile Şekil 4.47 ve 48’ de görülmektedir. Buna göre N bünyesi hariç diğer bünyelerin doğrularına ait eğimler, 1080 °C’ den sonra değişmekte ve birbirleriyle yaklaşık aynı değerleri almaktadır. Eğimler, I. bölgede 0,4-0,7 arasında değişirken II. bölgede 0,016-0,020 arasında değişmektedir (Çizelge 4.16). N reçetesinin eğimi ise değişmemekte ve her iki bölgede 0,012 değerini almaktadır (Çizelge 4.16). N reçete kimyasal bileşiminde Na₂O/K₂O oranının 1,96 değerine yakın olması düşük sıcaklıklarda amorf faz oluşumu sağlamış ve sıcaklık arttıkça sinterleme hızında tek baskın mekanizma olarak kalmıştır.

STD, NF ve N bünyelerine ait küçülmelerin logaritmik değerleri 1050 °C’ de sırası ile -1, -0,5 ve 0,25’dir (Şekil 4.47). Buna göre N ve NF bünyeleri STD reçetesinden her iki bölgede de eş sıcaklıklarda daha düşük küçülmelere sahiptir. Öte yandan SF ve F1 bünyelerinin küçülmeleri, I. bölgede STD ile aynı iken, II. bölgede STD bünyesinden daha düşük değerler almıştır. Buna göre D-1 reçetelerinde sodyum feldispat ile birlikte spodumenin kullanılması ya da STD reçetesinde sodyum feldispat oranının artırılması 1080 °C’ ye kadar etkin olmamaktadır.

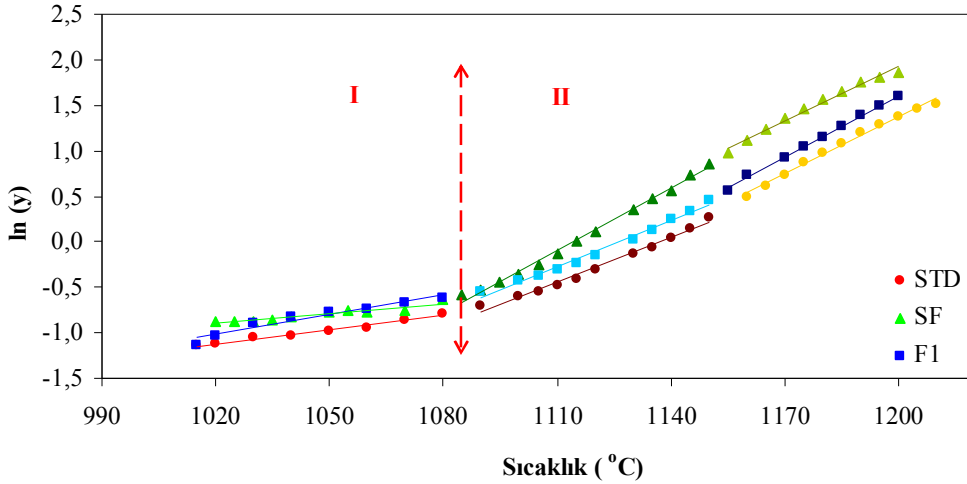
Çizelge 4.16. Şekil 4.46-47’ de (sayfa 87) bünyelere ait doğruların I. ile II. bölgelerdeki eğimleri ve eğimlerin regrasyon katsayıları

Bünyeler	I. Bölge		II. Bölge	
	*R ²	Eğim	R ²	Eğim
STD	0,98	0,005	0,99	0,016
SF	0,90	0,004	0,99	0,020
F1	0,93	0,007	0,99	0,017
NF	0,98	0,004	0,99	0,019
N	0,99	0,012	0,99	0,012

*R²: Regrasyon katsayısı



Şekil 4.47. STD, NF ve N bünyelerine ait küçülmelerin sıcaklığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.48. STD, SF ve F1 bünyelerine ait küçülmelerin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Çizelge 4.17' de reçetelerin aktivasyon enerjisi değerleri görülmektedir. Buna göre en yüksek ve en düşük aktivasyon enerjisine sahip reçeteler sırasıyla STD ve N reçeteleridir. Öte yandan alan-yazında hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri 150–1000 kJ/mol olarak geniş bir aralıkta verilmiş ve sinterleme mekanizmasının viskoz akış olduğu belirtilmiştir (Sallam ve Chaklader 1978; Dondi ve ark. 1999; Salem ve ark. 2007; Jazayeri ve ark. 2007; C.Zanelli ve ark. 2008). Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri alan-yazında belirtilen aktivasyon enerjisi aralığına uymaktadır. Fakat geleneksel seramik bünyelerin sinterlenmesinde baskın mekanizmaları açıklamak için bu aralık oldukça geniştir.

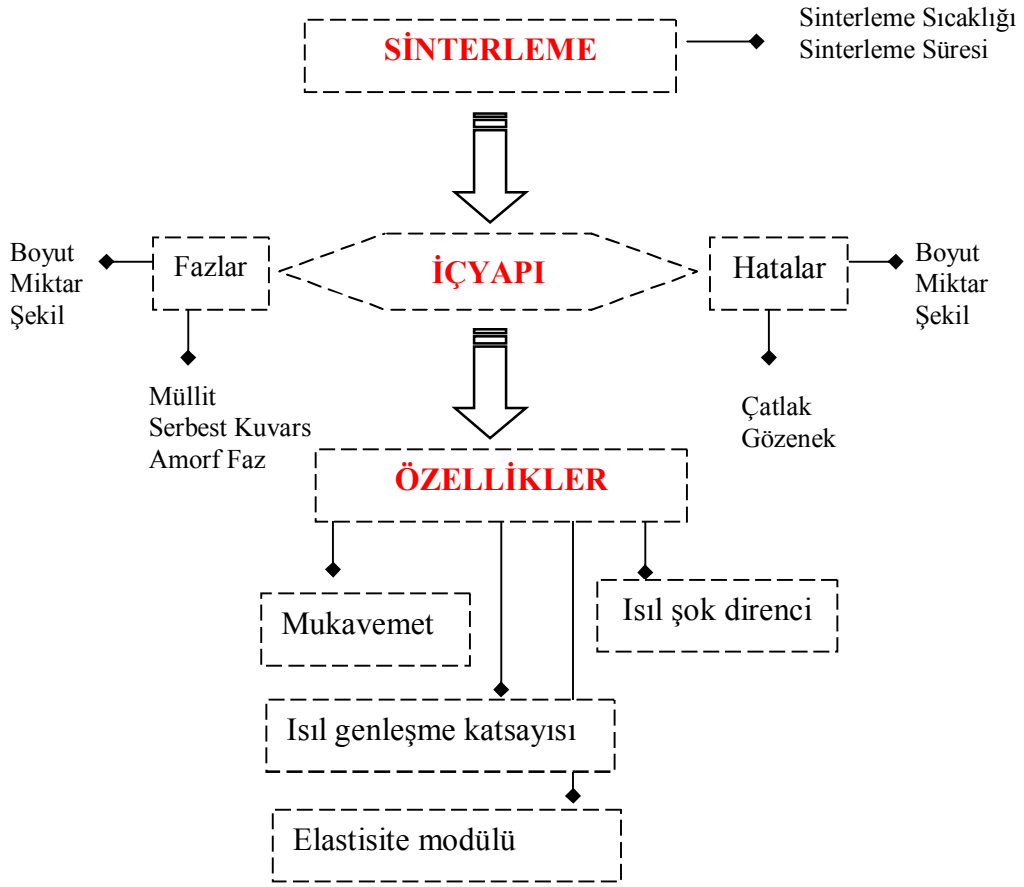
Çizelge 4.17' de SF bünyesinin viskozite ve aktivasyon enerjisi değerleri F1 bünyesinden daha düşük gelmiştir. Öte yandan amorf faz miktarları da yaklaşık aynı değerleri almıştır. Buna göre SF bünyesinde sodyum feldispat yerine ağırlıkça yaklaşık % 4 spodumenin kullanılması ile bünyenin viskozitesi ve aktivasyon enerjisi azalmıştır. Fakat F1 bünyesine göre SF bünyesinin viskozite ve aktivasyon enerjisi değerlerindeki bu azalma pişirim sıcaklıklarına çok fazla yansımamıştır. F1 bünyesi 1190 ° C sıcaklıkta pişerken SF bünyesi 1180 ° C sıcaklıkta pişmiştir.

Çizelge 4.17. STD, SF, F1 ve NF bünyelerinin aktivasyon enerjisi, viskozite değerleri ve amorf faz miktarları

Bünyeler	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol) (1150–1200 °C)	Viskozite (log(poise)) (1160 °C)	Amorf faz miktarı (%)
STD	318	10,50	56
SF	288	9,60	63
F1	307	9,77	64
NF	211	9,80	62

5. YAPI-ÖZELLİK İLİŞKİLERİ

Reçete çalışmaları kapsamında yapılan çalışmalarda D-1 ve D-2 reçeteleri; sinterleme sıcaklığının azalması ile sinterleme hızının artması amorf faz miktarı ve alternatif ergiticiler açısından tartışılmıştır. Buna bağlı olarak reçete bileşimlerinde yapılan değişikliklerin içyapıya ve teknik özelliklere etkisi yapı-özellik ilişkileri kapsamında tartışılmıştır (Şekil 5.1). Teknik özelliklerde elde edilen sonuçların endüstriyel şartlarda sağlayabileceği faydalar Bölüm 6' da tartışılmıştır.



Şekil 5.1. Yapı-özellik çalışmalarında izlenen yol ve kapsam

5.1. Amaç

Reçetelerde kuvars miktarındaki azalışa paralel olarak feldispat oranının artmasıyla bünyelerin teknik özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi

gerekmektedir. Öte yandan, seramik sağlık gereçleri açısından bünyenin kendi ağırlığına direnç göstermesi ve fonksiyonel özelliklerini koruyabilmesi için, teknik özellikleri belirleyen nedenler ortaya konmalıdır. Bu nedenlerden dolayı yapı-özellik ilişkileri kapsamında yapılan çalışmalarda, geliştirilen reçetelerin seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

5.2. Seramik Bünyelerin Fiziksel Özellikleri

Malzeme içerisinde bulunan fazların türü (şekli, dağılımı, kimyasal bileşimi) ve miktarı ürün performansını belirler (Richerson 1992). Mukavemet, ısıl genleşme katsayısı, elastisite modülü, ısıl şok direnci ürün performansını belirleyen fiziksel özellikler arasında yer almaktadır.

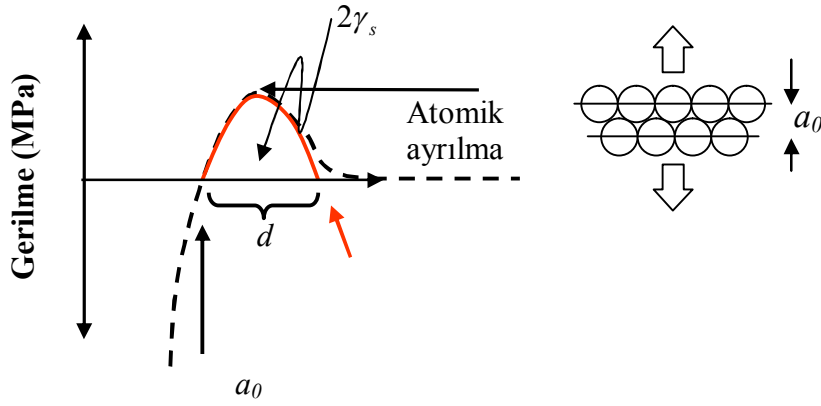
5.2.1. Mukavemet

Mukavemet malzeme içerisinde atomik bağları koparmak için gereken enerji miktarıdır (Richerson 1992). Malzemeye kuvvet uygulandıkça atomlar arası mesafe artar ve uygulanan kuvvete bağlı olarak oluşan gerilme belli bir noktaya kadar artış gösterir ve atomlar ayrıldıktan sonra gerilme azalır (Şekil 5.2). Gerilme esnasında atomlar arasındaki mesafenin artışı (d) gerilme olarak ifade edilir (Eşitlik 5.1). Gerilmeye karşılık gerilme eğrisinin altında kalan alan (Elastik+Plastik) kırılma yüzey enerjisi değerini verir. Eşitlik (5.2)' de malzemenin kuramsal mukavemeti (σ_{TH}), elastisite modülü (E), atomlar arası mesafe (a) ve kırılma yüzey enerjisi (γ_s) değerlerinden hesaplanmıştır (Richerson 1992).

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (5.1)$$

l_0 : Bünyenin ilk uzunluğu

Δl : Gerilmeye bağlı malzemenin uzunluğundaki değişim

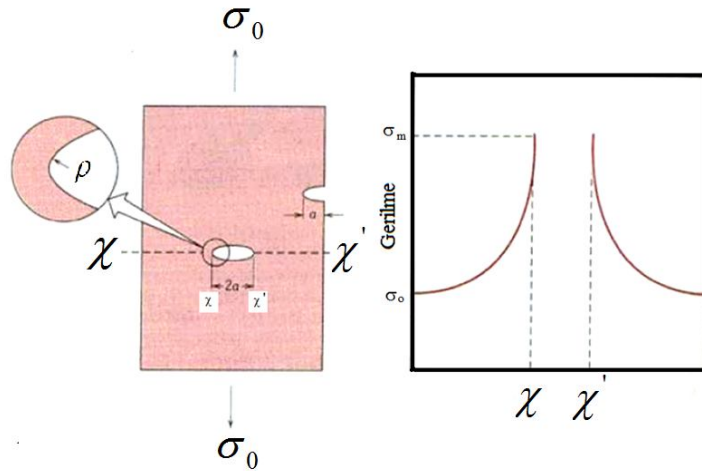


Şekil 5.2. Atomlar arası mesafeye bağlı olarak oluşan gerilmenin değişimi

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{\gamma_s E}{a_0}} \quad (5.2)$$

σ_{th} : Kuramsal mukavemet γ_s : Yüzey gerilmesi d : Atomlar arası mesafenin değişimi
 a_0 : Atomlar arası mesafe E : Elastisite modülü

Malzeme, içerisinde üretim ve mikro yapı gelişimi esnasında oluşan hatalar yüzünden kuramsal mukavemet değerine ulaşamamaktadır. Çünkü çatlak, gözenek ve kırık gibi hatalar malzeme içerisinde gerilme yoğunlaşma bölgeleri oluştururlar (Callister 1994). Inglis (Orowan 1949), elips şekilli çatlak ucundaki gerilme miktarını Eşitlik (5.3)' ü kullanarak hesaplamıştır (Şekil 5.3). Buna göre uygulanan yüke bağlı olarak oluşan gerilme (σ_0), çatlak ucuna doğru artar ve çatlak ucunda azami değerine (σ_m) ulaşır.



Şekil 5.3. Malzemeye uygulanan yüke bağlı olarak malzeme içerisinde oluşan gerilmenin değişimi (Callister 1994) χ

$$\sigma_m = \sigma_0 \left(1 + 2\sqrt{\frac{a}{\rho}} \right) \cong 2\sigma_0 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (5.3)$$

σ_m : Çatlak ucundaki gerilme

σ_0 : Malzemeye uygulanan gerilme

a: Çatlağın yarıçapı

2a: Çatlak boyu

ρ : Çatlak ucu eğriliğinin yarıçapı

$\rho \ll 2a \Rightarrow \rho = b^2/a$

$\chi - \chi'$: Uygulanan yüke paralel eksen

Malzeme içerisinde oluşan hatalarla malzeme mukavemeti arasındaki ilkinel ilişkiyi Griffith kırılma mekaniği adı altında incelemiştir ve Inglis'in bulduğu eşitlikleri kullanmıştır (Sack 1946). Buna göre malzemeye kuvvet uygulandığı zaman malzemede bulunan çatlaklar ilerlemeye başlar ve yeni çatlak oluşmaz. Çatlaklar ilerledikçe yeni yüzeyler oluşur ve sistemdeki serbest enerji artmaya başlar. Eşitlik (5.4)' de mukavemet, çatlak ile beraber oluşan yeni yüzeylerin özgül enerjisi, elastisite modülü ve çatlak boyu cinsinden ifade edilmiştir. Serbest enerji arttıkça malzeme kararsız hale gelir ve aniden kırılır (Sack 1946). Kırılgan malzemede çatlağın ilerlemesini açıklamak için geliştirilen model elastisite gerinme enerji modelidir (Callister 1994).

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

E: Elastisite modülü, γ_s : özgül yüzey enerjisi, a: çatlağın yarı boyu

Mükemmel esnek bir bünyede mevcut bulunan çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerjiye kırılma enerjisi denir. Eşitlik (5.5)' e göre malzemede çatlağın ilerlemesi sonucu oluşan yeni yüzeyler ile malzeme içerisindeki gerinme miktarı ve buna bağlı olarak elastisite enerjisi azalır (Callister 1994).

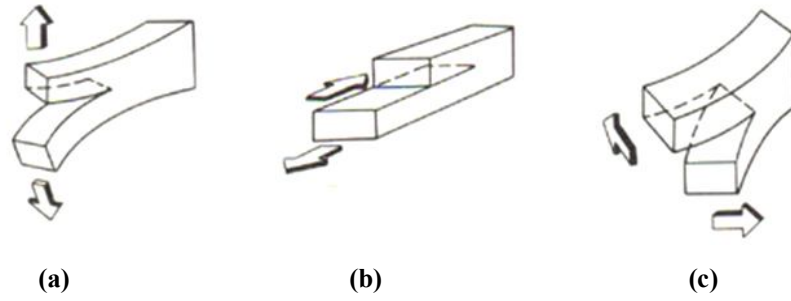
$$\delta\tau = G\delta \quad (5.5)$$

$\delta\tau$: Yeni kırılma yüzeyi oluşturmak için gerekli olan enerji

G: Çatlak ucunda birim alana düşen serbest kalan enerji miktarı

δ : Çatlak boyundaki artışı

Mukavemet ve kırılma kritik çatlak boyutu açısından açıklanmaya çalışılmıştır. Diğer bir yaklaşım ise çatlak yüzeyinin değişimi ve çatlak ucundaki gerilme miktarına göre yapılan kırılma mekaniği yaklaşımıdır. Çatlak ucundaki gerilme yoğunluğu, gerilme yoğunluk çarpanı olarak ifade edilir. Gerilme yoğunluk çarpanı, uygulanan kuvvet çatlağa dik olarak geliyorsa K_I , paralel olarak geliyorsa K_{II} ve K_{III} olarak ifade edilir (Şekil 5.4). Tip I olan K_I genelde çekme ve eğilme mukavemet ölçümlerinde geçerlidir ve seramik malzemelerin gerilme yoğunluk çarpanı olarak ifade edilir.



Şekil 5.4. Çatlak yüzeyi ayrışmasının üç tipi, (a) Tip I; açık yâda çekme tipi (K_I), (b) Tip II; kayma tipi (K_{II}), (c) Tip III; ayırma tipi (K_{III})

Tip I gerilme yoğunluk çarpanınının diğer değişkenlerle olan ilişkisi, düzlem gerilmesi (plain-stress) için Eşitlik (5.6) ve düzlem gerinmesi (plain-strain) için (5.7)' de ifade edilmiştir.

$$G = \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right) K \quad (5.6)$$

$$G = \frac{K^2}{E} \quad (5.7)$$

G: Çatlak ucunda birim alana düşen serbest kalan enerji miktarı

ν : Poison oranı

K: Gerilme yoğunluk çarpanı

E: Elastisite modülü

5.2.1.1 Mukavemeti etkileyen değişkenler

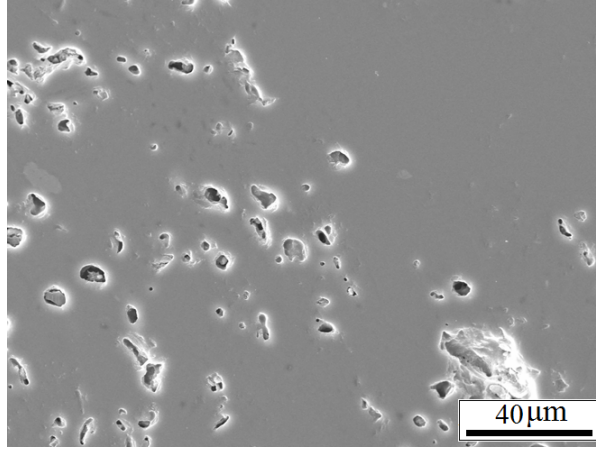
Geleneksel seramik bünyelerin mukavemetini etkileyen ana değişkenler malzemenin şekillendirme ile sinterleme aşamalarında ortaya çıkan hatalar (gözenek ve çatlak) ve malzeme içindeki mevcut fazlardır (Çizelge 5.1)

Çizelge 5.1. Mukavemeti etkileyen değişkenler

Gözenek		Faz	
Miktar		Miktar	
Şekil	Küresel	Tür	Amorf
	Elips		Kristal
Konum	Gözenek-çatlak birleşimi	Şekil	Küresel
	Gözenekler arasındaki mesafe		İğnesel
Boyut ve dağılım		Boyut ve dağılım	
		Isıl genişleme katsayısı	

Gözenekler

Sistemde bulunan gözenek miktarı arttıkça uygulanan yükü taşıyacak alan azalır ve bünyede uygulanan yüke karşı oluşan gerinim artar (Richerson 1992). Gözenek şekli olarak, küresel şekilli gözenekler elips şekilli gözeneklere göre daha az gerilme bölgeleri içerirler. Bunun nedeni Bölüm 5.1.1’ de açıklanmıştır. Fakat malzeme içerisinde bulunan gözeneklerin hepsi küresel değildir. Şekillendirme ve sinterleme aşamalarında gözeneklerin bazıları küresel şekil alırken büyük bir çoğunluğu elips şeklinde kalır (Dorey 2002). Şekil 5.5’ de seramik sağlık gereçleri bünyesine ait parlatılmış yüzeyin ikincil taramalı elektron mikroskobu görüntüsünde küresel ve elips şekilli gözenekler görülmektedir. Şekilde, küresel gözenekler elips şekilli büyük gözeneklerin arasında dağılmıştır.



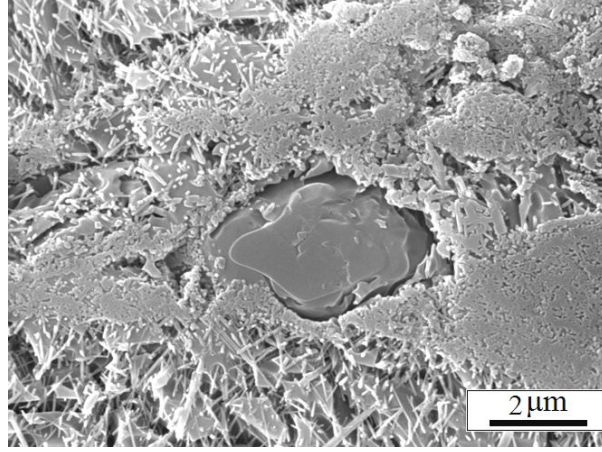
Şekil 5.5. STD bünyesine ait parlatılmış yüzeyin SEM ikincil elektron görüntüsü

Gözeneklerin şekli ve çatlaklarla olan etkileşimine ek olarak malzeme içerisindeki konumu mukavemeti etkileyen diğer önemli bir değişkendir. Malzemeye yük uygulandığı zaman malzeme yüzeyi ile gözenek arasında kalan bölgede çatlaklar oluşur ve çatlağın boyu gözenek ile bu mesafenin toplamına eşit olur (Riceherson 1992).

Fazlar

Porselen bünyelerin mukavemeti gözenek oranı dışında, kristal tipine, kristal boyutu ve şekline ve kristal/amorf faz oranına bağlıdır (Rado 1969). Porselen bünyelerin mukavemeti üzerine mikroyapı içerisinde oluşan fazlarla ilgili olarak üç farklı hipotez geliştirilmiştir. Bunlar müllit hipotezi, dağılan fazla mukavemet (dispersion strengthening hypothesis) hipotezi ve matris güçlendirme hipotezidir (Carty ve Senepati 1998).

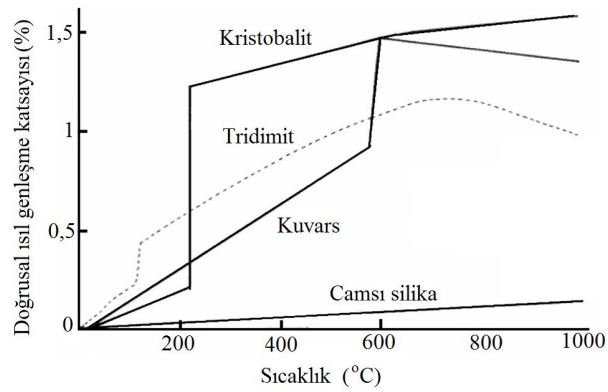
Müllit hipotezine göre, yüksek boy/en oranına sahip müllit kristallerinin oluşturduğu ağ yapısı, porselen bünyeye mukavemet kazandırır (Rado 1969). Şekil 5.6'da feldispat ve kil kalıntısı karışımından uzamaya başlamış müllit kristalleri görülmektedir. Kil kalıntısı alümina kaynağı oluşturur ve feldispat içerisinde bulunan toprak alkali iyonları (Na^+, K^+) müllit kristallerinin çekirdeklenip uzayabileceği ortamı oluştururlar (Iqbal ve Lee 2000). Özellikle yüksek müllit miktarı, yüksek oranda müllit kristallerinin kenetlenmesi demektir bu da mukavemeti arttırır.



Şekil 5.6. STD bünyesine ait dağılmış yüzeyin SEM ikincil elektron görüntüsü

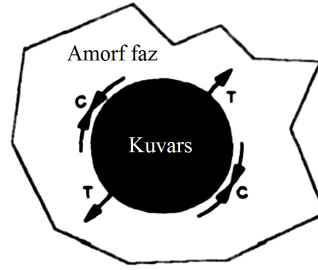
Dağılan fazla mukavemet hipotezine göre, porselen bünyede camsı fazda kuvars ve müllit gibi dağılan taneler, oluşan çatlakların boyutunu sınırlandırarak mukavemeti artırır (Carty ve Senapati 1998).

Matriks güçlendirme hipotezine göre, amorf faz ile kristal fazların ısıl genişleme katsayıları arasındaki farktan dolayı oluşan basma gerilmeleri yapıya mukavemet sağlar. Şekil 5.7’ de kuvarsın ve oda sıcaklığındaki polimorflarının sıcaklığa bağlı genişleme davranışları görülmektedir. Buna göre ısıtıldığında kuvars 573 °C, tridimit 105 °C ve kristobalit 270 °C civarında ani bir hacimsel genişleme göstermektedir. Seramik sağlık geççeri bünyelerinde kuvarsın kristal formu α kuvars olduğu için tridimit ve kristobalitte oluşan hacimsel genişlemeler dikkate alınmaz (Fortuno 2000c).



Şekil 5.7. Kuvarsın polimorflarının sıcaklığa bağlı olarak doğrusal ısıl genişlemelerinin değişimi (Kingery 1960c)

Geleneksel seramik bünyeler soğumaya başladığında, deformasyon ve camsı fazın viskozitesi cam geçiş sıcaklığına (≈ 850 °C) kadar kalıntı gerilmelerin oluşumunu engeller (Carty ve Senepati 1998). Cam geçiş sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 573 °C civarında $\beta \rightarrow \alpha$ kuvars dönüşümü gerçekleşir ve kuvars tanesinin hacminde yaklaşık % 2 oranında bir azalma meydana gelir (Carty ve Senepati 1998). Kuvars tanelerinin hacmindeki ani azalma sonucu amorf fazda çekme gerilmeleri oluşurken, kuvars tanesi içerisinde basma gerilmesi oluşur. Bunun sonucunda kuvars tanesi amorf fazdan ayrılır ve kuvars kristalinin etrafında küresel çatlaklar oluşturur (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. Kuvars tanesinin etrafında oluşan basma ve çekme gerilmeleri, T: Çekme gerilmesi, C: Basma gerilmesi, $\alpha_{Kuvars} (23 \times 10^{-6})$, $\alpha_{Amorf Faz} (3 \times 10^{-6})$ (Carty ve Pinto 2002)

Ana faz ile içerisinde dağılmış ikinci faz arasında ki ısı genleşme katsayısı farkından dolayı oluşan toplam gerilme Eşitlik (5.8) ile ifade edilir. Eğer ikinci faz ana fazdan daha yüksek ısı genleşme katsayısına sahipse, p (gerilme) değeri eksi bir değer alır ve tane etrafında küresel çatlaklar oluşur.

$$p = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1+V_m}{2E_m} + \frac{1-2V_p}{E_p}} \quad (5.8)$$

$\Delta\alpha$: Ana faz ve ikinci faz arasında ki genleşme katsayısı farkı

ΔT : Sistemin soğutma aralığı

V_m : Ana faz poisson oranı, V_p : İkinci fazın poisson oranı

E_m : Ana faz elastisite modülü, E_p : İkinci fazın elastisite modülü

P = Toplam gerilme

Alan-yazında porselen bünyelerin mukavemetini belirleyen mekanizmalar hakkında birçok çalışma mevcuttur. Çizelge 5.2’ de konu ile ilgili yapılan çalışmalar ve mukavemeti etkileyen etken mekanizmalar kısaca özetlenmiştir.

