



**SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ
BÜNYELERİNİN
PIROPLASTİK DEFORMASYONUNUN
AZALTILMASI**

Derya Yeşim TUNÇEL
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak, 2012

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 090248**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Derya Yeşim TUNÇEL' in “Seramik Sağlık Gereçleri Bünyelerinin Piroplastik Deformasyonunun Azaltılması” başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 09.12.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı- Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı): Doç. Dr. Emel ÖZEL
Üye : Doç. Dr. Münevver ÇAKI
Üye : Prof. Dr. Ferhat KARA
Üye : Prof. Dr. Servet TURAN
Üye : Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK

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

Enstitü Müdürü



ÖZET

Doktora Tezi

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ BÜNYELERİNİN PİROPLASTİK DEFORMASYONUNUN AZALTILMASI

Derya Yeşim TUNÇEL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Emel ÖZEL
2012, 165 Sayfa

Bu çalışmada, seramik sağlık gereci porseleninin piropplastik deformasyonunu düşürmek amacıyla; kompozisyonun müllit oluşumu ve bünye viskozitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bünyelerin deformasyon davranışları fleksimetre analiziyle incelenmiştir. Fleksimetre verileri kullanılarak, bünyelerin pişirim sıcaklığındaki viskozite değerleri hesaplanmıştır. Artan müllit miktarına bağlı olarak, bünye viskozitesi yükselmekte ve deformasyona karşı direnç artmaktadır. Ağırlıkça % 20 müllit içeren VC-STD bünyesinin viskozitesi $10^{8,00}$ P iken, % 28 oranında müllit kristalleri içeren K6 bünyesinin viskozitesi $10^{8,34}$ P olarak belirlenmiştir. Viskozitesi yüksek olan K6 bünyesinin deformasyonu (25 mm) standart VC-STD reçetesinin deformasyonuna oranla (45 mm) % 44 daha düşüktür. Camsı faz miktarının bünye deformasyonu üzerinde etkili olmadığı; ancak camsı faz kompozisyonunun önemli bir etki yarattığı belirlenmiştir. Sisteme spodumen ilavesinin, camsı fazda çözünen SiO_2 miktarını artırarak bünye viskozitesini yükselttiği gözlenmiştir. Ayrıca spodumen ilavesinin, müllit kristallerinin miktarını ve boyutlarını değiştirmemesine rağmen, müllit kristallenme alanlarını genişleterek deformasyon direncini artırdığı tespit edilmiştir. Özsüz hammadde tane boyutunun düşürülmesiyle sinterleme sıcaklığı düşürülmüş; buna bağlı olarak bünyenin deformasyon direnci artmıştır.

Anahtar kelimeler: Seramik sağlık gereçleri porseleni, piropplastik deformasyon, porselen bünye viskozitesi, kristal faz içeriği

ABSTRACT

PhD Dissertation

DECREASING THE PYROPLASTIC DEFORMATION OF SANITARYWARE PORCELAIN BODIES

Derya Yeşim TUNÇEL

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramics Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emel ÖZEL
2012, 165 Pages

In this study, the effect of composition on mullite formation and body viscosity was investigated in order to decrease the pyroplastic deformation of sanitaryware porcelain. The deformation behaviour of the bodies was analyzed by means of fleximeter. By using the fleximeter data, the viscosity values of bodies at firing temperature were calculated. It was observed that, depending on the increase of mullite amount, the body viscosity increases, so does the resistance of body against deformation. While the viscosity of VC-STD body containing 20 % mullite by weight was $10^{8,00}$ P, the viscosity of the K6 body containing 28 % mullite was found to be $10^{8,34}$ P. The deformation of K6 body (25 mm) which had higher viscosity, was 44 % lower than the deformation of VC-STD (45 mm). The amount of glassy phase had no effect, however, the composition of glassy phase had a significant impact on pyroplastic deformation. The addition of spodumene into the system, increased the body viscosity by increasing the dissolution of SiO_2 in the glassy phase. In addition, another outcome of the spodumene addition was that, although it did not change the amount and dimensions of mullite crystals, it increased the deformation resistance by expanding the crystallization areas. By decreasing the grain size of non-plastic raw materials, the sintering temperature was decreased, and depending on this condition, the resistance against deformation was increased.

Keywords: Sanitaryware porcelain body, pyroplastic deformation, porcelain body viscosity, crystal phases

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, fikir ve önerileriyle çalışmalarına ışık tutan, her zaman büyük bir özveriyle çalışmalarına destek olan ve bilimsel gelişimime çok büyük katkısı olan, çalışmaktan onur duyduğum, değerli danışman hocam Doç. Dr. Emel ÖZEL' e,

Tez izlemelerime katılarak çalışmalarım konusunda yeni fikirler sunan ve ilerlememde büyük katkılar sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Ferhat KARA ve Doç. Dr. Münevver ÇAKI' ya,

Tez çalışmalarımın ilerlemesinde ve her türlü çalışmamda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen tüm Duravit Yapı Ürünleri Sanayi ve Ticaret A.Ş. çalışanlarına,

Çalışmalarımın büyük bir bölümünde değerli katkılarıyla bana yardımcı olan Seramik Araştırma Merkezi ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü çalışanlarına,

Çalışmalarım boyunca birçok güzel anı paylaştığım ve her zaman yardımlarını sunan Endüstriyel Doktora Programındaki tüm arkadaşlarıma,

Çalışmalarıma değerli katkıları bulunan, her ihtiyacım olduğunda yardımını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Emel OYTAÇ ve Aslı ÇAKIR' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan; tüm güçleriyle, ilgi ve sevgileriyle bana destek olan canım aileme ve her koşulda sevgi ve desteğiyle bana yardımcı olan değerli nişanlım Hüseyin Ender HOPA' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Derya Yeşim TUNÇEL

Ocak, 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ	4
2.1. Seramik Sağlık Gereçleri Üretim Süreci.....	8
2.1.1. Çamur hazırlama.....	11
2.1.2. Çamur döküm işlemi.....	14
2.1.2.1. Jelleşme.....	16
2.1.2.2. Su uzaklaştırma.....	17
2.1.3. Kurutma işlemi.....	19
2.1.4. Pişirim.....	19
2.2. Seramik sağlık gereçleri bünyelerinin viskoz sinterleme (Vitrifikasyon) ile yoğunlaşması.....	24
3. PİROPLASTİK DEFORMASYONU ETKİLEYEN PARAMETRELER	29
3.1. Kristal Fazların Etkisi.....	30
3.2. Kompozisyonun Etkisi.....	33
3.3. Tane Boyutunun Etkisi.....	39
3.4. Amaç.....	44

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
4.1. Hammadelere Uygulanan Analizler.....	46
4.2. Kompozisyonların Laboratuvar Koşullarında Hazırlanması.....	46
4.3. Su Emme ve Yığımsal Yoğunluk Tayini.....	47
4.4. Küçülme Tayini	47
4.5. Mukavemet Tayini.....	48
4.6. Optik Dilatometre Analizleri	48
4.7. Fleksimetre Analizleri.....	49
4.8. Deformasyon Tayini.....	49
4.9. Pişirim Sonrası Oluşan Fazların Analizi	50
4.10. Mikroyapı Analizi.....	52
5. KOMPOZİSYON GELİŞTİRME ÇALIŞMALARI	53
5.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu.....	53
5.2. Standart VC ve FFC Bünyelerinin Karakterizasyonu	57
5.2.1. Kompozisyonların kimyasal bileşenleri.....	58
5.2.2. Fiziksel özelliklerin karakterizasyonu.....	59
5.2.3. Fazların Karakterizasyonu.....	62
5.2.4. Isıl davranışların karakterizasyonu.....	63
5.2.5. Mikroyapı karakterizasyonu.....	67
5.3. Sert Hammadde Tane Boyut Dağılımının Piroplastik Deformasyon Üzerine Etkisi	71
5.4. Kompozisyon Tasarımı.....	82
5.4.1. VC-STD ve FFC-STD kompozisyonları Seger formulasyonlarına göre yeni bünye tasarlanması ve piroplastik özelliğin araştırılması.....	82
5.4.2. Na ₂ O/K ₂ O ve SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Seger oranlarının piroplastik deformasyon üzerine etkileri.....	89
5.4.3. Faz içeriğinin piroplastik deformasyon üzerine etkisi.....	95
5.4.4. Hammadde içeriklerinin piroplastik deformasyon üzerine etkisi.....	102
5.4.5. Viskozitenin piroplastik deformasyon üzerine etkisi.....	106

5.4.6. Mikroyapının piropplastik deformasyon üzerine etkisi.....	112
5.4.7. Geliştirilen reçetelerin endüstriyel test numuneleri yardımıyla piropplastik davranışının incelenmesi.....	117

6. K6 REÇETESİNİN DÜZENLENMESİNE YÖNELİK YAPILAN ÇALIŞMALAR	119
6.1. K6 Reçetesinde Kaolenler Arasındaki Oranın Düzenlenmesi	119
6.1.1. Kaolenler arasındaki oranın ağırlıkça yaklaşım ile düzenlenmesi.....	119
6.1.2. Kaolen oranlarının Seger yaklaşımıyla düzenlenmesi.....	128
6.2. K6 Reçetesine Spodumen İlavesinin Piropplastik Deformasyona Etkisi.....	131
6.2.1. K6 reçetesine ağırlıkça spodumen ilavesi.....	131
6.2.2. K6 reçetesine Seger yaklaşımına spodumen ilavesi.....	135
6.3. K6 Kompozisyonunun Endüstriyel Koşullarda Üretimi.....	141
6.3.1. Büyük ürünlerde deformasyon eğilimi.....	141
6.3.2. K6 reçetesinin endüstriyel koşullarda hazırlanması ve karakterizasyonu.....	148
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	154
KAYNAKLAR	159

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. 2010 yılı Türk seramik sağlık gereci üreticileri kurulu kapasite dağılımı.....	5
2.2. Seramik sağlık gereçleri ihracatında ilk 15 ülke.....	5
2.3. Sağlık gereci üretim akım şeması.....	10
2.4. (a) Kalsiyum içerikli bir kilde yüklerin dağılımı (b) Sodyum içerikli bir kilde yüklerin dağılımı.....	13
2.5. Döküm işlemi aşamaları.....	14
2.6. İki tür döküm işlemi: (a) Boş döküm (b) Masif döküm.....	15
2.7. Plastik jel yapısını gösteren şema.....	16
2.8. Döküm prosesinde rutubet gradyanı.....	18
2.9. Vitrifiye bünyenin dilatometre eğrisi.....	21
2.10.Sinterlemenin ilk aşamalarında malzeme transferi için alternatif bölgeler.....	26
2.11.Sinterleme prosesinin son aşamalarına doğru kapalı (izole) porlar içeren kütle.....	27
3.1. Bir porselen numunesine ait deformasyon-pişirim grafiği.....	31
3.2. Porselen bünyede faz oluşumu-sıcaklık ilişkisi.....	32
3.3. Çalışılan sistemde piropplastik indeks için cevap yüzeyi.....	34
3.4. Standart (GPA) ve cam kırığı kullanılan bünyelerin (GPA 6%) farklı pişirim sıcaklıklarında su emme ve küçülme değerleri.....	41
3.5. Standart ve cam kırığı ilave edilen bünyenin farklı sıcaklıklarda piropplastik davranışı.....	41
3.6. (a) Standart bünye (GPA) mikroyapısı (b) Cam kırığı ilave edilmiş bünye (GPA6%) mikroyapısı (1080°C’de pişirilmiş numuneler için).....	42
3.7. 1080°C’de pişirilmiş numuneler için kalıntı kuvars taneleri arası mesafe frekansı.....	43
4.1. Deneysel çalışma akım şeması.....	45
4.2. Deformasyon ölçümü.....	50
4.3. K6 bünyesine ait X-ışınları kırınım verilerinin MAUD yöntemiyle analizi.....	51

5.1. Killerin XRD grafikleri.....	54
5.2. Kaolenlerin XRD grafikleri.....	55
5.3. Çamurların tane boyut dağılımı grafikleri.....	59
5.4. Fleksimetre analizinden elde edilen deformasyon eğrileri	65
5.5. Fleksimetre analizinden elde edilen deformasyon hızını ifade eden türev eğrileri.....	66
5.6. Bünyelerin geri yansıyan elektron görüntüleri a) VC-STD b) FFC-STD	68
5.7. FFC-STD bünyesinin parlatılmış, dağlanmış ve EDX ile analiz edilmiş mikroyapı görüntüsü.....	69
5.8. Sert hammaddelerin öğütme süresine bağlı olarak tane boyut dağılımları	72
5.9. Bünyelerin sıcaklık ve zamana bağlı olarak sinterlenme davranışındaki değişim	76
5.10. 1250°C’de pişirilen bünyelerin XRD paternleri	77
5.11. 1250°C’de pişirilmiş numunelerin geriyansıyan elektron görüntüleri	78
5.12. Bünyelerin sıcaklığa bağlı olarak piroplastik deformasyon değişimleri	79
5.13. 1250°C’de pişirilmiş numunelerin geriyansıyan elektron görüntüleri	87
5.14. Tasarlanan kompozisyonlar için SiO ₂ / Al ₂ O ₃ ile piroplastik indeks ilişkisi	92
5.15. Tasarlanan kompozisyonlar için SiO ₂ / Al ₂ O ₃ ile su emme ilişkisi	93
5.16. Kompozisyonların XRD grafikleri	95
5.17. Kompozisyonların MAUD ile belirlenen faz içeriklerinin üçgen diyagramda gösterimi.....	97
5.18. Piroplastik indeks değerinin müllit miktarı ile ilişkisi	98
5.19. Farklı SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranlarında müllit miktarının Na ₂ O/K ₂ O ile ilişkisi	99

5.20. Piroplastik indeks değerinin camsı faz miktarı ile ilişkisi	100
5.21. Kompozisyonlarda camsı faz miktarının değişimi	101
5.22. Kompozisyonların hammadde içeriklerinin üçgen diyagramda gösterimi	104
5.23. Kil-kaolen bileşiminden gelen Al_2O_3 miktarının müllit miktarı üzerine etkisi	105
5.24. Kil-kaolen bileşiminden gelen SiO_2 miktarının müllit miktarı üzerine etkisi.....	105
5.25. Viskozitenin deformasyon üzerine etkisi.....	107
5.26. Müllit miktarının viskozite ve piropplastik indeks üzerine etkisi	108
5.27. VC-STD ve K6 bünyelerinin deformasyon davranışı	110
5.28. VC-STD ve K6 bünyelerinin deformasyon hızlarını ifade eden türev eğrileri.....	111
5.29. Pişmiş bünyelerin dağlanmış kırık yüzeylerinden alınan geri yansıyan elektron görüntüleri a) K6 bünyesi b) VC-STD bünyesi.	113
5.30. K6' nın 5000X büyütmede alınmış geri yansıyan elektron görüntüleri.....	115
5.31. VC-STD' nin 5000X büyütmede alınmış geri yansıyan elektron görüntüleri	116
6.1. Fleksimetre analizi ile elde edilen deformasyon davranışları.....	125
6.2. Deformasyon hızını ifade eden türev eğrileri.....	127
6.3. 1250°C' de pişirilmiş K6 ve S2' nin dağlanmış kırık yüzeylerine ait geri yansıyan elektron görüntüleri.....	139
6.4. Vero lavabo teknik çizimi.....	142
6.5. Test çubuğunun a) deformasyon öncesi yük dağılımı b) deformasyon sonrası yük yer değiştirmeleri.....	143
6.6. Dik pozisyonda pişirim sırasında Vero lavabo.....	144
6.7. Deformasyon test numunelerinin şematik gösterimi.....	144
6.8. Pişirim sonrasında deformasyona uğramış numuneler.....	145
6.9. Numune boyutu ile deformasyon arasındaki ilişki.....	145
6.10. Gerilim ile deformasyon ilişkisi.....	147

6.11. K6 reçetesinden VC kalıbı kullanılarak üretilmiş ürün.....	150
6.12. K6 çamurundan FFC kalıbı kullanılarak üretilmiş lavabo	
a) Yan yüzey kontrolü b) Üst bant bölgesi kontrolü.....	151
6.13. K6 çamurundan FFC kalıbı kullanılarak üretilmiş yüksek et kalınlığına sahip lavabo.....	152

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. VC-STD ve K6 kompozisyonunun faz içeriğinin farklı yöntemlerle belirlenmesi ile elde edilen sonuçlar (ağırlıkça %)	51
5.1. Hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %)	53
5.2. Kil ve kaolenlerin tane boyut dağılımları (μm)	54
5.3. Kil ve kaolenlerin karakterizasyon sonuçları	56
5.4. Kompozisyonların Seger formülasyonuna göre kimyasal bileşimleri (mol %)	58
5.5. Özsüz bileşimin ve çamurların tane boyut dağılımları (μm)	59
5.6. Çamurların döküm öncesi özellikleri	60
5.7. Kompozisyonların kurutma ve pişirim sonrası karakterizasyon sonuçları	61
5.8. Bünyelerin MAUD yazılımı ile belirlenmiş kristal faz içerikleri (% ağırlıkça)	63
5.9. Optik dilatometre analizi sonuçları	63
5.10. Fleksimetre analizi sonuçları	66
5.11. FFC-STD bünyesinin farklı bölgelerinden alınan EDX analizi sonuçları	70
5.12. Çamurların özellikleri	72
5.13. Tane boyut dağılımı değerleri	73
5.14. Bünyelerin fiziksel özellikleri	73
5.15. MAUD yöntemiyle belirlenen miktarsal faz analizi sonuçları (% ağırlıkça)	77
5.16. Fleksimetre analizi sonuçları	80
5.17. “VC-STD”, “FFC-STD” ve “SK-1” kompozisyonlarının Seger formülasyonları	83
5.18. Kompozisyonların hammadde içerikleri	84
5.19. Pişirim sonrası fiziksel özellikler	84
5.20. Bünyelerin hammadde içerikleri	85
5.21. Çamurların özsüz bileşim tane boyut dağılımları	85
5.22. Kompozisyonların karakterizasyon sonuçları	86

5.23. Bünyelerin MAUD yazılımı ile belirlenmiş kristal faz içerikleri (% ağırlıkça).....	88
5.24. Mevcut kompozisyonlar ile SK-1 model kompozisyonunun Seğer değerleri.....	90
5.25. Tasarlanan kompozisyonların Seger değerleri.....	90
5.26. Tasarlanan kompozisyonların tane boyut dağılımı.....	90
5.27. Kompozisyonların Seger değerleri ve karakterizasyon sonuçları.....	91
5.28. Kompozisyonların kristal faz içerikleri (% ağı.).....	96
5.29. Kompozisyonların hammadde içerikleri.....	103
5.30. Fleksimetre verileri kullanılarak hesaplanmış viskozite ve piroplastik indeks değerleri.....	106
5.31. Elektrikli fırında pişirilen numunelerin karakterizasyon sonuçları.....	117
6.1. K6 bünyesinin hammadde bileşimi.....	120
6.2. Kaolenlerin MAUD yöntemi ile belirlenen mineralojik içerikleri (% ağırlıkça).....	120
6.3. Kaolenlerin karakterizasyon sonuçları.....	121
6.4. Reçetelerin hammadde içerikleri (% ağırlıkça).....	122
6.5. Karakterizasyon sonuçları.....	122
6.6. 1250°C' de pişirilen bünyelerin MAUD yöntemi ile belirlenen faz içerikleri (% ağırlıkça).....	123
6.7. Kompozisyonların Seger değerleri.....	128
6.8. Kompozisyonların hammadde içerikleri.....	129
6.9. Kompozisyonların karakterizasyon sonuçları.....	130
6.10. 1250°C' de pişirilen bünyelerin MAUD yöntemi ile belirlenen faz içerikleri (% ağırlıkça).....	130
6.11. Spodumenin kimyasal içeriği (% ağırlıkça).....	132
6.12. Reçetelerin hammadde içerikleri (% ağırlıkça).....	132
6.13. 1250°C' de pişirilen numunelerin karakterizasyon sonuçları.....	133
6.14. 1250°C' de pişirilen bünyelerin MAUD yöntemi ile belirlenen faz içerikleri (% ağırlıkça)	134
6.15. Kompozisyonların Seger değerleri.....	134
6.16. Kompozisyonların Seger formülasyon değerleri.....	135

6.17. Kompozisyonların hammadde içerikleri	136
6.18. Karakterizasyon sonuçları	136
6.19. 1250°C’ de pişirilen bünyelerin MAUD yöntemi ile belirlenen faz içerikleri (% ağırlıkça).....	137
6.20. 1240°C’de karakterizasyon sonuçları.....	137
6.21. 1240°C’de fleksimetre analizi sonuçları.....	137
6.22. K6 ve VC-STD çamurlarının döküm öncesi özellikleri.....	148
6.23. Karakterizasyon sonuçları.....	148

1. GİRİŞ

Seramik sağlık gereçleri, Türkiye’ de gelişen inşaat sektörüne bağlı olarak giderek önem kazanmakta olan yapı ürünleridir. Sağlık gereçlerinin başlıca ürünleri lavabo, klozet ve pisuarlardır. Yaşam alanları içerisinde nem oranı en yüksek olan banyo ve tuvaletlerde kullanılmakta olan ve sürekli olarak atıklarla temas halinde bulunan bu ürünlerin insan sağlığı açısından hijyenik özelliklerinin yüksek olması gerekmektedir. Hijyenik özelliğinin yanı sıra sürekli insan ile temas halinde olan ve insan ağırlığına maruz kalmakta olan bu ürünlerin mukavemet değerlerinin yüksek olması istenen bir diğer önemli özelliktir. Hijyen ve yüksek mukavemet özelliklerini bir arada sağlayabilmek için sağlık gereçleri ürünleri sert ve gözeneksiz bir seramik türü olan “vitreous china” (VC) porseleninden üretilirler. VC porseleni % 0,5’in altındaki su emme değeri ile hijyenik bakımdan ve aynı zamanda yüksek darbe dayanımı ile sağlık gereçleri üretimi için uygun bir bileşimdir. VC bileşimi yüksek sıcaklıklarda (1230-1250°C) pişirilerek sert ve gözeneksiz yapısı elde edilir. Bu tür porselen ağırlıkça % 50-70 oranında camsı faz içermektedir. Camsı faz yüksek sıcaklıklarda viskoz bir sıvı olarak davranır. Bu durum piroplastik deformasyona neden olmaktadır. Piroplastik deformasyon, yüksek sıcaklıkta pişirim sırasında camsı fazın akışkanlaşmasına bağlı olarak ürünün kendi ağırlığı etkisiyle şekil bozukluğuna uğramasıdır. Özellikle büyük boyutlu ürünlerin üretiminde yaşanan ve oluştuktan sonra düzeltilmesi mümkün olmadığından ürün kaybı ile sonuçlanan önemli bir problemdir.