Çizelge 5.2. Porselen bünyelerinin mukavemeti üzerine yapılan çalışmalar

Kaynak	Baskın mekanizmalar
Mattyasovszky ve Zsonay (1957)	Kuvars tane boyutu
Oral ve arkadaşları (1983)	Kuvars miktarı Amorf faz miktarı Gözenek şekli Gözenek ve çatlak birleşimi
Kobayashi ve arkadaşları (1992)	Kuvars tane boyutu Gözenek boyutu ve şekli Gözeneklerin yerleşimi
Leonelli ve ark. (2001)	Kuvars tane boyutu
Ece ve Nakagawa (2002)	Kuvars tane boyutu Gözenek şekli
Carty ve Pinto (2002)	Kuvars tane boyutu
Bragança ve Bergman (2003)	Yığınsal yoğunluk Çatlaklar
Stathis ve ark. (2004)	Kuvars tane boyutu Gözenek şekli
Zanelli ve ark. (2004b)	Gözeneklilik miktarı
Bragança ve arkadaşları (2006)	Kuvars tane boyutu
Carbajal ve ark. (2007)	Kuvars

Yapılan tüm çalışmalarda kuvars tane boyutu ortak değişkendir. Soğuma esnasında kuvars tanesi etrafında oluşan çevresel çatlaklardan dolayı, alan yazında yapılan çalışmalarda kuvars tane boyutunun mukavemet üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda ortalama 10–30 µm tane boyutuna sahip kuvars tanelerinin bünyeye azamî mukavemet değerini kazandırdığı belirtilmiştir (Mattyasovszky ve Zsonay 1950; Kobayashi ve arkadaşları 1992; Leonelli ve ark. 2001; Ece ve Nakagawa 2002; Carty ve Pinto 2002; Stathis ve ark. 2004; Bragança ve arkadaşları 2006). Leonelli ve ark. (Leonelli ve ark. 2004), mikroyapıda oluşan çatlakların feldispat taneleri çevresinden geçip kuvars tanesine gelince durduğunu ve bunun nedeni olarak, kuvars içerisinde oluşan basma gerilmelerinin çatlağın ilerlemesi için gereken enerjiyi sönmülediğini belirtmişlerdir. Aynı şekilde Stathis ve ark. (Stathis ve ark. 2004), 5–20 µm boyut dağılımına sahip kuvars tanelerinde, < 5 µm ve 20–40 µm boyut dağılımına sahip kuvars tanelerine göre daha yüksek basma gerilmesi oluştuğunu ve bu nedenle

mukavemet değerinin arttığını belirtmişlerdir. Öte yandan, Carty ve Pinto (2002), kuvars ve alümina içeren bünyelerde kuvars tane boyutuna bağlı olarak oluşan gerinme ve gerilme değerlerini incelemişlerdir. Buna göre kuvars tane boyutu azaldıkça kuvars tanesi içerisinde daha az kalıntı gerilme oluşmakta ve malzeme yüzeyine uygulanan yük ana faz tarafından karşılanarak kırılma için gereken süre uzamaktadır.

Yapılan çalışmalarda kuvars tane boyutuna ek olarak, müllit miktarı ve boyutunun mukavemet üzerindeki etkisi incelenmiş ve müllit miktarının mukavemet üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı vurgulanmıştır (Kobayashi ve arkadaşları 1992; Leonelli ve ark. 2001; Ece ve Nakagawa 2002; Stathis ve ark. 2004). Zanelli ve ark. (Zanelli ve ark. 2004b), mukavemetin müllit faz miktarından bağımsız olduğunu ve gözeneklilik değerinin; mikroyapısal hataların; büyük tanelerin mukavemet üzerinde daha baskın olduğunu belirtmişlerdir.

Kuvars tane boyutu ve müllit fazından başka şekillendirme ve sinterleme esnasında oluşan gözenekler, mukavemeti etkileyen ikinci mekanizma olarak incelenmiştir. Oral ve ark. (Oral ve ark. 1983), düşük oranda amorf faz içeren bünyede (< % 50 ağ.) mukavemet üzerinde kuvars miktarının baskın değişken olduğunu, yüksek oranda amorf faz içeren (>% 50 ağ.) bünyede ise kuvars tanesi etrafında oluşan çatlaklar ile gözeneklerin birleşiminin baskın değişken olduğunu belirlemişlerdir. Buna ek olarak küresel olmayan gözeneklerin çatlak başlangıcını oluşturan gerilme bölgeleri olduğunu vurgulamışlardır. Kobayashi ve ark. (1992), ince dağılmış yuvarlak şekilli kapalı gözenekler ile mukavemetin denetlenebileceğini ve ince taneli kuvarsın yapıda homojen olarak dağıtılması ile çatlaklara karşı engel oluşturulabileceğini vurgulamışlardır. Aynı şekilde Ece ve Nakagawa (Ece ve Nakagawa 2001), yuvarlak gözeneklerin yapıda homojen bir şekilde dağıtılması ile mukavemetin denetlenebileceğini belirtmişlerdir. Buna ek olarak Stathis ve ark. (Stathis ve ark. 2004), küçük yalıtılmış gözenekler içeren bünyelerde toplam gözenek miktarının mukavemet üzerinde önemli bir değişken olmadığını ve toplam gözenek değerinin ancak birbirine bağlı gözeneklerin bulunduğu sistemlerde mukavemeti etkileyen değişken olduğunu belirtmişlerdir. Bunun aksine Bragança ve Bergman (Bragança ve Bergman 2002), yığınsal yoğunluğun mukavemet üzerinde baskın mekanizma olduğunu ve amorf fazın

kristal fazları tamamen sardığı zaman yüksek mukavemet değerleri elde edilebileceğini vurgulamışlardır.

5.2.2. Isıl genleşme katsayısı

Isıl genleşme, malzemenin sıcaklığa bağlı olarak uzunluğunun ve hacminin artmasıdır. Eşitlik (5.9), malzemenin sıcaklık karşısında doğrusal olarak uzunluğundaki değişimini ifade ederken, Eşitlik (5.10) hacmindeki değişimi ifadede eder (Kingery 1960c).

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\delta L}{\delta T} \right)_p \quad (5.9)$$

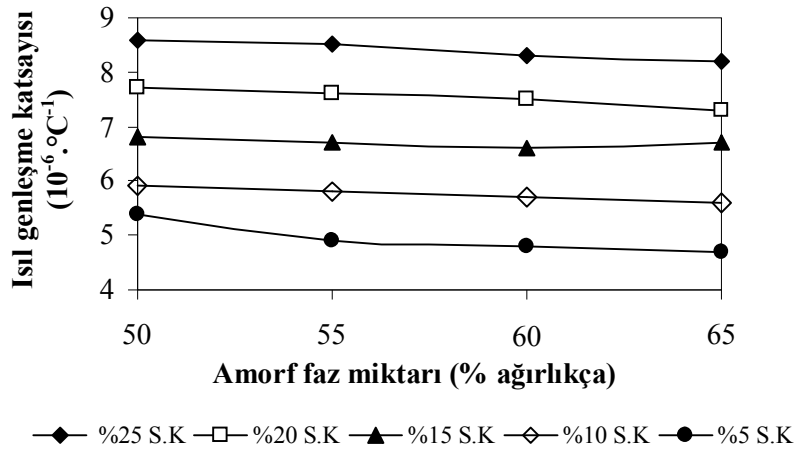
$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p \quad (5.10)$$

Seramik sağlık gereçleri bünyesi camsı faz ve kristal fazın bir arada bulunduğu karma yapılı (kompozit) bir malzeme özelliği taşır (Callister 1994). Kristal fazlardan serbest kuvars miktarı, bünyenin ısıl genleşme özelliğini etkileyen en önemli değişkendir.

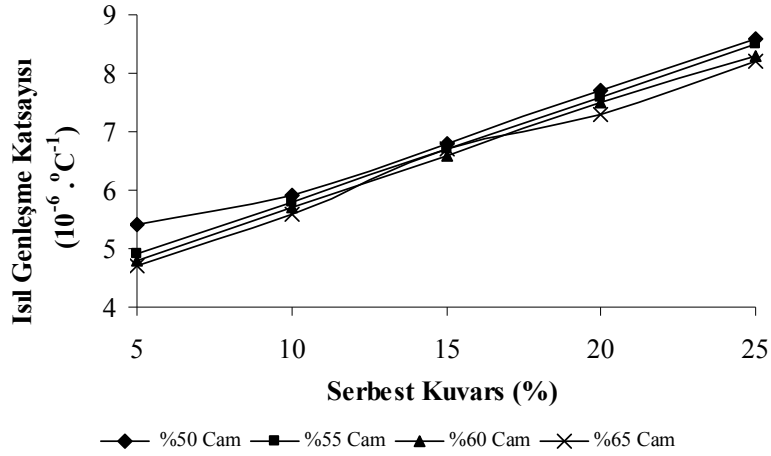
Porselen bünyede $\alpha_{Ku\ var\ s} (23 \times 10^{-6}) > \alpha_{Müllit} (4 \times 10^{-6}) > \alpha_{Amorf\ Faz} (3 \times 10^{-6})$ olmasından dolayı serbest kuvars arttıkça ısıl genleşme katsayısı artmaktadır (Bragança ve ark. 2006). Eşitlik (5.10)' da fazların ısıl genleşme katsayısı değerlerinden bünyenin kuramsal genleşme katsayısı hesaplanmıştır. Buna göre amorf faz arttıkça ısıl genleşme katsayısı fazla bir değişiklik göstermemiştir (Şekil 5.9).

Bunun aksine serbest kuvars miktarı arttıkça ısıl genleşme değerleri doğrusal olarak artış göstermiştir (Şekil 5.10).

$$\alpha_{Bünye} = \frac{\alpha_{Amorf\ Faz} \cdot V_{Amorf\ Faz} + \alpha_{Ku\ var\ s} \cdot V_{Ku\ var\ s} + \alpha_{Müllit} \cdot V_{Müllit}}{V_{Amorf\ Faz} + V_{Ku\ var\ s} + V_{Müllit}} \quad (5.10)$$



Şekil 5.9. Amorf faz miktarına göre kuramsal ısı genleşme katsayısının değişimi



Şekil 5.10. Kuvars miktarına göre kuramsal ısı genleşme katsayısının değişimi

5.2.3. Elastisite modülü

Elastisite modülü, esnek gerinme ile gerilme arasındaki oran olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 5.12).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5.12)$$

E = Elastisite modülü

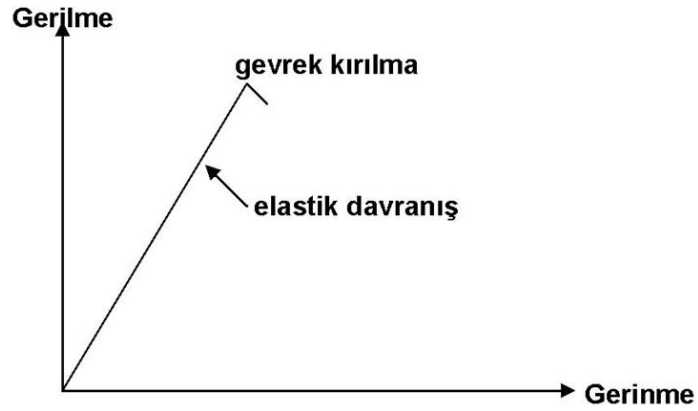
σ = Gerilme

ε = Esnek gerinme

Elastisite modülü malzeme içerisindeki atomlar arasındaki bağ mukavemeti tarafından denetlenmektedir (Richerson 1992a). Atomların arasındaki bağ mukavemeti arttıkça, atomlar arasındaki mesafeyi arttırmak için gereken kuvvet miktarı ve dolayısıyla elastisite modülü değeri artmaktadır.

Bir malzemeye yük uygulandığında, uygulanan birim alanda çeşitli yönlerde deformasyonlar meydana gelir. Deformasyonların çeşidi ve miktarı malzemedeki mikro yapıya, atomsal bağlanma kuvvetlerine, gerilmeye ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir (Richerson 1992a). Seramik malzemeye yük uygulanmaya başlandığında çok düşük yüklerde gözlenebilir bir deformasyon oluşmaz ancak yüklemeye devam edilirse yükün miktarına göre çeşitli düzeylerde deformasyon meydana gelebilir.

Şekil 5,11’de genel olarak seramiklerde görülen gerilme-gerinme davranışı verilmiştir. Yük kırılmaya yol açan kritik değere gelmeden durdurulur ve azaltılarak sıfır noktasına getirilirse seramikler sahip oldukları başlangıç şekline geri dönerler. Bu durum yalnızca elastisite bölge sınırlarında geçerlidir.

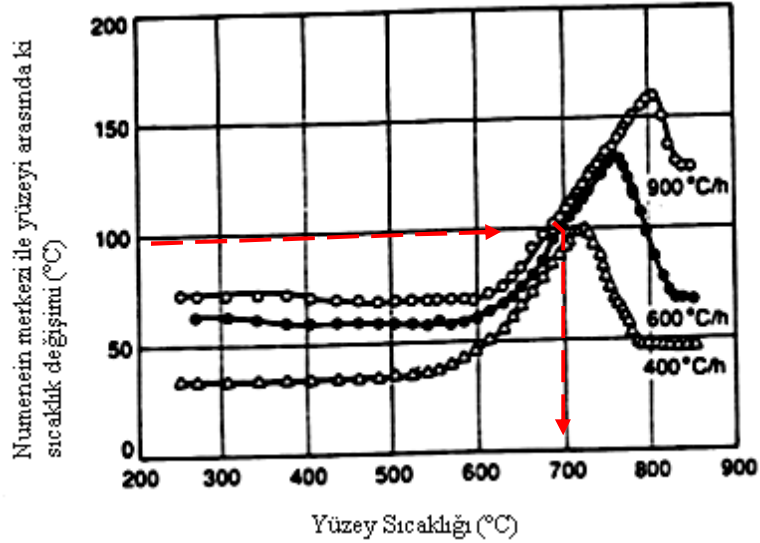


Şekil 5.11. Seramikler için gerilme-gerinme diyagramı (Stubna ve ark. 2008)

Tabakalı yapıdaki kil, grafit ve mika gibi seramik malzemelerde elastisite 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 bağdaşık kabul edilmektedir. Dolayısıyla da elastisite modülü her yön için sabit kabul edilir (Richerson 1992a).

5.2.4. Isıl şok direnci

Soğutma hızına ve malzemenin özelliklerine bağlı olarak malzemenin kesiti boyunca sıcaklık farklılıkları oluşur (Henshall ve ark. 1995). Geleneksel seramik malzemeler yalıtkan olduğu için ısı aktarımının iletim yoluyla gerçekleştirilmesi zordur (Remmey 1997). Örneğin porselen bünyenin 200 °C’ de ısı iletim katsayısı 1,9 W/m.K iken aynı sıcaklık değerinde silisyum karbürün (SiC) 100 W/m.K’ dir (Moore 1995). Bu nedenle fırındaki ısı enerjisinin ürünün dış kısımlarından iç kısımlarına aktarılması için gereken süre kütle büyüdükçe artmaktadır. Bu nedenle malzemenin ısı iletim katsayısına ve kalınlığına bağlı olarak ısıtma/soğutma hızı arttıkça malzeme içerisinde sıcaklık farkı oluşur (Remmey 1997). Şekil 5.12’de yüzey sıcaklığı 700 °C olan 25 mm kalınlığındaki geleneksel seramik bünyede ısıtma hızını 400 °C / saat’den 900°C/saat’e çıkarınca numunenin yüzeyi ile merkezi arasındaki sıcaklık farkı 100 °C artmıştır.



Şekil 5.12. 25 mm kalınlığındaki geleneksel seramik bünyenin verilen ısıtma hızlarında merkezi ile yüzeyi arasında ki sıcaklık farkı (Manfredini ve Penisi 1995)

Eşitlik (5.13) ısı şok direnci ile malzemenin fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi vermektedir (Davidge 1936). Buna göre aynı sıcaklık farkında ürünün, genişleme katsayısı ve elastisite modülü arttıkça ısı şoka uğrama tehlikesini

arttırmaktadır. Öte yandan, mukavemet ve ısı iletim katsayısının artması ile ısı ılık şok direnci artmaktadır (Davidge 1936).

$$R' = \Delta T \times k = \frac{\sigma(1 - \nu)k}{\alpha E} \quad (5.13)$$

σ : Gerilme

ν : Posison oranı

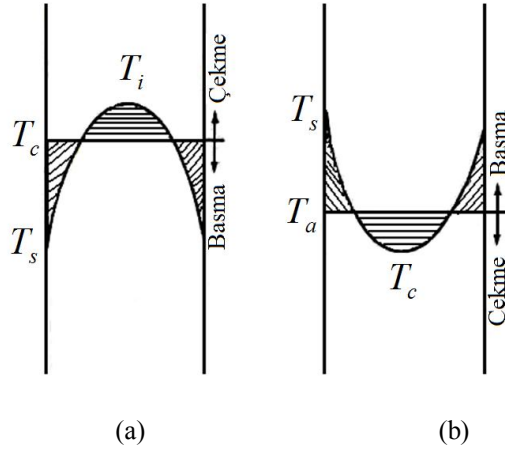
k : Isıl iletim katsayısı

α : Isıl genleşme katsayısı

E: Elastisite modülü

ΔT : Sıcaklık farkı

Soğutma esnasında yüzeyde çekme gerilmesi oluşurken iç kısımlarda basma gerilmesi oluşur (Şekil 5.13(a)). Isıtma esnasında ise yüzeyde çekme gerilimi oluşurken iç kısımlarda basma gerilimi oluşur (Şekil 5.13(b)).



Şekil 5.13. Isıtma ve soğutma esnasında bünye içerisindeki sıcaklık dağılımı (a) soğutma (T_s : Yüzey sıcaklığı, T_i : Merkez sıcaklık, T_c : Ortalama sıcaklık), (b) ısıtma (T_s : Yüzey sıcaklığı, T_c : Merkez sıcaklık, T_a : Ortalama sıcaklık) (Kingery 1960c)

Eşitlik 5.14'de malzemenin yüzeyi ile merkezi arasındaki sıcaklık farkının ürün kalınlığı ve soğutma hızı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir (Robinson 1995).

$$T_{Yüzey} - T_{Merkez} = \frac{X.2R}{8k} \quad (5.14)$$

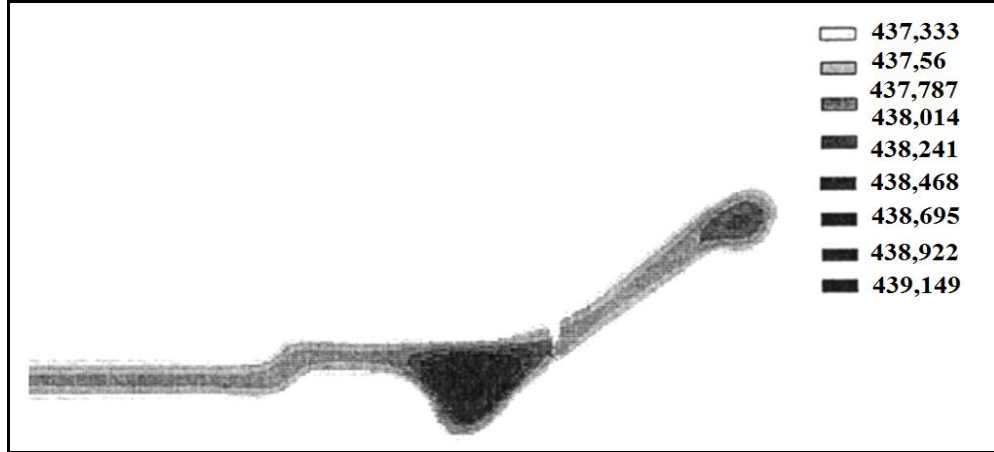
X : Kalınlık

R : Isıtma hızı

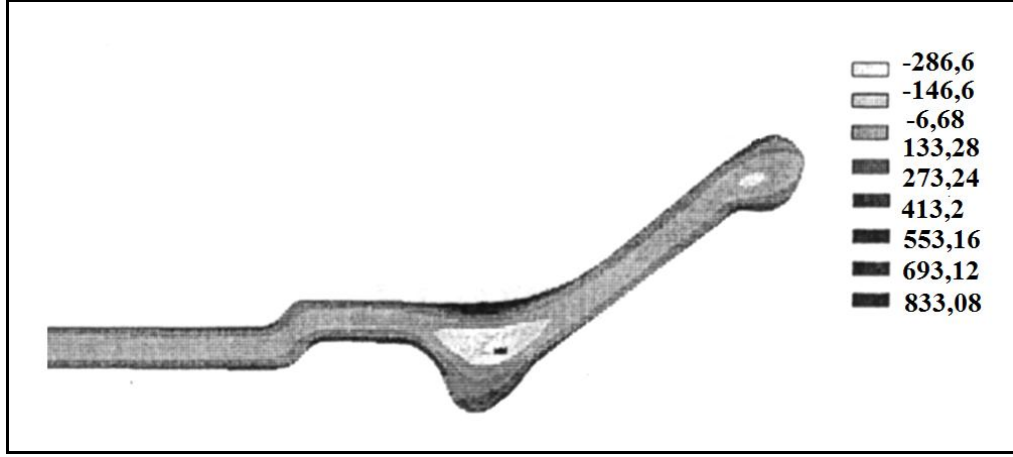
k : Isıl iletim katsayısı

T : Sıcaklık

Seramik sağlık gereçleri ürünleri karmaşık yapıları ve büyük boyutlu olmalarından dolayı farklı kesit alanına sahip bölgeler içerir. Şekil 5.14'de, 437 °C' de bünye içerisinde oluşan sıcaklık dağılımına göre, şeklin ince kısımları daha çabuk soğurken kalın kısımları daha yüksek sıcaklığa sahiptir. İnce kesitli bölgelerle kalın kesitli bölgeler arasındaki sıcaklık farkı 2 °C' dir. Şekil 5.15'de aynı bünye içerisinde sıcaklık farkına bağlı olarak oluşan ısıl gerilme görülmektedir (Henshall ve ark. 1995).



Şekil 5.14. Geleneksel seramik bünyede oluşan sıcaklık dağılımı. Sıcaklık birimi °C' dir (Henshall ve ark. 1995)



Şekil 5.15. Geleneksel seramik bünyede sıcaklık dağılımına bağlı olarak oluşan ısıl gerilmelerin şekilsel gösterimi. Gerilme kPa olarak verilmiştir (Henshall ve ark. 1995)

5.3. Deneysel Çalışmalar

5.3.1. Yoğunluk ölçümü

Bünyelerin yığinsal yoğunluğu arşimet prensibi ile tespit edilmiştir. Pişmiş numuneler, hassas terazide tartılarak kuru ağırlıkları (W_1) ölçülmüştür. Daha sonra numuneler 4 saat su içerisinde kaynatılmış ve kaynamış numuneler oda sıcaklığına soğutulmuştur. Numuneler su içerisinde tartılarak sudaki ağırlıkları (W_2) olarak alınmıştır. Sudan alınan numunelerin yüzeyi silindikten sonra tekrar tartılarak yaş ağırlıkları (W_3) belirlenmiştir. Kuramsal yoğunluk (W_4) olarak alınmıştır. Kuramsal yoğunluğun tespiti için bünyeler öğütülerek toz haline getirilmiş ve 63 μm elekten elenmiştir. Öğütülen bünyelerden sabit tartımlarda numuneler alınmış ve bu numunelerin hacimleri Quantachrome marka mvP-1 model piknometre cihazı ile ölçülmüştür. Çıkan sonuçlardan bünyelerin kuramsal yoğunluğu hesaplanmıştır.

$$\text{Yığinsal yoğunluk (Y.Y): } \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{Toplam gözeneklilik: } \left(1 - \frac{Y.Y}{W_4}\right) \times 100$$

5.3.2. Mukavemet ölçümü

Mukavemet ölçümleri iki farklı cihazda ölçülmüştür. Mukavemet ölçümleri ilk önce Gabbrielli marka CR/5 model mukavemet cihazında üç noktalı eğilme testi ile yapılmıştır. Seramik Sağlık Gereçleri bünyeleri için herhangi bir standart olmadığı için destekler arası mesafe 100 mm ve uygulanan yük hızı saniyede 1 N /mm olarak belirlenmiştir. Daha sonra mukavemet ölçümleri Instron marka 5581 model mekanik test cihazında tekrarlanmıştır. Numune boyutları ve ölçüm şartları Bölüm 5.5.2' de açıklanmıştır.

5.3.3. Isıl genleşme katsayısı ölçümü

Pişmiş bünyelerin ısıl genleşme katsayısı Netzsch marka, DIL 402 PC model dilatometre cihazı ile ölçülmüştür. 700 °C sıcaklığa 10 °C/dakika hızla çıkılmıştır.

5.3.4. İçyapı karakterizasyonu

Bünyelerin içyapısı, Zeiss Evo marka 50 EP model taramalı elektron mikroskopunda (SEM) ikincil elektron görüntüsü modunda (SEI) incelenmiştir. Bünyelerin parlatılmış yüzeylerinden alınan ikincil elektron görüntülerinde gözeneklerin alanları ölçülmüş ve gruplandırılmıştır. Alan gruplarına göre gözeneklerin kümülatif değerlerinden gözenek boyut dağılımı belirlenmiştir. Bunun için parlatılmış yüzeylerin üç farklı bölgesinden 2000 büyütmede görüntüler alınmış ve bu bölgelerdeki gözeneklerin alanları UTHSCSH Image tool Version 3.0 programında ölçülmüştür.

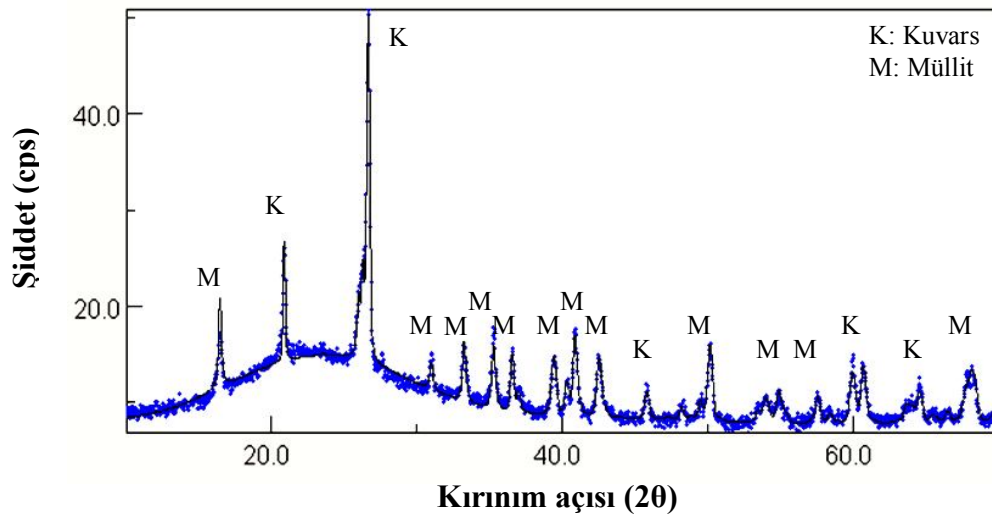
5.3.5. X ışınları kırınım cihazı ile kalitatif ve kantitatif analiz

Numunelerde oluşan fazlar kalitatif olarak Rigaku marka, Rint 2200 model X-ışınları kırınım cihazında belirlenmiştir. Deneme ve standart reçetelerden üretilen bünyelerin kalitatif ve kantitatif analizleri için $Cu_{K\alpha}$ ışınımı

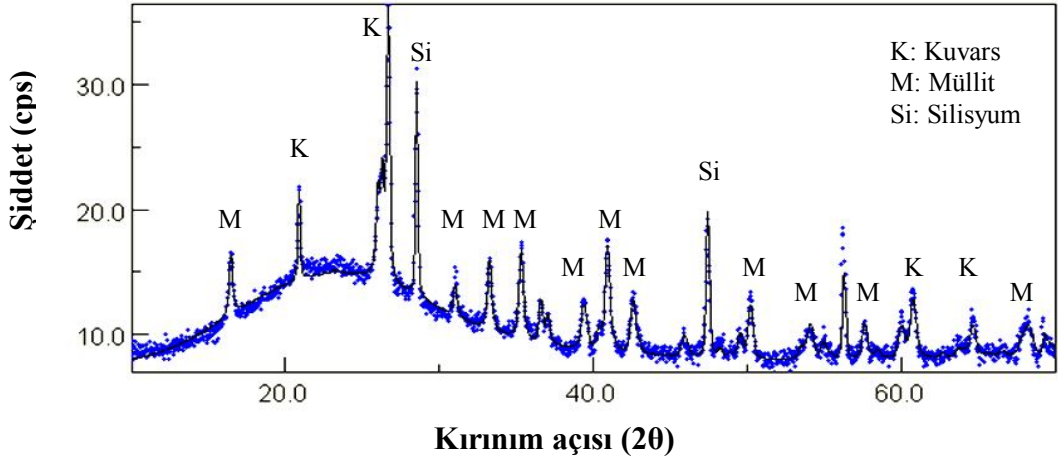
($\lambda=1.54046 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Tarama hızı $1^\circ/\text{dakika}$ olarak seçilmiştir. Çekimler, Cu tüpüne 40 kV Voltaj ve 30 mA akım uygulanarak yapılmıştır. Giriş yarı genişliği 0,3 mm olarak seçilmiştir. Bütün çekimler grafit monokromatörü kullanılarak yapılmıştır. Kantitatif analiz Maud Rietveld programı ile yapılmıştır. Çizelge 5.3' de STD ve Deneme bünyelerinin Rietveld analizinde bulunan R_w ve σ değerleri verilmiştir. Şekil 5.16-22' de STD ve Deneme bünyelerine ait Rietveld programında elde edilen X-Işınları kırınım grafiği bulunmaktadır. Şekilde görülen siyah veriler, bünyelerin X-ışını kırınımından elde edilen verilerdir. Mavi veriler Maud Rietveld programında hesaplanan uyum (fit) değerleridir. Çizelge 5.3' de görülen σ standart sapma değeridir. R_w değeri ise Rietveld programında hesaplanan kuramsal veri ile deneysel veri arasındaki uyumluluğu gösterir (Anonim 2008). Kabul edilebilir σ ve R_w değerleri sırası ile $R_w < 15$ ve $\sigma < 2$ 'dir (Anonim 2008).