Seramik sağlık gereçleri, fonksiyonel kullanımlarının yanı sıra bir tür ev dekorasyon malzemesi işlevi de olan heykelsi ürünlerdir. Genelde bütün sağlık gereçleri ürünlerinin fonksiyonelliği aynı olmasına rağmen, son ürünün fiziksel görünümü ürünün algılanan değerini önemli ölçüde etkilemektedir. Son yıllarda banyoların daha fazla zaman geçirilen mekanlar olması ve giderek evlerin yaşam alanının bir uzantısı olmasıyla birlikte, tasarıma verilen önem artış göstermektedir. Dünya üreticilerine bakıldığında özel tasarımlar geliştiren ve bunları üretebilen firmaların marka olarak ön plana çıktıkları görülmektedir. Günümüz banyo modası anlayışında büyük boyutlu, düz ve keskin hatlara sahip ürünlere olan talep yüksektir. Özel tasarım ürünleri, normal ürünlere oranla daha yüksek katma değere sahiptir.

Ancak piroplastik deformasyon bu tür büyük boyutlu ve köşeli ürünlerde normal ürünlere oranla daha büyük bir problem oluşturmaktadır. Büyük boyutlu ve köşeli lavabolar, pişirim sırasında fırında dik pozisyonda yer almaktadır. Pişirim sırasında lavaboların üzerinde kendi ağırlıklarından dolayı meydana gelen yük dağılımı deformasyona yol açmaktadır. Piroplastik deformasyon büyük boyutlu ürünlerin üretiminde problem yarattığından, üreticiler bu özel tasarım ürünlerini VC bileşimi yerine “Fine fire clay” (FFC) isimli bileşimi kullanarak üretirler. FFC bileşimi de VC ile aynı sıcaklık aralığında pişirilmektedir. Ancak pişirim sonrasında FFC ürünler % 7' ye varan su emme miktarı ve bu gözenekli yapıdan kaynaklanan düşük darbe dayanımı nedeniyle kullanım sırasında problem oluşturmakta; uzun ömürlü olmamaktadır. Kullanıcı açısından yaşanan olumsuzlukların yanı sıra FFC bileşiminin üretici açısından da dezavantajları bulunmaktadır. FFC çamur hazırlama aşaması, içerdiği hammaddelerin ve öğütme parametrelerinin VC' dan farklı olması nedeniyle üreticiler için ayrı bir üretim hattı gerektirir. Bu nedenle ek tesis kurulumu gerektirdiğinden ek yatırım ve işçilik maliyetlerini beraberinde getirmektedir. Buna ek olarak FFC hammadde maliyeti VC' ye oranla yaklaşık % 30 daha pahalıdır. FFC ile ilgili olan bir diğer olumsuzluk bu bileşimin ürün yelpazesinde önemli bir paya sahip olan klozet üretimine olanak tanımamasıdır. Su emmesi yaklaşık % 7 olan FFC ürünler, içerisinde daima ölü su bulundurması gereken ve mikrobik açıdan yoğun bir ortam olan klozetlerin üretimine olanak tanımamaktadır. Sonuç olarak FFC bileşimi, VC ile kıyaslandığında yalnızca piroplastik deformasyonu daha düşük olduğundan katma değeri yüksek özel tasarım ürünlerinin üretiminde tercih edilen; ancak su emme ve mukavemet gibi ürün teknik özellikleri bakımından düşük niteliklere sahip olmasının yanı sıra üretim maliyeti daha yüksek olan bir bileşimdir.

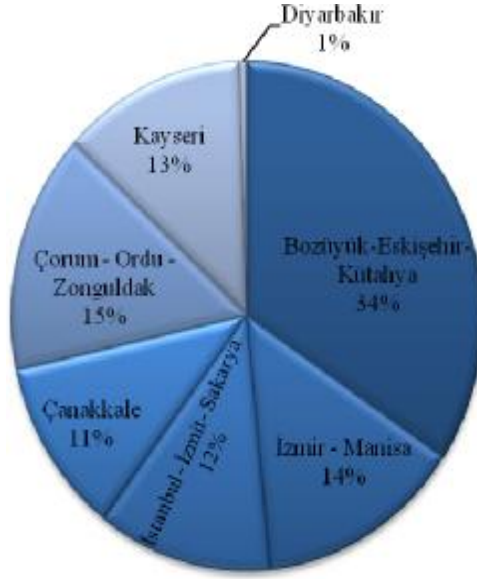
Bu çalışmada, büyük boyutlu özel tasarım ürünlerinin üretiminde FFC bileşimine olan bağımlılığın ortadan kaldırılması hedeflenmiştir. Bu nedenle, düşük piroplastik deformasyona sahip iken aynı anda düşük su emme ve yüksek mukavemet özelliklerine sahip bir porselen bileşiminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan tez çalışmasında öncelikle çalışmalarda kullanılan hammaddelerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak mevcut VC ve FFC kompozisyonlarının karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek bu iki bileşim arasındaki temel farklılıklar ortaya konmuştur.

Daha sonra bu temel farklılıklardan yola çıkılarak yeni kompozisyonlar tasarlanmış; kompozisyonun piroplastik deformasyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Kompozisyonun yanı sıra hammadde türü ve miktarının, kristal faz oluşumunun, bünye viskozitesinin ve sert hammadde tane boyutunun deformasyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Son bölümde ise deformasyon ve su emme özellikleri bakımından başarılı bulunan bir reçetenin endüstriyel koşullarda üretiminin denenmesi çalışmalarının sonuçları yer almaktadır.

2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ

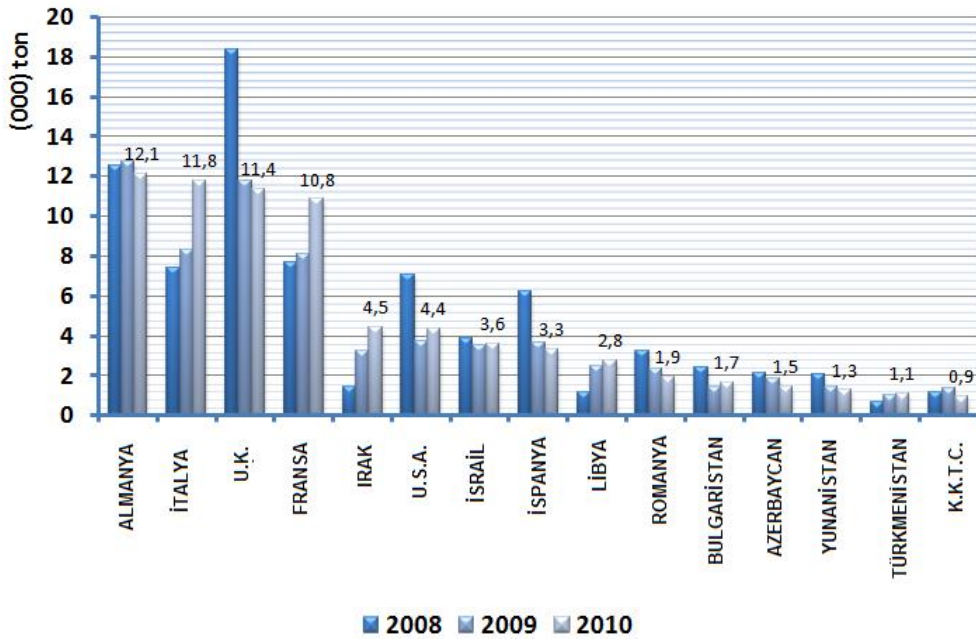
Türkiye seramik sağlık gereçleri sektöründe; üretim, yurtiçi talep, ihracat ve kapasite bakımından 1980'lerin başından itibaren hızlı bir büyüme yaşanmıştır. Bunun sonucunda, Dünya ve Avrupa'da seramik sağlık gereçleri endüstrisi içinde Türkiye önemli bir yere gelmiştir. 2004 yılında gerçekleşen 12.380.000 adet üretim ile Türkiye Dünya üretiminin %6'sını oluşturmaktadır (Anonim, 2005a). 2010 yılı itibariyle Türkiye'de kurulu ve SERSA(Seramik Sağlık Gereçleri Üreticileri Derneği)'ya üye olan tesis sayısı 32 olup, üretim kapasitesi 21.239.000 adete yükselmiştir (Anonim, 2010a). 2010 yılı itibariyle Türkiye seramik sağlık gereçleri üreticileri kurulu kapasitelerinin bölgelere göre dağılımı Şekil 2.1' de gösterilmektedir (Anonim, 2010b).

Sektördeki firmalar kapasitelerini artırırken, mevcut firmalar da modernizasyon yatırımları ile teknolojilerini yenilemişlerdir. Süreç içinde Türkiye seramik sağlık gereçleri sektörü dünya standardını yakalamış, dünya ölçeğinde kaliteli ürün üretir hale gelmiştir. Türkiye seramik sektörünün bu hızlı gelişimindeki en önemli etken inşaat sektöründe yaşanan olumlu gelişmelerdir. 1980'li yıllarda kurulan Toplu Konut İdaresi ve teşvik edilen konut sektörü, inşaat sektörünü hızla geliştirmiş, buna koşut olarak seramik sağlık gereçlerine talep artmıştır. Canlanan iç talep, sektöre yeni firmaların girmesini sağlamış, sektörde firma sayısının artmasıyla birlikte dinamik bir rekabet ortamı oluşmuştur. Bunun sonucunda da doğal olarak firmalar maliyet tasarrufu sağlamak amacıyla teknolojilerini yenilemiş ve uluslararası ölçekte kaliteyi yakalamışlardır (Anonim, 2005a).



Şekil 2.1. 2010 yılı Türk seramik sağlık gereci üreticileri kurulu kapasite dağılımı (Anonim, 2010b)

Seramik sağlık gereçleri sektörü ülkemize istihdam ve döviz girdisi sağlayan, ülke ekonomisinde etkin ve önemli yeri olan bir sanayi dalıdır. Büyük oranda yerli girdiler kullanan sektör, katma değeri en yüksek sektörlerden biridir (Anonim, 2005a). Özellikle Avrupa ülkelerine büyük miktarlarda ihracat yapılmaktadır. 2010 yılı itibarıyla en çok ihracat yapılan ülkeler sırasıyla Almanya, İtalya ve İngiltere' dir (Şekil 2.2.) (Anonim, 2010b).



Şekil 2.2. Seramik sağlık gereçleri ihracatında ilk 15 ülke (Anonim, 2010b)

Seramik sağlık gereçleri nemli ortamlarda kullanılan ve başlıca ürünleri lavabo, klozet, pisuar, bide ve duş teknesi olan malzemelerdir. Sağlık gereçleri porselenleri düşük su emme, hijyenik kullanım ve yüksek darbe dayanımı özelliklerine sahip dayanıklı ürünlerdir. Bu dayanıklı yapıyı sağlamak amacıyla sert, gözeneksiz bir porselen türü olan “vitreous china” (VC) bileşimi kullanılarak üretilmektedirler.

Bir seramik sağlık gereci ürününün kalitesi, genellikle müşteri tarafından belirlenen öznel bir ölçüttür. Günümüzde banyoların giderek evlerin yaşam alanının bir uzantısı olmasıyla birlikte, tasarıma verilen önem artış göstermektedir. Örneğin standart bir ürün birkaç on Euro’ ya satılırken, üretim maliyetleri geniş anlamda benzer olan bir “fine fire clay” ürün birkaç yüz Euro’ ya alıcı bulabilmektedir (Golder, 2010). Günümüz modern yaşamında vitrifiye ürünlerinin ihtiyaç karşılama amacının yanında banyo içersinde önemli bir görsel öge konumuna geldiği görülmektedir. Bu durum sonucunda sektör tasarım çalışmalarına önem vermiştir (Ercan, 2006). Seramik sağlık gereçleri market talebi, müşterilerin banyolarını eğlenceli yaşam alanlarına dönüştürme isteklerine bağlı olarak daha büyük ve daha karmaşık şekilli ürünlere doğru kaymaktadır. FFC üretim teknolojisi, VC bileşimine oranla daha az pişme küçülmesi ve deformasyon göstermesi nedeniyle üretimi zor ürünlerin yüksek verimle üretimine olanak tanımaktadır (Anonim, 2011a). 2007-2013 yıllarını kapsayan seramik sağlık gereçleri dokuzuncu kalkınma planında, sektörün gelecek tasarımında faaliyet alanları başlığı altında, “fine fire clay” oranını artırarak katma değeri düşük klasik sağlık gereçleri yerine katma değeri yüksek, gelişen trendlere ve modaya uygun ürünler üretmek stratejisine yer verilmektedir (Anonim, 2005a). Bu durum gelişen moda anlayışına uygun ürünler üretebilmenin önemini vurgulamaktadır. Köşeli hatlara sahip olan vitrifiye sağlık gereçlerinde deformasyon tahminleri doğru yapılamamakta bu da ürünün pazara çıkış süresini uzatmaktadır. Bu sebeplerden dolayı ürünün gerek tasarım, gerek de üretim zorluğu olarak üst seviyededir. Bu nedenle bu tip büyük ve köşeli hatlara sahip lavabolar her üretici tarafından üretilmemekte gerek karlılık gerekse bilgi birikimi açısından firmaya katma değeri fazla olmaktadır (Ercan, 2006).

“Fine fire clay” (FFC) türü çamur, düşük piropplastik deformasyon özelliği nedeniyle katma değeri yüksek ürünlerin üretimine olanak tanınmasına karşın, bir “vitreous china” (VC) ürüne göre yüksek su emme ve düşük mukavemete sahip olması nedeniyle fonksiyonellikte problem oluşturan bir kompozisyonudur.

Seramik sağlık gereçleri hijyen ve dayanıklılık açısından seramikten üretilen, pişirim sonrasında yüksek oranda camsı faz içeren, sert, gözeneksiz malzemelerdir. İstenilen bu yapının elde edilebilmesi için yüksek sıcaklık pişirimine gereksinim duyulmaktadır. Yüksek sıcaklık pişirimi normalden daha büyük boyutlu, düz ve keskin hatlara sahip olan ürünlerde daha fazla deformasyona neden olmakta; ürüne istenilen estetik form verilememektedir. Yüksek sıcaklık deformasyonu bir başka deyişle piropplastik deformasyon düzeltilmesi mümkün olmayan; bu nedenle ciddi mali kayıplara yol açan ve özgün tasarımların önünde engel teşkil eden bir olumsuzluktur. Büyük boyutlu ürünlerde oluşan yüksek miktardaki deformasyonu önlemek için üreticiler farklı teknik özelliklere sahip çamur bileşimleri kullanırlar. Normalde sağlık gereçleri üretimine en uygun olan çamur VC türü çamurdur. VC porseleni %0,5’in altındaki su emme değeri ile hijyenik açıdan en uygun bileşimdir. Ayrıca bu çamur kullanılarak üretilen son ürünün darbe dayanımı ve sır-bünye uyumu özellikleri FFC türüne oranla mükemmel düzeydedir. Ancak VC porseleni pişirim sırasında yüksek oranda camlaşma göstermektedir ve bu durum büyük boyutlu ürünlerde deformasyona direncin yetersiz kalmasına ve ürünlerin pişirim sırasında şekil bozukluğuna uğramasına sebep olmaktadır. Bu olumsuzluk nedeniyle “fine fire clay” isimli bileşim, büyük boyutlu ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Aşağıda bu iki tür çamurun genel özellikleri açıklanmaktadır.

Vitreous China (VC) : Kil, kaolen, kuvars ve feldispat karışımı işleme tabi tutularak sağlık gereci üretilir. Pişirimden önce sırlanarak pişirilir. Pişirim işlemi 1230-1250°C sıcaklıklarda gerçekleştirilir; sonrasında elde edilen bünye beyaz renklidir ve en fazla % 0,5 değerinde su emme değerine sahip olan yoğun bir yapıya sahiptir (Fortuna, 2000).

Fine Fire Clay (FFC) : Kalsine edilmiş kil veya kaolin (şamot), kaolin, kil, kuvars ve az miktarda feldispat karışımından seramik sağlık gereci üretilir. Pişirimden önce istenilen renkte sırlanarak (veya önce angop daha sonra sır uygulaması yapılarak) pişirilir.

Pişirim işlemi 1230-1250°C sıcaklıklarda gerçekleştirilir; sonrasında elde edilen bünye gözenekli bir yapıya sahip olup su emme değeri maksimum % 9 oranındadır (Fortuna, 2000). FFC bileşiminin VC'ya oranla daha düşük olan feldispat miktarı nedeniyle, pişirim sırasında oluşan camsı faz miktarı daha düşüktür. Bu nedenle piroplastik deformasyonu daha azdır.

2.1. Seramik Sağlık Gereçleri retim Süreci

Sağlık gereçleri üretim aşamaları hem VC hem de FFC kompozisyonu için aynıdır. Üretim akım şeması Şekil 2.3.' de gösterilen basamaklardan oluşmaktadır (Fortuna, 2000).

Seramik retiminde ana hammaddeleri kil, kaolen, feldispat ve kuvars oluşurmaktadır. Seramik sağlık gereçleri üretiminde geleneksel üretim yöntemi döküm sistemidir. Bu sistemde sulu çamur alçı kalıplar içine dökülür, belirli bir süre içinde sulu çamurun suyu alçı tarafından emilerek çamur dış cidardan içe doğru kalınlık alır. Srenin bitiminde emilmemiş sulu çamur geri boşaltılarak Şekillendirme gerçekleştirilir. Üretim süreci; çamur hazırlama, sır hazırlama, kalıp hazırlama, kalıplama, kurutma, sırlama ve pişirme gibi aşamalardan oluşmaktadır (Anonim, 2005b).

Çamur Hazırlama: Kil, kaolen, feldispat gibi seramik ana hammaddeleri belirli bir reçeteye göre karıştırılıp, sulu bir Şekilde değirmende oğtlerek seramik çamuru elde edilir (Anonim, 2005b).