Çizelge 5.3. STD ve Deneme bünyelerinin R_w ve σ değerleri

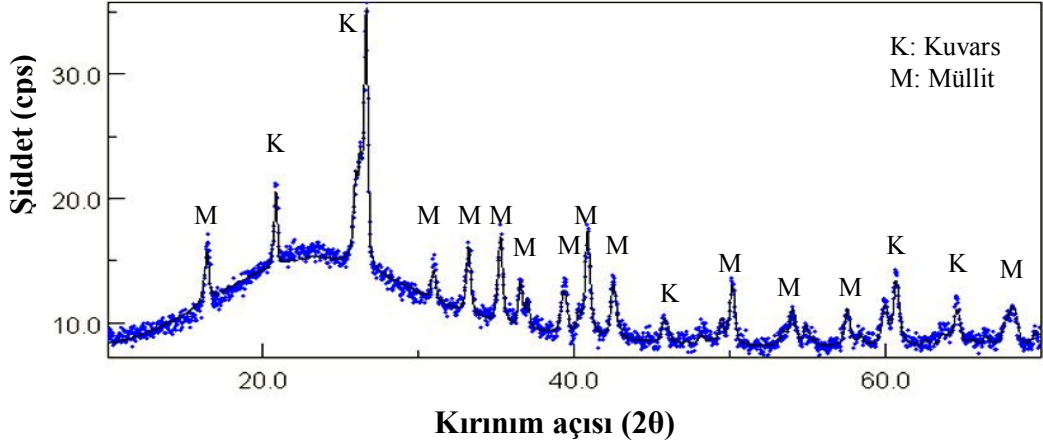
Reçeteler	σ	R_w
STD	1,2	10,5
SF	0,99	10,7
F1	0,99	8,72
SFD	1,12	11,7
F2	1,00	9,6
NF	1,32	12,1
N	1,12	10,8



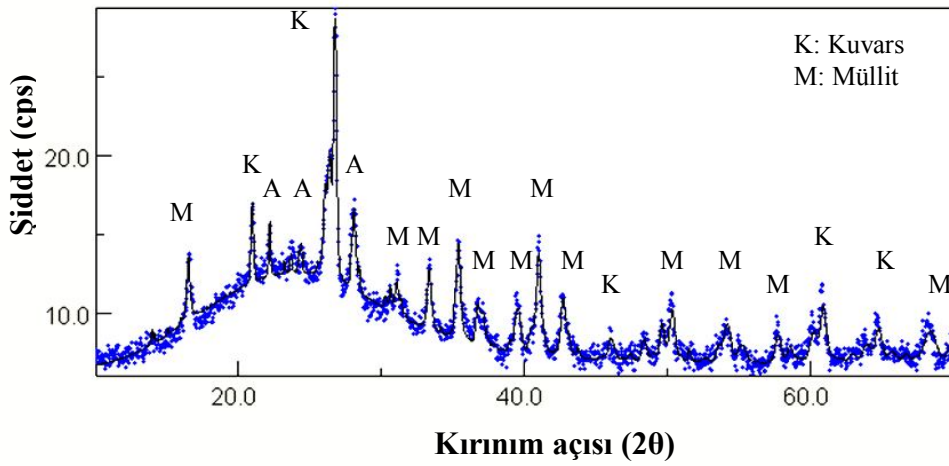
Şekil 5.16. STD bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği



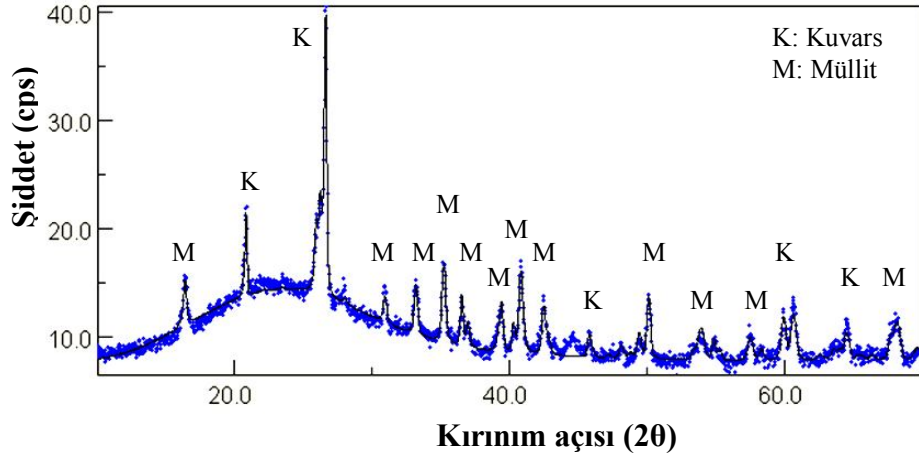
Şekil 5.17. SF bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği



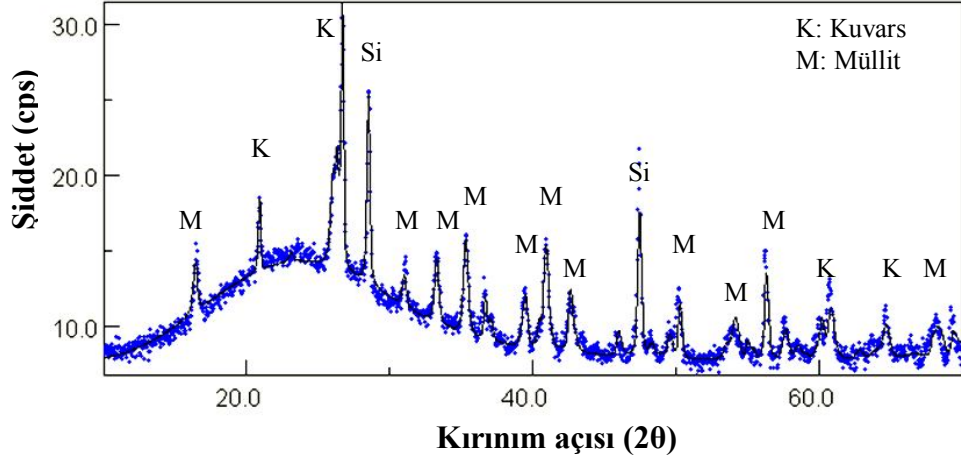
Şekil 5.18. F1 bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği



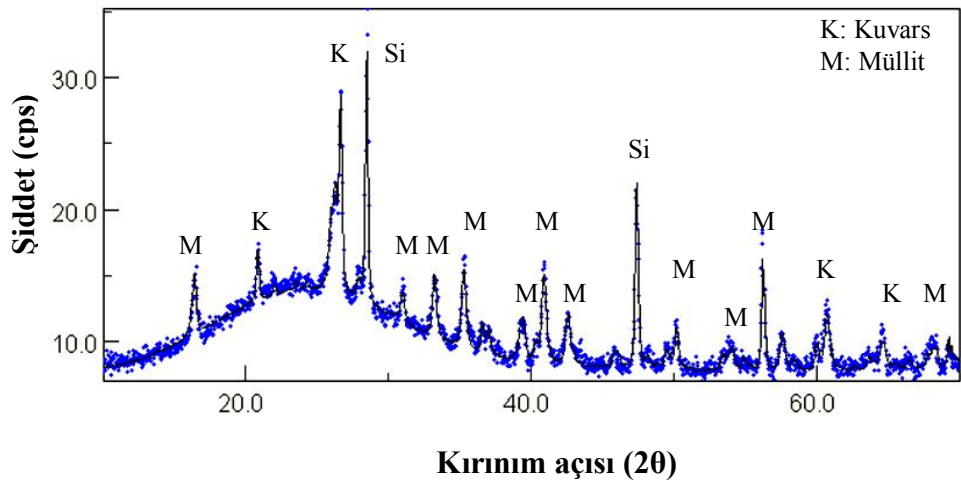
Şekil 5.19. SFD bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği



Şekil 5.20. F2 bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği



Şekil 5.21. NF bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği



Şekil 5.22. N bünyesine ait X-ışınları kırınım grafiği

5.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

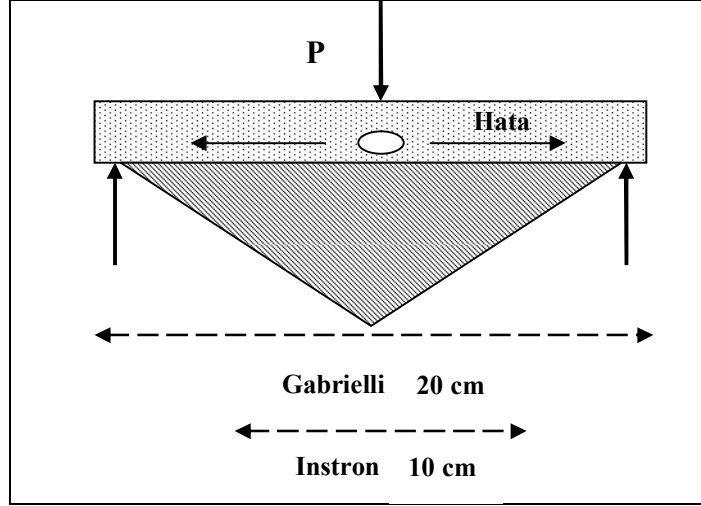
5.4.1. Mukavemet ölçüm şartlarının belirlenmesi

D-1 ve D-2 reçetelerine ait eğilme mukavemeti değerleri Çizelge 5.4' de görülmektedir. Mukavemet iki farklı mukavemet ölçüm cihazında ölçülmüştür. Buna göre Instron marka mukavemet cihazında ölçülen değerler Gabrielli marka cihazda ölçülen değerlerden yüksek gelmiştir. Her iki cihazda da ölçülen numunelerin standart boyutları farklıdır ve ölçüm sonuçlarına yansımıştır. Üç noktalı eğilme testinde gerilme dağılımı Şekil 5.23' de görülmektedir. Mukavemet çubuğu boyunca görülen azami gerilme, uygulanan kuvvetin tam zıt yönünde ve tek bir noktada görülmektedir. Bu noktadan sonra çubuğun her iki tarafına doğru gerilme miktarı azalmakta ve mesnetlerin ucunda sıfır olmaktadır (Richerson 1992a). Bu nedenle bünye içerisinde bulunan mevcut hataların mukavemete olan etkisi konumuna göre değişmektedir. Dolayısıyla, Şekil 5.23' de görülen hatanın mukavemete olan etkisi, hatanın konumu kuvvetin bulunduğu noktadan uzaklaştıkça azalmaktadır. Bu nedenle mukavemet çubuğunun boyu arttıkça içerisinde oluşan hataların miktarı ve kuvvetin uygulandığı noktada bulunma olasılığı artacaktır. Seramik sağlık gereçleri standartlarında mukavemet ölçümü ile ilgili bir standart bulunmamaktadır. Bununla birlikte seramik karo bünyelerine ait standartlarda mukavemet ölçümleri 3 noktalı eğilme testine göre yapılmıştır.

Çizelge 5.4. D-1 ve D-2 reçetelerine ait mukavemet ve pişirim sıcaklığı değerleri

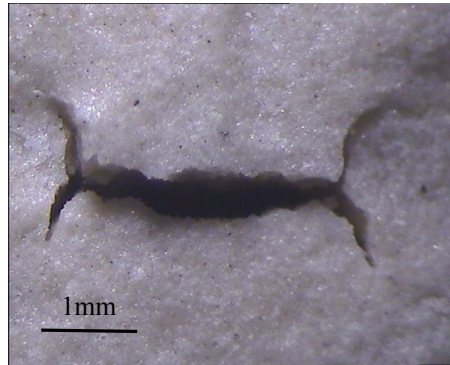
Bünyeler		Eğilme Mukavemeti (MPa)		
		*Instron (1)	*Instron (2)	**Gabrielli
Deneme-1	STD	160 (±13,3)	66 (±7,6)	51 (±6,4)
	SFK	-	-	48 (±4,8)
	SF	-	65 (±4,1)	54 (±7,4)
	F1	138 (±15,2)	64 (±9,2)	59 (±8,9)
	SFD	135 (±12,4)	66 (±1,5)	61 (±9,3)
Deneme-2	F2	127 (±12,1)	55 (±5,4)	53 (±4,7)
	NF	-	70 (±6)	42 (±4,2)
	NK	-	65 (±7,8)	49 (±7)
	N	-	60 (±6,2)	57 (±6,5)
	NFK1	-	74 (±4,3)	48 (±7,9)
	NFK2	-	61 (±9,8)	-

* 9; ** 6 numunenin ortalamaları alınmıştır.



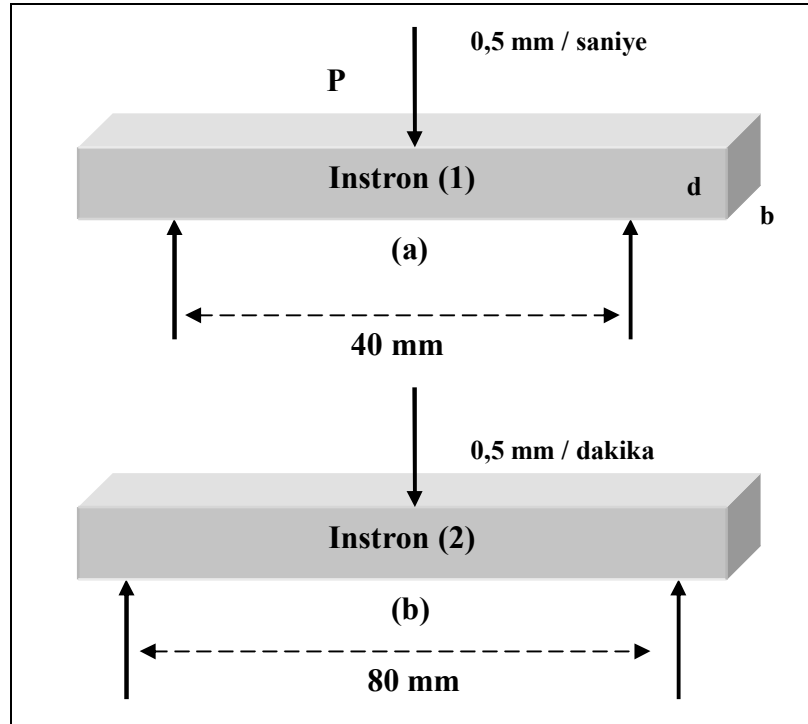
Şekil 5.23. Üç noktalı eğilme testinde çekme gerilme davranışının dağılımı (Richerson 1992a)

Seramik sağlık gereçleri bünyelerinde oluşan makro boyuttaki hatalar büyük ölçüde şekillendirme süreci esnasında ortaya çıkar (Richerson 1992a). Bu tip hatalar çatlak başlangıç bölgelerini oluşturarak malzememin mukavemetini düşürürler. Instron (1) numunelerinde görülen hatalar şekillendirme sürecinde oluşmuştur (Şekil 5.23). Numune içerisinde boşluk kalmaması için döküm esnasında çamurun kalıbı tamamen doldurması gerekmektedir (Fortuna 2000a). Öte yandan çamur kalıp cidarlarında kalınlık almaya başladığı zaman orta bölgelerde boşluk kalmamalıdır (Fortuna 2000a). Şekil 5.24’ de STD bünyesine ait ışık mikroskobu görüntüsünde yaklaşık 4 mm boyutunda keskin bir yarıklık görülmektedir. Bu tip hatalar kırılma yüzeyinde olduğu gibi bünyenin diğer bölgelerinde de bulunabilmektedir.



Şekil 5.24. STD bünyesine ait kırık yüzey ışık mikroskop görüntüsü

Instron mekanik test cihazında yapılan ölçümler, seramik sağlık gereçleri standartlarında mukavemet ölçümü ile ilgili bir standart bulunmadığı için farklı numune boyutları ve yük uygulama hızlarında iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Numune boyutu ve ölçüm şartları Şekil 5.25’ de gösterilmektedir. Instron (1) ve (2) ölçümlerinin aynı bünyeler için değişiklik göstermesinin nedeni olarak uygulanan yük uygulama hızının değişmesi olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.25 (a)’ da yük uygulama hızı 0,5 mm/saniye iken, (b)’ de 0,5 mm/dakika’ dır. Eğilme mukavemeti testinde yük uygulama hızı arttıkça ölçülen mukavemet değeri artmaktadır (Hang Wang ve ark. 2007). Düşük yük uygulama hızlarında çatlak ilerlemesi için gereken zaman yeterli olduğundan, daha düşük gerilmelerde çatlak ilerler ve malzeme kırılır. Öte yandan daha yüksek yük uygulama hızlarında, çatlak ilerlemesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur ve bu nedenle aynı malzeme için mukavemet değerleri yük uygulama hızı ile doğru orantılı olarak artar (Quinn ve ark. 1991).



Şekil 5.25. Instron cihazında yapılan iki farklı ölçümün şematik gösterimi (a) b: 10 cm, d: 10 cm, (b) b: 20 cm, d: 10 cm

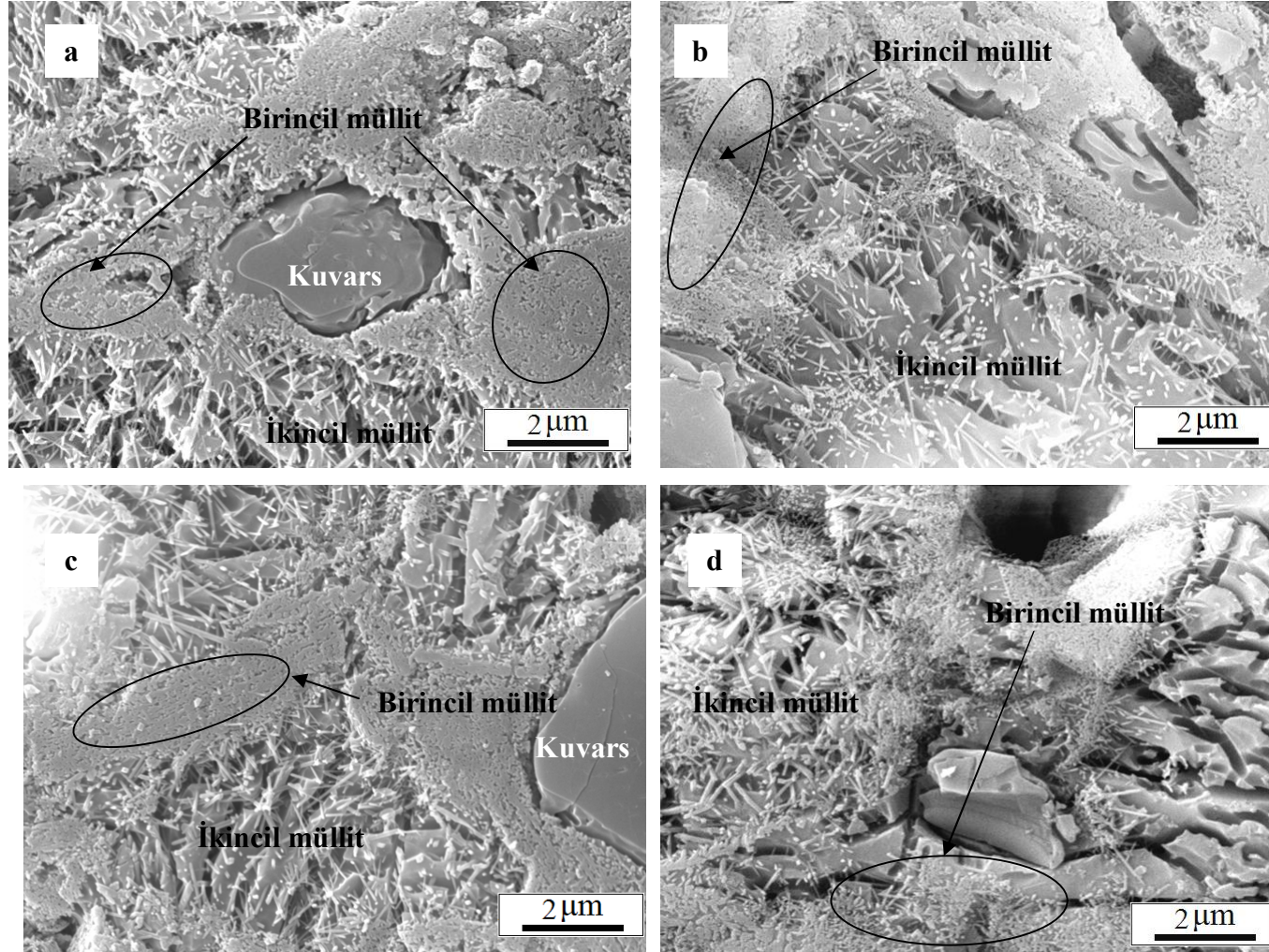
5.4.2. Mukavemet ile değişkenlerin (gözenek ve fazlar) ilişkisi

Porselen bünyelerde mukavemeti etkileyen değişkenlere ilişkin üç farklı hipotez geliştirilmiştir. Bunlar müllit hipotezi, dağılan fazla mukavemet (dispersion strengthening hypothesis) hipotezi ve matris güçlendirme hipotezidir (Bölüm 5.1.1.1). Dağılan fazla mukavemet hipotezine göre, porselen bünyede camsı fazda bulunan kristal fazlar çatlakların boyutunu sınırlandırarak mukavemeti arttırır (Carty ve Senapati 1998). Müllit hipotezine göre müllit kristallerinin eş olmayan iğnesel yapısı çatlağın ilerlemesine karşı bariyer oluşturmaktadır. Bu bağlamda bünyedeki kristal fazların amorf faza oranı arttıkça bünyenin mukavemetinin artması gerekmektedir. Fakat SFD bünyesi hariç diğer deneme bünyelerinin amorf faz miktarı STD bünyesine göre daha fazladır. Çizelge 5.5' de STD bünyesinin kristal fazların amorf faza oranı 0,77 iken, deneme bünyelerinde bu oran yaklaşık 0,4-0,6 arasında değişmektedir. Buna rağmen deneme bünyelerinin mukavemeti STD bünyesi ile yaklaşık aynı değerleri almıştır. Müllit miktarı açısından kıyaslandığı zaman STD ve deneme bünyelerinin yaklaşık aynı değerleri aldığı görülmektedir. Öte yandan müllit fazlarının şekli ve dağılımı açısından da çok büyük farklılıklar gözlenmemiştir (Şekil 26 ve 27). Bu nedenle Çizelge 5.5' de yer alan diğer değişkenlerin etkisi irdelenmiştir.

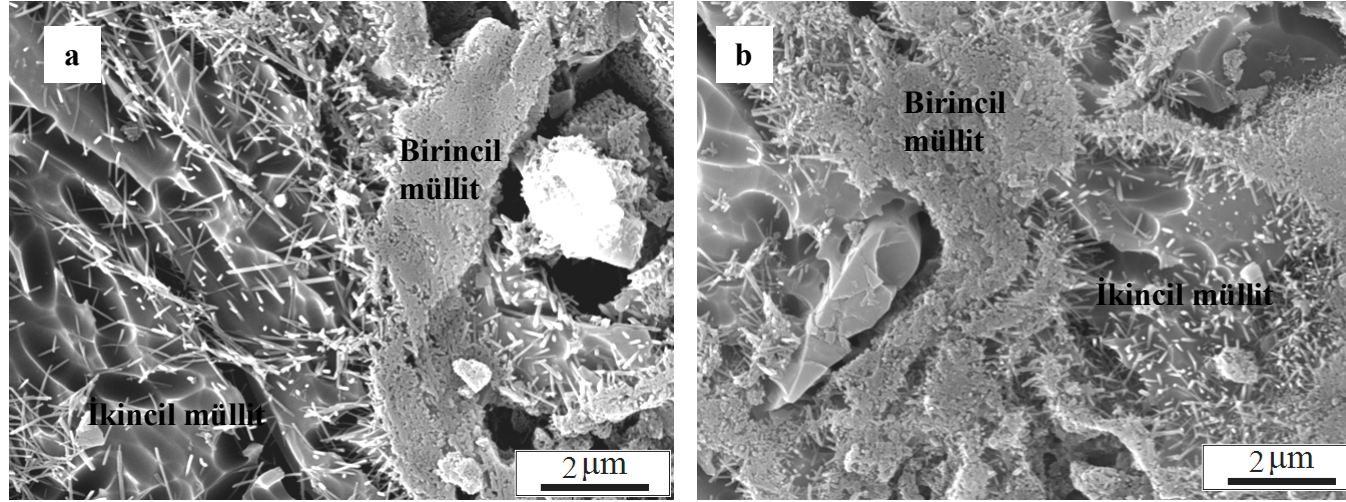
Çizelge 5.5. Deneme-1 ve Deneme-2 bünyelerine ait eğilme mukavemeti ile faz miktarı, gözenek miktarı, şekli ve boyut dağılımlarının karşılaştırılması

	*Eğilme Mukavemeti (MPa)	Gözenek							Faz				Kristal faz/ Amorf faz	
		*Miktar (%)	Şekil	Boyut dağılımı (%)					Miktar (%)					
				1-5 μm^2	5-10 μm^2	10-20 μm^2	20-30 μm^2	40 < μm^2	Müllit	Serbest Kuvars	Albit	Amorf Faz		
STD	66 ($\pm 7,6$)	7,7 ($\pm 0,7$)	Küresel, Oval	8	21	32	16	23	24 ($\pm 0,4$)	19 ($\pm 0,2$)	-	56 ($\pm 0,6$)	0,77	
D-1	SF	65 ($\pm 4,1$)	6,6 ($\pm 0,07$)	Küresel, Oval	13	25	43	11	8	27 ($\pm 0,4$)	11 ($\pm 0,4$)	-	62 ($\pm 0,4$)	0,43
	F1	64 ($\pm 9,2$)	7,1 ($\pm 0,26$)	Küresel, Oval	4	20	27	19	30	25 ($\pm 0,5$)	13 ($\pm 0,2$)	-	62 ($\pm 1,1$)	0,62
	SFD	66 ($\pm 1,5$)	8,6 ($\pm 0,4$)	Küresel, Oval	18	26	28	11	20	26 ($\pm 0,8$)	9 ($\pm 0,2$)	6 ($\pm 0,2$)	59 ($\pm 0,2$)	0,70
	F2	55 ($\pm 5,4$)	7,2 ($\pm 0,5$)	Kümelenmiş, Oval	12	19	26	18	25	25 ($\pm 0,4$)	11 ($\pm 0,4$)	-	64 ($\pm 0,4$)	0,41
D-2	NF	70 ($\pm 6,0$)	8,2 ($\pm 0,3$)	Kümelenmiş, Oval	13	28	35	11	13	28 ($\pm 0,5$)	8 ($\pm 0,2$)	2 ($\pm 0,2$)	62 ($\pm 0,7$)	0,62
	NK	65 ($\pm 7,8$)	8,3 ($\pm 0,2$)	Küresel, Oval	21	39	18	11	20	-	-	-	-	-
	N	60 ($\pm 6,2$)	6,7 ($\pm 0,2$)	Küresel, Oval	16	21	21	15	27	26 ($\pm 0,7$)	8 ($\pm 0,2$)	-	66 ($\pm 1,4$)	0,52
	NFK1	74 ($\pm 4,3$)	7,5 ($\pm 0,4$)	Küresel, Oval	18	25	25	11	21	-	-	-	-	-

* 6 numunenin ortalaması alınmıştır.