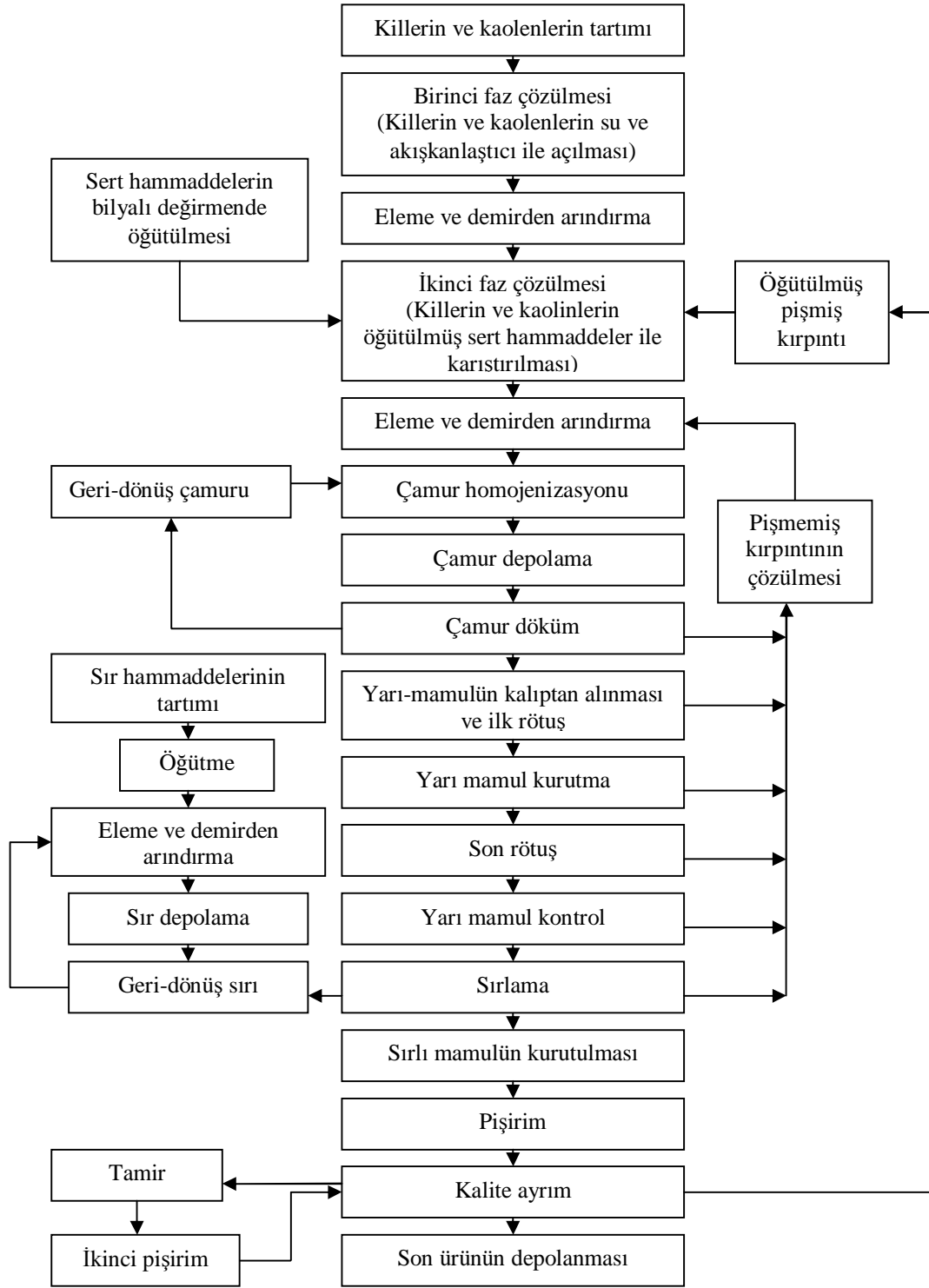
Sır hazırlama: Kaplama seramiğini oluşturacak kaolen, kuvars, zirkonyum gibi seramik mineralleri yine belli bir reçeteye göre kırılıp oğtldkten sonra seramik sırsı elde edilir. Renkli rnler için sıra boya ilave edilerek sır renklendirilir (Anonim, 2005b).

Kalıp hazırlama: Alçı kalıpların kullanıldığı tesislerde alçı ve diğer sağlamlaştırıcı, dondurucu malzemeler karıştırılarak ürüne Şekil verecek kalıp parçalarının oluşturulması işlemidir (Anonim, 2005b).

Kalıplama: Çamur hazırlama aşamasında istenilen kıvama getirilen çamurun, farklı döküm teknolojileri kullanılarak alçı veya sentetik reçine kalıplara dökülmek suretiyle şekilli gövdenin oluşturulması işlemidir. Kalıplarda yeterli et kalınlığına ulaşan gövdenin kalıbı sökülür ve kurumaya bırakılır (Anonim, 2005b).

Sırlama: Kalıpta şekillendirilerek kurutulmuş yarı mamul gövde, sırlama bölümünde robot veya el ile sırlanır ve tekrar kurumaya bırakılır (Anonim, 2005b).

Piştirme: Kuruyan sırlı yarı mamuller yaklaşık 1250°C civarında pişirilir. Fırınlardan pişmiş olarak çıkarılan ürünler kontrol edilir ve tamir edilebilir hatası olan ürünler tamir edilerek yaklaşık 1200°C sıcaklıkta ikinci kez pişirilir. Daha sonra isteğe bağlı olarak dekorlanması gereken ürünler dekorlama işleminden geçirilir ve kalite kontrole gönderilir. Kalite kontrol bölümünde sınıflandırılan ürünler mamül stok ambarlarında stoklanır (Anonim, 2005b).



Şekil 2.3. Sağlık gerci üretim akım şeması (Fortuna, 2000)

2.1.1. Çamur hazırlama

Seramik sağlık gereci bünyeleri yaygın olarak VC bileşiminden üretilirler. VC bünyesinin hazırlanma aşamaları Şekil 2.3.'de yer almaktadır (Fortuna, 2000). Çamur hazırlama işlemi temel olarak iki çözülme aşamasından meydana gelmektedir. Birinci faz çözülmesinde kil ve kaolenler su ve deflokulantlar yardımıyla çözülürler. Bu karışımın eleme ve demir uzaklaştırma işlemlerinden sonra öğütülmüş sert hammaddeler kuvars ve feldispat ile karıştırılması ikinci faz çözülmesi olarak adlandırılır. Tekrar eleme ve demir uzaklaştırma işlemlerinden sonra çamur tam homojenizasyon için karıştırılır. Homojenize edilen çamurun döküm işlemi öncesinde temel karakteristik özellikleri kontrol altında tutulmalıdır. Bu özellikler çamurun litre ağırlığı, viskozitesi, tiksotropisi, pH ve sıcaklığıdır.

Döküm çamurlarının hazırlanması sadece ince öğütülmüş hammaddelerin suyla karıştırılmasından ibaret değildir. Döküm işleminde çalışılabilecek bir çamur yalnızca su ile hazırlanırsa, bu çamur ağırlıkça %50 oranında su içermek zorundadır. Ancak bu durum iki büyük zorluğu da beraberinde getirmektedir:

- (a) Alçı kalıplar çok kısa sürede suya doymun hale gelir ve etkinliğini kaybeder. Her bir dökümden sonra tamamen kurutulmaları gerekmektedir ve kalıpların ömrü büyük ölçüde kısalmaktadır (Rado, 1988).
- (b) Kalıptan alınan yarı mamulün yüksek küçülmeye sahip olması şekil bozukluğu ve diğer hatalara sebep olur (Rado, 1988).

Bu nedenlerden dolayı çamurun su içeriğinin mümkün olduğu kadar düşük olması istenmektedir. Su içeriğinin ağırlıkça %25-30 seviyelerine düşürülmesi çok düşük miktarlarda deflokulant ilavesiyle (genelde ağırlıkça %0,2' yi geçmeyecek kadar) mümkün olmaktadır. Sodyum karbonat ve sodyum silikat en çok kullanılan deflokulantlardır (Rado, 1988).

Ürünün et kalınlığı ve döküm hızı temelinde, döküm çamurunun viskozitesi tarafından kontrol edilir.

Bu nedenle çamur viskozitesi her zaman belirli değer aralıklarında sabit tutulmalıdır (Güler, 1998). Kolloidal bir süspansiyon olan döküm çamurunun viskozitesinin kontrolünde zeta potansiyelinin deflokulantlar aracılığıyla kontrol altında tutulması önemli rol oynamaktadır.

Zeta potansiyeli süspansiyonu oluşturan taneciklerin itme enerjisinin bir ölçüsüdür. Bu potansiyel yüksek oldukça taneler birbirini güçlü bir şekilde iter ve floklar oluşturma üzere bir araya gelemezler. Zeta potansiyeli düştüğünde taneler bir araya gelerek yakın mesafe çekim kuvvetlerinin aktif hale gelmesini sağlayacak kadar yakınlaşırlar ve büyük floklar meydana getirirler. Bu durum süspansiyonun kararsız hale gelmesine ve çökelmelerin oluşmasına neden olur. Zeta potansiyeli süspansiyon kararlılığında önemli bir faktördür ve kil taneleri yüzeyindeki değişebilir iyonların türü tarafında belirlenir. Zeta potansiyeli Eşitlik 2.1. ile ifade edilmektedir (Worrall, 1982).

$$\zeta = 4 \pi d \sigma / D \quad (2.1)$$

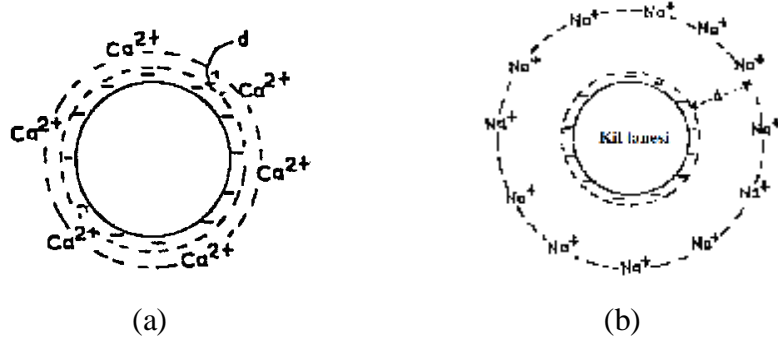
burada,

σ : tane üzerindeki birim alan başına düşen elektrik yükü miktarı

d : pozitif ve negatif tabakalar arasındaki etkin mesafe

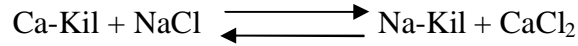
D : çevreleyen sıvının dielektrik sabiti

Eşitlik 2.1.' de, “ d ” ile “ ζ ” nin doğru orantılı olduğu görülmektedir. Şekil 2.4.a’ da şematik olarak gösterildiği gibi; H^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi bazı katyonlar Stern tabakasında güçlü bir şekilde tutunarak etkin mesafeyi (d) kısaltırlar ve zeta potansiyeli düşük olur. Li^+ , Na^+ and K^+ gibi tek değerlikli katyonlar ise daha çok difüz tabakada yer alırlar ve “ d ” önemli ölçüde geniş olur (Şekil 2.4.b). Böylelikle ζ -potansiyeli yüksek olmaktadır (Worrall, 1982).

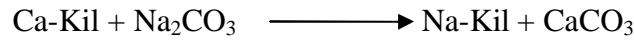


Şekil 2.4. (a) Kalsiyum içerikli bir kilde yüklerin dağılımı (b) Sodyum içerikli bir kilde yüklerin dağılımı

Değişebilir iyon olarak Ca^{+2} içeren ve flokulasyona uğramış bir kil süspansiyonunu deflokule etmek için sodyum yada potasyum tuzu eklenmelidir. Sisteme sodyum klorür eklendiğinde şu reaksiyon gerçekleşir:



Bu tersinir bir reaksiyon olduğundan tam olarak Na-Kil elde edilemez, çünkü oluşan $CaCl_2$ reaksiyonu ters yöne çevirme eğilimindedir. Tam bir dönüşüm sağlamak için Ca^{+2} iyonu sistemden çöktürme yolu ile uzaklaştırılmalıdır. Bunun için sisteme sodyum karbonat eklenir ve aşağıdaki reaksiyon ile kalsiyum karbonat oluşturulur:



Kalsiyum, çözünür olmayan kalsiyum karbonat formunda çöktürülerek sistemden uzaklaştırılır ve böylece dönüşüm tamamlanmıştır (Worrall, 1982).

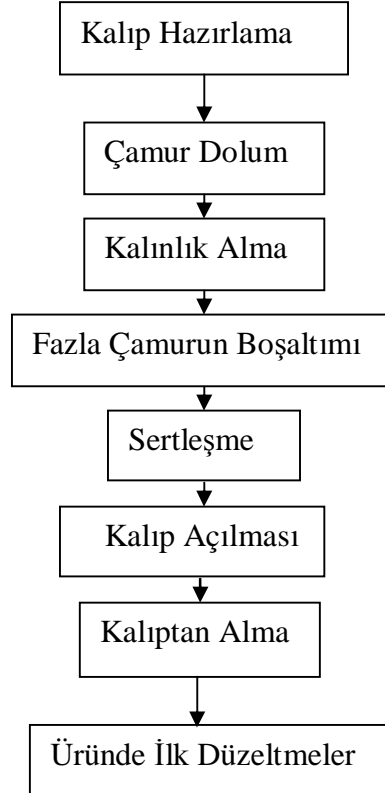
Diğer önemli bir deflokulant sodyum silikattır ve sisteme çok az bir miktarda eklenmesi optimum deflokulasyonu sağlamaktadır. Sodyum silikat büyük ve kompleks bir molekül yapısına sahip olduğundan, kil tanesi yüzeyinde kuvvetli bir şekilde adsorplanır. Sisteme sodyum silikat ilave edildiğinde değişebilir Na^+ iyonları yanı sıra, silikat iyonları da adsorplanır ve tanecik üzerindeki etkin yük önemli ölçüde artar. Bunun sonucunda zeta potansiyeli yükselir (Worrall, 1982).

2.1.2. Çamur döküm işlemi

Seramik sağlık gereçleri kompleks şekilli, içi boş ve büyük formlara sahip ürünlerdir. Bu tip ürünlerin şekillendirilmesinde döküm yöntemi kullanılır. Seramik sağlık gereçleri üretiminde iş gücü verimliliği, düşük fireli üretim, hatasız hızlı kurutabilme ihtiyacı ve pişirim koşullarının uygunluğu ön plana çıkar.

Ürünlerin döküm yöntemiyle şekillendirilmesi diğer seramik şekillendirme yöntemlerinde rastlanmayan çok çeşitli problemler getirir. Bu nedenle çamurun reolojik özelliklerini etkileyen mekanizmaların anlaşılması ve kontrol edilmesi kaliteli ürün üretmek ve firelerin azaltılması için oldukça önemlidir (Özdemir, 2005).

Şekil 2.5.' deki şemada döküm işleminin basamakları gösterilmektedir. Döküm işlemi sırasında en dikkatli incelenmesi gereken teknolojik işlemler kalınlık alma ve pasta sertleşmesidir (Fortuna, 2000).

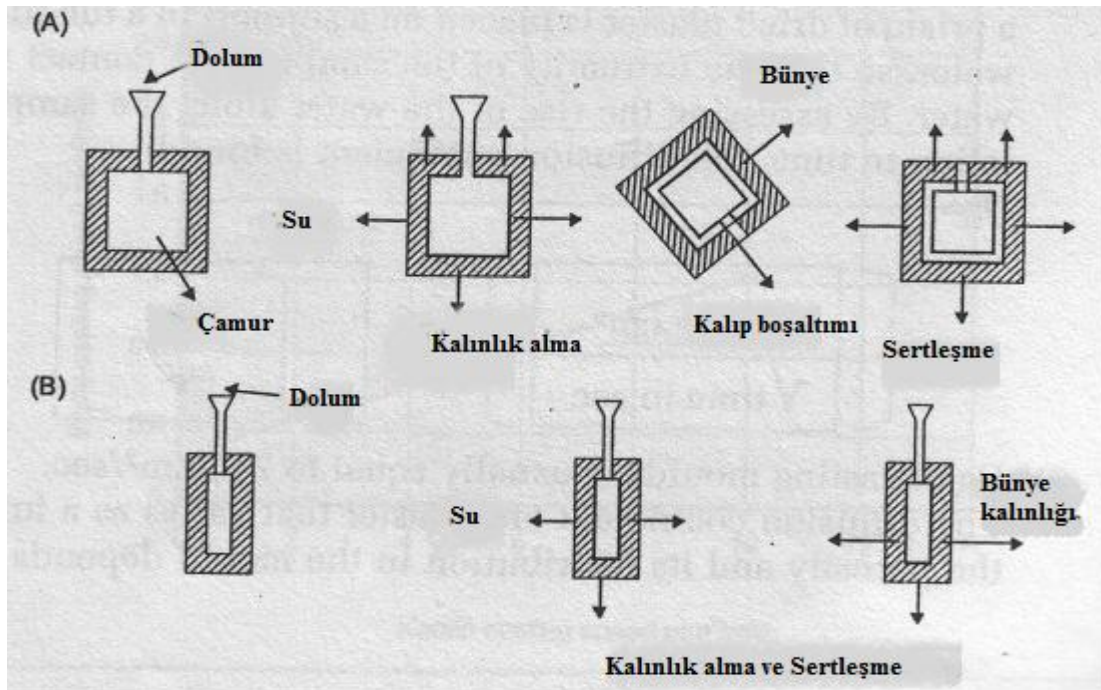


Şekil 2.5. Döküm işlemi aşamaları (Fortuna, 2000)

Çamur döküm işleminde çamur, dikkatlice hazırlanmış olan istenilen ürüne uygun şekildeki alçı veya plastik kalıplara dökülür veya pompalanır. Bundan sonra jelleşmeye ve su uzaklaşmasına izin verilerek istenilen döküm kalınlığına ulaşılan kadar beklenir.

Eğer çamur boş döküm için tasarlanmışsa istenilen kalınlığa ulaşıncaya kadar çamur boşaltılır (Şekil 2.6.a). Eğer masif döküm yapılacaksa kalıp duvarındaki döküm sertleşinceye kadar çamur kalıpta bekletilir (Şekil 2.6.b) (Dinger ve Funk, 1994). Endüstriyel üretimde ürünün bazı bölgelerinde boş bazı bölgelerinde masif döküm gerçekleştirilmektedir. Boş ve masif döküm, üründe kurutma ve/veya pişirim hatalarının oluşmaması için uyumlu bir şekilde gerçekleşmelidir. Masif döküm ile üretilen bir parçanın nem dağılımı, boş döküm ile üretilen bir parçanınkinden oldukça farklıdır (Özdemir, 2005).

Eğer çamuru oluşturan partiküllerin partikül fiziği istenilen nitelikteyse ve kimyasal katkı maddeleri yardımıyla düzenlemeler yapıldıysa döküm kalıptan kolaylıkla çıkarılabilir ve yeterli plastikliktedir (sağlam ve çalışılması kolay). Yeterli plastiklik sayesinde kesme, rötüleme ve kurutma işlemleri için sağlamlık sağlanır (Dinger ve Funk, 1994).

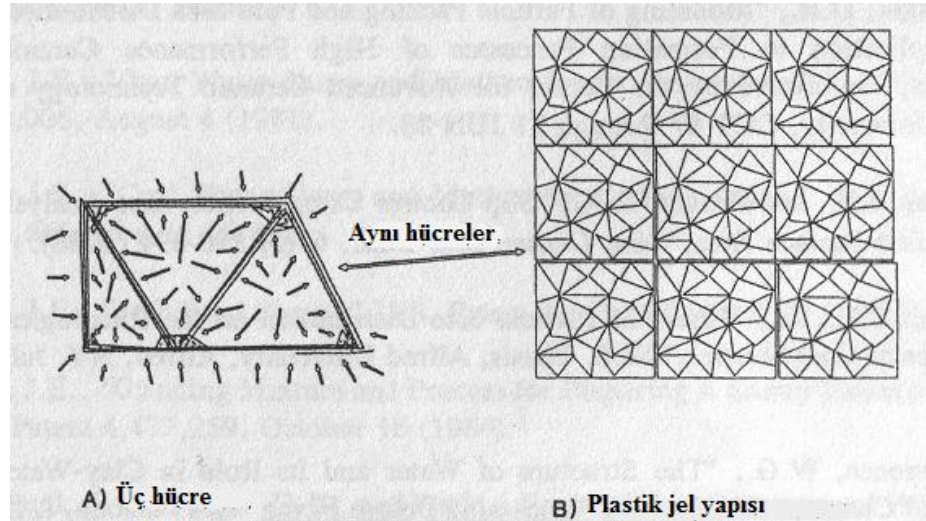


Şekil 2.6. İki tür döküm işlemi: (a) Boş döküm (b) Masif döküm (Dinger ve Funk, 1994)

Çamur döküm işlemi, iki tane eş zamanlı prosesten oluşmaktadır. Bunlar jelleşme ve su uzaklaşmasıdır. Bu prosesler ayrı ayrı incelendiğinde ikisinin göreceli hızlarının büyüklüğüne göre, birbirlerinin fonksiyonlarını olumlu ya da olumsuz yönde etkiledikleri görülmektedir (Dinger ve Funk,1994).