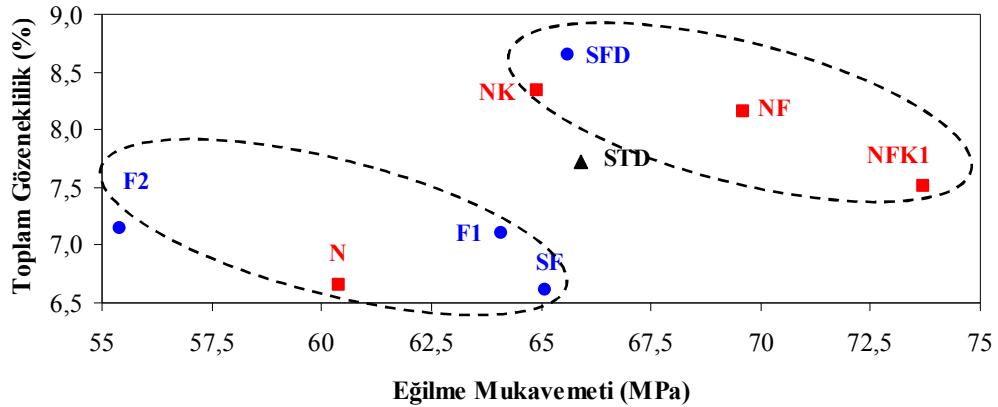


Şekil 5.26. (a) STD, (b) SF, (c) SFD, (d) F1 bünyelerinin dağlanmış yüzey SEM-SEI görüntüleri



Şekil 5.27. (a) F2, (b) NF bünyelerinin dağlanmış yüzey SEM-SEI görüntüleri

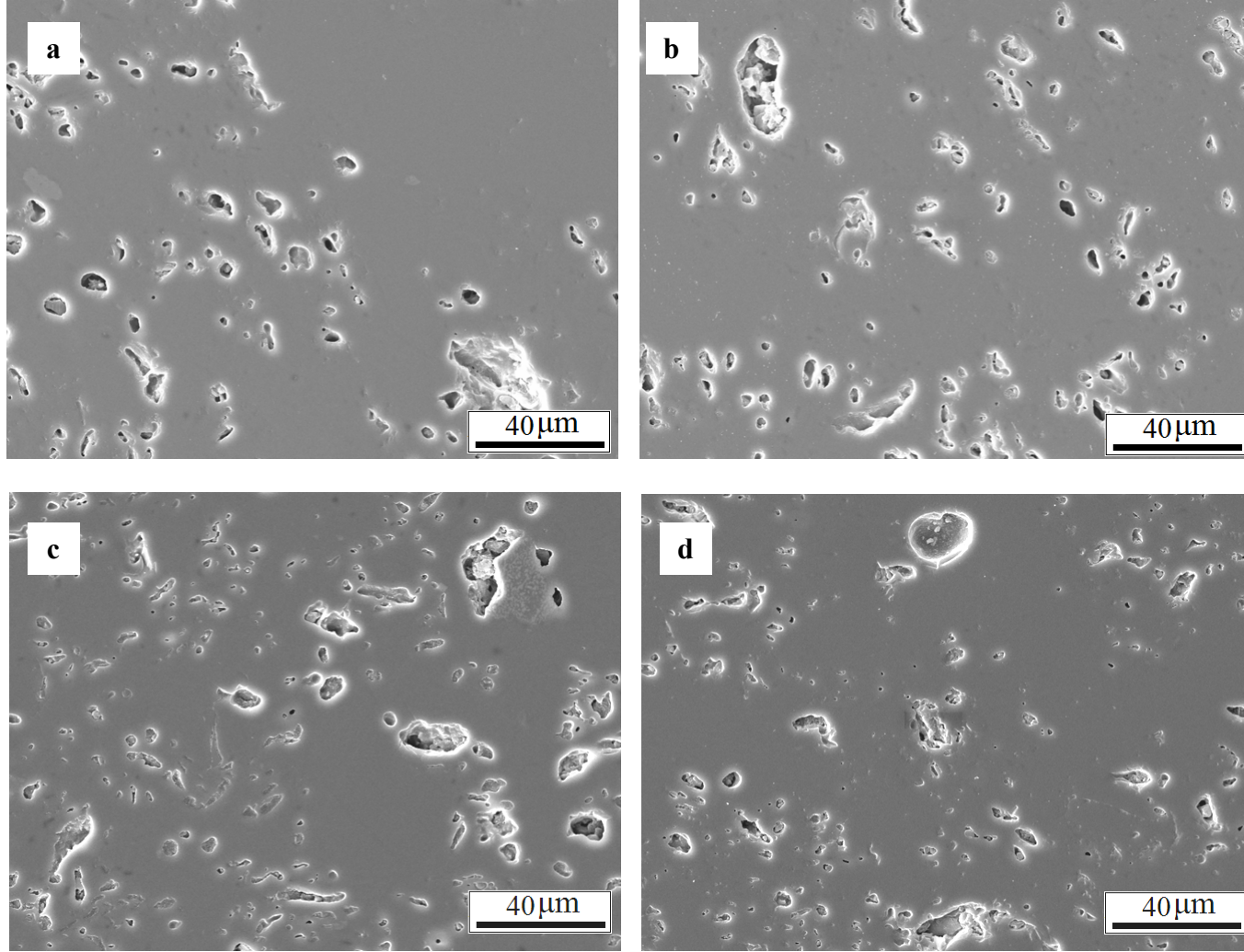
Literatürde yapılan çalışmalarda gözenek değerinin mukavemet üzerinde etken parametre olduğu belirtilmiş ve gözenek miktarı arttıkça mukavemetin azalacağı söylenmiştir (Bragança ve Bergman 2002; Zanelli ve ar. 2004b). Fakat mukavemet ile gözenek miktarları arasında buna benzer bir ilişki görülmemiştir. Şekil 5.28’ de SFD, NF ve NFK1 bünyelerinin, toplam gözenek miktarları STD reçetesinden fazla olmasına rağmen mukavemet değerleri STD bünyesinden daha yüksek gelmiştir. Bunun aksine F2, N, F1 ve SF bünyelerinin toplam gözenek miktarları STD bünyesinden daha düşük olmasına rağmen mukavemet değerleri STD bünyesinden düşük gelmiştir. Zanelli ve ark. (Zanelli ve ar. 2004b) gözenek miktarının mukavemet üzerindeki etkileri üzerine yaptıkları çalışmada, toplam gözenek miktarı % 4–8 arasında geniş bir aralıkta değişirken mukavemet değerleri 35–45 MPa arasında değişmektedir. Bu bağlamda STD ve Deneme bünyelerinin gözenek miktarları arasında çok fazla bir fark yoktur. Gözenek miktarları yaklaşık % 7 ile % 9 arasında değişmektedir (Çizelge 5.5). Bu nedenle mukavemet ile gözenek miktarı arasında doğrudan bir ilişki kurmanın mümkün olmadığı düşünülmüştür.



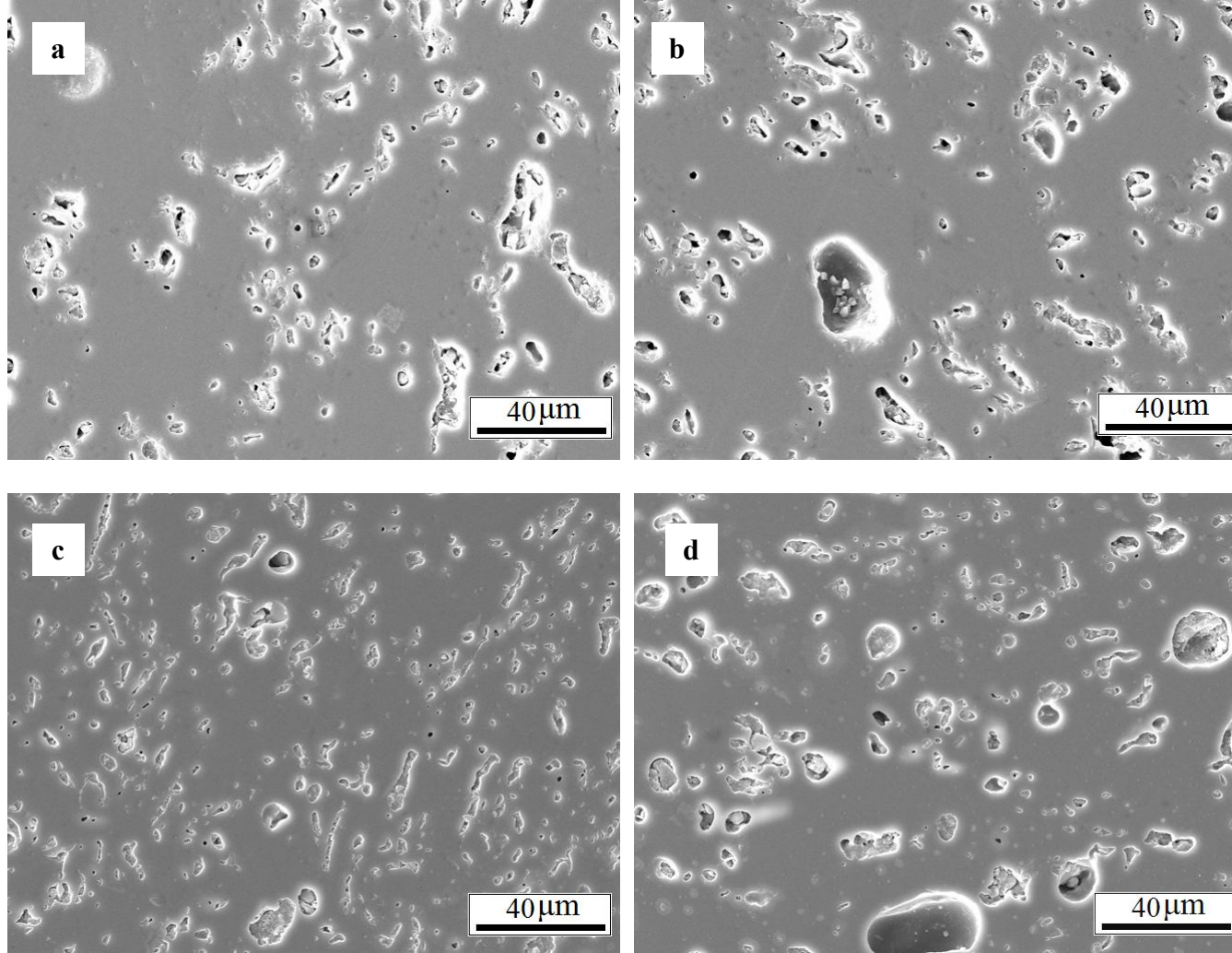
Şekil 5.28. STD, SF, SFD, F1, F2, NF, N, NK ve NFK1 bünyelerinde toplam gözeneklilikle eğilme mukavemetinin değişimi

Şekillendirme ve sinterleme aşamalarında gözeneklerin bazıları küresel şekilli kalırken büyük bir çoğunluğu elips şeklinde kalır ve gözeneklerin şekli ile konumu bünyenin mukavemetini etkiler (Bölüm 5.1.1). Elips şekilli gözenekler küresel şekilli gözeneklere göre daha fazla gerinim bölgesi oluştururlar ve mukavemeti küresel şekilli olanlara göre daha çok düşürürler (Bölüm 5.1.1). Bu

bağlamda Stathis ve ark. (Stathis ve ark. 2004), küçük yalıtılmış küresel gözenekler içeren bünyelerde toplam gözenek miktarının mukavemet üzerinde önemli bir değişken olmadığını ve toplam gözenek değerinin ancak birbirine bağlı gözeneklerin bulunduğu sistemlerde mukavemeti etkileyen değişken olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle bünyelerin parlatılmış yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntülerinde gözeneklerin şekli ve dağılımı incelenmiştir. Şekil 5.29 ve 30' da STD ve deneme bünyelerine ait mikro yapı görüntülerinde gözenek şekli açısından benzer özellikler gözlenmektedir. Buna göre tüm bünyelerde yaklaşık 2 µm çaplı küresel şekilli gözenekler ve 5 µm çaplı oval şekilli gözeneklerin arasında dağınık halde bulunmaktadır. Tüm bünyelerde benzer özelliğin gözlenmesinden dolayı mukavemet ile gözenek şekli arasında bir bağlantı kurulamamıştır.



Şekil 5.29. (a) STD, (b) SF, (c) SFD, (d) F1 bünyelerinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüleri



Şekil 5.30. (a) F2, (b) NF, (c) NK, (d) N bünyelerinin parlatılmış yüzey SEM-SEI görüntüleri

Mikroyapı görüntüleri numunenin belli bir bölgesinden alındığı için kantitatif olarak tüm numuneyi temsil etmemektedir. Literatürde gözenek boyut dağılımının mukavemeti etkileyen etken mekanizmalardan biri olduğu söylenmiştir (Kobayashi ve ark. 1992; Ece ve Nakagawa 2001; Stathis ve ark. 2004). Bu nedenle mikroyapıdan, gözenek şekillerine ilişkin alınan bilgilerin yanısıra, bünyenin gözenek boyut dağılıma ilişkin alınan kantitatif veriler Çizelge 5.5' de değerlendirilmiştir. Buna göre, SF bünyesindeki toplam gözeneklerin % 8' i $40 \mu\text{m}^2$ ' den büyük alana sahipken, diğer bünyelerde bu değer % 20–30 arasında değişmektedir. Tucci ve ark. (Tucci ve ark. 2006) yaptıkları çalışmada spodumenin kapalı gözeneklilik değerini azaltarak daha homojen bir mikro yapı sağladığını belirtmişlerdir. Bu bağlamda SF bünyesinde amorf fazın bileşiminde bulunan Li_2O , amorf fazın viskozitesini düşürerek daha akışkan bir yapı sağlamış ve şekillendirme esnasında oluşan gözeneklerin kapanmasına neden olmuştur. Öte yandan F1 ve F2 bünyelerinin gözenek boyut dağılımları STD reçetesi ile yaklaşık aynı değerleri almıştır. Bu nedenle F2 bünyesinin mukavemet değeri en düşük gelmiştir. Fakat F1 bünyesinin mukavemetinin diğer reçetelerle yaklaşık aynı değeri alması açıklanamamıştır.

SFD ve D–2 bünyelerinde STD bünyesine göre, $40 \mu\text{m}^2$ ' den büyük alana sahip gözeneklerin miktarı düşmüş ve bununla birlikte $1–10 \mu\text{m}^2$ alana sahip gözeneklerin miktarı artmıştır. Aynı şekilde Ece ve Nakagawa (Ece ve Nakagawa 2001), yuvarlak gözeneklerin yapıda homojen bir şekilde dağılması ile mukavemetin denetlenebileceğini belirtmişlerdir. NF ve NK bünyelerinin gözenek ve amorf faz miktarlarının STD bünyesine göre yüksek olmasına rağmen mukavemet değerlerinin yaklaşık aynı değerleri almasının nedeni buna bağlanmaktadır. Öte yandan SFD bünyesi STD ile yaklaşık aynı kristal/cam oranına sahip olmakla birlikte gözenek miktarı STD bünyesinden fazladır. SFD bünyesi en yüksek gözenek miktarına sahip olmasına rağmen, $40 \mu\text{m}^2$ ' den büyük alana sahip gözenek miktarının azalması ve kristal faz oranının diğer reçetelere göre yüksek olması nedeni ile mukavemet değeri STD ile yaklaşık aynı değeri almıştır.

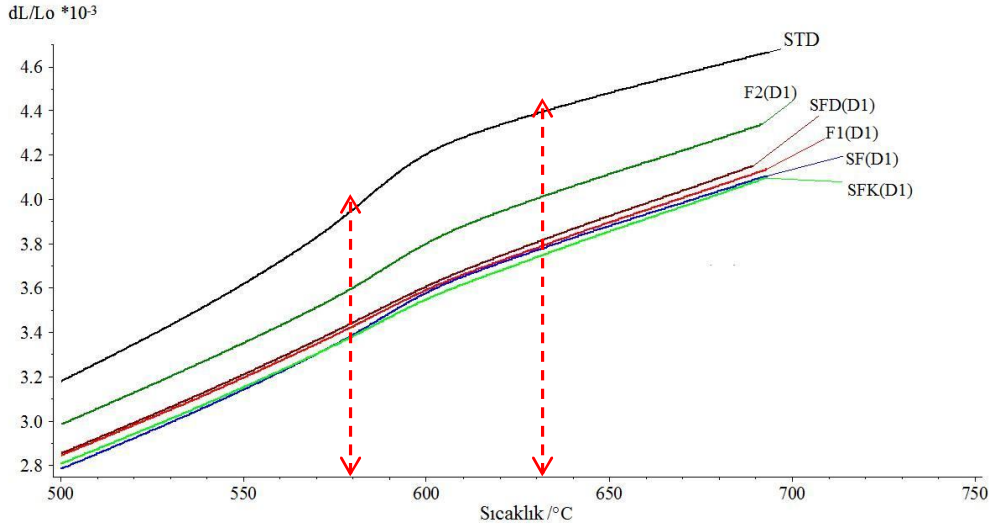
5.4.3. Isıl genleşme katsayısı

Geleneksel seramik bünyelerde kullanılan kuvars miktarı bünyenin ısı genleşme katsayısını doğrudan etkilemektedir (Bölüm 5.1.2). Çizelge 5.6’ da standart (STD), Deneme-1 ve Deneme-2 reçetelerinin ısı genleşme değerleri görülmektedir. STD reçetesinde % 14 kuvars kullanılırken, kuvarsin eklendiği reçetelerde kullanılan kuvars miktarı % 4 ve 5’ dir. Diğer reçetelerde hiç kuvars kullanılmamıştır.

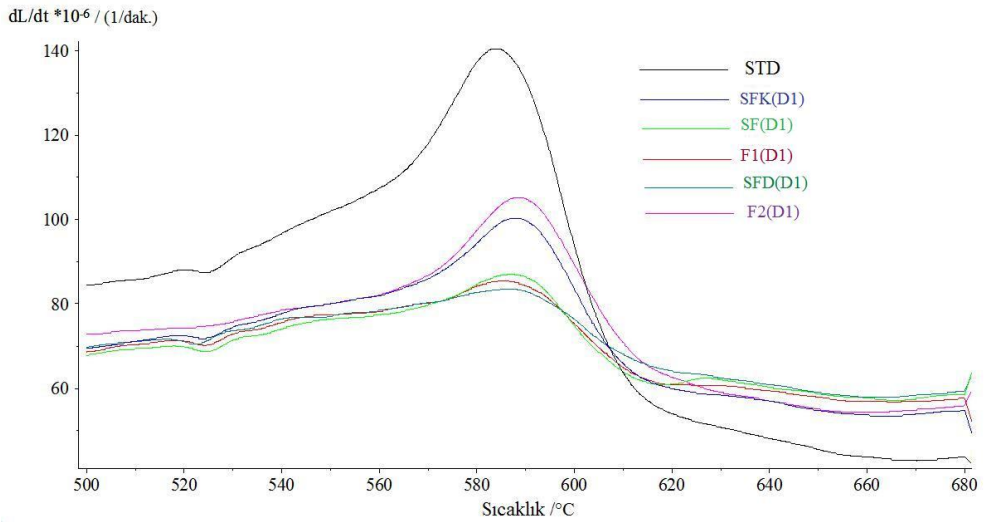
Çizelge 5.6. STD, D-1 ve D-2 reçetelerine ait ısı genleşme katsayıları

Bünyeler	Isıl Genleşme Değerleri (1/°C)				Kuvars oranı (%)	
	300 (°C)	400 (°C)	500 (°C)	600 (°C)		
STD	6,17	6,35	6,62	7,26	14	
D-1	SFK	5,44	5,60	5,79	6,17	4
	SF	5,54	5,70	5,84	6,11	-
	F1	5,64	5,76	5,94	6,22	-
	SFD	5,62	5,76	5,94	6,22	-
	F2	5,85	6,00	6,20	6,52	-
	D-2	NF	6,19	6,32	6,53	6,87
NK		6,15	6,38	6,63	7,06	5
N		6,40	6,56	6,74	6,95	-
NFK1		6,22	6,39	6,64	6,88	5
NFK2		6,32	6,50	6,73	6,84	5

D-1 reçetelerinin ısı genleşme katsayısı değerleri STD reçetesinden 1/°C daha düşüktür. Şekil 5.31’ de STD ve D-1 reçetelerinin sıcaklığa bağlı olarak ısı genleşme davranışı görülmektedir. Yaklaşık 580–630 °C arasında STD reçetesine ait doğru sapma görülürken, D-1 reçeteleri aynı davranış görülmemektedir. Bu sıcaklık aralığında STD reçetesi daha hızlı genleşmiştir (Şekil 5.32). Doruk şiddetleri ile reçetede bulunan kuvars miktarı arasında doğru orantı bulunmaktadır (Sladek 1995). Bu nedenle D-1 reçetelerinde daha az serbest kuvars bulunması deneme reçetelerinin ısı genleşme değerlerinin daha düşük çıkmasına neden olmuştur.



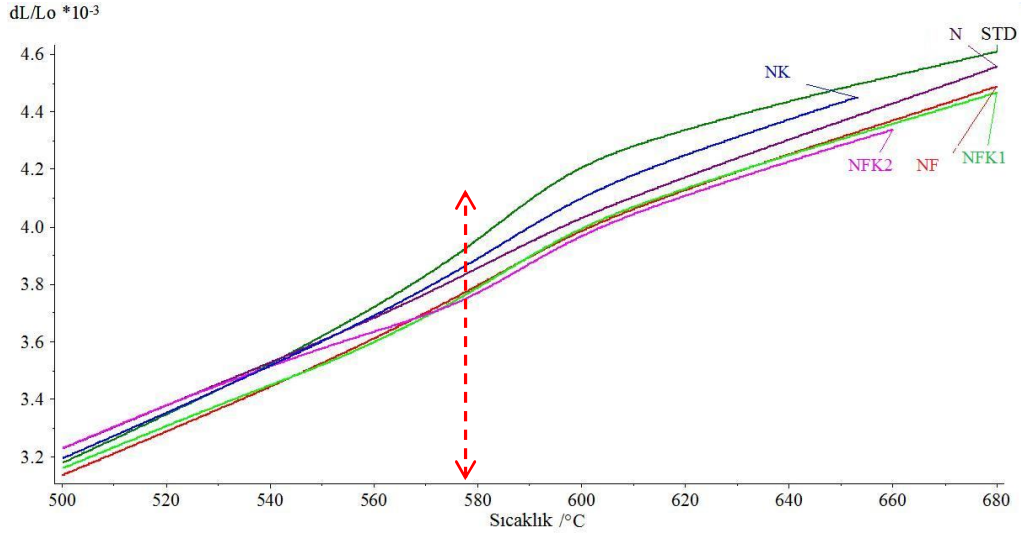
Şekil 5.31. D-1 bünyelerinin sıcaklığa bağlı olarak ısıl genişleme davranışı



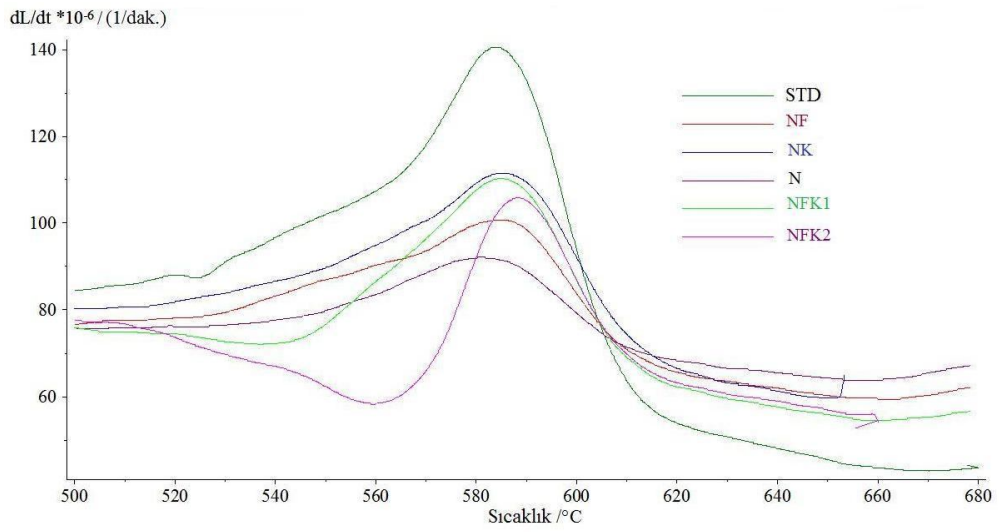
Şekil 5.32. D-1 bünyelerinin sıcaklığa bağlı olarak ısıl genişleme hızının değişimi

Şekil 5.33' de görüldüğü üzere D-2 reçetelerinin ısıl genişleme katsayısı değerleri 600 °C' ye kadar STD reçetesi ile yakın değerler alırken bu sıcaklıktan sonra STD reçetesininkinden daha düşük değerler almaya başlamıştır. Yaklaşık 580-630 °C arasında STD reçetesine ait doğruya sapma görülürken, D-2 reçetelerinde D-1 reçetelerinde olduğu gibi aynı davranış görülmemektedir. Bu sıcaklık aralığında STD reçetesi daha hızlı genişlemiştir (Şekil 5.34). Bu nedenle

D-2 reçetelerinde daha az serbest kuvars bulunması deneme reçetelerinin ısı genleşme değerlerinin daha düşük çıkmasına neden olmuştur.



Şekil 5.33. D-2 bünyelerinin sıcaklığa bağlı olarak ısı genleşme davranışı



Şekil 5.34. D-1 bünyelerinin sıcaklığa bağlı olarak ısı genleşme hızının değişimi

5.4.4. Isıl şok direnci

Seramik sağlık gereçleri ürünleri karmaşık yapıları ve büyük boyutlu olmalarından dolayı farklı kesit alanına sahip bölgeler içermesinden dolayı kesiti boyunca sıcaklık farkı oluşur. Dolayısıyla, soğuma esnasında bünyenin dış

kısımları iç kısımlarına göre ısı genleşme katsayısına bağlı olarak daha çok küçülür (Bölüm 5.1.4). Bu nedenle serbest kuvars miktarında ki azalışa bağlı olarak deneme reçetelerinin ısı genleşme katsayılarının düşmesi ile bünyelerin ısı şok direncinin artacağı düşünülmüştür. Bu nedenle Standart ve deneme reçetelerinin Hasselman ısı şok parametresi (R) hesaplanmıştır (Bölüm 5.1.4). Çizelge 5.7’ de STD ve deneme reçetelerinin kuramsal ısı şok değerleri görülmektedir. Buna göre, Deneme–1 bünyelerinin kuramsal ısı şok değerleri STD reçetesinden yüksek gelmiştir. Fakat Deneme–2 bünyelerinin kuramsal ısı şok değerleri STD bünyesinden düşük gelmiştir.

Çizelge 5.7. Bünyelerin kuramsal ısı şok değerleri

Sıcaklık (°C)	STD	Deneme–1				Deneme–2			
		SF	F1	SFD	F2	NF	NK	N	NFK1
Eğilme mukavemeti (σ) MPa	66	65	64	66	55	70	65	60	74
Elastisite modülü (E) GPa	22	24	24	24	22	25	24	25	25
Isıl genleşme katsayısı (α) 1/°C (600 °C)	7,3	6,1	6,2	6,2	6,5	6,9	7,1	6,9	6,9
R (°C)	358	386	374	386	385	353	332	303	373

Deneme–1 ve STD bünyelerinin kuramsal ısı şok değerlerine dayanarak Deneme–1 reçetelerinden hazırlanan bünyelerinin deneysel ısı şok direncinin daha yüksek olacağı ve daha hızlı soğutulabileceği düşünülmüştür. Bu bağlamda Deneme-1ve STD bünyeleri 50 °C artan sıcaklıklarda havada soğutulmuştur. Standart ve D–1 reçetelerinin çatlak başlangıç sıcaklıkları Çizelge 5.8’ de görülmektedir. Buna göre, tüm reçetelerde çatlağın başlama sıcaklığı 500 °C olarak belirlenmiştir. Fakat elde edilen deneysel sonuçlar kuramsal sonuçları desteklememiştir. Isıl şok deneyleri basit şekilli tek bir kesite sahip numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.35). Yüzey sıcaklığı 500 °C ve ısıtma hızı 10 °C/dak olan 25 mm kalınlığındaki seramik sağlık gereçleri bünyesinin yüzeyi ile merkezi arasında yaklaşık 50 °C sıcaklık farkı oluşmuştur (Bölüm 5.1.4). Buna göre aynı ısıtma hızı ve sıcaklıkta 5 mm kalınlığındaki bünyede oluşacak sıcaklık farkı 10 °C olacaktır. Buna göre STD ile Deneme bünyelerinde daha fazla sıcaklık farkı ve gerilme oluşturmak için daha kalın ve

karmaşık şekilli numunelerin kullanılması gerekmektedir. Böylece STD ile deneme bünyelerinin ısı şok direnci açısından kıyaslanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.35. SFD bünyesine ait ısı şok numunesi (50×50×5mm)

Çizelge 5.8. Bünyelerin ısı şok test sonuçları

Sıcaklık (°C)	STD	MODEL			DENEME			
		SFK(M)	SFDK(M)	FK(M)	SFK	SF	F1	SFD
200	-	-	-	-	-	-	-	-
250	-	-	-	-	-	-	-	-
300	-	-	-	-	-	-	-	-
350	-	-	-	-	-	-	-	-
400	-	-	-	-	-	-	-	-
450	-	-	-	-	-	-	-	-
500	+	+	+	+	+	+	+	+

+ Çatlak var, - Çatlak yok

6. REÇETELERİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

STD, D-1 ve D-2 reçetelerine ait bünyelerden elde edilen teknik bilgiler (küçülme, mukavemet, ısıl genişleme katsayısı, esneklik modülü) üretim şartları açısından kıyaslanmıştır. Buna ek olarak Ece Banyo işletmesinde üretilen ürünler karmaşıklık derecelerine göre gruplandırılmıştır. Öte yandan deneme reçetelerinden üretim şartlarına uygun reçeteler tasarlanmış ve bu reçetelere ait ürünler işletme şartlarında pişirilmiştir. Son olarak reçete ve enerji maliyetleri kıyaslanmıştır.

6.1. Amaç

Hızlı pişirim deneyleri kapsamında yapılan çalışmalarda, STD, D-1 ve D-2 bünyelerinden elde edile teknik bilgilerin üretim şartlarında kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

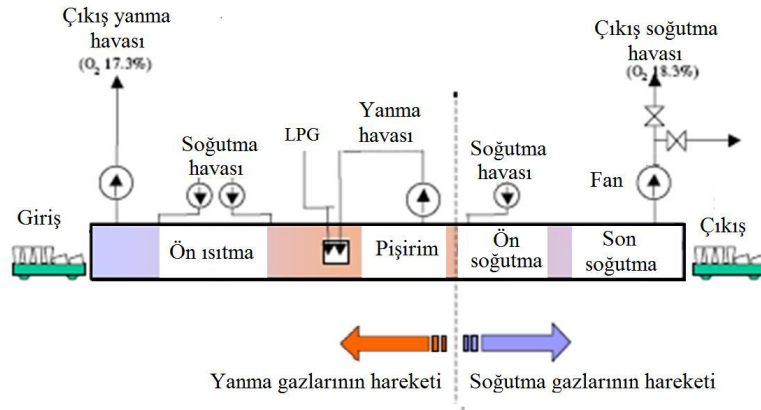
6.2. Seramik Sağlık Gereçleri Fırınları

Seramik fırınlarını sınıflandırırken çalışma prensiplerinden yola çıkılarak sürekli ve süreksiz fırınlar olmak üzere iki büyük grup altında toplanır. Periyodik çalışanlar ve sürekli çalışanlar. Roller ve tünel fırınlar sürekli çalışan fırınlar grubunda toplanırken, kamara tipi fırınlar süreksiz çalışan fırınlardır (Fortuno 2000c).

6.2.1. Tünel Fırın

Bu tip fırınlar açık alevli fırınlar ve kapalı alevli fırınlar olarak ikiye ayrılır. Açık alevli fırınlarda metan ve LPG gibi kükürt miktarı çok az olan yakıtlar kullanılmaktadır. Öte yandan kapalı alevli fırınlarda bu tip yakıtlar kullanılmaz (Fortuno 2000c). Şekil 6.1' de tünel fırın şematik olarak görülmektedir. Buna göre, fırın pişirim rejimine göre tasarlanmış ve ön ısıtma, pişirim ve soğutma olmak üzere üç bölgeden oluşmaktadır. Fırının ön giriş

bölgesinde çıkış gaz bacası bulunmaktadır. Bacanın dışında buluna fan yanma gazlarını emer ve bu sayede yanma gazları ürünlerin gidiş yönüne ters olarak hareket eder. Böylece ürünler aşamalı olarak ısınmaya başlar (Fortuno 2000c). Yanma gazlarının atımı, organiklerin yanmasından ve kalsiyum sülfatın (CaSO_3) bozunmasından açığa çıkan gazların tahliye edilebilmesi için dikkatli bir şekilde yapılması gerekmektedir. Çünkü bu gazlar ürün yüzeyinde yoğunlaşırsa hatalara neden olabilir. Bu aşamada havanın devridaimini sağlayan sistem sıcaklığın tüm bölgede aynı olmasını sağlar. Yanma gazları fırının pişirim ve ön ısıtma bölgesinde bulunan ateşleyicilerden çıkar. Bunlar ürün alev yüzeyine değmeyecek şekilde tasarlanmıştır (Fortuno 2000c). Pişen ürünler dolaylı ve dolaylı olmayan yoldan soğutulmalıdır. Dolaylı olmayan yolda, tünel çıkışındaki soğuk hava çıkış yönünün tersine hareket ederek ürünün aşamalı olarak soğumasını sağlar (Fortuno 2000c). Dolaylı yolda ise fırının pişirim bölgesinden gelen ürünlerin üzerine soğuk hava üflenir ve aniden soğuma sağlanır.



Şekil 6.1. Tünel fırının şematik gösterimi

6.2.2. Döner Silindir (Roller Fırın)

Roller fırınların tünel fırınlardan farkı ürün taşımının refrakter arabalar yerine roller (döner silindir) vasıtasıyla gerçekleşmesidir. Fırınların tünel fırınlara göre olumlu ve olumsuz yönleri aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır (Fortuno 2000c).

- ❖ Fırın taşıma sistemi roller ve roller üzerine yerleştirilen plakalardan meydana geldiği için fırın içerisindeki kütle miktarı ve dolayısıyla özellikle enerji tüketimi azalır. Bu sayede daha hızlı pişirime olanak sağlanır.
- ❖ Farklı çeşitte ürünlerin pişirilmesi tünel fırınlara göre daha zordur ve ürünlerin üst üste plakalar üzerine oturtulması mümkün değildir.
- ❖ Plakalar çabuk kırılabildiği için sürekli değiştirilmesi gerekmektedir. Böylece fırın destek malzemelerinin maliyeti tünel fırınlara göre daha yüksektir.
- ❖ Bünye ve sır reçeteleri hızlı pişirime uygun olarak ayarlanmalıdır.
- ❖ Çalışma esnekliği düşüktür. Ürün ağırlığı ve yük olarak daha dar bir aralıkta pişirim sağlanmaktadır.
- ❖ Isıl şoka uğrama riski olan karmaşık şekilli ürünler pişirilememektedir.

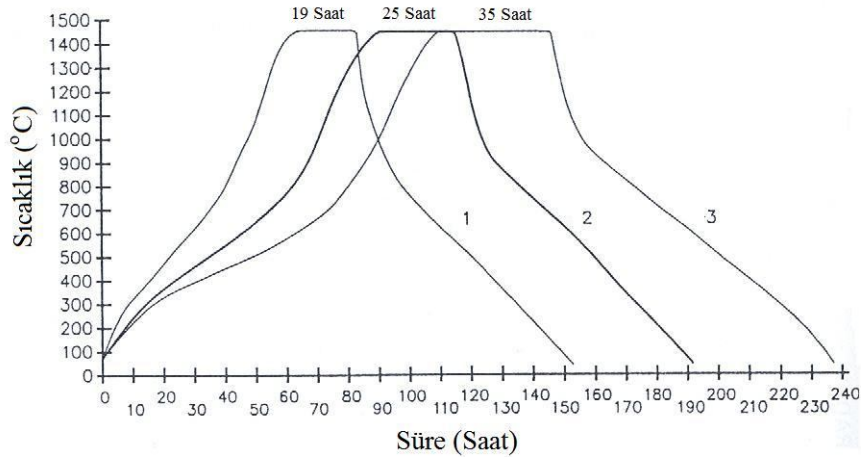
6.2.3. Kamara Fırınlara

Bu tip fırınlar genelde küçük çaplı (500–700 parça/gün) fabrikalar için geçerlidir. Tünel fırına göre kamara fırınların olumlu ve olumsuz yönleri aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir. Kamara tipi fırınlarda sıcaklık ateşleyicilerden çıkan gazların akışı ile denetlenmektedir. Öte yandan, yanma gazları fırının üst bacasından emilir ve böylece yanma gazlarının akışı fırın içerisindeki sıcaklık dağılımını ayarlar (Fortuno 2000c).

- ❖ Farklı çeşitte ürünlerin pişirilmesine imkân sağlamaktadır ve yüksek çalışma esnekliğine sahiptir. Farklı kütlede ürünler aynı anda pişirilebilir ve pişirim rejimi sürekli değiştirilebilir.
- ❖ Tünel fırınlara göre özellikle enerji tüketimi fazladır. Tünel fırınlara göre ihtiyaca göre çalıştığı için her defasında ısıtmak için enerjiye ihtiyaç vardır.

6.2.4. Ürün boyutunun ve şeklinin pişirim hızına olan etkisi

Piştirilen ürünün kütlesi arttıkça pişirim zamanı uzamaktadır. Geleneksel seramik malzemeler yalıtkan olduğu için ısı aktarımının iletim yoluyla gerçekleştirilmesi zordur (Remmey 1997). Bunun nedenleri Bölüm 5.2’ de anlatılmıştır. Şekil 6.2’ de silika tuğlasının pişirim zamanı üzerindeki etkisi görülmektedir. Buna göre <15 kg kütleli silika tuğla 1 numaralı rejimde 19 saat pişerken, >30 kg kütleli silika tuğla 3 numaralı rejimde 35 saat pişmektedir.



Şekil 6.2. Farklı kütlelere sahip silika tuğlaların pişirim rejimi ($m_1 < 15$ kg, 15 kg $< m_2 < 30$ kg , $m_3 > 30$)

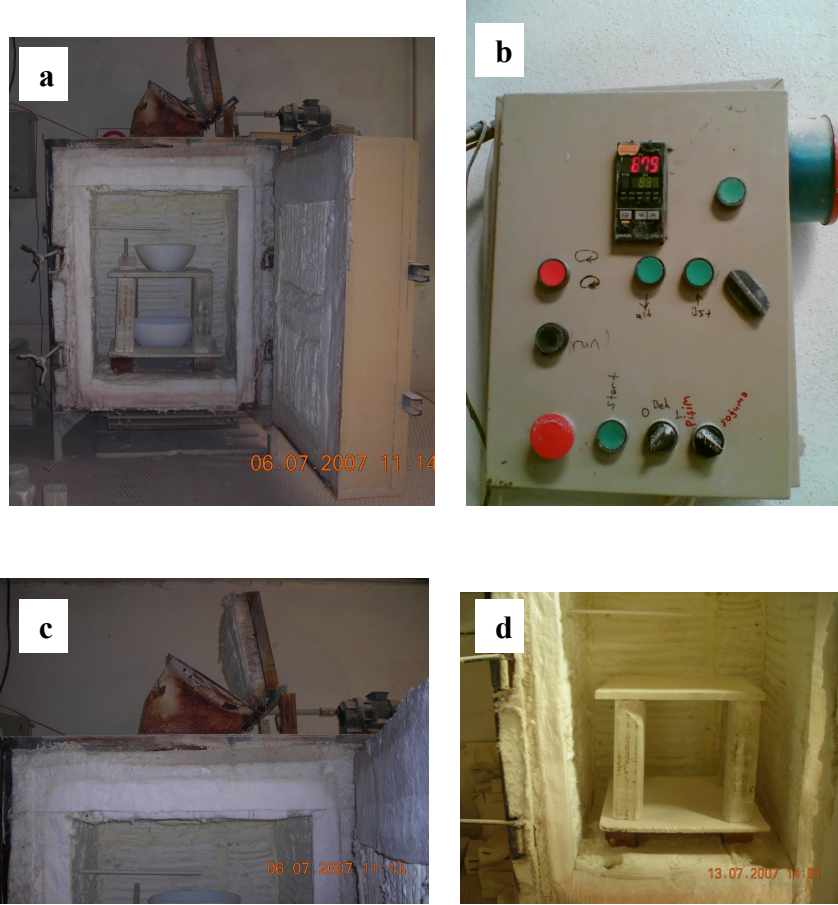
6.3. Deneysel Çalışmalar

6.3.1. Deneme Fırını

Kamara fırınının önden görünümü Şekil 6.3 (a)'da görülmektedir. Şekil 6.3 (b)'de fırın kontrol panosunda bulunan program göstergesinden fırın rejimi ayarlanmaktadır. Program göstergesi ile fırın arasındaki bağlantı, panoda bulunan ve invertör olarak adlandırılan cihaz tarafından sağlanmaktadır.

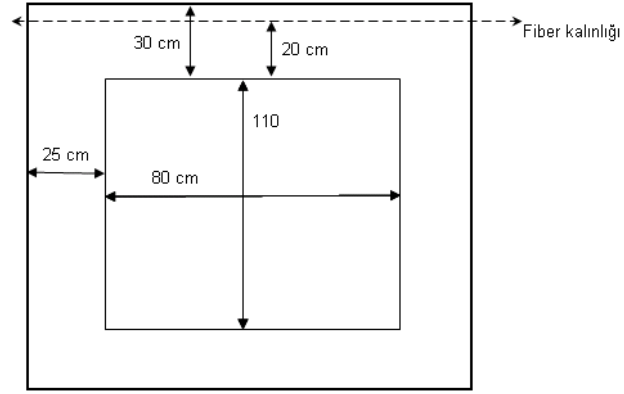
Fırın doğal gaz ile çalışmaktadır ve fırının alt kısmında dört adet ateşleyici mevcuttur. Şekil 6.3 (c)'de görüldüğü üzere fırının üst kısmında baca mevcuttur. Soğutma hızı, baca kapağının belli açılarda açıp kapanması ile ayarlanmaktadır.

Baca açıklığını ayarlayan motor invertöre bağlıdır. Şekil 6.3 (d)'de, elyaf lif kaplı fırının içerisindeki iki adet alumina plaka, dört adet refrakter ayak ile birleştirilmiş görüntüsü yer almaktadır.

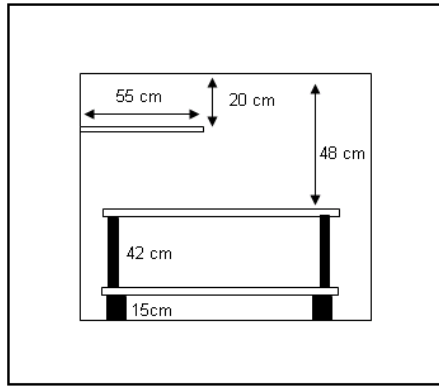


Şekil 6.3. Deneme fırının (a) önden görünüm, (b) fırın denetim panosu, (c) bacanın önden görünümü, (d) fırın mobilyasının önden görünümü

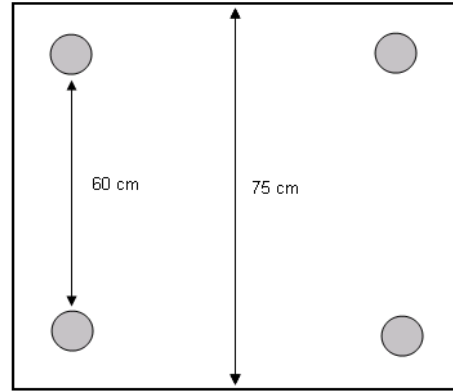
Şekil 6.4 (a)'da gösterildiği gibi fırının boyu 110 cm ve eni 80 cm'dir. Elyaf kalınlığı yaklaşık olarak 20 cm'dir. Şekil 6.4 (b)'de gösterilen fırın refrakter plakalarının arasındaki mesafe yaklaşık 42 cm'dir. Üst plaka ile fırının tavanı arasındaki mesafe 48 cm'dir ve fırın tavanından yaklaşık 20 cm aşağısında 55 cm uzunluğunda bir adet ısı çift bulunmaktadır. Şekil 6.4 (c)'de görülen fırın refrakter plakası 75×75 cm boyutlarındadır. Brülörler plakaların alt kısmında, alt plakaya paralel olacak şekilde birbirlerine 60 cm mesafede bulunmaktadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.4. Fırın boyutları: (a) fırının önden görünümü, (b) fırın mobilyasının önden görünümü, (c) fırın alt plakasının üstten görünümü

6.3.2. Deneylerin yapılışı

Sert hammaddeler 200 kg kapasiteli değirmenlerde 16 saat süreyle öğütülmüştür. Kil ve kaolenler karışmakta olan değirmen çamuruna ilave edilmiştir. Kil ve kaolenlerin eklenmesi esnasında açıcıya su ve sodyum silikat ilavesi yapılmıştır. Çamur, kil ve kaolenler tamamen açılana kadar karıştırılmış ve bir gün bekletilmiştir. Pişirim, Bölüm 6.2.1’de anlatılan deneme fırınında gerçekleştirilmiştir.

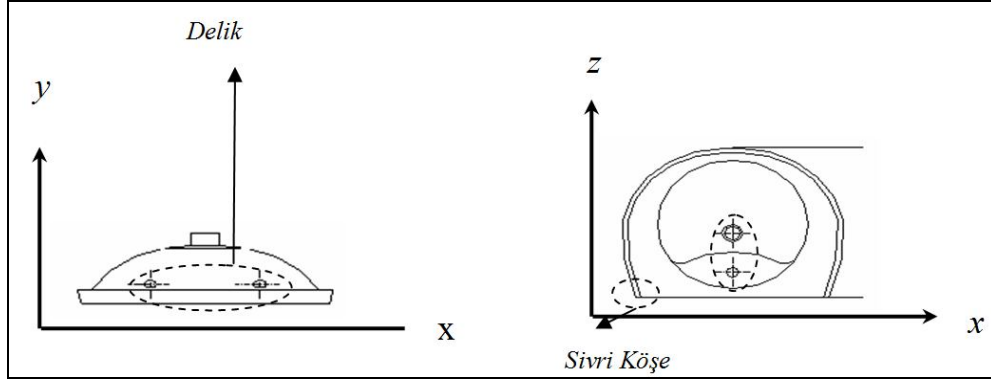
6.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

6.4.1. Ürün Analizi

Klozet, Lavabo gibi karmaşık ürünler farklı kesitlerde farklı yüzey alanına sahip olmalarından dolayı fırın içerisinde oluşan hava akımı, ürün yüzeyini homojen bir şekilde sarmaz (Fortuna 2000c). Öte yandan, ısı iletim yolu ürünün her bir bölgesi için farklıdır (Fortuna 2000c). Ürünün dış yüzük bölgelerine ısı yayılımı ile aktarılırken, iç sifon bölgesine ısının yayılımı yolu ile aktarımı güçleşir ve fırının ön ısıtma bölgesinde, ürünün yüzük ve sifon bölgelerinin birleştiği yerlerde çatlamalar gerçekleşir (Şekil 6.5 (b)). Bu nedenden dolayı ürün boyutu ve şekli, kritik ısıtma ile soğutma hızlarını belirleyen mekanizmalar arasında yer alır. Dolayısıyla, ürün kalitesini ve verimini düşürmeden pişirim sürecini mümkün olan en kısa sürede gerçekleştirmek için ürünler karmaşıklık ve kütlelerine göre gruplandırılmalıdırlar.

6.4.1.1 Ürünlerin Karmaşıklık Derecesinin Belirlenmesi

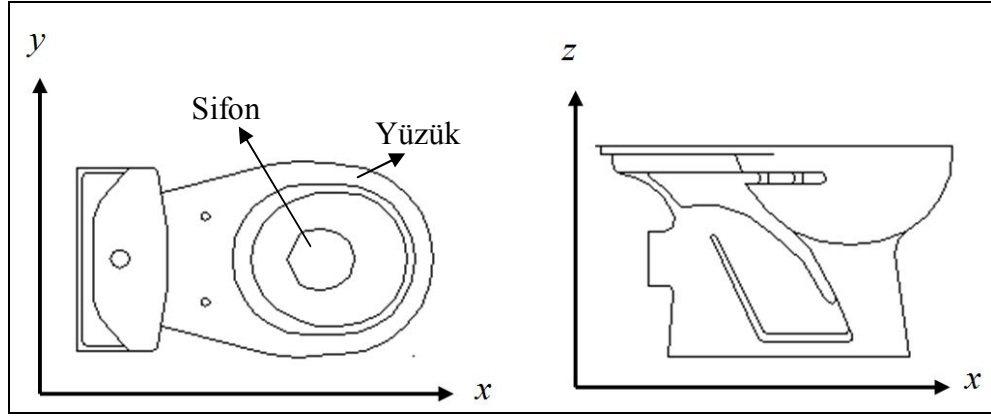
Seramik sağlık gereçleri ürünlerinde birçok delik ve sivri köşeli bölgeler mevcuttur (Şekil 6.5 (a)). Bu bölgelerin yüzey alanı yüksek olduğu için yüzey enerjisi yüksektir (Bölüm 4.1). Buna ek olarak ürünler, farklı yüzey alanlarına sahip bölgeler içermektedir ve her bir bölge iki boyuttaki düzlemden sapmalar gösterir (Şekil 6.5 (a), (b) ve (c)). Bu nedenle, sivri köşe, delik ve iki boyutlu düzlemden sapmaların sayısı karmaşıklık derecesi olarak ifade edilmektedir.



Üstten görünüm

Önden görünüm

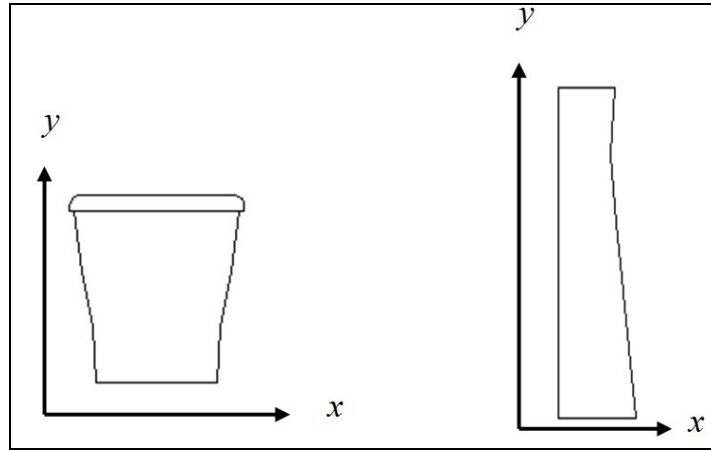
(a)



Üstten görünüm

Yandan görünüm

(b)



Önden görünüm

Yandan görünüm

(c)

(d)

Şekil 6.5. Ürünlerin teknik çizimleri (a) Lavabo, (b) Klozet, (c) Rezervuar, (d) Ayak

6.4.1.2 Karmaşıklık derecesinin hesaplanmasında uygulanan yöntem

Ürünlerin şekil analizine göre karmaşıklık derecesini belirleyen çarpanlarının etkisi Çenesizler Seramik Sanayi Ece Banyo işletme verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Ocak–2007 ayına ait üretim verileri kullanılmıştır. Karmaşıklık etki çarpanlarının hesaplanmasında izlenen yöntem aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir. Ürünün karmaşıklık derecesi Eşitlik (6.2) ile ifade edilmiştir.

$$K.D = (a \times x) + (b \times y) + (c \times z) \quad (6.2)$$

x: Delik sayısı

y: Sivri köşe sayısı

z: Şekil 6.5 (a-d)' de *y* ve *z* düzlemlerinden sapmaların sayısı (çıkıntı sayısı)

a: Delik sayısı etki çarpanı

b: Sivri köşe etki çarpanı

c: *y* ve *z* düzlemlerinden sapma etki çarpanı

- 1) Ürünlerin türlerine göre gruplandırılması (Lavabo, Klozet ve Bide, Ayak, Rezervuar, Tuvalet taşı)
- 2) Ürün gruplarının aylık üretim yüzdelerinin hesaplanması
- 3) Ürün gruplarının marka koduna göre listelenmesi
- 4) Ürün marka kodlarının fırın türüne göre (Roller ve Tünel) aylık üretim yüzdelerinin belirlenmesi
- 5) Tüm ürün grubunda marka kodlarının kütlelerine göre gruplandırılması
- 6) Tüm ürün grubunda marka kodlarının delik, çıkıntı ve sivri köşe sayılarının üretim yüzdelerine göre hesaplanması
- 7) Karmaşıklık derecesi etki çarpanlarının hesaplanması (Eşitlik (6.6), (6.7), (6.8))
- 8) Ürünlerin karmaşıklık ve kütlelerine göre sınıflandırılması

6.4.1.3 Karmaşıklık derecesi etki çarpanlarının hesaplanması

Roller ve Tünel fırın süreleri ve bu fırınlarda pişen ürünlerin çeşidi fırın yapısına bağlı olarak birbirinden farklıdır. Roller fırınlar enerji tüketiminin ve

dolayısıyla pişirim süresinin azalmasına olanak sağladığı için tünel fırınlara göre daha kısa sürede pişirim yapabilmektedir (Fortuno 2000c). Bu nedenle, mevcut üretim sisteminde daha kısa sürede pişebileceği basit şekilli ürünler (ayak, rezervuar) roller fırında pişirilmektedir. Buradan hareketle Roller ve Tünel fırında pişen ürünlerin toplam delik, çıkıntı ve sivri köşe sayıları arasındaki farktan karmaşıklık derecesini belirleyen parametrelerin etki çarpanı hesaplanmıştır.

$$X = \frac{\Sigma D.S.Tünel}{\Sigma D.S.Roller} \quad (6.3)$$

$$Y = \frac{\Sigma S.K.S.Tünel}{\Sigma S.K.S.Roller} \quad (6.4)$$

$$Z = \frac{\Sigma Ç.S.Tünel}{\Sigma Ç.S.Roller} \quad (6.5)$$

$$a = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (6.6)$$

$$b = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (6.7)$$

$$c = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (6.8)$$

D.S: Delik sayısı

Ç.S: Çıkıntı sayısı

S.K.S: Sivri köşe sayısı

6.4.1.4 Lavabo ürün grubunun karmaşıklık derecesi

Lavabolar vitrifiye ve FFC (FineFireClay) ürünler olmak üzere ikiye ayrılır (Anonim 1982). Çizelge 6.1’de vitrifiye ürün grubuna ait karmaşıklık derecesi ve üretim yüzdeleri görülmektedir. Ürünler 20–30, 10–20, 1–10 kg kütle gruplarına göre gruplanmış ve her bir gruptaki ürünler en yüksek karmaşıklık derecesinden en düşük karmaşıklık derecesine göre sıralanmıştır.

Çizelge 6.1. Lavabo (Vitrifiye) ürün grubuna ait kütle, karmaşıklık derecesi ve üretim verileri

ÜRÜN KODU	FIRIN	ÜRÜNÜN KARMAŞIKLIK DERECESESİ					ÜRÜN KÜTLESİ (kg)	ÜRETİM MİKTARI (%)	
		Dolu /Boş Döküm	*Sivri Köşe Sayısı	**Delik Sayısı	***Çıkıntı Sayısı	****K. D			
3501	T	D,B	2	6	7	12,4	27	20-30	5,00 (%)
3502	T	D,B	2	6	7	12,4	25,31		
3706	T	D,B	4	6	5	10,4	25,3		
3702	T	D,B	4	6	5	10,4	23,1		
3503	T	D,B	2	6	5	10	24		
3302	T	D,B	2	6	4	8,8	26,2		
3304	T	D,B	2	4	4	7,6	21,8		
3504	T	D,B	2	4	5	8,8	20,4		
3402	T	D,B	2	4	3	6,4	22,1		
3703	T	D,B	4	4	5	9,2	19,4	10-20	16,40 (%)
3708	T	D,B	2	4	5	8,8	19,4		
3506	T	D,B	2	4	5	8,8	18,6		
3508	T	D,B	2	4	5	8,8	15,1		
3509	T	D,B	2	4	5	8,8	10		
3510	T, R	D,B	2	4	5	8,8	10		
3707	T	D,B	4	4	4	8	15,5		
3607	T, R	D,B	4	4	4	8	12,8		
3705	T	D,B	2	4	4	7,6	13,4		
3301	T	D,B	2	4	4	7,6	14,8		
3709	T	D,B	0	2	4	6	13,7		
3309	T	D,B	0	2	4	6	14,4		
3039	T, R	D,B	2	4	3	6,4	11,3		
3601	T, R	D,B	2	4	2	5,2	14,9		
3401	T, R	D,B	2	2	3	5,2	13,1		
3015	T, R	D,B	2	3	5	8,2	5,5	1-10	8,5 (%)
3016	T, R	D,B	2	3	5	8,2	8,2		
3306	T	D,B	2	4	4	7,6	6,2		
3507	T, R	D,B	2	4	4	7,6	9		
3019	T, R	D,B	2	4	3	6,4	8,7		
3092	T	D,B	0	2	3	4,8	9		
3093	T	D,B	0	2	3	4,8	8,2		
3014	T, R	D,B	2	3	2	4,6	5		
3020	T, R	D,B	2	3	2	4,6	6		
3094	T	D,B	0	1	2	3	6		
3095	T	D,B	0	1	2	3	7,4		
3096	T	D,B	0	1	2	3	8,9		
3091	T	D,B	2	4	2	5,2			
3090	T	D,B	2	4	2	5,2			

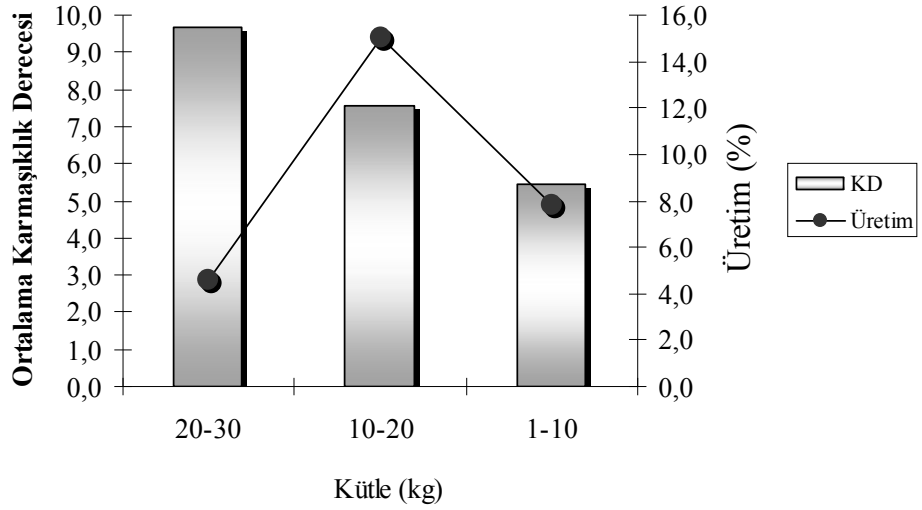
* Sivri köşe etki çarpanı: 0,1, ** Delik sayısı etki çarpanı: 0,3, *** Çıkıntı sayısı etki çarpanı: 0,6,

**** K.D: Karmaşıklık derecesi

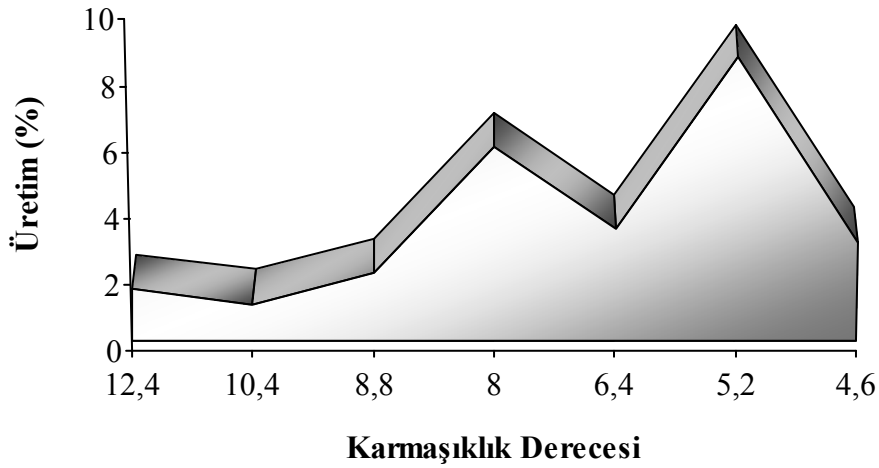
T:Tünel fırın

R:Roller fırın

Lavaboların karmaşıklık derecesi Şekil 6.6’ da ürünlerin kütlesi azaldıkça düşmektedir (Şekil 6.6). Üretimin en yüksek olduğu ürün grubu 10–20 kg kütle grubuna ait ürünlerdir. Şekil 6.7’ de lavabo ürün grubu içerisinde en yüksek üretim adedi 5,2 karmaşıklık derecesine sahip ürünlerde gözlenmektedir. Daha yüksek karmaşıklık derecesine çıkıldıkça üretim adetleri düşmektedir.