2.1.2.1. Jelleşme

Jelleşme kısmen flokule olmuş yüksek katı içerikli süspansiyonlarda hareketsiz durumda ya da düşük kesme gerilmesi olması durumunda gerçekleşir. Aşırı jelleşme pıhtılaşmaya sebep olur. Jelleşme, kalabalık bir süspansiyon içerisindeki birbirine komşu olan yakın duran partiküllerin Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkisi altında birbirlerine doğru difüze olmaları ile oluşan bir prosestir. Daha sonra bu partiküller bir plastik jel yapısı içerisine zayıf olarak bağlanırlar. Plastik jel yapısını tam olarak tarif etmek mümkün olmasa da partiküller açık, üç boyutlu bir yapı meydana getirirler. Bu yapı üç boyutlu bir “balık ağı” ya da “örümcek ağı” olarak tarif edilebilir. Balık ağını oluşturan parçalar, bu koloidal partiküllerin birbirlerine göre lineer olarak birleşmelerinden oluşurlar (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Plastik jel yapısını gösteren şema. Kolloidlerin hücre merkezlerinden nasıl difüzyona uğradıkları ve bu difüzyon ile sürekli diziler oluşturarak su transfer geçiş yolları yarattıkları gösterilmektedir (Dinger ve Funk,1994)

Şekil 2.7' deki oklar, uniform şekilde dağılmış partiküller içeren bir süspansiyondaki partiküllerin diğer partiküller etrafında hareket etmesiyle açık jel yapısını oluşturması sırasındaki hareketlerin yönünü göstermektedir (Dinger ve Funk, 1994).

Döküm işleminin başlangıcında jelleşme hızı çok düşük ve su uzaklaşma hızı çok yüksekse döküm yavaş olacaktır; çünkü kalıp yüzeyindeki ilk kek tabakasının geçirgenliği düşük olacaktır. İyi bir döküm çamuru tasarlamadaki amaç, jel oluşum hızını arttırmaktır. Bu prosesler lineer olmayan proseslerdir; hem su uzaklaşması hem jelleşme proseslerinin hızları zamanla düşer (Dinger ve Funk, 1994).

Kalıbın geçirgenliği yeterince yüksek olduğu sürece, döküm ya da filtrasyon hızı kalıp yüzeyinde oluşan kekin geçirgenliğine bağlı olarak gerçekleşir. Kalıbın geçirgenliği dökümün geçirgenliğinden yüksek olduğu sürece önemli olan parametre, kalıbın emme basıncıdır. Uygun olmayan tekniklerle kalıp hazırlanması durumunda iyi kalite bir alçı kullanılsa bile kalıp emme basıncı düşük olabilir (Dinger ve Funk, 1994).

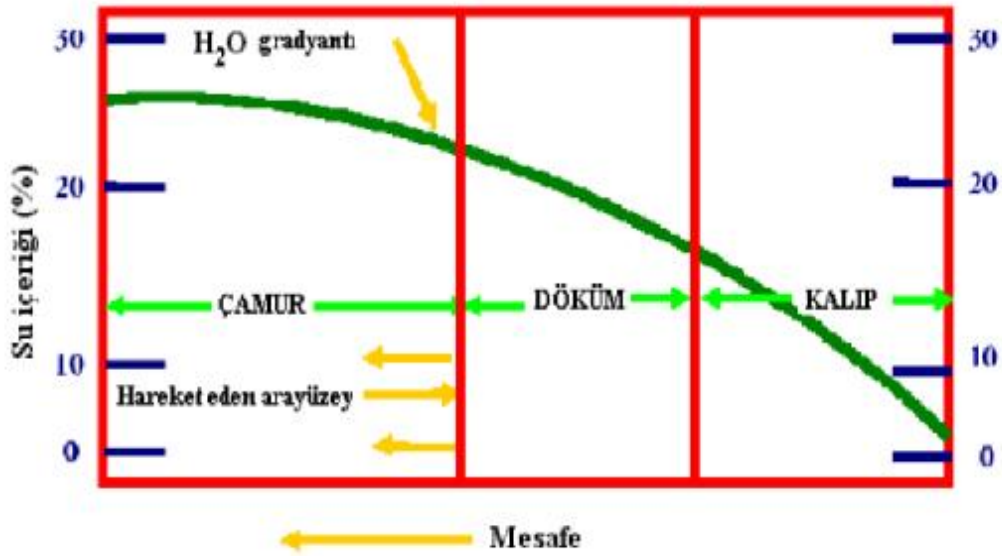
Dökümün başlangıcında jelleşme hızı düşükse ilk tabakanın geçirgenliği düşük olur ve daha sonra ne kadar jelleşme olursa olsun döküm hızı yavaş kalır. Bu tip jel koşullarında döküm keki boyunca nem dağılımı da yeterince homojen olmaz. İlk döküm tabakasının geçirgenliğinin yüksek olması için, jel oluşum hızı mümkün olduğunca yüksek olmalıdır; limitleyici olan tek faktör iyi süzülme davranışıdır (Dinger ve Funk, 1994).

2.1.2.2. Su uzaklaştırma

Bu proses, süspansiyon içerisindeki suyun kalıp tarafından uygulanan basınç etkisiyle uzaklaştırılması işlemidir. Alçı kalıplardaki emme basıncı yaklaşık 2 bar, basınçlı dökümdeki pozitif basınç ise 15 bar civarındadır. Sıvı ilk önce ağ yapısını oluşturan birimlerin arasından akar. Daha sonra sıvı bu birimlerin içerisinden akmaya başlar ve partikülleri etkin bir şekilde birbirlerine doğru iterek yaklaştırır; aralarındaki itme kuvvetlerini ortadan kaldırır. Partiküller birbirlerine daha yakın bir şekilde bağlanırlar.

Bu durumda partikül fiziği ya da partiküller arası kimyası değişmediği için, buraya kadar olan işlem jelleşmeye bağlı özelliklerin değerlerinin artmasına sebep olur. Çamur içerisinde yapılan ölçümler kekteki ölçümlerle doğru orantılıdır (Dinger ve Funk, 1994).

Döküm proseslerinde amaç; döküm kekinin kesiti boyunca nem dağılımını en aza indirmektir. Bu kalıp ve çamur arasında kalan alandır. Şeklin (Şekil 2.8) merkezindeki boşalma yüzeyi ile kalıp yüzeyi arasında kalan alanı birleştiren doğrunun eğimi mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Uygun reolojiler bu doğrunun eğimini etkileyerek döküm yapısını etkiler (Özdemir, 2005).



Şekil 2.8. Döküm prosesinde rutubet gradyanı (Özdemir, 2005)

2.1.3. Kurutma işlemi

Seramik bünyelerin kurutma işlemi üretimin önemli bir basamağıdır. Döküm işleminden sonra ürünler %10-12 oranında su içerirler. Ürün, pişirim sırasında kırılmaları önlemek için pişirim öncesinde kurutulmalıdır. Kurutmadaki kritik parametreler sıcaklık, nem oranı ve ürün kalınlığıdır (Ricciardiello, 2005). Kurutma işlemi 110-150°C’ de yapılır. Sağlık gereçleri endüstrisinde kurutma işlemi iki aşamada yapılmaktadır:

- a) Yeşil kurutma: Kalıptan alınan parçaların ilk kurutma işlemidir. Rötüş işlemleri için ürünün daha dayanıklı ve ele alınabilir olmasını sağlar. Yeşil kurutma işleminden sonra VC türü ürünlerin nem değeri %10-15 kadar düşer.
- b) Beyaz kurutma: Yarı mamüllerin nem değerinin %1 seviyesine düşüncüye kadar kurutulması işlemidir (Fortuna, 2000).

2.1.4. Pişirim

Sağlık gereçleriyle çalışırken, ısıtma ve soğutma için limit değerlerini belirlemek için parçaların şekil ve kalınlıkları göz önüne alınmalıdır. Sağlık gereçleri, ısının hem radyasyonla hem konveksiyonla sağlandığı bölgeler içerdiği gibi sadece konveksiyondan etkilenen gölgede kalmış alanlar içerirler; ayrıca diğer bazı alanlarda kondüksiyon, kontrol edici faktör olabilmektedir. Bu tür nedenlerden dolayı aynı parça içerisinde önemli ölçüde sıcaklık gradientleri oluşur; bunun sonucunda aynı anda değişik türde dönüşümler (ve küçülmeler) meydana gelir. Kaçınılmaz olarak stres oluşumu gerçekleşir ve kırılmalar oluşur. Isıtma ve/veya soğutma hızının limiti bu nedenle parçanın şekline, bünyenin kalınlığına ve fırın tasarımına büyük ölçüde bağlıdır; bunlar etkili ısı transfer mekanizmasına göre parça içerisinde meydana gelen sıcaklık farklılıklarını arttırır veya minimize eder (Fortuna, 2000).

Porselen bünyelerin sinterlenmesi karmaşık bir işlemdir; çünkü yoğunlaşma ve hammaddelerin çözünerek yeni camsı ve kristalin fazlar üretmeleri işlemleri aynı anda meydana gelir. İnce kil, kuvars ve feldispatın etrafını çevreler. Kil minerallerindeki kristal suyun uzaklaştırılması, organik maddelerin yanarak uzaklaşması ve karbonat kirliliklerinin ayrışması sinterleme öncesinde meydana gelir (Reed, 1995).

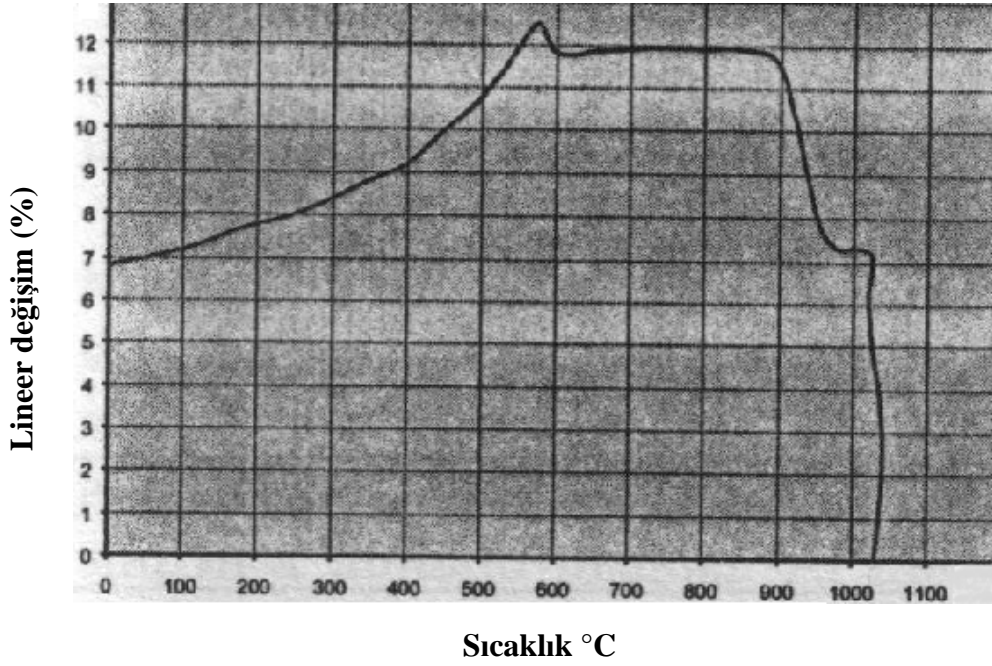
Aşağıda sağlık gereçleri bünye ve sırlarının değişik sıcaklık aralıklarında maruz kaldıkları dönüşümler yer almaktadır:

Ø **30-150°C:** Bünyede kalmış olan % 1-1,5 oranını aşmaması gereken nem uzaklaştırılır. Bünyeden şiddetli nem uzaklaşmasından kaçınılmalıdır; bu bünyeye zarar verebilir. Bunun için ısıtma hızı en fazla 100-130°C/sa olacak şekilde yavaş ısıtma uygulanmalıdır (Fortuna, 2000).

Ø **150-500°C:** Killerden gelen organikler ayrışır ve yanar. Bu prosesin kinetiğini organik maddelerin doğası ve tane boyut dağılımı, ısıtma hızı, bünyenin kalınlığı ve fırın atmosferi belirlemektedir. Organik maddelerin yanması 750°C'ye kadar devam eder; ayrıca bazı organik maddelerin ayrışmasından dolayı açığa çıkan kömürün yanması 1100°C'ye varabilir. Deneyler, 300°C/sa ile ısıtılan bir elektrik fırınında standart bir vitrifiye bünyenin ısıtılması sırasında karbondioksit varlığını göstermiştir. 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda karbondioksit varlığı sadece organik madde yanmasının bir sonucu olabilir. Doğru olmayan bir pişirim rejimi bu sıcaklık aralığında bünyede "siyah leke" oluşumuna neden olur. Ayrıca, gecikmiş kömür yanması sonucunda, sır yüzeyinde geniş alanda iğne deliği hatası oluşabilir. Kömür yanması sonucu oluşan gaz, sır tabakası artık geçirgen değilken çıkmaya çalışacak ve sır içerisinde gaz baloncukları oluşacak ve bunlar yüzeyde patlayarak küçük kraterler oluşturacaklardır. Bu nedenle eğer bünye organik madde içeriyorsa ısıtma hızı 180-200°C/sa'ı aşmamalıdır (Fortuna, 2000).

Ø **500-700°C:** Bu sıcaklık aralığında birçok dönüşüm meydana gelir. 520 ve 650°C arasında kaolinit ayrışarak içerdiği kimyasal suyunu yapısından uzaklaştırır. Bu suyun taşınımı sır tabakasına önemli miktarda buhar taşınımına sebep olur; bu taşınım sıra zarar vermez, çünkü sır tabakası hala geçirgendir. 573°C civarında kuvars aniden alfa allotropik formundan beta formuna dönüşür; bu bünye hacminin artmasına neden olur. Bu durum kısmen kaolinit dehidrasyonuna bağlı küçülmeye telafi edilir (Şekil 2.9). Bu genleşme poroz ve vitrifiye olmamış bünye tarafından oldukça kolay şekilde adsorbe edilir. Bu sıcaklık aralığında killerin içerisinde yer alan mikalar ve sır ve bünye içerisinde yer alan karbonatlar ayrışmaya başlar.

Bu sıcaklık aralığının tipik dönüşümleri yüksek hızlı ısıtmaya izin verir; ısıtma hızı 300-400° C/sa'e kadar artırılabilir (Fortuna, 2000).



Şekil 2.9. Vitrikiye bünyenin dilatometre eğrisi (Fortuna, 2000)

Ø 700-1050°C: Karbonatlar ayrışma proseslerini tamamlarlar. Magnezyum karbonat 800°C civarında ve kalsiyum karbonat 950°C civarında ayrışmasını tamamlar. Normalde karbonatlar vitrikiye bünyelerinde bulunmazlar; ancak bazı sır formülasyonlarında kütlece %18' e varan miktarlarda bulunabilirler. Hızlı pişirim rejiminde kullanılan yüksek bir ısıtma hızı (500°C/sa' in üzerinde) karbonatların uzaklaşma son sıcaklığını 1000°C ve ötesinde sıcaklıklara taşıyabilir. Bu sırada sır tabakasına doğru bir gaz akışı meydana gelir. Bu sır zaten önceden gerçekleşmiş olan erimeden dolayı geçirgen değildir; bu nedenle yüzey görünümü ve ürün kalitesi düşer. Bu hızlı pişirim bünyelerinde kalsiyum kaynağı olarak karbonat yerine wollastonit kullanılmasının temel sebeplerinden biridir (Fortuna, 2000).

Ø 950-1100°C: Killerdeki sülfatların ayrışması gaz oluşumuna sebep olur. Bu sıcaklıklarda ilk sinterlenme reaksiyonları; sodyum, potasyum ve demir oksitlerinin katalizör etkisiyle belirgin bir biçimde gerçekleşir. Bu reaksiyonların oluşmasıyla önemli miktarda bünye küçülmesi meydana gelir.

Bu nedenle son ürüne tamiri mümkün olmayan bir zarar vermemek için düşük ısıtma hızı uygulanması gerekmektedir (120-150°C/sa). Ayrıca 1100°C civarında vitrifiye üzerine uygulanan sıran büyük bölümü erimeye başlamaktadır. Hızlı pişirmede bu aralıkta bünyeden gaz çıkışı tamamlanır. Ürün kalitesini arttırmak için yavaş ilerlemek en iyi yoldur (Fortuna, 2000). Karakteristik bir küçülme, killer içerisinde bulunan metakaolinin 950-1000°C aralığında iğne şekilli müllit kristallerine ve silika camına dönüşmesi ile meydana gelir. Feldispatların 1010-1100°C arasında erimeye başlamasıyla, bileşimi oluşturan malzemeler arasında ilk etkileşimler meydana gelir (Rado, 1988). Potasyum feldispat 1150°C, sodyum feldispat 1050°C civarında erirler. Potasyum feldispat, silika ile temas halinde ve ortamda su buharı varsa 1000°C' nin altında bir sıvı faz oluşabilir. Feldispatların kaolenle 1050°C' nin üzerinde meydana gelen ergitici reaksiyonları bir camsı faz ve feldispat yakınında iğne şekilli (birincil) müllit ve kaolen tarafında tabaka şekilli (ikincil) müllit oluşumuna sebep olur. Sıvı faz varlığında sinterleme sonucu küçülme meydana gelir (Reed, 1995).

Ø 1100-1230/1250°C: Maksimum pişirim sıcaklığına ulaşıldığında küçülme ve sağlık gereci porselen bünyesinin vitrifikasyonu tamamlanır. Bu sıcaklıklarda tanecikler arasını doldurmak için yeterli miktarda sıvı faz oluşmuş durumda olduğundan bünye tamamen yoğunlaşır (Rado,1988). Vitrifikasyon seramik kütlenin kalınlaşmasına neden olur. Feldispatların erimesiyle oluşan camsı faz kristal bileşenleri çevreler ve kısmi olarak da çözer. Vitrifiye bünyelerde karakteristik olarak görülen bu durum pişirim sonrasında şu bileşimde bir bünyenin oluşmasına yol açar: bir camsı faz, mikrokristal müllit (pişirim sıcaklığı yükseldikçe mikrokristal müllit miktarı artar) ve kalıntı kuvars (Fortuna, 2000). Büyük tane boyutlu kuvars yapıda kalmış olabilir. Silika yerine alümina gelmesi müllit oluşumunu yavaşlatır; ancak yüksek sıcaklıklarda müllit çözünme hızını düşürür. Yukarıda açıklanan tüm bu reaksiyonlar kimyasal difüzyon ve viskoz akış tarafından kontrol edildiklerinden, oluşturulan mikroyapı ısıtma hızı programına ve maksimum sıcaklığa dayanmaktadır.

Kapalı porlar oluşuktan sonra sinterlemenin son evresi başlamaktadır; burada camsı faz içerisinde ince taneli müllit ve kalın taneli kuvars bulunmaktadır (Reed, 1995).