Şekil 6.6. Lavabolarına (Vitrifiye) ait ortalama karmaşıklık derecesinin kütle gruplarına göre sınıflandırılması



Şekil 6.7. Lavabolarına ait üretim yüzde değerlerinin karmaşıklık derecesine göre değişimi

Çizelge 6.2’ de Lavabo (FFC) ürün grubuna ait karmaşıklık derecesi ve üretim verileri görülmektedir. Çizelgeye göre hazırlanan grafik Şekil 6.8’ de görülmektedir. Buna göre, en yüksek üretim % si 10–20 kg kütle grubuna aittir.

Çizelge 6.2. Lavabo (FFC) ürün grubuna ait kütle, karmaşıklık derecesi ve üretim verileri

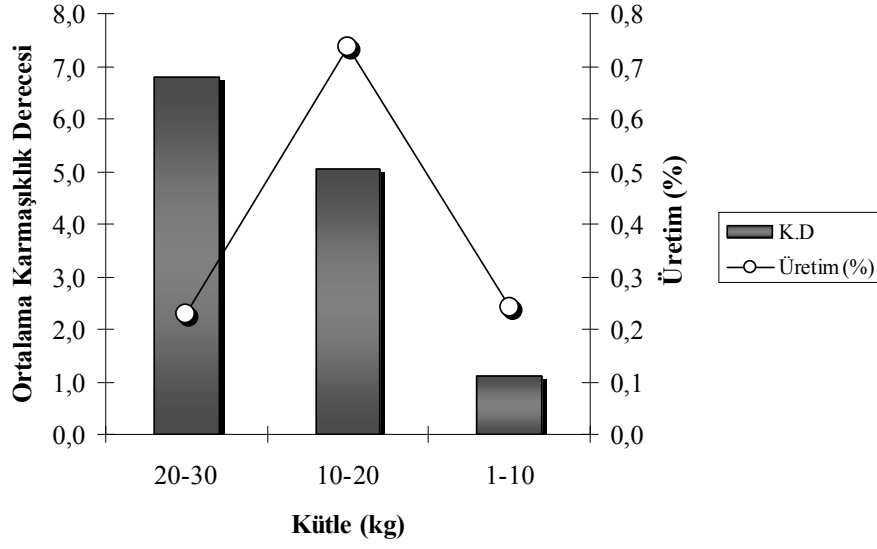
ÜRÜN KODU	FIRIN	ÜRÜNÜN KARMAŞIKLIK DERECESİ					ÜRÜN KÜTLESİ (kg)	ÜRETİM MİKTARI (%)		
		Dolu /Boş Döküm	*Sivri Köşe Sayısı	**Delik Sayısı	***Çıkıntı Sayısı	****K. D				
7765	T	D,B	4	6	6	11,6	29,04	20–30	0,03	0,25 (%)
7105	T	D,B	4	4	1	4,4	23		0,00	
7106	T	D,B	4	4	1	4,4	22,3		0,22	
7738	T	D,B	4	4	1	4,4	18,1	10–20	0,09	0,8 (%)
7736	T	D,B	4	4	1	4,4	17,92		0,03	
7405	T	D,B	2	4	2	5,2	17,3		0,03	
7734	T	D,B	4	4	1	4,4	16,46		0,02	
7746	T	D,B	4	4	2	5,6	16,34		0,10	
7701	T	D,B	2	6	3	7,6	15,8		0,00	
7732	T	D,B	4	4	1	4,4	15,8		0,04	
7102	T	D,B	4	4	2	5,6	15		0,00	
7740	T	D,B	4	4	1	4,4	14,02		0,08	
7107	T	D,B	4	4	1	4,4	13		0,03	
7002	T	D,B	3	4	2	5,4	12,8		0,13	
7004	T	D,B	2	4	2	5,2	12,3		0,05	
7709	T	D,B	0	1	1	1,8	9,54		0,01	
7003	T	D,B	2	4	2	5,2	8,5		0,02	
7008	T, R	D,B	3	4	4	7,8	6		0,17	
7005	T	D,B	0	1	1	0,9	5,5	1–10	0,14	0,38 (%)
7702	T	D,B	0	1	1	0,9	4,44		0,12	
7775	T	D,B	4	6	6	11,6			0,03	

* Sivri köşe etki çarpanı: 0,1, ** Delik sayısı etki çarpanı: 0,3, *** Çıkıntı sayısı etki çarpanı: 0,6,

****K.D: Karmaşıklık derecesi

T:Tünel fırın

R:Roller fırın



Şekil 6.8. Lavabolara (FFC) ait karmaşıklık ortalama derecesinin kütle gruplarına göre sınıflandırılması

6.4.1.5 Klozet ürün grubunun karmaşıklık derecesi

Çizelge 6.3’ de klozet ve bide ürünleri, 20–30, 10–20, 1–10 kg kütle gruplarına göre gruplanmış ve her bir gruptaki ürünler en yüksek karmaşıklık derecesinden en düşük karmaşıklık derecesine göre sıralanmıştır. Şekil 6.9’ da tüm ürünlerin ortalama karmaşıklık derecesi aynı bulunmuştur ve kütle grubuna göre en yüksek üretim 10–20 kg kütle grubuna aittir. Çizelge 6.4’ de ayak, rezervuar ve tuvalet taşı ürünleri sınıflandırılmıştır.

Çizelge 6.3. Klozet ve bide ürün grubuna ait kütle, karmaşıklık derecesi ve üretim verileri

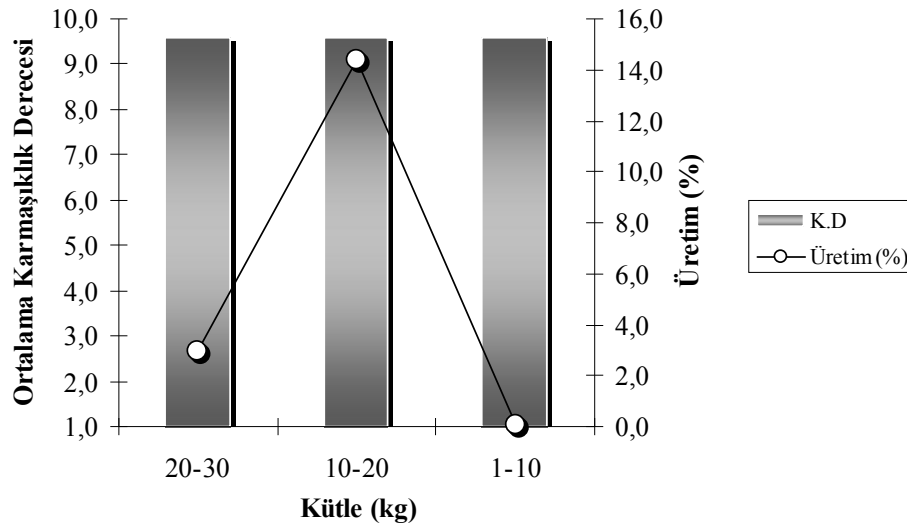
ÜRÜN KODU	FİRİN	ÜRÜNÜN KARMAŞIKLIK DERECESİ					ÜRÜN KÜTLESİ (kg)	ÜRETİM MİKTARI (%)
		Dolu /Boş Döküm	*Sivri Köşe Sayısı	**Delik Sayısı	***Çıkıntı Sayısı	****K. D		
7022	T	D,B	0	4	6	9,6	26,74	0,09
3721	T, R	D,B	0	4	6	9,6	24,67	1,20
3722	T	D,B	0	4	6	9,6	23,07	0,35
3322	T	D,B	0	4	6	9,6	22,91	0,76
3621	T	D,B	0	4	6	9,6	21,22	0,55
3921	T	D,B	0	4	6	9,6	20,1	0,25
3725	T	D,B	0	4	6	9,6	19,04	0,00
3622	T	D,B	0	4	6	9,6	17,82	1,25
3421	T	D,B	0	4	6	9,6	17,8	12,56
3422	T	D,B	0	4	6	9,6	16,73	0,76
3723	T	D,B	0	4	6	9,6	14,92	0,08
3623	T	D,B	0	4	6	9,6	14,8	0,10
3254	T	D,B	0	4	6	9,6	14,03	0,00
3263	T	D,B	0	4	6	9,6	12,93	0,98
3341	T	D,B	0	4	6	9,6	21	0,00
3741	T	D,B	0	4	6	9,6	20,78	0,03
3641	T	D,B	0	4	6	9,6	14,2	0,08
3941	T	D,B	0	4	6	9,6	13,06	0,00

* Sivri köşe etki çarpanı: 0,1, ** Delik sayısı etki çarpanı: 0,3, *** Çıkıntı sayısı etki çarpanı: 0,6,

**** K.E: Karmaşıklık derecesi

T:Tünel firm

R:Roller firm



Şekil 6.9. Klozet ve bidelere ait ortalama karmaşıklık derecesinin kütle gruplarına göre sınıflandırılması

Çizelge 6.4. Ayak, rezervuar ve tuvalet taşı ürün gruplarına ait kütle, karmaşıklık derecesi ve üretim verileri

ÜRÜN KODU	FIRIN	ÜRÜNÜN KARMAŞIKLIK DERECESESİ					ÜRÜN KÜTLESİ (kg)	ÜRETİM MİKTARI (%)	
		Dolu /Boş Döküm	*Sivri Köşe Sayısı	**Delik Sayısı	***Çıkıntı Sayısı	****K. D			
Ayak	3714	T	D	4	4	1	2,2	18,9	0,01
	3311	T, R	D	4	4	1	2,2	11,8	0,26
	7414	T	D	4	4	1	2,2	14	0,00
	3612	R	D	4	4	1	2,2	10,8	0,00
	3711	T	D	4	4	1	2,2	10,3	0,24
	3411	T, R	D	4	4	1	2,2	9,4	14,64
	3312	T	D	4	4	1	2,2	7,99	0,31
	3712	T	D	4	4	1	2,2	7,5	0,60
	3412	T, R	D	4	4	1	2,2	6,57	3,24
3013	T, R	D	4	4	1	2,2	5,12	2,62	
Rezervuar	3731	T, R	4	2	1	1	1,6	11,49	1,99
	3431	T, R	4	2	1	1	1,6	11,01	10,27
	3451	T	4	2	1	1	1,6	10,74	0,00
	3631	T, R	4	2	1	1	1,6	10,74	2,08
	3331	T, R	4	2	1	1	1,6	10,06	1,15
Tuv. Taşı	3220	T, R	D,B	4	1	4	3,1	18,15	1,99
	3213	T, R	D,B	4	1	4	3,1	17,23	10,27
	3227	R	D,B	4	1	4	3,1	15,34	0,00

* Sivri köşe etki çarpanı: 0,1, ** Delik sayısı etki çarpanı: 0,3, *** Çıkıntı sayısı etki çarpanı: 0,6,

**** K.D: Karmaşıklık derecesi

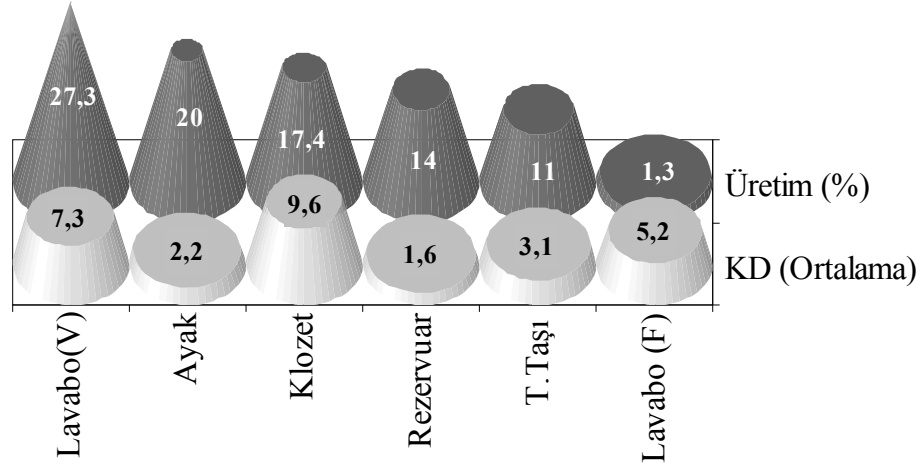
T:Tünel firm

R:Roller firm

Genel Sonuçlar:

- ❖ En yüksek üretim adedi (% 27,3) lavabo ürün grubunda görülmektedir (Şekil 6.10).
- ❖ Karmaşıklık derecesi en yüksek ürün grubu klozettir ve toplam üretimin % 17' sini oluşturmaktadır (Şekil 6.10).
- ❖ Ayak, rezervuar ve tuvalet taşı ürün grubu karmaşık derecesi en düşük ürün grubudur ve toplam üretimin % 45'ni oluşturmaktadır (Şekil 6.10).
- ❖ Kütle miktarı azaldıkça karmaşıklık derecesi azalmaktadır.
- ❖ Lavabo ve klozet ürün grubu için en yüksek üretim 10–20 kg aralığındadır.

- ❖ Lavabo ürün grubu içerisinde en yüksek üretim adedine sahip lavaboların karmaşıklık derecesi 5,2' dir. Daha yüksek karmaşıklık derecesine sahip lavaboların üretim adedi düşüktür.



Şekil 6.10. Tüm ürünlerin ortalama karmaşıklık derecesi (KD) ve üretim yüzdelere göre kıyaslanması

6.4.2. Teknik bilgilerin ürün analizi ile kıyaslanması

Ürünlerin karmaşıklık ve kütle gruplarına göre sınıflandırılması sonucu elde edilen veriler Çizelge 6.5'de özetlenmiştir. Toplam üretimin yaklaşık % 44' lük kısmını lavabo ve klozet tipi ürünler, geri kalan % 56' lık kısmını ayak ve rezervuar gibi basit ürünler oluşturmaktadır. Dolayısıyla lavabo ve klozet tipi karmaşık ürünler ile ayak ve rezervuar gibi basit ürünler hızlı pişirim açısından ayrı değerlendirilmelidir. Bu verilere göre reçete çalışmaları (Bölüm 4) ve yapı-özellik ilişkileri (Bölüm 5) kapsamında elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir (Çizelge 6.6).

Ürünlerin teknik özelliklerine göre ürün bazında yapılabilecek çalışmalar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- 1) Basit ürünlerin daha ince üretilmesi
- 2) Basit ve karmaşık ürünlerin daha hızlı soğutulabilmesi
- 3) FFC ürünlerin vitrifiye çamurundan üretilmesi

Çizelge 6.5. Lavabo ve klozet ürünün kütle ve karmaşıklık derecesine göre sınıflandırılması

Kütle (kg)	Karmaşıklık derecesi						
	Basit				Karmaşık		
	Lavabo	Ayak	Rezervuar	Tuvalet taşı	Klozet	Lavabo	Bide
1-10	3	2,2	1,6	3,1	9	8,2	9
10-20	5,2	2,2	1,6	3,1	9	9,2	9
20-30	6,4	2,2	1,6	3,1	9	12,4	9

Çizelge 6.6. Deneme ve standart bünyelerin teknik özelliklerinin kıyaslanması

Bünyeler	Pişme sıcaklığı (°C)	*Pişme küçülmesi (%)	*Su emme (%)	Deformasyon (mm)	*Mukavemet (MPa)	*Esneklik Modülü (GPa)	Isıl genleşme katsayısı (10 ⁻⁶ /°C)		
							400 (°C)	500 (°C)	600 (°C)
STD	1210	11	0,01(±0,01)	13	66 (±7,6)	22 (±2,5)	6,35	6,62	7,26
SF	1160	10,1 (±0,7)	0,01 (±0,03)	12	65 (±4,1)	24 (±1,5)	5,60	5,79	6,17
F1	1190	10,4 (±0,96)	0,06 (±0,01)	10	64 (±9,2)	24 (±1,3)	5,70	5,84	6,11
SFD	1170	9,10 (±0,4)	0,024 (±0,02)	12	66 (±1,5)	24 (±1,1)	5,76	5,94	6,22
F2	1170	10,90 (±0,35)	0,06 (±0,04)	13	55 (±5,4)	22 (±1,0)	5,7	5,8	6,25
NF	1150	11 (±0,54)	0,01 (±0,02)	12	70 (±6,0)	25 (±3,1)	6,32	6,53	6,87
NK	1150	10,90 (±0,56)	0,01 (±0,02)	11,5	65 (±7,8)	24 (±1,7)	6,38	6,63	7,06
N	1140	10,50 (±0,75)	0,01 (±0,01)	13	60 (±6,2)	25 (±2,0)	6,56	6,74	6,95
NFK1	1150	10,80 (±0,4)	0,02 (±0,05)	13,5	74 (±4,3)	25 (±1,2)	6,39	6,64	6,88
NFK2	1150	10,80 (±0,58)	0,03 (±0,01)	13	61 (±9,8)	23 (±2,6)	6,50	6,73	6,84

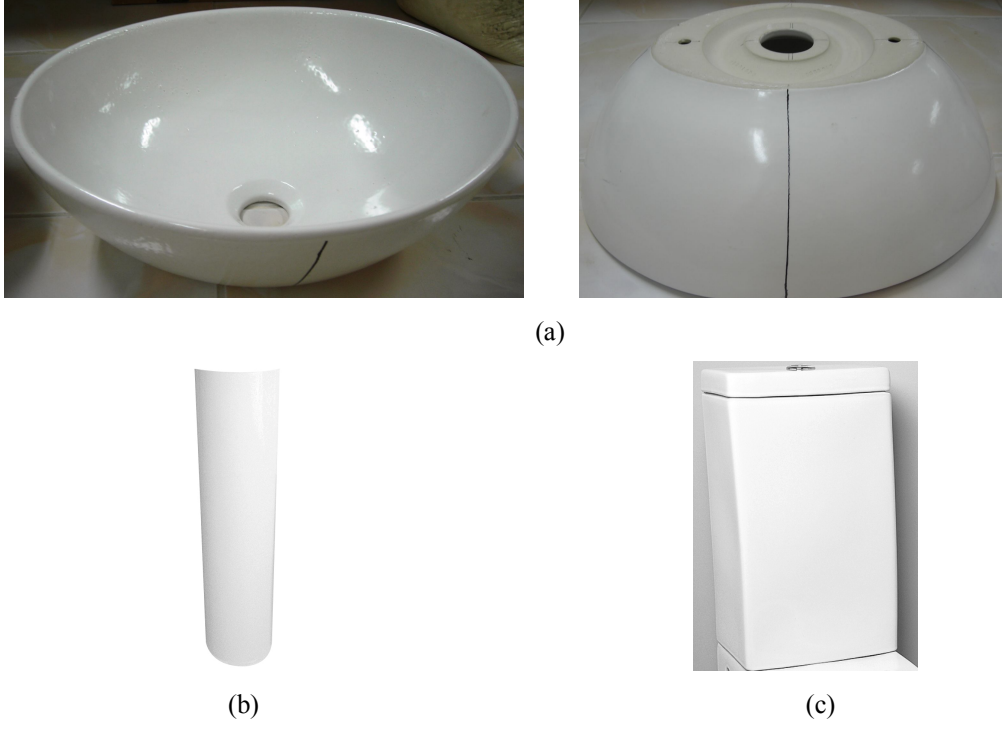
* Toplam 6 numunenin ortalaması alınmıştır

6.4.2.1 Basit ürünlerin daha ince üretilmesi

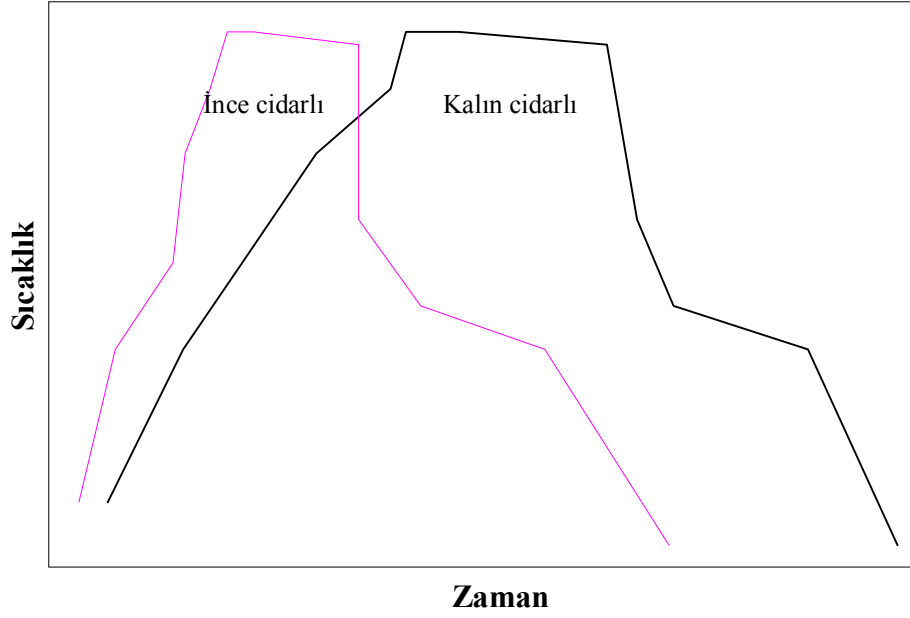
Üretimin % 56 'lık kısmının ayak ve rezervuar gibi ürünlerin oluşturmasından dolayı, bu ürün grubunda yapılabilecek değişimlerle toplam üretimin yarısına yakını daha hızlı pişirilebilecektir. Basit ürün grubuna giren lavabolarda rezervuar ve ayak ürün grupları ile birlikte roller fırınlarda daha hızlı pişirilebilir.

Şekil 6.11 (a)' da görülen çanak lavabo, çift tarafı sırlı basit oval şekilli tek bir bölgeden oluştuğu için üründe farklı kesit alanları içeren bölgeler çok fazla bulunmamaktadır. Fakat ürünün çift tarafının sırlı olması özellikle ön ısıtma bölgesinde gerçekleşen tepkimelerde açığa çıkan gazların bünyeden uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır (Ön ısıtma bölgesinde gerçekleşen tepkimeler Bölüm 2.1.1' de anlatılmıştır). Ürünlerin daha ince üretilmesi halinde I. bölgede gazların bünyeden atılabilmesi kolaylaşabilecektir. Öte yandan, toplam kütle miktarı azalacağı için ürünü pişirmek için gerekli olan enerji miktarı ve tepe sıcaklığında bekleme süreside azalacaktır (Şekil 6.12). Fakat daha ince üretim yapılabilmesi için ürünün deformasyon ve mukavemet değerlerinin göz önüne alınması gerekmektedir. Çizelge 6.6'da en düşük deformasyon değerini (10 mm) F1 reçetesi vermektedir. Bu reçeteden hazırlanan bünyenin daha ince hazırlanmasıyla STD deformasyon değerleri (13mm) sağlanabileceği düşünülmektedir. Fakat mukavemet değerlerine göre bünyenin daha ince üretilmesiyle mekanik özelliklerin dikkate alınması gerekmektedir.

Şekil 6.11 (b) ve (c)'de sırası ile ayak ve rezervuar ürün gruplarına ait örnek resimler görülmektedir. Çanak lavabolarda olduğu gibi bu ürünlerde daha ince dökülerek ön ısıtma, pişirim ve soğutma bölgelerinde zamandan kazanç sağlanabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte bu ürünlerin işlevselliği lavabo ve klozet ürün grubunda olduğu kadar önem taşımamaktadır.



Şekil 6.11. Ürünlerin örnek resimleri (a) çanak lavabo, (b) ayak, (c) rezervuar



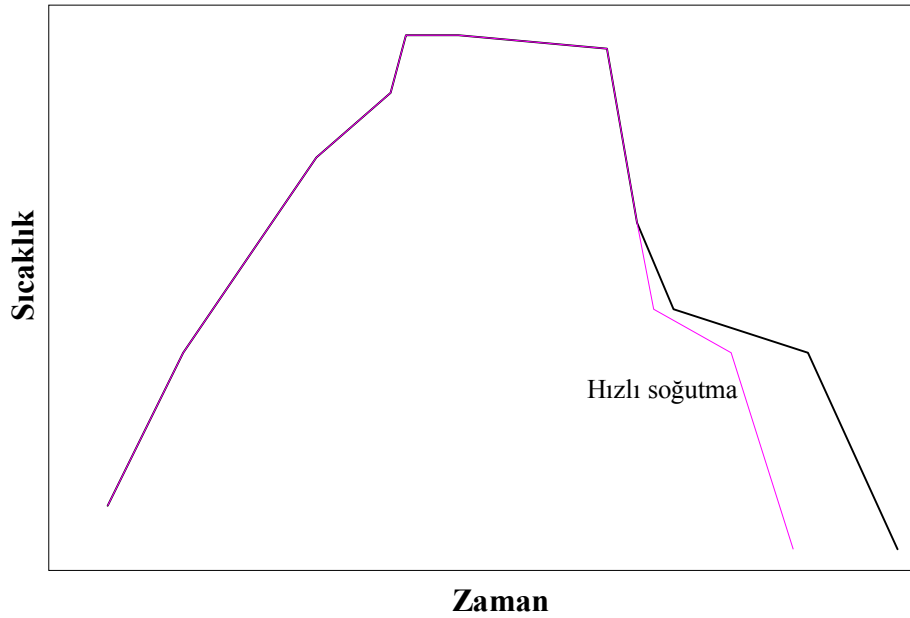
Şekil 6.12. Örnek pişirim rejiminin şematik gösterimi

6.4.2.2 Basit ve karmaşık şekilli ürünlerin daha hızlı soğutulması

Karmaşık şekilli ürünlerde farklı kesit alanları içeren bölgeler daha fazladır (Şekil 6.13). Dolayısıyla bu ürünleri ince üretmek ürünün işlevselliğini bozabileceği için hızlı pişirim açısından uygun bir yöntem olarak görülmektedir. Deneme-1 bünyelerinin kuramsal ısıl şok değerleri STD bünyesinininkinden yüksek gelmiştir (Bölüm 5.4.4). Dolayısıyla büyük kütleli (20-30 kg) ve karmaşık şekilli ürünlerin soğutma hızı arttırılabilir (Şekil 6.14).



Şekil 6.13. Ürünlerin örnek resimleri (a) klozet, (b) lavabo



Şekil 6.14. Örnek pişirim rejiminin şematik gösterimi

6.4.3. Üretim denemeleri

6.4.3.1 Reçete tasarımı

Standart reçete olarak Çenesizler Seramik Sanayi A.Ş. Ece Banyo firmasına ait bilgiler kullanılmıştır. Reçete çalışmaları kapsamında hazırlanan reçeteler işletme şartlarına uyarlanmıştır. Deneme reçetelerinin geliştirilmesindeki amaç, deneme reçetelerini işletme şartlarına uygulamak ve reçete maliyetlerini azlatmaktır. Geliştirilen reçeteler iki kısma ayrılmıştır. Buna göre ilk kısım A reçeteleridir ve bunlardan en iyi reçete temel alınarak B reçeteleri geliştirilmiştir. A reçeteleri hazırlanırken 2. Dönem çalışmaları kapsamında hazırlanan F2 reçetesi temel alınmıştır. Reçetelerin özgül oranları F2 reçetesine farklı oranlarda kuvars eklenerek ayarlanmıştır. Öte yandan özgül hammadde oranları işletme reçetesi temel alınarak farklı kil ve kaolen oranlarında ayarlanmıştır. A reçetelerinde kullanılan killer STD reçeteninkiler ile aynıdır. Sadece A1 reçetesinde San-90 kili kullanılmıştır. B reçetelerinde ise Mask-6 ve Litos killeri kullanılmıştır.