Camsı fazın oluşumuyla pişmiş bünyenin mekanik özelliklerinde bir düşüş meydana gelir ve son ürünün deformasyonu daha belirgin hale gelir; özellikle camsı faz sodyum tipindeyse deformasyon fazladır. Sodyum feldispat fazla pişirildiğinde bünyede kolaylıkla şişme yapar. Müllit oluşumu, magnezyum ve lityum oksitler gibi mineralize edici oksitlerle katalize edilebilir; bunlar aynı zamanda maksimum pişirim sıcaklığını 40-50°C düşürür. Pişmiş bünyedeki kalıntı kuvars miktarını pişmemiş bünyedeki ilk kuvars miktarı, kuvarsın tane boyut dağılımı, bünyede kullanılan ergitici tipi, maksimum pişirim sıcaklığı ve bu sıcaklıkta kalış süresi gibi faktörler etkilemektedir (Fortuna, 2000).

2.2. Seramik sağlık gereçleri bünyelerinin viskoz sinterleme (Vitrifikasyon) ile yoğunlaşması

Porselen kompozisyonları önemli geleneksel seramiklerdir ve sıvı faz varlığında yoğunlaşırlar. Bir porselen bünyesi yaklaşık olarak ağırlıkça %50 oranında kaolinitik kil (\approx %45 Al_2O_3 , %55 SiO_2), %25 potasyum feldispat ve %25 SiO_2 içermektedir. Bu sistemlerde 1200°C' nin üzerinde sinterlenme için yeterli miktarda sıvı faz bulunmaktadır (Richerson, 1982).

Vitrifikasyon prosesi, silikat sistemlerinin birçoğu için temel pişirim prosesidir ve camsı bir yapı oluşturulur. Vitrifikasyon bir viskoz sıvı faz yardımıyla yoğunlaşma işlemidir. Pişirim sıcaklığında viskoz sıvı silikat meydana gelir ve bünye için bir bağ görevi görür. İstenilen özellikleri verecek bir pişirim işlemi için sıvı fazın miktarı ve viskozitesi yoğunlaşmanın gerçekleştiği sürenin doğru ayarlanması açısından önem taşımaktadır. Yoğunlaşma süresi ürünün yerçekimi etkisiyle çökelme veya eğilmesine fırsat vermeyecek şekilde ayarlanmalıdır. Bu iki prosesin yani küçülme ve deformasyonun birbirlerine göre göreceli ve mutlak hızları iyi bir pişirim işlemi için uygun olan sıcaklık ve kompozisyonları önemli ölçüde etkiler (Kingery, 1976).

Sinterleme; başlangıç evresi, ara evre ve son evre olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Başlangıç evresinde taneler arasında oldukça hızlı bir şekilde boyun büyümesi oluşur. Boyun büyümesi difüzyonla, buhar transferiyle, plastik akışla ya da viskoz akışla oluşmaktadır. Sinterlemenin ilk aşamasında yüzey eğrilikleri arasındaki farklılıklar azalır ve yoğunlaşma ile boyun büyümesi eş zamanlı olarak ilerler. İlk evrede %3-5 oranında yoğunluk artışı meydana gelmektedir (Rahaman, 2003).

Ara evre, porların yüzey ve ara yüzey gerilimleri nedeniyle oluşan denge şekillerine ulaştıklarında başlamaktadır. Porlar yapı içerisinde süreklidir ve porların kesit alanlarını düşürecek şekilde yoğunlaşma meydana gelir. En sonunda porlar kararsız hale gelir ve kapalı, izole porları oluştururlar. Ara evre sinterlemenin en uzun bölümüdür ve yoğunlaşmanın büyük kısmı bu evrede meydana gelir (Rahaman, 2003).

Sinterlemenin son evresi, tane sınırlarında kapalı polar oluştuğunda başlamaktadır. Bu evrede kapalı porlar sürekli olarak küçülürler (Rahaman, 2003).

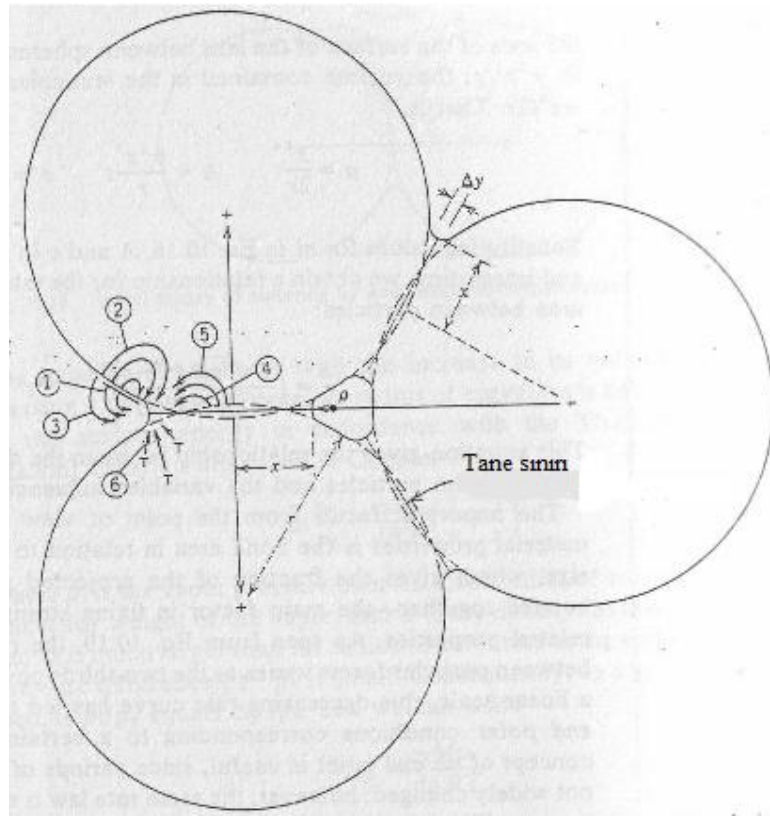
Vitrifikasyonda, ilk anda temas halinde olan iki partikül (Şekil 2.10'daki gibi) ele alınırsa, ρ ile ifade edilen ($\rho = \frac{x^2}{4r}$) eğriliğin küçük negatif yarıçapında partiküllerin yüzeleriyle karşılaştırıldığında bir negatif basınç bulunmaktadır. Bu farklılık malzemenin por bölgesine viskoz akışına sebep olur. İlk boyun oluşum hızı aşağıdaki eşitlikle (Kingery, 1976) verilir:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3g}{2hr} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.2)$$

burada;

r: tane yarıçapı, x: Şekil 2.10.'da ifade edilen uzaklık, γ : yüzey gerilimi,

η : viskozite, t: süre

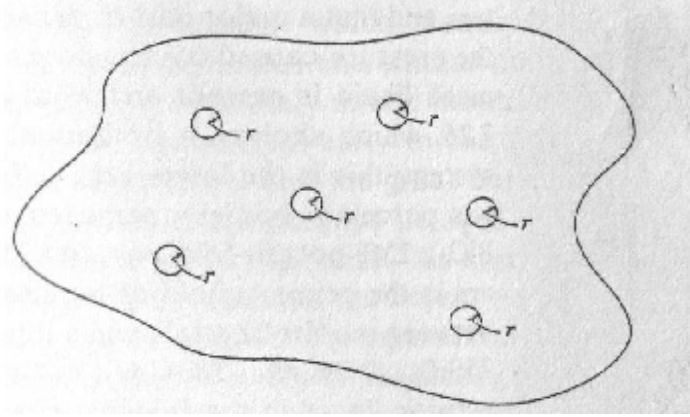


Şekil 2.10. Sinterlemenin ilk aşamalarında malzeme transferi için alternatif bölgeler (Kingery, 1976)

Temas yarıçapındaki artış $t^{1/2}$ ile; partiküller arasındaki alandaki artış ise direkt olarak zamanla orantılıdır. Bu prosesin hızını belirleyen çok önemli faktörler; yüzey gerilimi, viskozite ve partikül boyutudur. Meydana gelen küçülme partikül merkezlerinin birbirlerine yaklaşmasıyla belirlenir ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{9gt}{4hr} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikten görüldüğü gibi küçülmenin ilk hızı yüzey gerilimiyle doğru, viskoziteyle ve partikül boyutuyla ters orantılıdır (Kingery, 1976). Uzun süreler sonrasında oluşan durum büyük bir bünye içerisinde meydana gelmiş küçük porlar şeklinde tanımlanabilir (Şekil 2.11). Her bir porun iç kısmında bir negatif basınç mevcuttur; bu basınç $2\gamma/r$ ' ye eşittir. Toz kütesinin dışında, kütleyi sağlamlaştırmak için bir pozitif basınç bulunmaktadır; bu pozitif basıncın değeri de $2\gamma/r$ ' ye eşittir. J.K. Mackenzie ve R. Shuttleworth, bir viskoz bünyedeki eşit boyutlu izole porların varlığından kaynaklanan küçülmenin hızı için bir bağıntı geliştirmişlerdir. Yüzey geriliminin etkisi tüm porların içerisinde oluşan $-2\gamma/r$ değerinde bir basınca eşittir ya da sıkıştırılamayan bir malzeme için toz kütesine uygulanan $+2\gamma/r$ büyüklüğünde bir hidrostatik basınç uygulanmasına eşittir.



Şekil 2.11. Sinterleme prosesinin son aşamalarına doğru kapalı (izole) porlar içeren kütle (Kingery, 1976)

Gerçek problem, poroz malzemenin özelliklerini yoğun malzemenin viskozite ve porozitesinden belirlemektir. Kullanılan yaklaşımın metodu şu şekilde bir eşitlik (Kingery, 1976) verir:

$$\frac{dr'}{dt} = \frac{2}{3} \left(\frac{4p}{3}\right)^{1/3} n^{1/3} \frac{g}{n} (1-r')^{2/3} r'^{1/3} \quad (2.4)$$

Burada “p” göreceli yoğunluktur; yığın yoğunluğun gerçek yoğunluğa oranıdır ya da ulaşılan gerçek yoğunluğun fraksiyonudur. “n” gerçek malzemenin birim hacmi başına por sayısıdır. Por sayısı por boyutuna ve göreceli yoğunluğa bağlıdır ve şu şekilde (Kingery, 1976) ifade edilir:

$$n \frac{4p}{3} r^3 = \frac{\text{Por}}{\text{Katı}} = \frac{\text{hacmi}}{r'} \quad (2.5)$$

$$n^{1/3} = \left(\frac{1-r'}{r'}\right)^{1/3} \left(\frac{3}{4}p\right)^{1/3} \frac{1}{r} \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.4. ile kombine edilirse;

$$\frac{dr'}{dt} = \frac{3g}{2r_0 n} (1-r') \quad (2.7)$$

Burada r_0 partiküllerin ilk yarıçapıdır.

Tam yoğunlaşma için

$$t_{sn} \approx \frac{1,5r_0 h}{g} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.2-2.8'in en önemli tarafı yoğunlaşma hızının üç temel değişkene dayalı olmasıdır; bunlar parçacık boyutu, viskozite ve yüzey gerilimidir. Bunlardan yüzey gerilimi silikat malzemelerde kompozisyon değişimleriyle birlikte çok fazla değişim göstermemektedir. Bu nedenle yüzey gerilimi kompozisyon tasarımında veya prosesin kontrolünde herhangi bir zorluk oluşturmamaktadır.

Partikül boyutunun sinterleme hızı üzerinde çok büyük bir etkisi vardır ve yoğunlaşma işleminin kontrolü için iyi bir şekilde kontrol edilmelidir. En önemli kontrol faktörü viskozitedir. Viskozite, sıcaklıkla beraber hızlı bir şekilde değişmektedir. Örneğin soda-kireç-silika camının viskozitesi 100°C' lik sıcaklık aralığında 1000 kat değişime uğramaktadır. Bu durum sıcaklığın kontrolünün önemini vurgulamaktadır. Viskozite, kompozisyon değişimlerine bağlı olarak da değişmektedir. Yoğunlaşma hızı, sistemde daha düşük viskoziteli bir camsı faz oluşturularak artırılabilir (Kingery, 1976).

3. PİROPLASTİK DEFORMASYONU ETKİLEYEN PARAMETRELER

Piroplastik deformasyon, yüksek sıcaklıklarda pişirim aşamasında seramik şeklinin bozulmasıdır. Tam vitrifiye olmuş bir bünye, ağırlıkça %50-70 civarında yüksek sıcaklıklarda viskoz bir sıvı olan cam fazı içermektedir. Piroplastik deformasyon, yüksek sıcaklıklardaki bu viskoz cam fazının akışı ve numune üzerine uygulanan gerilimin miktarı gibi faktörlerden dolayı ortaya çıkar (Porte, 2004, Uzun, 2006). Seramik sağlık gereçleri gibi büyük boyutlu ve yüksek miktarda camsı faz içeren ürünlerin deformasyon eğilimi yüksektir. Piroplastik deformasyon, yüksek sıcaklıklarda pişirim sırasında yapıda bulunan viskoz camın akışından ve ürünün kendi ağırlığı nedeniyle uygulanan stres nedeniyle seramik şeklinin bozulmasıdır.

Pişirilmemiş bir porselenin mikroyapısal modeli; feldispat, kuvars ve kaolenin bir karışımı şeklindedir. İyi bir karıştırma uygulanması sonucu feldispat ve kuvars direk temas halinde ve her ikisi de kaolen partikülleri tarafından sarılmış, kaplanmış durumdadır. Sıcaklık yükseldikçe kaolen 550°C'de kristal suyunu kaybederek metakaoline dönüşür. Metakaolin 980°C civarında silika yayarak alümina-silika spineline dönüşür. Feldispat tanelerinin kenarlarında feldispat/metakaolin sınırlarında bir ötektik eriyiği oluşur ve bu bölgelere gerçekleşen difüzyon nedeniyle camsı faz ilk olarak bu bölgelerde oluşur. Feldispat bölgelerinin çevresini kuvars ve kaolenin oluşturduğu daha yüksek viskoziteli bir bölge çevrelemektedir. Pişirimin ilerleyen aşamalarında alkali, feldispat bölgelerinden çevredeki bu yüksek viskoziteli bölgeye difüze olur. Ancak alkalinin çok miktarda difüzyonu ya da camsı faz içerisinde homojenizasyonu öncesinde, ergitici tanelerinin çevresinde düşük viskoziteli camsı faz bölgeleri oluşur. Yüksek sıcaklıkta sistemde oluşan sürünmenin, tüm kompozit sisteminin deformasyonu ile değil; ergitici tanelerinin etrafındaki bu düşük viskoziteli camsı bölgeler arasındaki bağlantı yolları aracılığıyla olduğu düşünülmektedir (Carty, 2002).

Porselenlerin piroplastik deformasyonu üzerine yapılmış olan birçok çalışma bulunmaktadır (Restrepo, 1995, Olhero, 2001, Carty, 2002, Bernardin, 2006, Rambaldi, 2007, Raimando, 2009, Noirot, 2003). Çalışmalarda, deformasyon miktarı kristal faz oluşumlarıyla ilişkilendirilmektedir.

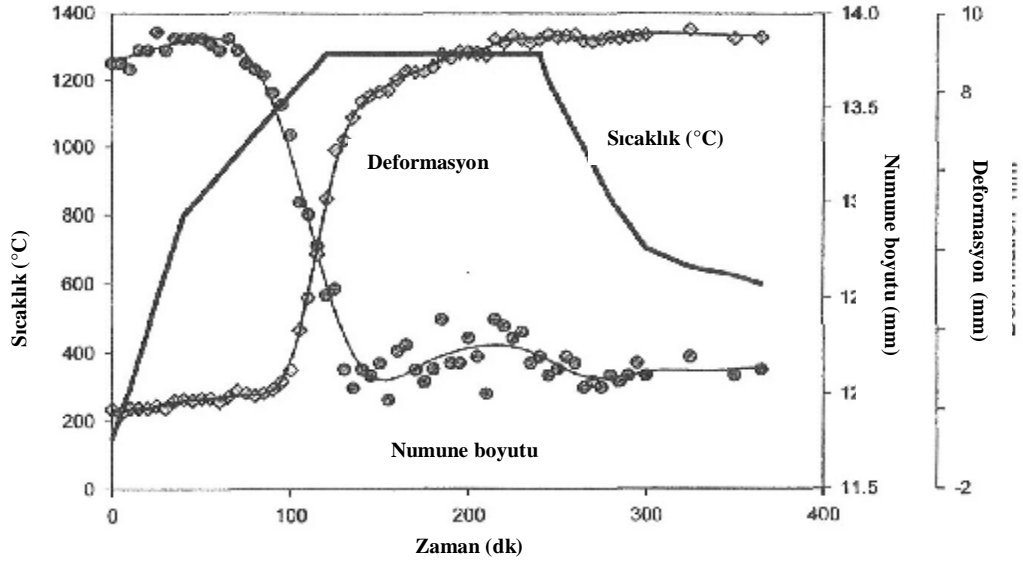
Porselen sistemleri camsı faz ve içerisine gömülmüş kuvars ve müllit kristallerinin oluşturduğu bir kompozit yapı olarak düşünülebilir. Isıtma sırasında 1150°C' den sonra sistemdeki müllit kristali miktarı sabitlenmektedir (Noirot ve ark., 2003). İğne şekilli uzun müllit kristallerinin oluşumu, her yönde üç boyutlu iç içe geçmiş bir ağ yapısı oluşturarak porseleni güçlendirir ve piroplastik deformasyon oluşumunu engeller (Restrepo, 1995, Çapoğlu, 2011).

Porselenlerin pişirim sonrası özelliklerini ve piroplastik deformasyonu etkileyen bir diğer faktör hammadde tane boyut dağılımıdır (Özel, 2011, Kivitz, 2009, Yılmaz, 2003, Uzun, 2006, Dağ, 2009, Stathis, 2004, Bragança, 2006). Tane boyut dağılımı, sinterleme prosesini etkileyerek ürünün yoğunlaşma sıcaklığını etkilemekte ve deformasyon davranışını değiştirmektedir. Kullanılan hammaddelerin tane boyutu mikroyapı homojenliğini de etkileyerek piroplastik deformasyonu etkilemektedir.

Literatürde yer alan birçok çalışmada kompozisyonun porselen mikroyapı gelişimi ve fiziksel özellikleri üzerine etkili olduğu belirtilmektedir (Noni, 2010, Becker, 2000, Rambaldi, 2007). Kompozisyon değişimleri, oluşan sıvı fazın viskozitesini ve kristal fazların oluşumunu etkileyerek mikroyapı gelişimini ve porselenin piroplastik deformasyon davranışını değiştirmektedir.

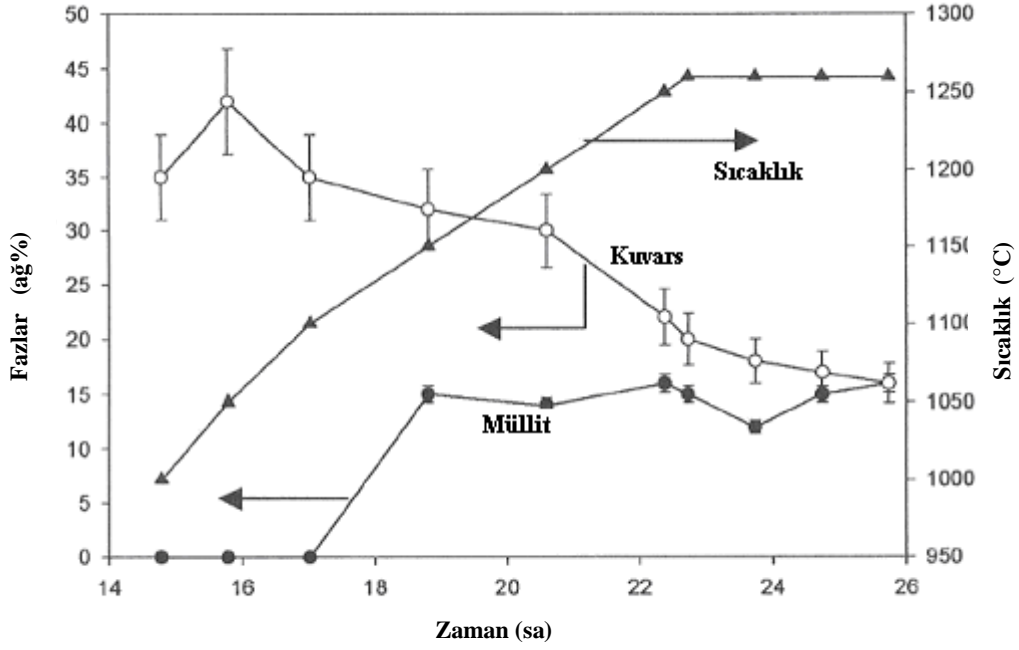
3.1. Kristal Fazların Etkisi

Noirot ve ark. (2003), porselen numunesinde pişirim rejimi boyunca deformasyonu incelemek amacıyla dijital fotoğrafılama tekniğini kullanmışlardır. Dijital fotoğrafılama ile deformasyon ölçümü, istenilen rejimde pişirilen beyaz porselen numunesinin pişirim sırasında belirli zaman aralıklarında dijital olarak fotoğrafılanması ve bu dijital fotoğrafların bilgisayar ortamına kaydedilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Kaydedilen dijital fotoğraflar üzerinde özel bir yazılım kullanılarak deformasyon ölçümleri hassas bir şekilde yapılmaktadır. Bu yöntemle porselen sistemlerinin piroplastik deformasyon dinamiği belirlenebilmektedir. Ticari pişirim koşullarında hangi sıcaklıkta, ne kadar deformasyon oluştuğu görülebilmekte; ayrıca en küçük miktarda oluşan deformasyon bile hassas bir şekilde belirlenebilmektedir (Noirot ve ark., 2003).