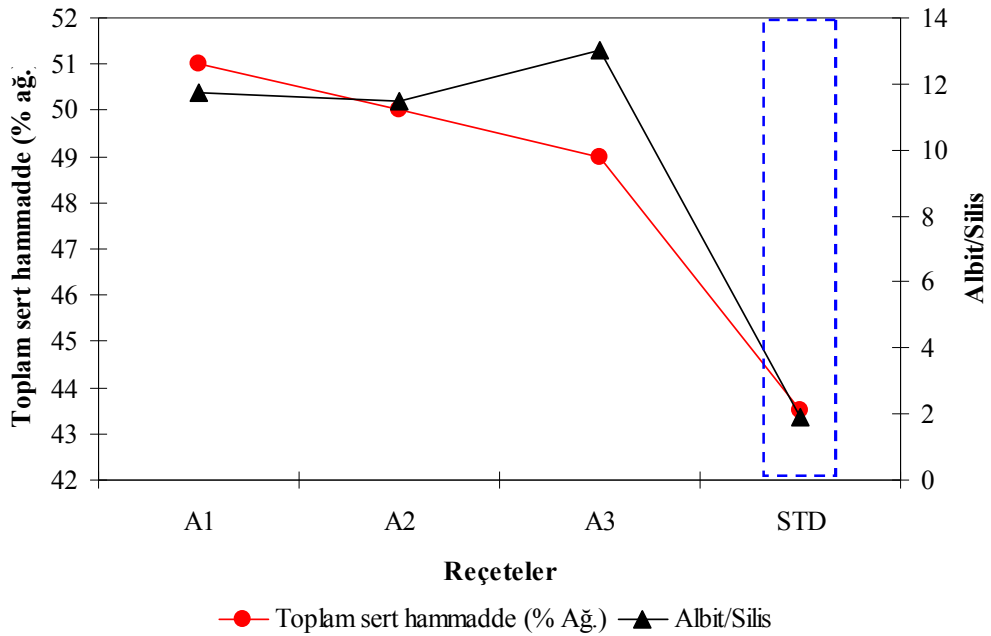
Çizelge 6.7. A grubu reçetelerine ait hammadde oranları (% ağırlıkça), toplam küçülme, deformasyon, su emme ve pişme sıcaklığı değerleri

Reçete Kodları	ÖZSÜZ HAMMADDELER			ÖZLÜ HAMMADDELER							Toplam Küçülme (%)	Deformasyon (mm)	Su Emme (%)	Pişme sıcaklığı (°C)
				Kaolen	Kil									
	Albit (Na-F)	Silis Kumu	TOPLAM	T.Kaolen	K2	ESBK2	ESBK5	ESBK Akas	San90	TOPLAM				
A-1	47	4	51	8	15	0	0	9	17	49	10,3	24	10,03	1165
A-2	46	4	50	0	21	9	14	0	0	50	10,8	23	0,05	1185
A-3	45,5	3,5	49	0	16	15	20	0	0	51	11,3	27	0,21	1191
F2	50	-	50	-	25	11	10	4	-	50	10,9	18	0,05	1150
STD	28,5	15	43,5	0	24	14	13,5	5	0	56,5	10,9	20	0,05	1210

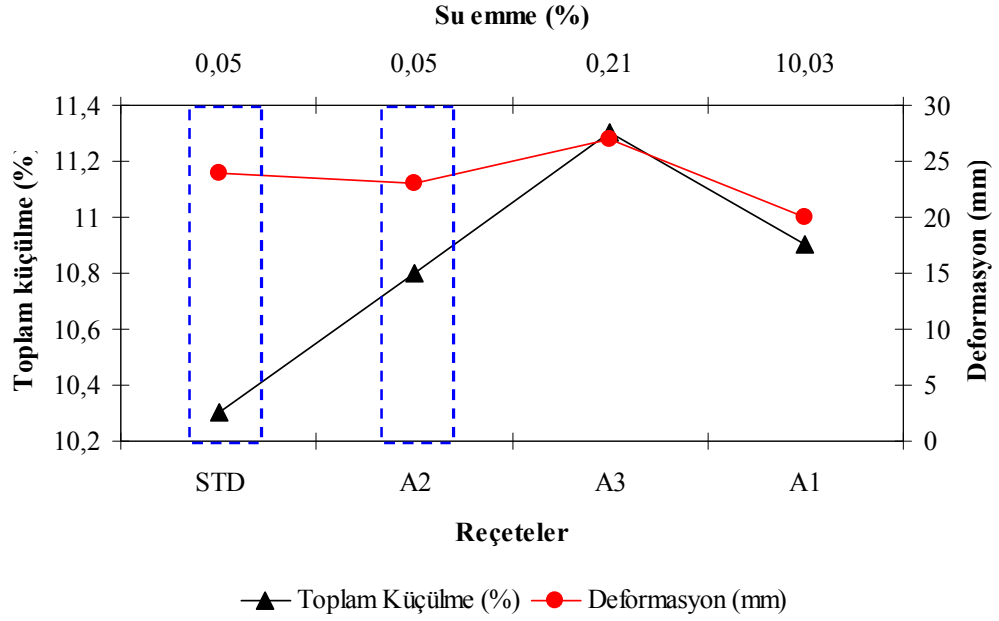
Çizelge 6.8. B grubu reçetelerine ait hammadde oranları (% ağırlıkça), toplam küçülme, deformasyon, su emme ve pişme sıcaklığı değerleri

Reçete Kodları	ÖZSÜZ HAMMADDELER			ÖZLÜ HAMMADDELER									Toplam Küçülme (%)	Deformasyon (mm)	Su Emme (%)	Pişme Sıcaklığı °C
				Kaolen	Kil											
	Albit	Silis	TOPLAM	T.Kaolen	K-2	E-2	E-5	Akas	San90	Mask6	Litos	TOPLAM				
B1	46	5	51	0	20	0	0	0	5	24	0	49	10,6	23	0,08	1174
B2	46	4	50	0	24	6	0	0	0	0	20	50	10,7	16	0,16	1174
B3	46	3	49	0	21	0	0	0	0	21	9	51	11	21	0,03	1174
B4	46	2	48	0	22	0	0	0	9	21	0	52	11,7	20	0,06	1170
A2	46	4	50	0	21	9	14	0	0	-	-	50	10,8	23	0,05	1185
STD	28,5	15	43,5	0	24	14	13,5	5	0	0	0	56,5	10,9	20	0,05	1210

Şekil 6.15’de, Çizelge 6.7’deki veriler özetlenmiştir. Buna göre, A grubu reçetelerin toplam sert hammadde ve albit/silis oranları B4 reçetesi hariç STD reçetesinden daha yüksektir. A1 ve A2 reçetelerinin deformasyon ve küçülme değerleri STD reçetesi ile yakın değerler almıştır (Şekil 6.16). Fakat A1 reçetesinin su emme değeri STD reçetesine göre oldukça yüksek gelmiştir. A3 reçetesinin su emme ve küçülme değerleri STD reçetesi ile yaklaşık aynı değerleri almasına rağmen deformasyon değeri STD reçetesinden oldukça yüksektir. Buna göre standart reçetenin özelliklerine en yakın özelliklere sahip olan reçete A2 reçetesidir. Ancak A2 reçetesi Standart reçeteye göre 25 °C daha düşük sıcaklıkta pişirilebilmektedir.

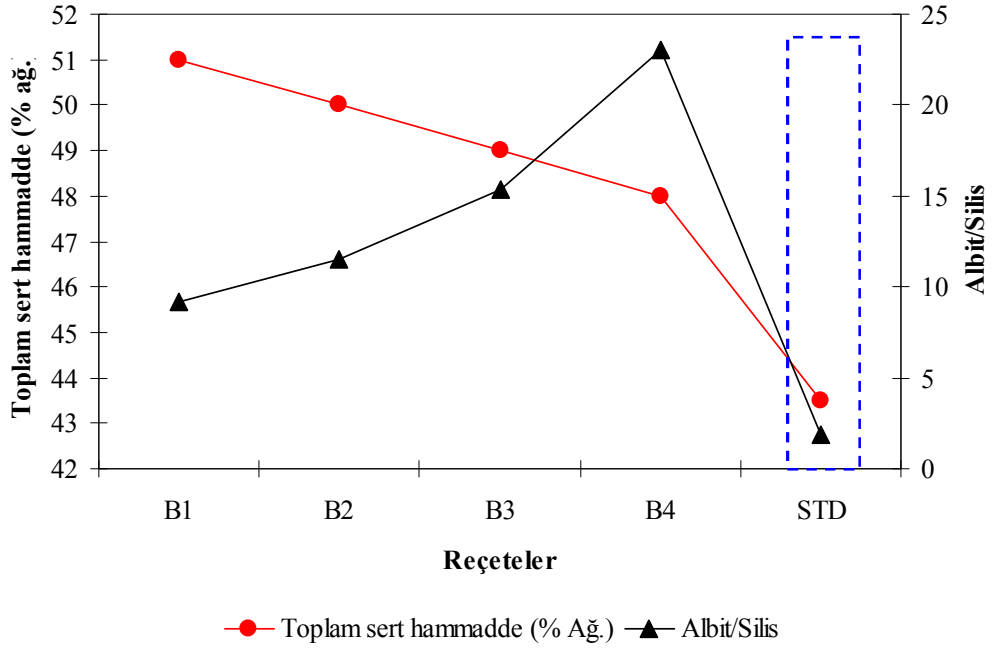


Şekil 6.15. A grubu reçetelerine ait toplam kil, albit/silis oranı ve pişme sıcaklığı değerleri

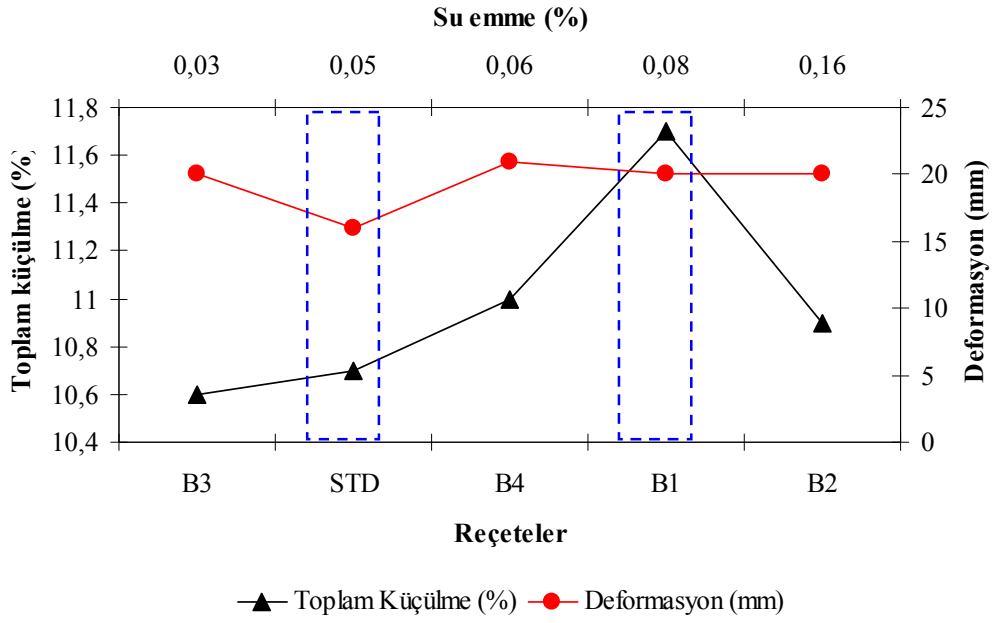


Şekil 6.16. A grubu reçetelerine ait toplam küçülme, deformasyon ve su emme değerleri

Şekil 6.17’de, Çizelge 6.8’deki veriler özetlenmiştir. Buna göre, B grubu reçetelerinde toplam sert hammadde oranı ve albit/silis oranı STD reçetesinden yüksektir. B grubu reçetelerinde en yüksek albit/silis oranı B4, en düşük B1 reçetesine aittir. Şekil 6.18’de, B1 ve B2 reçetelerinin toplam küçülme değerleri STD reçetesi ile yaklaşık aynı değerleri almıştır. B3 ve B4 reçetelerinin küçülme değerleri STD reçetesinden yüksek gelmiştir. B1 ve B2 reçeteleri yaklaşık aynı küçülme değerlerine sahip olmasına rağmen B2 reçetesinin su emme değeri B1 ve STD reçetelerinden yüksek gelmiştir. B1 reçetesinin deformasyon değeri STD reçetesi ile aynı değeri almıştır. Buna göre B grubu reçetelerinden STD reçetesine yakın en uygun sonucu B1 reçetesi vermiştir. B1 reçetesi STD reçetesine göre 36 °C daha düşük sıcaklıkta pişmiştir.



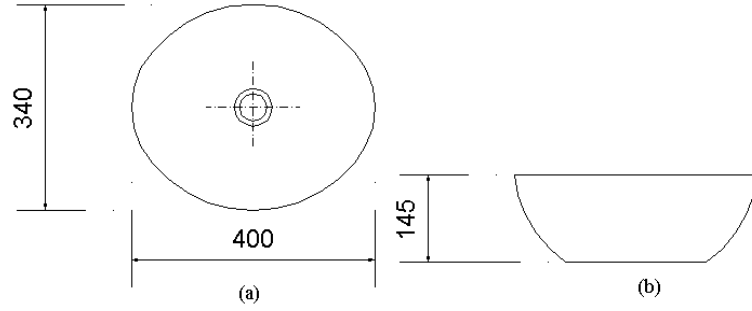
Şekil 6.17. B grubu reçetelerine ait toplam kil, albit/silis ve pişme sıcaklığı değerleri



Şekil 6.18. B grubu reçetelerine ait toplam küçülme, deformasyon ve pişme sıcaklığı değerleri

6.4.3.2 Ürünlerin pişirimi

Çenesizler Seramik Sanayi A.Ş Ece Banyo firmasında F2 reçetesinden hazırlanan ürün deneme fırınında pişirilmiş ve sonuçlar işletme ürünleri ile TS 605 standardına göre kıyaslanmıştır. Şekil 6.19’ da ürünün teknik çizimi görülmektedir.

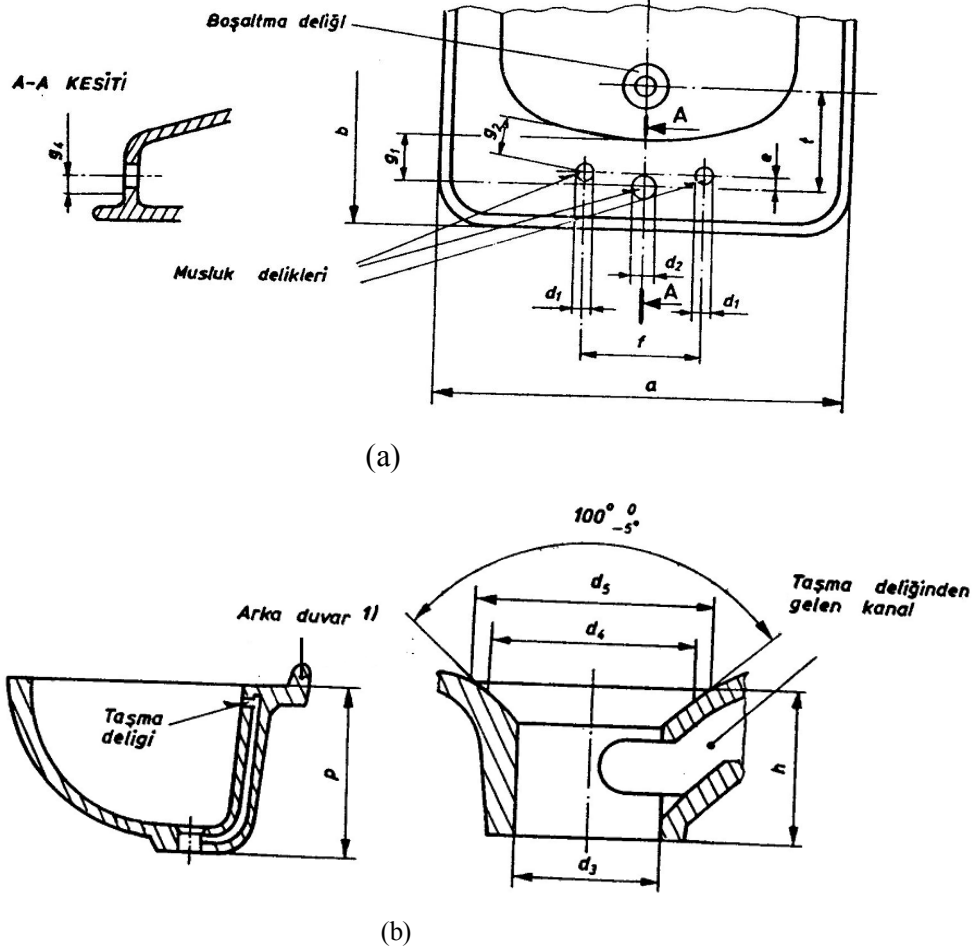


Şekil 6.19. Çanak lavabo (a) üstten görünüm (b) yandan görünüm

Çizelge 6.10’ da TS 605 lavabo ürün grubu için belirtilen standartlar, işletme ve deneme ürünü için kıyaslanmıştır. İşletmede 7702 kodlu çanak lavabo için sadece a, b, d3, d4, d5 değerleri ölçülmektedir (Şekil 6.20). Bu değerlere göre üretim ve deneme ürünü arasındaki fark uygun değerler arasındadır.

Çizelge 6.9. SFK (M) ve STD reçetelerine ait ürünlerin TS 605 lavabo ürün standartlarına göre kıyaslanması

AÇIKLAMA	Sembol	SFK (M)	STD	Standart Sapma
Düzleme paralel olan lavabo boyutu	a	409,5	407,5	
Düzleme dik olan lavabo boyutu	b	148,0	146,0	
Boşaltma deliği çapı	d3	45,8	46,0	46 +2/-3
Boşaltma deliği ikinci çapı	d4	65,5	64,5	65+/-2
Boşaltma deliği en büyük çapı	d5	72,1	73,0	75
Ürün ağırlığı	g	5,1	5,1	



Şekil 6.20. Lavabo ürün grubunun TSE 605 standartlarına ait birimlerin örnek lavabo teknik çiziminde gösterimi (a) a,b, (b) d3, d4, d5 (Anonim 1982)

Çizelge 6.10' da deneme fırınında pişen ürünlerin küçülme, su emme, deformasyon ve eğilme mukavemeti değerleri görülmektedir. Buna göre SFK (M) ve STD reçetesinin fiziksel özellikleri birbirine yakın değerler almaktadır. Buna ek olarak SFK (M) reçetesi standart reçeteye göre 60 °C daha düşük sıcaklıkta pişmiş ve pişim süresi 4,5 saat kısalmıştır. Fakat reçete maliyeti açısından kıyaslandığı zaman SFK(M) reçetesinin ton başına düşen reçete maliyeti STD reçetesine göre 73 TL daha fazladır. Dolayısıyla pişirim sıcaklığının ve süresinin düşmesine bağlı olarak enerji maliyetleri azalmış ama reçete maliyeti artmıştır. Reçete ve doğal gaz maliyetleri miktarsal olarak Bölüm 6.3.4' de irdelenmiştir.

Hızlı pişirim denemesi ikinci olarak daha karmaşık ürünlerde denemiş ve klozet ürünü B1 reçetesinden hazırlanmış ve pişirilmiştir. Çizelge 6.10' da B1 ve STD reçetesinden hazırlanmış ürünlerin teknik özelliklerinin karşılaştırılması görülmektedir. Buna göre B1 reçetesinin deformasyon hariç teknik özellikleri STD reçetesine yakın çıkmıştır. Öte yandan B1 reçetesi standart reçeteye göre 40 °C daha düşük sıcaklıkta pişmiş ve pişim süresi 3 saat kısalmıştır. Buna göre B1 reçetesi SFK(M) reçetesine göre pişirim sıcaklığını ve süresini sırasıyla 20 °C ve 1.5 saat daha az düşürmüştür. Fakat B1 reçetesinin maliyeti STD ve SFK(M) reçetesinden sırası ile 16 ve 89 TL/ton daha ucuzdur. Şekil 6.21' de B1 reçetesinden üretilmiş klozet ürününün önden, arkadan ve yandan görünümü verilmiştir.

Çizelge 6.10. SFK (M), B-1 ve STD reçetesinin teknik özelliklerinin kıyaslanması

	Kuru Küçülme (%)	Toplam Küçülme (%)	Su emme (%)	Def. (mm)	Mukavemet (MPa)	Sıcaklık (°C)	Pişim Süresi Saat	Reçete Maliyeti (TL/ton)
SFK (M)	2,10	10,00	0,04	25	58,5	1150	6,00	189
B1	2,90	10,00	0,2	18	55	1170	7,50	100
STD	2,50	10,90	0,20	20	56	1210	10,50	116



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.21. R-11 reçetesinden hazırlanan klozet ürünün (a) önden, (b) arkadan, (c) yandan görünümü

6.4.4. Maliyet analizi

6.4.4.1 Reçete maliyetleri

STD ve deneme reçetelerinin maliyetleri Çizelge 6.11’ de kıyaslanmıştır. Buna göre STD reçetesine göre en yüksek maliyet artışı Model reçetelerde görülmektedir. Model reçetelerin maliyeti STD reçetesine göre yaklaşık % 60 daha fazladır (Çizelge 6.11). Model reçetelerin standart reçeteden temel farkları sert hammadde oranlarının standarda göre fazla olması ve daha pahalı killerin kullanılmasıdır. Model reçetelerde kullanılan San-90 kili ve CC-31 kaoleninin fiyatları sırası ile 358 ve 253 TL/ton iken, STD ve deneme reçetelerinde kullanılan ESBK-5 kili ve Bulgar keoleninin fiyatları sırası ile 258 ve 138 TL/ton’ dur (Çizelge 6.12). Deneme-1 reçetelerinde maliyet artışı standart reçeteye göre yaklaşık % 2’dir. Deneme-2 reçetelerinde standart reçeteye göre çok fazla bir maliyet artışı gözlenmezken alternatif ergitici olarak sadece Nefelinli Siyenit kullanılmıştır. Öte yandan F-2 ve B-1 reçetelerinin maliyetleri STD reçetesine

göre yaklaşık % 10 azalmıştır. Bunun nedeni ise F-2 ve B-1 reçetelerindeki kil ve kaolenlerin miktarı STD reçetesinkinden yaklaşık % 5 daha azdır.

Çizelge 6.11. Reçete Maliyetleri

REÇETE	Reçete maliyeti		Standart Reçeteye Göre Maliyet Değişimi (%)	
	Birim maliyeti (TL/Ton)	Yıllık maliyet (TL/Yıl)		
	STD	116	2.255.040	-
Model	SFK(M)	189	3.674.160	+ 63
	SFKD(M)	180	3.499.200	+55
	F(M)	165	3.207.600	+42
Deneme-1	SFK	140	2.721.600	+21
	SF	141	2.741.040	+21
	F1	118	2.293.920	+2
	SFD	132	2.566.080	+14
	F2	103	2.002.320	-11
Deneme-2	NF	118	2.293.920	+2
	NK	123	2.391.120	+6
	N	118	2.293.920	+2
	NFK1	118	2.293.920	+2
	NFK2	117	2.274.480	-1
B	B-1	100	1.944.000	-14
Yıllık harcanan hammadde miktarı (Ton/Yıl)				19440

Çizelge 6.12. Hammadde fiyatları

Hammadde cinsi	Hammadde	Yıl	Fiyat
Kil	San-90	2007	143 sterlin* / ton (358 TL / ton)
Kil	ESBK-AKAS	2006	218 TL / ton
Kil	ESBK-2	2008	208 TL / ton
Kil	ESBK-5	2006	258 TL / ton
Kaolen	CC-31	2007	101 Sterlin* / ton (253 TL / ton)
Kaolen	Bulgar K-2	2006	92 \$ / ton
Ergitici	Spodumen	2006	400 \$** /ton
Sodyum Feldispat	Kaltun	2006	22 TL / ton
Dolomit	Sırlık	2006	0,12 TL / ton
Silis	Şile kumu	2006	13,5 TL / ton

Sterlin: 2,50 TL, ** Dolar: 1,5 TL

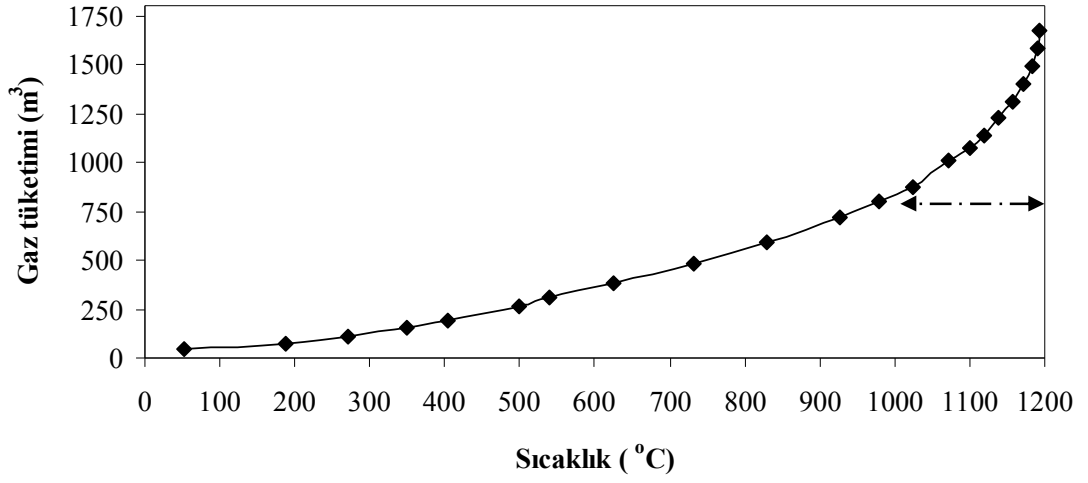
6.4.4.2 Enerji maliyetleri

Piştirim sıcaklıklarının düşürülmesi ile enerji maliyetlerindeki düşüş hesaplanmıştır. İşletmede kullanılan kamara tipi fırının sıcaklıkları ve buna bağlı olarak tüketilen gaz miktarı her 30 dakikada bir kayıt edilmiştir (Çizelge 6.13). Şekil 6.22’ de görüldüğü gibi, yaklaşık 1100 °C’ den sonra kümülatif tüketilen gaz miktarında ciddi bir artış görülmektedir. Buna göre gazın en çok tüketildiği sıcaklık aralığı 1100-1200 °C arasındadır ve özellikle 1160 °C’ den sonra gaz tüketim hızı artmaktadır (Şekil 6.23).

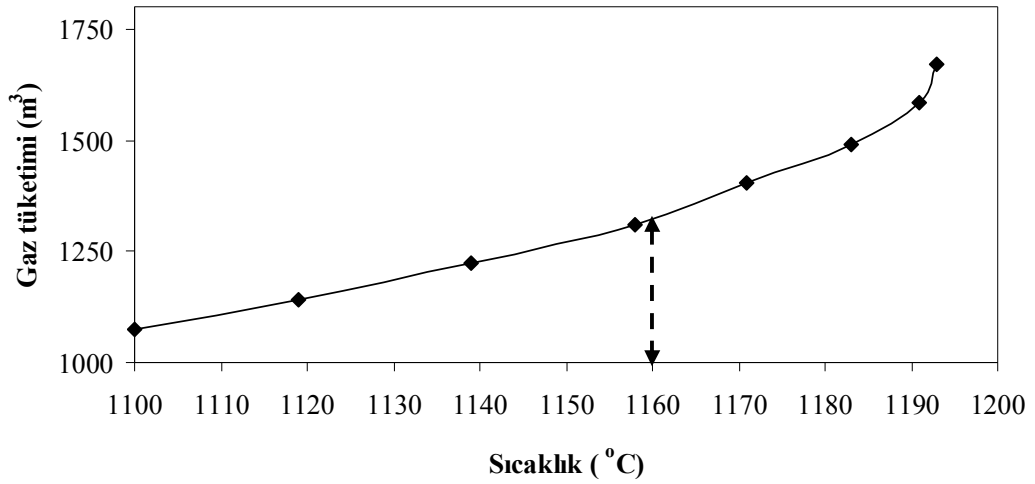
Çizelge 6.13. Sıcaklığa ve zamana bağlı olarak gaz tüketimi

*T ₀ -T ₁ (°C)	Gaz tüketimi (m ³)	Zaman (dakika)	*T (°C)	Kümülatif gaz tüketimi (m ³)
53-128	47	30	53	47
128-188	22	30	188	69
188-270	41	30	270	110
270-349	45	30	349	155
349-404	39	30	404	194
404-498	70	30	498	264
498-540	46	30	540	310
540-626	70	30	626	380
626-733	103	30	733	483
733-830	111	30	830	594
830-927	122	30	927	716
927-980	81	30	980	797
980-1024	79	30	1024	876
1024-1072	131	30	1072	1007
1072-1100	68	30	1100	1075
1100-1119	65	30	1119	1140
1119-1158	168	60	1139	1224
1158-1171	94	30	1158	1308
1171-1183	87	30	1171	1402
1183-1191	96	30	1183	1489
1191-1193	85	30	1191	1585
			1193	1670

T: Sıcaklık



Şekil 6.22. 50–1200 °C arasında tüketilen gaz miktarı



Şekil 6.23. 1100–1200 °C arasında tüketilen gaz miktarı

Yıllık reçete ve doğal gaz maliyetleri Çizelge 6.14' de karşılaştırılmıştır. STD reçetesine bağlı olarak yıllık doğal gaz tüketimi ve fiyatı Çenesizler Seramik Sanayi A.Ş Ece Banyo firmasından alınmıştır. Buna göre model reçetelerdeki % maliyet artışı doğal gaz maliyetinden sağlanan tasarruftan oldukça yüksektir. Model reçetelerin maliyetleri STD reçetesine göre yaklaşık % 40-60 arasında değişirken, model reçetelerin kullanılması ile sağlanan doğal gaz tasarrufu yaklaşık % 20-30 arasında değişmektedir (Çizelge 6.14).