Şekil 3.1. Bir porselen numunesine ait deformasyon-pişirim grafiği (Noirot ve ark., 2003)

Yapılan bu çalışmaya göre; Şekil 3.1' de görüldüğü gibi, deformasyonu oluşturan iki temel mekanizma bulunmaktadır: 990°C' den sonra belirgin şekilde görülen, yüksek hızlı deformasyon ve 1150°C' den sonra oluşan ve düşük bir hızda gerçekleşen deformasyon şeklindedir. Piroplastik deformasyonun önlenmesi açısından, sistemdeki kristal fazlar olan müllit ve kuvars önemlidir. Noirot ve ark. (2003) çalışmalarında X-ışınları tarama tekniklerini kullanarak porselen sistem içerisinde faz oluşumu-sıcaklık ilişkisini incelemiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Porselen bünyede faz oluşumu-sıcaklık ilişkisi (Noirot ve ark., 2003)

Şekil 3.2’ de müllit oluşumu ve kuvars çözünmesi için önemli olan sıcaklıklar görülebilmektedir. Buna göre sistemdeki müllit miktarı 1150°C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda sabitlenmiştir. Kuvars çözünmesi ise 1000°C’ nin üzerinde belirgin biçimde gerçekleşmektedir (Noirot ve ark., 2003). 990°C ötektik sıcaklığın üzerinde kuvars çözünmesi belirgindir; çözünen kuvars sisteme silika sağlar. 1150°C’ de ise sistemde oluşan müllit kristali miktarının zamanla değişmediği görülmektedir. 1150°C’ nin üzerinde sistem (sistem= cam, müllit, kuvars kompoziti) viskozitesinin artması ve müllit kristallerinin varlığı piroplastik deformasyonu engeller. 990-1150°C sıcaklık aralığında sistem, küçük cam paketçikleri oluşturma eğilimindedir; bu nedenle en yüksek deformasyon bu sıcaklık aralığında görülmektedir (Carty, 2002).

Kristallerin şekil ve boyutları porselenlerin piroplastik deformasyon davranışı üzerinde etkiye sahiptir. Porselen, pişirim öncesinde heterojen bir mikroyapıya sahiptir. Pişirilmemiş bünyede sadece kil aglomereleri ve feldispatca zengin bölgeler gibi farklı kompozisyona sahip mikro-bölgeler yer almaktadır. Bu bölgelerin boyutu ve yapı içerisindeki dağılımı farklı türlerde müllit kristallerinin oluşumuna sebep olmaktadır. Kil aglomerelerinden oluşan müllitler küboidal şekillidir ve “birincil müllitler” olarak adlandırılırlar.

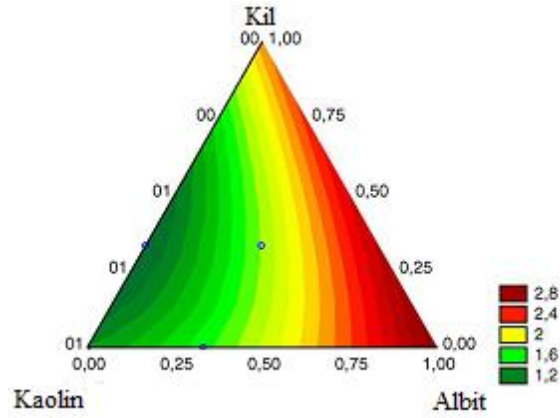
Uzamış şekilli iğnemsli müllit kristalleri ise “ikincil müllitler”dir ve feldispatça zengin bölgelerden oluşurlar. Müllit kristallerinin şekil ve boyutları, kristallerin büyüdüğü lokal matrisin akışkanlığıyla ilişkilidir. Akışkanlık kompozisyon ve sıcaklığın bir fonksiyonudur (Lee, 2001). İğnemsli müllit kristalleri yapı içerisinde kenetlenerek üç boyutlu bir ağ yapı oluşturur ve piroplastik deformasyonu engeller (Restrepo, 1995).

3.2. Kompozisyonun Etkisi

Literatürde, kompozisyonun porselen mikroyapı gelişimi ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelemiş olan çalışmalar bulunmaktadır (Rambaldi, 2007, Noni, 2010, Becker, 2000). Suvacı ve Tamsü çalışmalarında $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının porselen karonun viskozitesini etkilediğini ortaya koymuşlardır. Artan $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı ile birlikte viskozitenin düştüğünü tespit etmişlerdir. Viskozitenin düşmesi mikroyapı gelişimi ve porselen karonun fiziksel özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir (Suvacı ve Tamsü, 2010).

“Vitreous china” porseleninin yüksek sıcaklıklarda deformasyon hızını kontrol eden mekanizmaları belirlemede yaşanan zorlukların temel sebebi mikroyapıdaki karmaşıklığıdır. Bu karmaşık yapı, atom ve iyonların düşük hareketliliği ve bunun sonucunda denge koşullarına eksik bir şekilde ulaşılmasından dolayı oluşur. Mikro-yapının bileşenlerinin (ergitici ve kaolinit parçacıkları için “kalıntı bölgeleri”) tane boyutu ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranları, başlangıç hammaddelerinin tane boyutu ve kimyasal kompozisyonlarıyla ilişkilidir. “Vitreous china” kil, kuvars kumu ve feldispatın 1200°C - 1300°C sıcaklık aralığında pişirilmesiyle oluşturulur. Kil, bünyeye kuruma sırasında gerekli olan kohezyonu ve şekillendirme sırasında gerekli olan plastikliği verir. Kuvars yarı-inert bir dolgu malzemesidir; pişirim sırasında küçülmeyi azaltır ve kararlılığı artırır. Feldispat ergitici olarak, düşük sıcaklıkta yoğunlaşmayı ya da camlaşmayı sağlayan temel sıvı fazın en büyük bölümünü oluşturur (Porte ve ark., 2004). Bernardin ve ark. (2006) porselen karo üretiminde kullanılan hammaddelerin piroplastik deformasyon üzerindeki etkilerini istatistiksel deney tasarımı yöntemiyle cevap yüzeyi metodunu kullanarak incelemişlerdir (Şekil 3.3). Şekil 3.3’ de yer alan renkli bölgeler kompozisyonların PI değerlerini temsil etmektedir. Yeşilden kırmızı renge doğru gidildikçe PI değeri; bir başka deyişle deformasyon miktarı artmaktadır.

Sonuç olarak en büyük etkiye sahip olan hammaddenin içeriğindeki Na₂O nedeniyle sodyum-feldispat (albit) olduğunu ortaya koymuşlardır.



Şekil 3.3. Çalışılan sistemde piroplastik indeks için cevap yüzeyi. Yeşil renkten kırmızıya doğru gidilmesi PI değerlerindeki artışı ifade etmektedir (Bernardin ve ark., 2006)

Feldispatın ergitici etkisi, reaktif bir sıvı faz varlığında yoğunlaşmayı sağlar. Bu sıvı faz kuvarı kısmen çözer ve kili de çözerek iğnemi, feldispatik cam içerisine gömülü müllit kristallerinin oluşumunu sağlar (Dana, 2003). Yüksek aspect oranına sahip ikincil müllit tanelerinin deformasyona karşı direnci yükselteceği düşünülmektedir. Ancak bu bakış açısındaki problem bu morfoljik yapıya sahip olan müllit tanelerinin miktarının düşük olmasıdır. En düşük viskoziteli sıvıyı içeren feldispat kalıntı bölgelerinde, ikincil müllit miktarı çok düşük olduğundan, bu bölgeler beklenenin aksine deformasyon eğilimi en yüksek olan bölgelerdir. Kompozit sistemde sıvı matriksin etkisi ön plandadır (Porte ve ark., 2004). Tipik bir porselenin pişirimi sırasında 990°C’ de feldispat taneleri meta-kaolin kaynaklı SiO₂ ile reaksiyona girerek bir ötektik sıvısı oluştururlar. Oluşan ötektik sıvısı, alkali bakımından zengin ve silika bakımından fakir olduğundan düşük viskozite paketleri oluşturur. Piroplastik deformasyonun K₂O-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde feldispat-müllit-tridimit/SiO₂ ötektiği olan 990°C’ de bu düşük viskozite bölgelerine doğru olan akıştan dolayı başladığı düşünülmektedir. 1200°C’ ye yaklaşıldığında kuvar çözünmesinin hızlanmasıyla birlikte camsı fazdaki SiO₂ seviyesinin yükselmesiyle birlikte camsı faz viskozitesinde önemli bir artış meydana gelir. Ancak camsı fazın yeterince SiO₂ çözerek doymun hale gelmesinden sonra piroplastik deformasyonun düşürülmesi mümkün olmamaktadır (Rambaldi ve ark., 2007).

Alkali oksitlere benzer şekilde toprak alkali oksitleri de ağ yapıyı kırarlar; fakat iyonlar iki değerlikli oldukları için, alkali iyonlarının tek oksijene bağlanmasına karşılık toprak alkali iyonlarının her biri ikişer adet köprü yapmayan oksijenle bağlanırlar (Kocabağ, 2002, Günay ve Yılmaz, 2010).

Sağlık gereçleri kompozisyonuna toprak alkali olarak belirli miktarda CaO ilavesinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü ancak artan miktarların sinterleme sıcaklığını artırdığı bilinmektedir (Fortuna, 2000). Dağ'ın yüksek lisans tezi çalışmasında seramik sağlık gereçleri bünyesine CaO kaynağı olarak kalsit ilave edilerek sinterleme sıcaklığı ve deformasyon üzerine etkileri incelenmiştir. Standart reçetenin Na₂O/K₂O oranını koruyacak şekilde sisteme belirli miktarda eklenen kalsit, sinterleme sıcaklığını ve deformasyonu yükseltmiştir. Dağ'ın çalışmasında kalsit tek bir miktarda çalışılarak standart reçete ile karşılaştırılmıştır; farklı miktarlarda yapılacak denemelerin farklı sonuçlar göstereceğinin düşünüldüğü ifade edilmiştir (Dağ, 2009). Vollastonit (CaO.SiO₂) sisteme CaO kaynağı olarak eklenen ve sistemdeki feldispatik malzemelerle bir araya geldiğinde güçlü bir ergitici etki gösteren bir mineraldir (Rado, 1988).

Airey ve Birtles (2003), çalışmalarında “vitreous china” porseleninin deformasyon aşamalarını “Instron” analiz cihazı kullanarak belirlemişlerdir. Çalışmalarının sonuçlarına göre deformasyon üç belirgin aşamada meydana gelmektedir. İlk aşamada sıkı paketlenmiş taneler deformasyonu engellemektedir. 900°C-1000°C aralığında metakaolin bozunmasına dayalı bir faz değişimi meydana gelmekte ve küçük miktarda deformasyon oluşturmaktadır. İkinci aşamada küçülme oluşumuna bağlı deformasyon oluşmaktadır. Üçüncü aşamada küçülmenin tamamlanmasından sonra sıkı paketlenmiş, iç içe geçmiş taneler deformasyonu küçük ve sabit bir hıza indirgerler. Bu hızın büyüklüğü taneleri çevreleyen camsı fazın viskozitesine bağlıdır. Sonuç olarak deformasyonun en fazla olduğu aşama yaş paketlenme ve pişmiş paketlenme arasındaki geçiş aşaması olan ikinci aşamadır.

Rambaldi ve ark. (2007) porselen karo bünyesine atık cam ilavesinin piroplastik deformasyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada Seger formülü yaklaşımı kullanılarak; standart bünye ve cam kırığı ilave edilen bünyenin alkali miktarları (RO+R₂O), alümina içerikleri (Al₂O₃) ve silika içerikleri (SiO₂) eşit olacak şekilde cam kırığı miktarı sisteme eklenmiştir. Ayrıca çalışılan çamurun özellikleri de aynı olacak şekilde ayarlanmıştır.

Bu çalışmada hedeflenen, iki bünyenin kimyasal bileşimlerinin aynı olması dolayısıyla sisteme aynı oksitlerin, mineral yapıların cam kırığı formunda girilmesidir. Geleneksel hammaddeler yerine cam kırığı formunda yapılan ilaveler sonucunda daha homojen bir karıştırma elde edilmiştir. Bu durum pişirim sonrası mikroyapıya da yansımaktadır. Cam kırığı ilavesi olan bünyede kalıntı kuvars ve porozitenin dağılımı standarda göre daha homojendir. Bunun sonucunda cam kırığı ilave edilen bünyenin piropplastik deformasyonu çalışılan her sıcaklıkta standart bünyeye göre daha düşüktür (Rambaldi ve ark., 2007).

Atık cam ilavesinin porselen kompozisyonlarında yarattığı etkileri Matteucci ve arkadaşları da araştırmıştır (2002). Atık cam ilavesinin yarı mamül üzerindeki etkileri, pişirim ve sinterleme davranışı ve faz oluşumu üzerine etkileri olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre atık cam ilavesi, öğütme, presleme ve kurutma sırasında teknolojik özellikleri değiştirmemektedir. Pişirim sırasında açık poroziteyi düşürdüğü ancak kapalı poroziteyi ve küçülmeyi artırdığı tespit edilmiştir. Çalışmada camsı faz viskozitesi ve yüzey gerilimi, kompozisyona dayalı olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre cam ilavesi, çalışılan pişirim sıcaklığında camsı faz yüzey gerilimini fazla etkilememekte ancak camsı faz viskozitesini önemli ölçüde düşürmektedir. Bunun sonucunda atık cam ilavesinin porselen sisteminde camsı faz viskozitesini düşürerek ergitici etki yarattığı tespit edilmiştir (Matteucci ve ark., 2002).

Porselenlerde atık cam ilavesinin araştırıldığı bir diğer çalışma Tarvornpanich ve ark. (2008) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ergitici olarak kullanılan nefelin-siyenit yerine değişen miktarlarda atık cam ilavesi yapılarak porselenin mikro-yapısal gelişimi incelenmiştir. Atık cam ilavesi, sistemin kristal faz içeriğini değiştirmektedir. Cam ilavesiyle birlikte müllit oluşumu azalırken, plagioklas kristali oluşumu artmaktadır. Cam ilavesi ile camsı fazdaki silika çözünürlüğünün artmasıyla birlikte sıvı faz daha viskoz olmaktadır ve müllit oluşum kinetiği engellenmektedir.

Das ve ark. (2004) porselen kompozisyonunda kuvars yerine uçucu kül kullanımıyla ilgili olan çalışmalarında, uçucu kül içerikli bünyelerin standarda oranla yığın yoğunluklarının çalışılan her sıcaklıkta daha yüksek ve porozitenin daha düşük olduğu görülmüştür.

Bunun sebebi uçucu külün daha yüksek miktarda Al_2O_3 ve daha düşük miktarda silika içermesi dolayısıyla camsı faz viskozitesinin standarda oranla daha düşük olması ve sinterlemenin daha etkin bir şekilde gerçekleşmesidir. Yine en yüksek mukavemet değerleri uçucu kül içeren bünyelerde görülmektedir. Bunun sebebi uçucu kül içeren bünyelerde müllit içeriğinin standarda oranla daha fazla olmasıdır. Çünkü uçucu kül sinterlenme öncesinde müllit içermektedir ve uçucu külün kompozisyona getirdiği standarda göre daha fazla olan alkali ve alümina içeriği ve bunun yanında daha az silika içermesi müllit miktarını artırarak mukavemeti artırmaktadır (Das ve ark., 2004).

Nefelin-siyenit, seramik sağlık gereçlerinde ve elektrik porselenlerinde pişirim sıcaklıklarını düşürmek ve camsı faz içerisindeki alkali oranını artırmak için kullanılmakta olan bir ergiticidir. Feldispatlarda sodyum ve potasyum miktarı %9-12 iken, nefelin-siyenitte bu miktar %14 seviyelerindedir (Salem ve ark., 2009). Salem ve ark. (2009) porselen karo bünyesinde nefelin-siyenit kullanımının küçülme davranışı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Dilatometre analizlerinin sonuçlarına göre, potasyum feldispat yerine nefelin-siyenit ilavesinin camsı faz viskozitesinin düşürerek küçülme hızını artırdığı tespit edilmiştir.

Günümüzde lityum içerikli minerallerin porselen bileşimine ergitici olarak katılarak mikroyapı ve son ürün özellikleri üzerine etkilerini incelemeye yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. Tulyaganov ve ark. (2005) lityumun porselen üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla öncelikle %99 saflıktaki Li_2CO_3 kullanarak yedi farklı reçete hazırlamışlar ve lityumun pişmiş porselende yarattığı fazlar ve son ürün özelliklerine olan etkilerini araştırmışlardır. İlk kompozisyonda %1, ikincide %2 oranında lityum içeriği bulunmakta ve oran sırayla %7' ye kadar çıkmaktadır. XRD sonuçlarına göre artan lityum içeriğiyle birlikte, %1 ve %2 lityum içerikli ilk iki kompozisyonda müllit pikleri keskin iken daha fazla lityum ilavesiyle müllit azalmakta ve altıncı ve yedinci bileşimlerde kristal faz türü tamamıyla değişmektedir. Bu kompozisyonlarda lityum ortoklas ($LiAlSi_3O_8$) fazı oluşmaktadır. İlk iki kompozisyon su emme, yoğunluk, küçülme ve düşük sıcaklıkta sinterlenme açısından en başarılı bulunmuştur ve sinterlenme sıcaklığı standart bünye için $1350^\circ C$ iken bu bileşimlerde $1200-1250^\circ C$ aralığında gerçekleşmiş; sinterleme sıcaklığı $100^\circ C$ düşürülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında başarılı bulunan bu iki reçetenin lityum içerikleri baz alınarak, lityum içerikli mineraller olan iki farklı pegmatit kullanılarak çalışmalara devam edilmiştir. Pegmatit kullanımıyla da sinterleme sıcaklığı standarda oranla yaklaşık 100°C düşürülmüştür. Sonuç olarak en iyi sonuçların alınabilmesi için porselen bünyesindeki lityum içeriğinin yaklaşık ağırlıkça %1,5 civarında olmasının uygun olduğu görülmüştür. Doğru miktarda lityum kullanımıyla olgunlaşmanın, müllit içeriğinin daha düşük sıcaklıklarda oluştuğu mikroyapı görüntülerinden de anlaşılmıştır. Lityum içerikli bir mineral olan pegmatit kullanımının sinterleme sıcaklığını düşürdüğü belirlenmiştir (Tulyaganov ve ark., 2005).

Lityum içerikli bir diğer önemli mineral de spodumendir. Spodumen $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ formülüne sahip bir lityum alüminosilikattır. En saf spodumenin lityum içeriği %7,5 kadardır. Spodumen 1420°C erime sıcaklığına sahip refrakter bir malzeme olmasına rağmen porselen kompozisyonundaki diğer bileşiklerle oluşturduğu ötekiğin sıcaklığı düşük olduğu için, seramik ürünlerde yaygın olarak kullanılan bir ergitici (Garciaten, 2000). Porselenlerde ergitici olarak spodumen kullanımını araştırmaya yönelik birçok literatür çalışması bulunmaktadır (Cowan ve ark. 1950, Tulyaganov ve ark. 2006, Tucci ve ark. 2007, Gualtieri 2009).

Cowan ve ark. (1950) çalışmalarında sağlık gereçleri porseleninde feldispat yerine kısmi olarak spodumen ilavesi gerçekleştirmişlerdir. Feldispat-spodumen oranı 70:30 olan reçetede pişirim sıcaklığının düştüğünü tespit etmişlerdir. Tulyaganov ve ark. (2006), sofraya eşyaları porselenine LiO_2 ilavesinin ağırlıkça %1,5’u aşmaması gerektiğini ifade etmişlerdir (Cowan ve ark., 1950).

Lityum ilave edilen reçetelerin standart reçeteye göre 100-120°C daha erken olgunlaştıklarını gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde Tucci ve ark. (2007)’de spodumen ilavesinin porselenlerde sinterleme sıcaklığını ve küçülmeleri düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

Dağ’ın yüksek lisans tezi çalışmasında (2009) lityum kaynağı olarak spodumen kullanılmış ve porselen sinterleme sıcaklığı 1120°C’ye kadar düşürülebilmektedir. Ayrıca öğütülmüş reçetelerin deformasyon değerleri standart reçeteye göre %50’ye varan oranlarda düşürülebilmektedir (Dağ, 2009).

Günümüzde porselen bileşimlerinde kullanılması sıkça araştırılan bir diğer malzeme de pyrofilittir. Pyrofilit porselen bünye için yüksek silika ve alümina kaynağıdır. Mukhopadhyay ve ark. (2005) porselen bünyenin vitrifikasyon ve fiziksel özellikleri üzerine pyrofilitin etkisini araştırdıkları çalışmada, pyrofilit reçetelere kuvars yerine eklenmiştir. Optimum pyrofilit oranı %15 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara göre pyrofilit ilavesi standarda göre daha düşük sıcaklıklarda olgunlaşma sağlamış ve mukavemeti % 29 oranında artırmıştır. Bunun sebebinin artan pyrofilit ilavesiyle birlikte müllit içeriğinin artması ve müllit kristallerinin kenetlenmesi ve ayrıca kalıntı kuvarsın azalmasına bağlı olarak, yapıdaki stresin de azalmasıyla mukavemetin artması olduğu düşünülmektedir (Mukhopadhyay ve ark., 2005).

3.3. Tane Boyutunun Etkisi

Sağlık gereçleri porseleni, viskoz akış sinterlemesi ile yoğunlaşmaktadır. Pişirim sırasında oluşan küçülmenin ilk hızı Eşitlik 2.3'e göre yüzey gerilimi (γ) ile doğru, viskozite (η) ve tane boyutu (r) ile ters orantılıdır (Kingery, 1976). Hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi tanelerin yüzey alanını artıracığından sinterleme daha etkin bir duruma gelecektir. Literatürde tane boyutunun düşürülmesi sonucunda porselen bünyelerin sinterleme sıcaklıklarının düşürülebildiğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Dağ, 2009, Kivitz ve ark., 2009).

Porselenlerde hammaddelerin tane boyut dağılımı, ürünün mukavemetini de etkilemektedir. Bileşimdeki kuvars sinterleme sırasında camsı faz içerisinde bir doyma noktasına kadar çözünür. Çözünme hızı tane boyutuyla ters orantılıdır. Buna göre sinterleme sırasında küçük taneler çözünür ve yok olur; büyük taneler kalır. Bu nedenle mukavemeti büyük taneler etkiler. Bu noktadan hareketle, araştırmalarda mukavemetin en yüksek olduğu kuvars tane boyutunun bulunmasını hedeflemişlerdir. Kuvars tane boyutu küçüldükçe, kırılma tokluğu ve mukavemet artmakta bir noktadan sonra azalma göstermektedir. Bragança ve ark. (2006) çalışmasında kuvars tane boyutunun porselen mukavemeti ve kırılma tokluğu üzerine etkisi incelenmiştir. Bileşimdeki kuvars sinterleme sırasında camsı faz içerisinde bir doyma noktasına kadar çözünür.

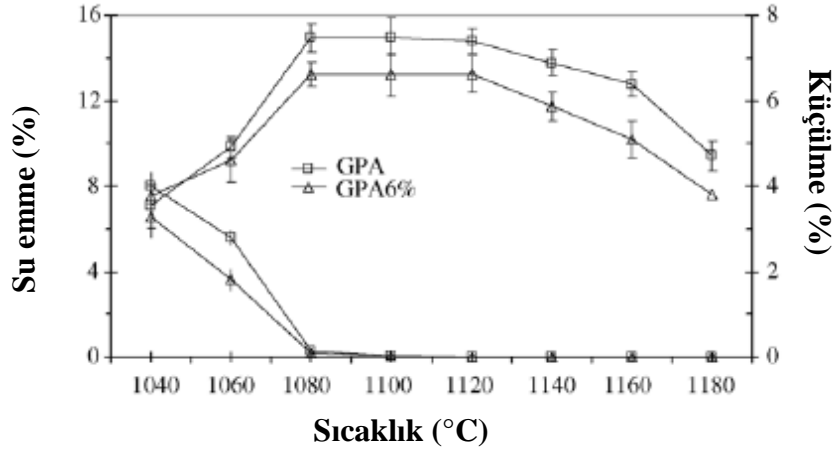
Tanelerin çözünme hızı tane boyutuyla ters orantılıdır. Buna göre sinterleme sırasında küçük taneler çözünür ve yok olur; büyük taneler kalır. Bu nedenle mukavemeti büyük taneler etkiler. Bu noktadan hareketle araştırmacılar, mukavemetin en yüksek olduğu bir kuvars tane boyutu bulmayı hedeflemişlerdir. Sonuçlara göre kuvars tane boyutu küçüldükçe kırılma tokluğu ve mukavemet artmakta bir noktadan sonra azalma göstermektedir. Bu çalışmada optimum kuvars tane boyutunun 30 μm olduğu tespit edilmiştir (Bragança ve ark., 2006). Bir diğer çalışmada sağlık gereçleri porseleninde pişirim sonrası kalıntı kuvars tanelerinin kafes parametresi d_{211} değerinin bünye mukavemetini etkilediği kanıtlanmıştır. Kafes parametresinin değeri arttıkça, kuvars taneleri çekme gerilmesine ve camsı faz basma gerilmesine maruz kalmaktadır. Çalışmada d_{211} değeri arttıkça mukavemet değerlerinin arttığı görülmüştür (Stathis ve ark., 2004).

Özellikle Amoros ve ark. (2007) tarafından porselen karo üzerine yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiş ve por boyutunun direkt olarak yaş paketlenmeyle ilgili olarak değiştiği, iri tane boyutunda az miktarda ancak geniş porların olduğu, öğütme süresi arttırıldığında ise küçük ama daha fazla porların oluştuğu belirtilmiştir (Amoros ve ark., 2007).

Andreeva ve ark. (2002) elektrik porseleninin mukavemetini artırmaya yönelik çalışmasında, bileşimdeki özsüz hammaddeler olan kuvars ve feldispatın ince öğütülmesiyle porselenin mukavemeti standart değer olan 60 MPa' dan 110 MPa'a yükseltilmiştir. İnce öğütmeyle birlikte porozite de azalmıştır.

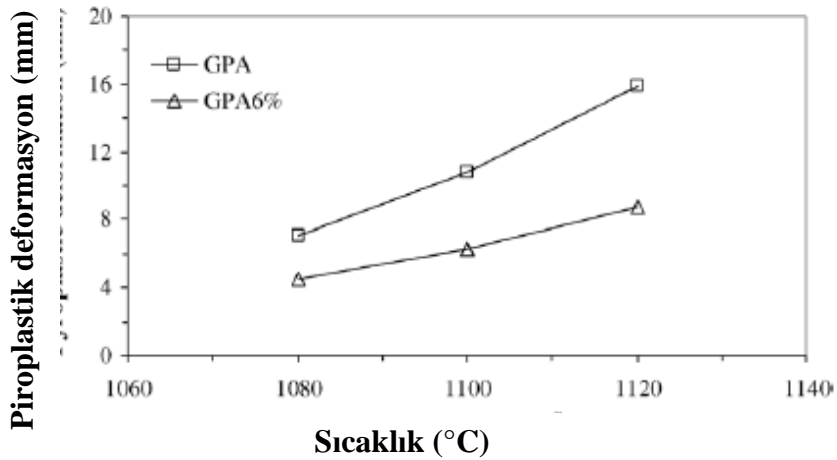
Hammaddelerin etkin bir şekilde karıştırılması sistemin homojenliği açısından önem taşımaktadır. Homojen karıştırma başlangıç hammaddelerinin fazla öğütülmesiyle sağlanabileceği gibi sisteme daha ince tane boyutuna sahip ve daha homojen yapıya sahip başlangıç hammaddelerinin ilavelerinin eklenmesi yoluyla da sağlanabilmektedir. Bu konuda Rambaldi ve ark. (2006) porselen bünyede ergitici hammadde olarak cam kırığı kullanımının deformasyon üzerine olan etkisini irdelemektedir. Standart bileşimin kimyasal kompozisyonu korunacak şekilde sisteme cam kırığı ilavesinin sistem homojenitesi ve deformasyon davranışı üzerine etkileri incelenmiştir. Standart ve cam kırığı ilave edilen bünyenin alkali miktarları ($\text{RO}+\text{R}_2\text{O}$), alümina içerikleri (Al_2O_3) ve silika içerikleri (SiO_2) eşit olacak şekilde cam kırığı miktarı sisteme eklenmiştir. Ayrıca çalışılan çamurun özellikleri de aynı olacak şekilde ayarlanmıştır.

Bu çalışmada hedeflenen, iki bünyenin kimyasal bileşimlerinin aynı olması dolayısıyla sisteme aynı oksitlerin, mineral yapıların cam kırığı formunda girilmesidir. Bu çalışmada standart reçete “GPA” ile ağırlıkça %6 cam kırığı içeren bünye GPA%6’nın farklı pişirim sıcaklıklarında su emme ve küçülme değerleri Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



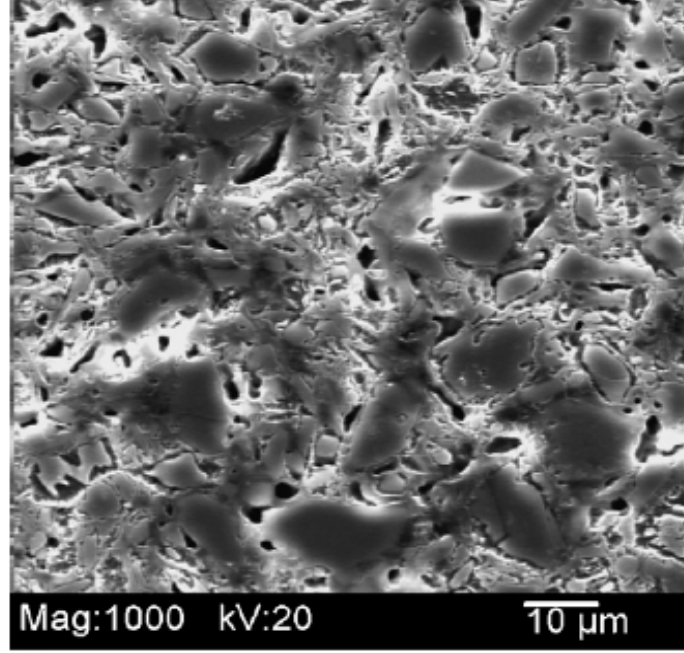
Şekil 3.4. Standart (GPA) ve cam kırığı kullanılan bünyelerin (GPA 6%) farklı pişirim sıcaklıklarında su emme ve küçülme değerleri (Rambaldi ve ark. 2006)

Şekil 3.4’ de görüldüğü gibi her iki bünye için de su emme değeri 1080°C’ den daha yüksek sıcaklıklarda %0,5’ in altına düşmektedir. Bünyelerin sinterlenme davranışı benzerdir. Ancak bünyelerin piroplastik deformasyon davranışları birbirinden farklıdır (Şekil 3.5).

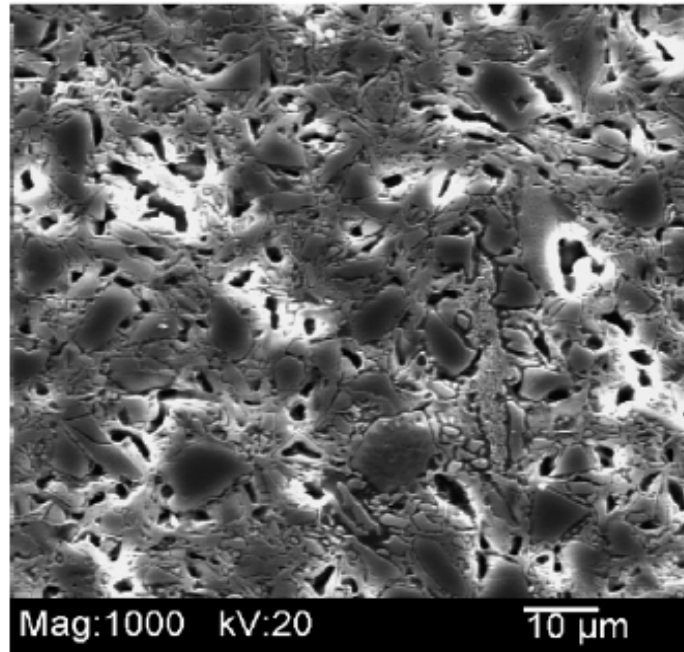


Şekil 3.5. Standart ve cam kırığı ilave edilen bünyenin farklı sıcaklıklarda piroplastik davranışı (Rambaldi ve ark. 2006)

Şekil 3.5' den görüldüğü gibi cam kırığı ilavesi içeren bünye, her sıcaklıkta daha düşük deformasyon göstermektedir. Bu durumun cam kırığı ilave edilen bünyede daha etkin bir karıştırma, daha homojen bir dağılım ve sonuç olarak daha homojen bir mikroyapı elde edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bünyelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 3.6' da gösterilmiştir.



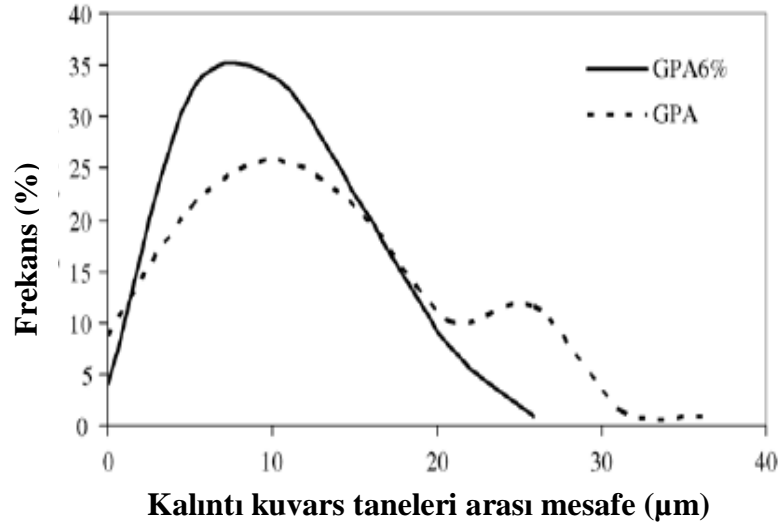
(a)



(b)

Şekil 3.6. (a) Standart bünye (GPA) mikroyapısı ve (b) Cam kırığı ilave edilmiş bünye (GPA6%) mikroyapısı (1080°C' de pişirilmiş numuneler için) (Rambaldi ve ark. 2006)

Şekil 3.6' da görüldüğü gibi cam kırığı kullanılan bileşimin mikroyapısı daha homojendir. Homojenliği ifade edebilmek için kalıntı kuvars taneleri arası mesafeler ölçülmüş ve grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.7). Bu grafik oluşturulurken kalıntı kuvars tanelerinin merkezleri arası mesafeler mikroyapı görüntülerinden ölçülmüştür.



Şekil 3.7. 1080°C' de pişirilmiş numuneler için kalıntı kuvars taneleri arası mesafe frekansı (Rambaldi ve ark. 2006)

Kuvars taneleri arası mesafenin görülme sıklığı dağılım grafiğinin oluşturulma amacı, porselen bünyede karışmanın etkinliğini anlamaya yöneliktir. Çünkü kuvars taneleri pişirim prosesi süresince hareketsizdirler. Pişirim sonrası mikroyapı görüntülerinde görülen kuvars konumları pişirim öncesi sağlanan kuvars dağılımı ile aynıdır. Bu nedenle karıştırma ne kadar etkin ise son mikroyapıda kuvars dağılımı o kadar homojendir. Şekil 3.7 değerlendirildiğinde cam kırığı kullanılan bünye içerisinde kuvars tanelerinin daha homojen şekilde dağılmış olduğu görülmektedir. Çünkü tek pik gösteren bir dağılım söz konusudur. Porselen sisteminde cam kırığı kullanılması, sisteme aynı miktar ve yapıda kimyasal içeriğin daha homojen bir şekilde ilave edilmesini sağlamaktadır. Cam kırığı ilave edilen sistem daha etkin bir şekilde karıştırılabildiğinden standart bünyeye oranla daha homojen bir mikroyapı elde edilmektedir. Bu nedenle cam kırığı ilave edilen bünye her sıcaklıkta daha düşük deformasyona uğramaktadır.

Dağ'ın yüksek lisans tezi çalışmasında (2009) gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, tane boyutunun düşürülmesi ile hem sinterleme sıcaklığı hem de deformasyonun düştüğü belirlenmiştir.