F-2 reçetesi hariç Deneme-1 reçetelerindeki % maliyet artışı doğal gaz maliyetinden sağlanan tasarruftan düşük olsada çok önemli bir fark yaratmamıştır. D-1 reçetelerinin STD reçetesine göre maliyet artışı yaklaşık % 2-20 arasında değişirken, D-1 reçetelerinin kullanılması ile sağlanan doğal gaz tasarrufu yaklaşık % 9-20 arasında değişmektedir (Çizelge 6.14). F-2 reçetesinin maliyeti STD reçetesine göre % 11 azaldığı için toplam maliyetlerde % 27'lik bir azalış sağlanmıştır.

Deneme-2 reçetelerindeki % maliyet artışı doğal gaz maliyetinden sağlanan tasarruftan oldukça düşüktür. D-2 reçetelerinin STD reçetesine göre maliyet artışı yaklaşık % 2-6 arasında değişirken, D-1 reçetelerinin kullanılması ile sağlanan doğal gaz tasarrufu yaklaşık % 20-30 arasında değişmektedir (Çizelge 6.14).

Model, SF ve SFD reçetelerine kıyasla, F1 ve Deneme-2 reçetelerindeki maliyet artışı kabul edilebilir seviyededir. Öte yandan F2 ve B1 reçeteleri doğal gaz maliyetinde tasarruf sağladığı gibi reçete maliyetlerini STD reçetesine göre sırası ile % 11 ve % 14 oranlarında azaltmıştır.

Çizelge 6.14. Yıllık reçete ve doğal gaz maliyetlerinin karşılaştırılması

	Reçeteler	REÇETE MALİYETİ				DOĞAL GAZ MALİYETİ				
		*STD reçetesine göre toplam maliyet değişimi (%)	Yıllık reçete maliyeti (TL/yıl)	STD reçetesine göre maliyet değişimi (%)	**STD reçetesine göre yıllık reçete maliyeti değişimi (TL/yıl)	Pişirim sıcaklığı (°C)	***Yıllık doğal gaz tüketimi (m ³ /yıl)	****Yıllık doğalgaz maliyeti (TL/yıl)	STD reçetesine göre yıllık doğal gaz tasarrufu (%)	Yıllık doğal gaz tasarrufu (TL/yıl)
Model	SFK(M)	33	3.674.160	+63	1.419.120	1140	4.224.538	1.647.570	30	706.101
	SFKD(M)	33	3.499.200	+55	1.244.160	1150	4.707.342	1.835.863	22	517.808
	F(M)	21	3.207.600	+42	952.560	1160	4.767.693	1.859.400	21	494.271
Deneme-1	SF	-1	2.741.040	+21	486.000	1160	4.707.342	1.835.863	22	517.808
	F1	-7	2.293.920	+2	38.880	1190	4.707.342	1.835.863	9	211.830
	SFD	-2	2.566.080	+14	311.040	1170	4.707.342	1.835.863	16	376.587
	F2	-27	2.002.320	-11	-252.720	1170	4.707.342	1.835.863	16	376.587
Deneme-2	NF	-20	2.293.920	+2	38.880	1150	4.707.342	1.835.863	22	517.808
	NK	-16	2.391.120	+6	136.080	1150	4.707.342	1.835.863	22	517.808
	N	-28	2.293.920	+2	38.880	1140	4.707.342	1.835.863	30	517.808
	NFK1	-20	2.293.920	+2	38.880	1150	4.707.342	1.835.863	22	517.808
	NFK2	-23	2.274.480	-1	19.440	1150	4.707.342	1.835.863	22	517.808
	B-1	-30	1.944.000	-14	-311.040	1170	5.069.445	1.977.084	16	376.587
	STD*	-	2.255.040	-	-	1210	6.035.054	2.353.671	-	-

Yıllık hammadde tüketimi 19440 tondur.

* STD reçetesine göre yıllık reçete maliyeti değişimi-STD reçetesine göre yıllık doğal gaz tasarrufu

** STD reçetesinin yıllık doğal gaz maliyeti 1193 °C pişirim sıcaklığı üzeinden hesaplanmıştır (Çizelge 6.12)

** (-) değer deneme reçetesi maliyetinin STD reçetesininkinden daha düşük olduğu anlamına gelmektedir.

*** Deneme reçetelerinin doğal gaz tüketimi Çizelge 6.12' den hesaplanmıştır.

**** Yıllık doğal gaz maliyeti 0,26 \$/m³' den hesaplanmıştır.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların genel sonuçları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Seramik sağlık gereçleri bünyeleri kil oranı değiştirilmeden sadece sodyum feldispat oranı artırılarak STD reçetesine (1210 °C) göre yaklaşık 20 °C daha düşük sıcaklıkta pişirilebilmektedir. Öte yandan pişirim sıcaklıklarının daha düşük değerler alabilmesi için reçeteye spodumen gibi alternatif ergiticilerin ilave edilmesi ya da reçetede nefelin siyanit gibi yüksek alkali oksit oranına sahip ergiticilerin kullanılmasının zorunlu olduğu görülmüştür. Bununla birlikte bünye bileşiminde Na₂O/K₂O ve Na₂O/Li₂O oranlarının sırası ile 1,96 ve 4'e yakın değerler alması pişirim sıcaklıklarının düşürülmesinde etkili olmuştur. Böylece bünyede amorf fazın, daha düşük sıcaklıklarda oluşması ve viskozitesinin sıcaklık arttıkça düşmesi ile sinterleme hızı artmıştır.

2. Deneme reçetelerinde toplam alkali oranı arttıkça sinterlemenin en hızlı olduğu sıcaklık değerleri azalış eğilimi göstermiştir. Bu, amorf faz miktarının pişirim sıcaklıklarında etken bir mekanizma olduğuna dair atılan varsayımı desteklemektedir. Fakat aynı alkali oranına sahip reçetelerin kimyasal bileşiminin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Buna göre reçete bileşiminde Na-Feldispat yerine ağırlıkça % 4 spodumenin kullanılması ile bünye viskozitesi düşmüş ve böylece aktivasyon enerjisinin azalması ile sinterleme hızı artmıştır. Fakat ağırlıkça % 4 spodumenin eklenmesi, aynı ergitici oranına sahip bünyeler ile kıyaslandığında pişirim sıcaklıklarını sadece 10 °C düşürmüştür.

3. Sinterlemenin yaklaşık 1100 °C' ye kadar olan ilk aşamasında amorf ve müllit fazlarının oluşumu, aynı anda işleyen iki mekanizma olmalarından dolayı birbirlerinden ayırt edilememiştir. İkinci bölgede sinterleme mekanizmasına bağlı sabitin (*n*) sıcaklığa bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Bu nedenle sinterleme mekanizmasının sıcaklığa bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir. Öte yandan bünyede Na₂O/K₂O mol oranı yaklaşık 1,96 ve toplam alkali oranı ise yaklaşık

% 10 olduğu zaman, amorf faz miktarının sinterleme hızını etkileyen tek baskın değişken olarak kaldığı düşünölmektedir. Daha düşük alkali oranına sahip bünyelerde n değeri sürekli değişmektedir.

4. Bünyelerin aktivasyon enerjisi değerleri alan-yazında belirtilen aktivasyon enerjisi aralığına uymaktadır. Fakat literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda ortaya konulan bu aralığın, porselen bünyelerin sinterlenmesindeki baskın mekanizmaları açıklamak için oldukça geniş olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte sinterleme mekanizmasına bağlı değişken olan n değerinin sıcaklığa bağlı olarak sürekli değişmesinden dolayı sinterleme mekanizmalarını açıklamak için eş olmayan sıcaklık yönteminin (non-isothermal) yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Bunun nedeninin porselen bünyelerin cam ve kristal malzemedan oluşan kompozit yapısından ve bu yapının pişirim esnasında (in-stu) oluşmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Bu nedenle aynı anda işleyen bir çok mekanizma olduğu ve bu mekanizmaların birbirinden tam olarak ayırt edilemediği sonucuna varılmıştır.

5. Deneme bünyelerinde kristal faz/amorf faz oranının STD bünyesinden düşük olmasına rağmen, deneme ve STD bünyeleri yaklaşık aynı mukavemet değerlerine sahiptir. Deneme bünyelerinde STD bünyesine göre daha fazla amorf faz oluştuğu için, amorf faz viskoz akışın etkisi ile şekillendirme esnasında oluşan büyük gözenekleri doldurmuş ve kapanmasına neden olmuştur. Bu nedenle mukavemet değerleri STD bünyesi ile yaklaşık aynı değerleri almıştır.

6. Deneme bünyelerinde serbest kuvars miktarında ki azalışa bağlı olarak deneme reçetelerinin ısıl genişleme katsayıları düşmüştür. Bu nedenle Deneme-1 bünyelerinin kuramsal ısıl şok değerleri STD reçetesinden yüksek gelmiştir. Fakat elde edilen deneysel sonuçlar kuramsal sonuçları desteklememiştir.

7. SFK (M) ve STD reçetesinin fiziksel özellikleri birbirine yakın değerler almaktadır. Buna ek olarak SFK (M) reçetesi standart reçeteye göre 60 °C daha düşük sıcaklıkta pişmiş ve pişim süresi 4,5 saat kısalmıştır. Fakat reçete maliyeti

açısından kıyaslandığı zaman SFK(M) reçetesinin ton başına düşen reçete maliyeti STD reçetesine göre 73 TL daha fazladır. Dolayısıyla pişirim sıcaklığının ve süresinin düşmesine bağlı olarak enerji maliyetleri azalmış ama reçete maliyeti artmıştır. Öte yandan B1 reçetesi standart reçeteye göre 40 °C daha düşük sıcaklıkta pişmiş ve pişim süresi 3 saat kısalmıştır. Buna göre B1 reçetesi SFK(M) reçetesine göre pişirim sıcaklığını ve süresini sırasıyla 20 °C ve 1.5 saat daha az düşürmüştür. Fakat B1 reçetesinin maliyeti STD ve SFK(M) reçetesinden sırası ile 16 ve 89 TL/ton daha ucuzdur.

8. Pişirim sıcaklıklarının STD bünyesine göre 40 ile 70 °C düşmesi, doğal gaz tüketiminde yıllık 350 Milyon TL ile 700 Milyon TL arasında tasarruf edilemsini sağlamıştır.

8. ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen genel sonuçlara göre yapılması gereken çalışmalar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Porselen bünyelerin sinterlenmesinde baskın mekanizmaları açıklamak için, eş olmayan sıcaklık (non-isothermal) yöntemi yerine eş sıcaklık yöntemi kullanılarak farklı sıcaklıklarda etkin olan sinterleme mekanizmalarının belirlenebileceği düşünülmektedir.

2. Seramik sağlık gereçleri standartlarında mukavemet ölçümü ile ilgili bir standart olmaması ve sadece seramik karo standartlarında üç noktalı eğilme testi ile ilgili standardın olmasından dolayı mukavemet ölçümleri üç noktalı eğilme testi ile yapılmıştır. Fakat seramik sağlık gereçlerinde, özellikle şekillendirme esnasında oluşan hataların etkisini belirleyebilmek için dört noktalı eğilme testinin daha uygun olduğu düşünülmektedir. Öte yandan mukavemet üzerinde etkili olan değişkenlerin etkisinin daha sağlıklı ve doğru olarak belirleyebilmek için mukavemet ölçümlerinin istatistiksel olarak yapılması ve daha çok numune ile Weibull modülü değerlerinin ölçülmesi gerekmektedir.

3. STD bünyeleri ile deneme bünyelerde daha fazla sıcaklık farkı ve gerilmenin oluşturulması için daha kalın ve karmaşık şekilli numunelerin kullanılması gerekmektedir. Böylece STD ile deneme bünyelerinin ısıl şok direnci açısından kıyaslanabilecektir.

4. Ürünlerin teknik özelliklerinden elde edilen sonuçlara göre, basit ürünler daha ince üretilebilir. Bu sayede bünyeler, bünyelerin toplam kütle miktarının ve kesit alanının azalmasına bağlı olarak daha hızlı sinterlenebilecek ve soğutulabilecektir.

KAYNAKLAR

- Anonim (1982), *605/ Temmuz 1982, Lavabolar (Seramik veya Dökme Demirden. TS (Türk Standardı).*
- Anonim (2001), *Joint emep/corinair atmospheric emission inventory guidebook, copenhagen.*
<http://reports.eea.europa.eu/EMEPCORINAIR4/en/page012.html>
- Anonim (2002), *Sanayide enerji verimliliği formu, 21. enerji tasarrufu etkinlikleri.*
http://www.serfed.com/content_files/ENEJI_TASARRUFU.pdf
- Anonim (2007), *Devlet Planlama Teşkilatı, seramik sağlık gereçleri sektörü, dokuzuncu kalkınma planı raporu.*
http://www.serfed.com/SSG_DOKUZUNCU_KALKINMA_PLANI.pdf
- Anonim (2008), *Draft BAT Guidance note on best available techniques for the manufacture of ceramic products and industrial diamonds.*
<http://www.docstoc.com/docs/448313>
- Anonim (2008), *Identification of sintering and slagging materials Characterization of coal, ash and non-coal rock fragments.*
<http://witsetd.wits.ac.za:8080/dspace/bitstream/123456789/5942/1/pdf>
- Anonim (2009), *Ece Banyo ürün katoloğu.*
<http://www.ecebanyo.com/ece/download/ecekatalog.pdf>
- Ali, M.E-S., Soronsen, O.T. (1982), “Evolution of dilatometric techniques for studies of sintering kinetics”, *Proceedings of the Seventh International Conference on Thermal Analysis* (Ed: Wiley, B.M.), Newyork, A.B.D, 344–349.
- Arcasoy A. (1983), “Seramik hammaddeler”, *Seramik Teknolojisi Ders Kitabı, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana sanat Dalı Yayınları, İstanbul, 8–22.*
- Ay, N., Karasu, B., Erkmen, Z.E., Kurama, S. ve Özel, E. (1999), *Teknik Terimler sözlüğü, Aktüel Tanıtım&Ofset Hizmetleri, Eskişehir, 148.*
- Bartusch, R. (2004), “Energy saving potentials in the ceramic industry”, *Interceram, 53, 312–316.*

- Bhattacharya, A. (1997), "Optimization of firing parameters for ceramic wares by thermal analysis", *Journal of Thermal Analysis*, **49**, 1365–1371.
- Bragança, S.R. ve Bergman, C.P. (2003), "a View of whitewares mechanical strength and microstructure", *Ceramic International*, **29**, 801–806.
- Bragança, S.R., Bergmann, C.P. ve Hübner, H. (2006), "Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain", *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 3761-3768.
- Callister, W. (1994), "Structures and properties of ceramics", *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley and Sons, New York, A.B.D., 415-411.
- Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M.A. ve Fernandez, J.F. (2007), "Properties related phase evolution in porcelain ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 4065-4069.
- Carty, W.M ve Senapati, U. (1998), "Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour", *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 3-20.
- Carty, W.M. (2002), "Observations in the glass phase compositions in porcelains", *Ceramic Engineering Science and Proceedings*, **23**, 79–94.
- Carty, W.M ve Pinto, B.M. (2002), "Effect of filler size on the strength of porcelain bodies", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **23**, 95–95.
- Criado, J.M. (1981), "Theoretical study of the kinetic analysis of the densification of ceramic powder compact by quasi-isothermal", *Thermochim. Acta*, **44**, 235–237.
- Dana, K., Das, S., Das, S.K. (2004), "Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour", *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 3169–3175.
- David, A.E ve Ahmed, M. (2003), "Characterisation of glaze melting behaviour with hot stage microscopy", *Ceramic Engineering Science and Proceedings*, **24**, 3–12.
- Davidge, R.W. (1936), "Thermal stress and fracture in ceramic", *Mechanical Behaviour of Ceramic*, Cambridge University Press, Australia, 118–126.

- Dondi, M., Guarini, G. ve Raimondo, M. (1999), “Orimulsion fly ash in clay bricks”, *Tile and Brick International*, **15**, 360-370.
- Dorey, R.A., Yeomans J.A. ve Smith P.A. (2002), “Effect of pore clustering on the mechanical properties of ceramic”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 403–409.
- Ece, O.I. ve Nakagawa, Z. (2002), “Bending strenght of porcelain”, *Ceramic International*, **28**, 131–140.
- Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A. ve Jazayeri, S.H. (2005), “The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles”, *Ceramic International*, **31**, 233–240.
- Fang, T-S., Shiue, J-T. ve Shan, F. (2003), “On the evaluation of the activation energy of sintering”, *Materials Chemistry and Physics*, **80**, 108–113.
- Fortuno, D. (2000a), “Preparation of bodies”, *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, Italy, 65–66.
- Fortuno, D. (2000b), “Casting”, *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, Italy, 75–76.
- Fortuno, D. (2000c), “Firing”, *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, Italy, 125–126.
- Fortuno, D. (2000d), “Raw and secondary materials”, *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, Italy, 125–128.
- Fortuna D. ve Angeli, A. (2005), “Pinholing, part1”, *Interceram*, **54**, 10-14.
- Ford, W.F. (1967), “Kinetic process”, *The Effect of Heat on Ceramic*, Institute of Ceramics Textbook Series, London, England, 42-56.
- Funk, J. (1982), “Designing the optimum firing curve for porcelains”, *American Ceramic Society Bulletin*, **62**, 632–635.
- Garcia-Ten, J. ve Sanchez, E. (2000), “Use of spodumene as a flux in porcelain tile compositions”, *Qualicer*, Castelon, Íspanya, 47-50.
- Hasselman, D.P.H. (1969), “Unified theory of thermal shock fracture initiation, crack propagation in brittle ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, **52**, 600.

- Heckroodt, R. O. (1990), "Raw material selection in the quest for productivity", *Interceram*, **39**, 16–17.
- Henshall, D.N., Carlson, W.B. ve Frommelt, J.M. (1995), "Calculation of thermal stress in whiteware bodies via finite element analysis", *Science of Whiteware* (Ed: Henkes, W.E., Onoda, G.Y., Carty, W.M.), The American Ceramic Society, Westerville, A.B.D., 317-327.
- Hopkins, J. G. ve Bushman, J. D. (1995), "Eliminating cracks in fast firing sanitaryware", *American Ceramic Society Bulletin*, **74**, 54–56.
- Iqbal, Y. ve Lee, W.E. (2000), "Microstructural evolution in triaxial porcelain", *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 3–21.
- Jazayeri, S.H, Salem, H., Timellini, G. ve Rastelli, E. (2007), "A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering", *Bol.Soc.Esp.Ceram.V.*, **46**, 1–6.
- Jonghe, L.C. ve Rahaman, M.N. (2003), "Sintering of ceramic", *Handbook of Advanced Ceramics* (Ed: Somiya, S.), Missouri, U.S.A, 470-537.
- Kang, S-J.L. (2005a), "Basis of sintering science", *Sintering; Densification, Grain Growth and Microstructure* (Ed: Hill, J ve House, L.), Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, U.K., 1–35.
- Kang, S-J.L. (2005b), "Liquid phase sintering", *Sintering; Densification, Grain Growth and Microstructure* (Ed: Hill, J ve House, L.), Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, U.K., 199–220.
- Boughter, A.K., (2005), *Case study of a sanitaryware casting body and plastic processed body*. www.oldhickoryclay.com/pdf_files
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R. (1960a), "Developments of microstructure in ceramics", *Introduction to Ceramic* (Ed: Burke, E., Cahlmers, B. ve Krumhansl, J.A.), Wiley Series on the Science and Technology of Materials, Canada, 265-581.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R. (1960b), "Characteristic of ceramic solids", *Introduction to Ceramic* (Ed: Burke, E., Cahlmers, B. ve Krumhansl, J.A.), Wiley Series on the Science and Technology of Materials, Canada, 21–265.

- Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R. (1960c), “Properties of ceramic”, *Introduction to Ceramic* (Ed: Burke, E., Cahlmers, B. ve Krumhansl, J.A.), Wiley Series on the Science and Technology of Materials, Canada, 581–975.
- Kingery, W.D., Narasimhan, M.D. (1959), “Densification during sintering in the presence of a liquid phase. part 2”, *Experimental. J. Appl. Phys.*, **30**, 307–310.
- Klein, G., (2001), “Application of feldspar raw materials in the silicate ceramics industry”, *Interceram*, **50**, 8-11.
- Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohoshi, Y. ve Kato, E. (1992), “Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour”, *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 1801-1806.
- Lee, S-M. ve Kang, S-J.L. (1998), “Theoretical analysis of liquid-phase sintering: pore filling theory”, *Acta Material*, **46**, 3191–3202.
- Lewis, M.H. (1989), “Structure of glasses”, *Glasses and Glass-Ceramics* (Ed: Lewis, M.H.), Chapman and Hall LTD., London, England, 26-30
- Manfredini, T. ve Pennisi, L. (1995), “Recent innovations in fast firing process”, *Science of Whiteware* (Ed: Henkes, W.E., Onoda, G.Y., Carty, W.M.), The American Ceramic Society, Westerville, A.B.D., 213-223.
- Mattyasovszky-Zsolnay, L. (1957), “Mechanical strength of porcelain”, *Journal of the American Ceramic Society*, **40**, 299–306.
- Merivale, C. (2003), “Lithium in ceramics”, *American Ceram. Society Bulletin*, **82**, 61.
- Moore, R.E., G.C. (1995), “Thermal shock of triaxial whitewares”, *Science of Whiteware* (Ed: Henkes, W.E., Onoda, G.Y., Carty, W.M.), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 281-292.
- Mukhopadhy, T.K., Ghosh, S., Ghatak, (2003), “Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay”, *Ceramics International*, **20**, 587-597.
- Mukhopadhy, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S. ve Maiti, H.S. (2006), “Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain”, *Ceramic International*, **32**, 871-876.

- Norton, F.H., ve Hadgdon, F.B. (1931), "The influence of time on maturing temperature of whiteware bodies", *Journal of the American Ceramic Society*, **14**, 75–79.
- Oral, M.S., Sallam, E.M.H ve Messer, P.F., (1983), "Fracture initiating flaws in whiteware containing quartz", *Trans Journal of British Ceramic Society*, **82**, 31-36.
- Orowan, E. (1949), "Fracture and strength of solids", *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 185-231.
- Orts, M.J., Amoros, J.L., Escardino, A. ve Gozalbo, A. (1993) "Kinetic model for the isothermal sintering low porosity floor tiles", *Applied Clay Science*, **8**, 231-245.
- Pekin H., B. (2002), *21. Enerji tasarrufu haftası etkinlikleri, sanayide enerji verimliliği formu, Ankara.*
www.serfed.com/content_files/abbdc_ENEJI_TASARRUFU.pdf
- Prado, M.O., ve Zanotto, E.D. (2002), "Glass sintering with concurrent crystallization", *C.R.Chimie*, **5**, 773–786.
- Rado, P. (1988), "Basic consideration of strength and brittleness", *An Introduction to The Technology of Pottery*, Pergamon Pres, New York, A.B.D., 190-198.
- Raether, F., Klimera, A. ve Baber, J. (2008), "In situ measurement and simulation of temperature and stress gradients during sintering of large ceramic components", *Ceramic International*, **35**, 385–389.
- Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A. ve Esposito, L. (2006), " Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body", *Ceramic International*, **33**, 727-733.
- Remmey, G.B. (1997), "Firing cycles", *Firing Ceramic*, World Scientific Publishing Company, 27-36
- Restrepo, J.J. ve Dinger, D.R. (1995), "Control of pyroplastic deformation in triaxial porcelain bodies using thermal dilatometry", *Interceram*, **44**, 1995.
- Richerson, D. (1992a), "Strength", *Modern Ceramic Engineering* (Ed: Dekker, M.), Academic Press, New York, A.B.D., 169-183.

- Robinson, G.C. (1995), "Designing firing schedules with thermal analysis", *Science of Whiteware* (Ed: Henkes, W.E., Onoda, G.Y., Carty, W.M.), The American Ceramic Society, Westerville, A.B.D., 249-263.
- Eppler R.A ve Eppler D.E (2000), "Nature of glass", The American Ceramic Society, London, England, 7.
- Sack, A. (1946), "Extension of Griffith's theory of rupture to three dimensions", *Proc. Phys. Soc.*, **58**, 729-736.
- Sacks, M.D. and Tesng, T.Y, (1984), "Preparation of SiO₂ glass from model powder compacts. part 2. sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, **67**, 532-537.
- Salem, A., Jazayeri, S.H., Rastelli, E. ve Timellini, G. (2007), "Study of porcelain stoneware body shrinkage by dilatometric method using modified kinetic model", *10. ECerS Conference*, Göller Verlag, Baden-Baden, 55-58.
- Sallam, E.M.H ve Chaklader, A.C.D (1978), "Sintering characteristic of porcelain", *Ceramurgia International*, **4**, 151-160.
- Scherer, G.W (1987), "Viscous sintering of inorganic gels", *Surface and Colloid Science* (Ed: Matijevic, E.), Plenum Publishing Corporation, Wilmington, A.B.D., 266-296.
- Schorr, J.R ve Fronk, D.A. (1995), "Time temperature and atmosphere effects on firing", *Science of Whiteware* (Ed: Henkes, W.E., Onoda, G.Y., Carty, W.M.), The American Ceramic Society, Westerville, A.B.D., 235-247.
- Shelby, J.E. (1997a), "Viscosity of glass forming melts", *Introduction to Glass Science and Technology* (Ed: House, T.G.), The Royal Society of Chemistry, North Yorkshire, U.K, 107-131.
- Shelby, J.E. (1997b), "Structures of glasses", *Introduction to Glass Science and Technology* (Ed: House, T.G.), The Royal Society of Chemistry, North Yorkshire, U.K, 69-89.
- Sladek, R. (1995), "Present state of technology for firing ceramic sanitaryware", *Interceram*, **44**, 176-179.

- Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J. ve Ftikos, C. (2004), "Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware", *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2357-2366.
- Stubna, I., Slavikova, J. ve Vazor, L. (2008), "Relationship between mechanical strength and young's modulus of porcelain", *Industrial Ceramics*, **28**, 153–154, 2008.
- Suzuki, H. ve Teizo, H. (1974), "Initial-stage sintering of sol-gel urania", *Journal of Nuclear Science and Technology*, **11**, 208–215.
- Tsang-Tse F., Jyh-Tzong S. ve Fuh-Shan S. (2003), "On the evaluation of the activation energy of sintering", *Material Chemistry and Physics*, **80**, 108-113.
- Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L. ve Rambaldi, E. (2006), "New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics", *Journal of the American Ceramic Society*, **27**, 1875-1881.
- Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F. (2006), "Influence of lithium oxide auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies", *Journal of The American Ceramic Society*, **26**, 1131–1139.
- Twentyman, M.E. (1990), "Some factors affecting re-fire dunting of vitreous china: a review", *British Ceramic Transaction and Journal*, **89**, 67–76.
- Young, W.S, ve Cutler, I.B. (1970), "Initial sintering with constant rates of heating", *Journal of the American Ceramic Society*, **53**, 659–663.
- Zanelli, C., Raimondo, M., Dondi, M., Guarini, G. ve Cavalcante, P.M.T. (2004a), "Sintering mechanism of porcelain stoneware tiles", *Qualicer*, Castelon, İspanya, 247-259.
- Zanelli, C., Dondi, G., Guarini, G., Raimondo, M. ve Roncorati, I. (2004b), "Influence of strengthening components on industrial mixture of porcelain stoneware tiles", *Key Engineering Materials*, **264**, 1491-1494.

- Zanelli, C., Baldi, G., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G. ve Raimondo, M. (2008), "Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: effects of sintering, phase composition and technological properties", *Ceramic International*, **34**, 455-465.
- Wang, H., Isgro, G., Pallav, P. ve Feilzer, A.J. (2007), "Fracture toughness determination of two dental porcelains with the indentation strength in bending method", *Dental Materials*, **23**, 755-759.
- Woolfrey, J.L. ve Bannister, M.J. (1972), "Non-isothermal techniques for studying initial-stage sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, **55**, 390-394.
- Quinn G.D ve Morrell, R. (1991), "Design data for engineering ceramics: a review of the flexure test", *Journal of the American Ceramic Society*, **74**, 2037–2066.

Ek-1 Hammaddelerin Etkiledikleri Parametreler ve Mekanizmaları

Hammadde	Proses	Parametre	Mekanizma
Kil	Çamur	Viskozite, Tiksotropi	Tane boyutu ve miktarı Mineralojik kompozisyon Organik içeriği ve miktarı Tuz içeriği ve miktarı PH
	Döküm	Kritik döküm konsantrasyonu Döküm hızı Plastiklik Kuru mukavemet	Viskozite Tiksotropi Mineralojik kompozisyon Organik içeriği ve miktarı Tane boyutu Plastiklik
	Kurutma	Küçülme Kuruma süresi	Plastiklik Plastiklik
	Pişirim	Pişme rengi İğne deliği hatası	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ Organik ve çözünebilir tuz miktarı
Feldispat	Çamur	Viskozite	Tane boyutu ve miktarı
	Döküm	Döküm hızı Plastiklik	Tane boyutu ve miktarı
	Kurutma	Kuruma hızı	Tane boyutu ve miktarı
	Pişirim	Pişirim sıcaklığı Pyroplastik deformasyon	Ötektik noktası Camsı fazın viskozitesi
Kuvars	Çamur	Viskozite	Tane boyutu ve miktarı
	Döküm	Döküm hızı Plastiklik	Tane boyutu ve miktarı
	Kurutma	Kuruma hızı	Tane boyutu ve miktarı
	Pişirim	Mukavemet Genleşme katsayısı	Serbest kuvars boyutu Serbest kuvars miktarı