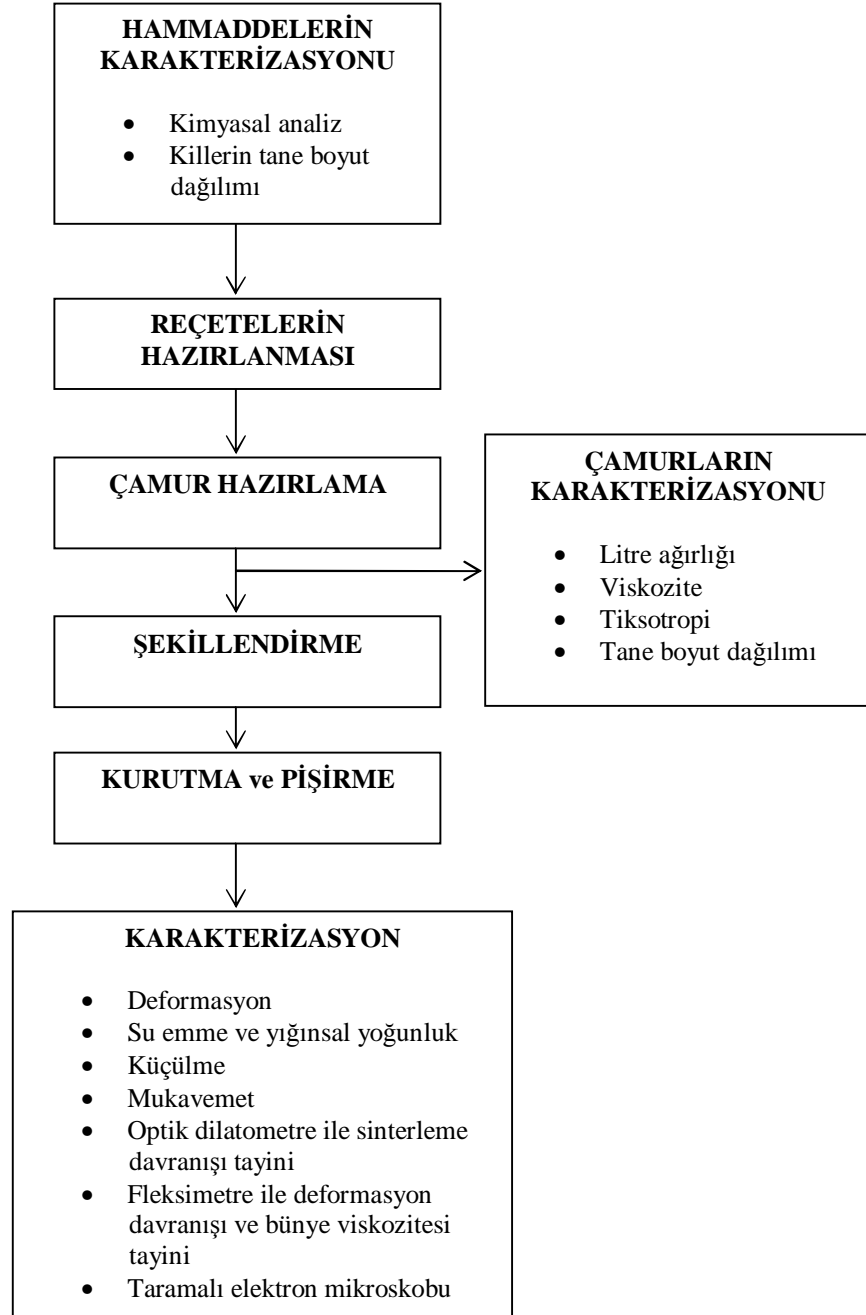
Sadece kuvars tane boyutunun değişimi sinterleme sıcaklığını ve deformasyonu düşürmekte ancak bu düşüş kuvars ve feldispat tane boyutunun aynı anda düşürülmesinden daha az etkili olmaktadır. Tane boyutuyla ilgili olarak çalışılan kompozisyonlar değerlendirildiğinde en fazla dikkati çeken farklılıklar;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

3.4. Amaç

Bu çalışmanın amacı düşük piroplastik deformasyona sahip iken aynı zamanda düşük su emme ve yüksek mukavemete sahip porselen bileşimlerinin geliştirilmesidir. Ayrıca porselenlerin piroplastik deformasyonunu etkileyen temel faktörlerin belirlenmesi de hedeflenmektedir. Bu amaçlar doğrultusunda kompozisyon geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar 5. bölümde sunulmuştur. Çalışmalara ilk olarak kullanılan hammaddelerin karakterizasyonu ile başlanmıştır. Daha sonra standart reçeteler VC ve FFC' nin detaylı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İki kompozisyon arasındaki temel farklılıklar yeni kompozisyonların tasarlanmasında yol gösterici olmuştur. Yeni kompozisyonların geliştirilmesiyle birlikte, deformasyon üzerinde etkili önemli parametreler olan özsüz hammadde tane boyutu, kristal faz içerikleri, hammadde içerikleri, viskozite ve mikroyapısal özellikler ayrı alt başlıklar halinde irdelenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sağlık gereçleri kompozisyonları laboratuvar koşullarında üretilmiştir. Üretilen numunelerin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarda uygulanan üretim aşamaları ve karakterizasyon yöntemleri Şekil 4.1' de özetlenmiştir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışma akım şeması

4.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler

Çamur hazırlamada kullanılacak olan ve Duravit A.Ş. tarafından temin edilen hammaddelerin kimyasal analizleri X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF) (Rigaku marka, ZSX Primus model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kil ve kaolenlerin faz içerikleri X-ışınları kırınımı (XRD) (Rigaku Rint 2000) analizi ile belirlenmiştir. Kil ve kaolenler kurutulup halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir. Elde edilen tozlar 63 µm altına eilenmiş ve sonrasında 5-70° aralığında ve 2°/dk hızında X-ışınları difraktometresi kullanılarak XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Kil ve kaolenlerin tane boyutu ölçümleri ise sedimentasyon cihazı (Micromeritics marka Sedigraph 3 model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2. Kompozisyonların Laboratuvar Koşullarında Hazırlanması

Seramik sağlık gereci bünyelerinin hazırlanmasında kullanılacak çamurların üretimi laboratuvar koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Sağlık gereci çamurunun özsüz bileşimini oluşturan kuvars-feldspat karışımı bilyalı değirmenlerde yaş olarak öğütülmüştür. Daha sonra, karışımın tane boyut dağılımı ölçümleri lazerli tane boyut analiz cihazı (Malvern marka Hydro 2000G model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Özsüz bileşim, özlü bileşimi oluşturan kil-kaolen ile laboratuvar tipi karıştırıcı kullanılarak 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında deflokulant ilavesiyle killerin karışım içerisinde tamamen açılması sağlanmış ve böylelikle döküm çamurunun hazırlanma işlemi tamamlanmıştır. Çamurların litre ağırlığı ve viskozite değerleri işletmede kullanılan standart aralıklarda tutulmuştur. Çamurların litre ağırlığı ölçümü piknometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Viskozite ölçümleri için Fordcup viskozimetresi kullanılmıştır.

Deformasyon, su emme ve küçülme ölçümlerini gerçekleştirmek için kullanılacak numuneler, Duravit A.Ş. firmasından temin edilen alçı kalıplarda şekillendirilmiştir. Şekillendirildikten sonra laboratuvar ortamında 24 saat kurutulan numuneler etüve alınmıştır. 24 saat boyunca etüvde 100°C'de kurutulan numuneler, laboratuvar tipi fırında (Reta marka) 10°C/dk ısıtma hızı ile 1000°C'ye 5°C/dk ısıtma hızı ile 1250°C'ye ve 1250°C'de 40 dk bekleme süresi ile pişirilmiştir.

4.3. Su Emme ve Yığmsal Yoğunluk Tayini

Numunelerin su emme tayinleri TST 800 EN 997 standardına uygun test metoduyla gerçekleştirilmiştir. Su emme deneyi öncesi tartılarak kuru ağırlıkları (w_1) belirlenen numuneler su emme testine tabi tutulmuştur. Deney sonrası yaş ağırlıkları (w_2) belirlenmiştir. Su emme miktarı (%) Eşitlik 4.1' e göre hesaplanmıştır. Numunelerin yığmsal yoğunlukları (g/cm^3) Archimed prensibine göre hesaplanmıştır (Eşitlik 4.2). Eşitlik 4.2' de yer alan w_s değeri numunenin su içerisindeki ağırlığını ve ρ_w değeri oda sıcaklığında suyun yoğunluğunu ifade etmektedir. Hesaplamalar üç adet numune için yapılarak ortalamaları alınmıştır.

$$\text{Su Emme Miktarı (\%)} = \frac{w_2 - w_1}{w_2} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Yığmsal yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = \frac{w_1}{w_2 - w_s} \times r_w \quad (4.2)$$

4.4. Küçülme Tayini

Alçı kalıplar kullanılarak döküm yoluyla şekillendirilen ürünler henüz yaş iken, dijital kumpas ile numune yüzeyinde aralarındaki mesafe 100 mm olan çentikler oluşturulmuştur. Pişirim sonrasında çentikler arasındaki mesafenin son miktarı ölçülmüştür (l_2) ve Eşitlik 4.3 kullanılarak küçülme miktarları hesaplanmıştır. Hesaplamalar üç adet numune için yapılarak ortalamaları alınmıştır.

$$\text{Küçülme Miktarı (\%)} = 100 - l_2 \quad (4.3)$$

4.5. Mukavemet Tayini

Pişirim sonrası mukavemet değerlerinin belirlenmesi amacıyla; 25x2,5x2 cm boyutlarındaki ubuk Şekilli numuneler üç nokta eğme mukavemeti testine tabi tutulmuştur. Gabrielli marka CR/5 model mukavemet cihazına yerleştirilen numuneye basma kuvveti uygulanarak kırıldığı kuvvet (P) tespit edilmiş ve mukavemet değeri (kg/cm²) Eşitlik 4.4 yardımıyla hesaplanmıştır. Hesaplamalar üç adet numune için yapılarak ortalamaları alınmıştır.

$$\text{Pişmiş Mukavemet (kg/cm}^2\text{)} = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (4.4)$$

Burada;

L= Destekler arası mesafe

b= Numune genişliği

h= Numune kalınlığı

4.6. Optik Dilatometre Analizleri

Optik dilatometre analizleri Misura marka 3.32 ODHT-HSM model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Etüvde 100°C’ de kurutulmuş olan 15x5x5 mm³ boyutlarında Şekillendirilmiş numunelerin sinterleme davranışları 20°C/dk ile 1280°C’ ye ısıtılan pişirim rejimi ile belirlenmiştir.

4.7. Fleksimetre Analizleri

87x7x7 mm³ ebatlarında üretilen dikdörtgen çubuklar etüvde 100°C’ de kurutulmuş ve Misura marka ODLT Flex 1400-30 model fleksimetre ile numunelerin sıcaklığa bağlı olarak deformasyon davranışı incelenmiştir. 10 °C/dk ile 650 °C’ ye, 5 °C/dk ile 1000 °C ’ye ve 3 °C/dk ile 1250 °C’ ye ısıtma ve tepe sıcaklığında 40 dk bekleme süresi olan bir ısıl rejim uygulanmıştır. Fleksimetre verileri kullanılarak numunelerin piroplastik indeksleri hesaplanmıştır. Piroplastik indeks (PI) formülü Eşitlik 4.5.’ de verilmektedir (Bernardin ve ark., 2006).

$$PI = \frac{sb^2}{l^4} \quad (4.5)$$

Çalışmada incelenen tüm bünyeler için fleksimetre verileri ve Archimed prensibine dayalı olarak hesaplanan (Eşitlik 4.2) yığinsal yoğunluk (ρ_b) değerleri kullanılarak pişirim tepe sıcaklığındaki viskozite değerleri (E_p) hesaplanmıştır. Eşitlik 4.6' da viskozite formülü görülmektedir (Raimando ve ark., 2008, Lee ve ark., 2003).

$$E_p = \frac{5gl^4 r_b}{32\Delta s b^2} \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.5 ve 4.6'da;

s: pişirim sonrası deformasyon

b: numune kalınlığı

l: destekler arası mesafe

g: yer çekimi ivmesi

ρ_b : yığinsal yoğunluk

Δs : deformasyon hızı

PI ve bünye viskozitesi hesaplamaları üç adet numune için yapılarak ortalamaları alınmıştır.

4.8. Deformasyon Tayini

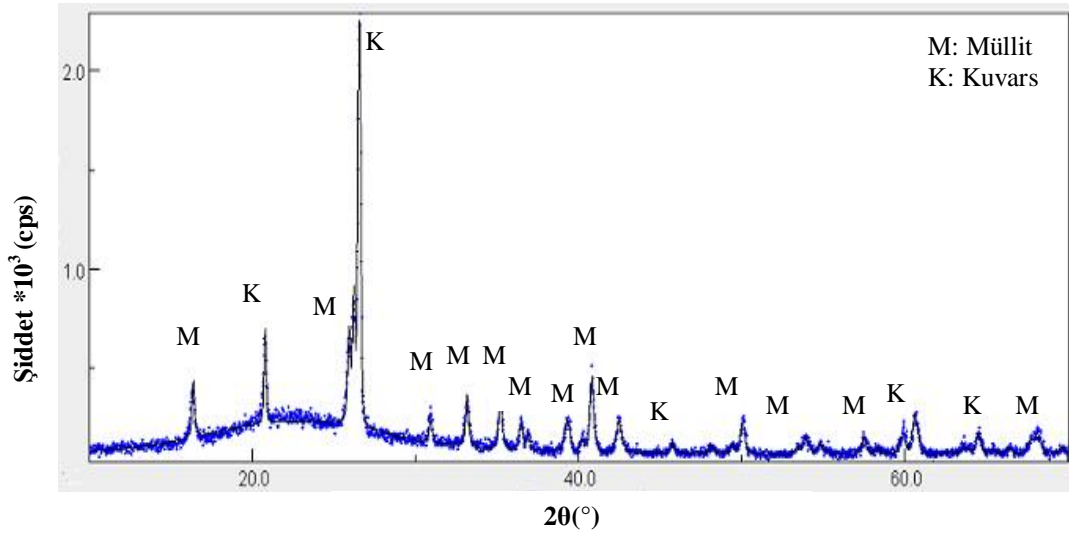
Fleksimetre kullanılarak belirlenen PI değerlerinin yanı sıra, deformasyon miktarının ölçümü için, uç kısmı serbest salınım yapmakta olan özel şekilli numuneler hazırlanmıştır. Pişirim öncesinde numunenin baş kısmı ile uç kısmının yükseklikleri eşittir. Ancak pişirim sonrasında uç kısım deformasyona uğrar. Pişirim sonrasında Şekil 4.2' de gösterilen forma ulaşan numunenin baş ve uç kısımları arasındaki yükseklik farkı ölçülerek deformasyon değeri (mm) olarak ifade edilmektedir.



Şekil 4.2. Deformasyon ölçümü

4.9. Pişirim Sonrası Oluşan Fazların Analizi

Pişirim sonrasında bünyeler halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir. Elde edilen tozlar 63 μm altına elenmiş ve sonrasında 5-70° aralığında ve 2°C/dk hızında Rigaku marka ve Rint 2000 model X-ışınları difraktometresi kullanılarak XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Pişirim sonrasında oluşan fazların miktarsal analizleri MAUD (Material Analysis Using Diffraction) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MAUD programı, XRD kırınım paternlerini kullanarak fazların miktarlarını Rietveld yöntemine dayalı olarak hesaplayan bir bilgisayar yazılımıdır (Anonim, 2011b). Şekil 4.3’ de K6 bünyesinin MAUD programında elde edilen kırınım grafiği yer almaktadır. Şekilde görülen siyah veriler bünyenin X-ışını kırınımından elde edilen verilerdir. Mavi veriler ise, MAUD yazılımında hesaplanan değerlerdir (fit değerleri). MAUD programında yapılan analizin geçerliliği açısından, deneysel veri ile hesaplanan veri arasındaki uyumluluk önemlidir. Bu uyum, “ R_w ” parametresi ile ifade edilmektedir. Analizin doğruluğu açısından önem taşıyan bir diğer parametre de standart sapma (σ) değeridir. Analizin geçerli olabilmesi için kabul edilebilir “ R_w ” ve “ σ ” değerleri, $R_w < 15$ ve $\sigma < 2$ ’ dir (Tayçu, 2009). Şekil 4.3’ de kırınım grafiği verilen K6 bünyesinin analizi için, $R_w = 12,03$ ve $\sigma = 1,63$ ’ dür. Bu tez çalışmasında, MAUD yöntemiyle yapılan tüm analizlerde, “ R_w ” ve “ σ ” parametreleri kabul edilebilir değerlerde elde edilmiştir.



Şekil 4.3. K6 bünyesine ait X-ışınları kırınım verilerinin MAUD yöntemiyle analizi

Porselen sistemlerinin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olan müllit kristallerinin miktarının doğru olarak belirlenmesi özellikle önemlidir. Bu nedenle; VC-STD ve K6 kompozisyonlarında oluşabilecek müllit miktarı, faz diyagramı kullanılarak hesaplanmıştır; bu teorik miktar, MAUD yöntemi ile elde edilen müllit miktarı ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.1). Faz diyagramından hesaplama yönteminde, $K_2O.Al_2O_3.SiO_2$ faz diyagramının silika-lösit-müllit bölgesinde (Kingery, 1976) hesaplama yapılarak, kompozisyonların eriyiklerinden kristallenebilecek müllit miktarı teorik olarak belirlenmiştir. Faz diyagramı kullanılarak yapılan hesaplamada, lösit yerine, kompozisyonlardaki feldispatlar ($[RO+R_2O] Al_2O_3.6SiO_2$) dikkate alınmıştır (Rambaldi ve ark., 2007). Kalıntı kuvars miktarı olarak, soğuma sonrasındaki SiO_2 miktarı ifade edilmiştir.

Çizelge 4.1. VC-STD ve K6 kompozisyonunun faz içeriğinin farklı yöntemlerle belirlenmesi ile elde edilen sonuçlar (ağırlıkça %)

Yöntem	VC-STD			K6		
	Müllit	Kuvars	Camsı Faz	Müllit	Kuvars	Camsı Faz
MAUD yazılımı (Rietveld metodu)	20±0,4	21±0,3	59±0,7	28±0,5	24±0,4	48±0,3
Faz diyagramından hesaplanan teorik miktarlar*	28	6	66	39	12	49

* $K_2O.Al_2O_3.SiO_2$ faz diyagramının silika-lösit-müllit bölgesinde hesaplama yapılmıştır

Faz diyagramına göre, VC-STD bünyesinden ağırlıkça % 28 oranında ve K6 kompozisyonundan ağırlıkça % 39 oranında müllit kristallenebilmektedir (Çizelge 4.1). MAUD yöntemi ile hesaplanan müllit miktarlarının faz diyagramından elde edilen teorik miktarlardan düşük olması beklenen bir durumdur. Çünkü faz diyagramları, denge koşullarındaki faz miktarları hakkında bilgi verirler. Silika bakımından zengin sistemlerde, sıvı fazın yüksek viskozitesi nedeniyle reaksiyon hızı yavaş ve dengeye ulaşma süreleri uzundur. Bunun sonucunda bu sistemlerde dengeye çok nadiren ulaşılır (Kingery, 1976).

4.10. Mikroyapı Analizi

Hazırlanan farklı kompozisyonlardaki numunelerin mikroyapı özelliklerini karşılaştırmak üzere SEM numuneleri hazırlanmıştır. Pişmiş numuneler kesilerek parlatılmış ve % 5'lik HF çözeltisi kullanılarak 30 sn boyunca dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler 35 sn süresince altın ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Numunelerin mikroyapı analizleri Zeiss marka EVO-50 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5. KOMPOZİSYON GELİŞTİRME ÇALIŞMALARI

5.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Tez çalışmasında kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonları, mineralojik içerikleri ve kil, kaolenlerin tane boyut dağılımları belirlenmiştir. Ayrıca her bir kil ve kaolenin sağlık gereci çamuru içerisindeki davranışlarının belirlenmesi için çamurlar hazırlanarak fiziksel özellikler test edilmiştir. Hammaddelerin XRF analizi ile belirlenmiş olan kimyasal bileşimleri Çizelge 5.1’ de sunulmuştur.

Çizelge 5.1. Hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %)

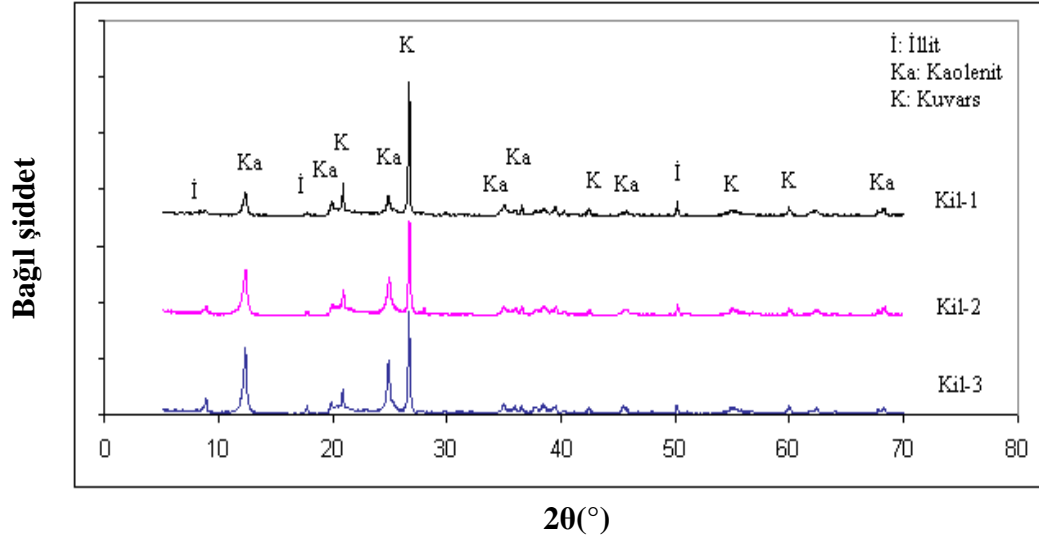
Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	A.T.
Kil-1	58,0	26,0	1,0	0,1	0,3	0,4	2,2	1,4	10,6
Kil-2	55,0	28,0	2,0	0,2	0,5	0,2	1,6	1,2	11,3
Kil-3	54,0	29,0	2,0	0,4	0,5	0,2	2,0	1,3	10,6
Kaolen-1	49,0	36,0	0,9	0,2	0,1	0,1	0,8	0,3	12,6
Kaolen-2	48,0	36,0	0,9	0,1	0,6	0,2	3,0	0,0	11,2
Sodyum Feldispat	69,0	18,0	0,2	0,7	0,2	10,0	0,2	0,3	1,4
Kuvars	91,0	5,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	3,1

Kil ve kaolenlerin kompozisyon içerisindeki etkilerini belirleyen en önemli parametrelerden biri tane boyutudur. Reçetelerde kullanılan kil ve kaolenlerin tane boyutu ölçümleri sedimantasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.2’ de gösterilmektedir.

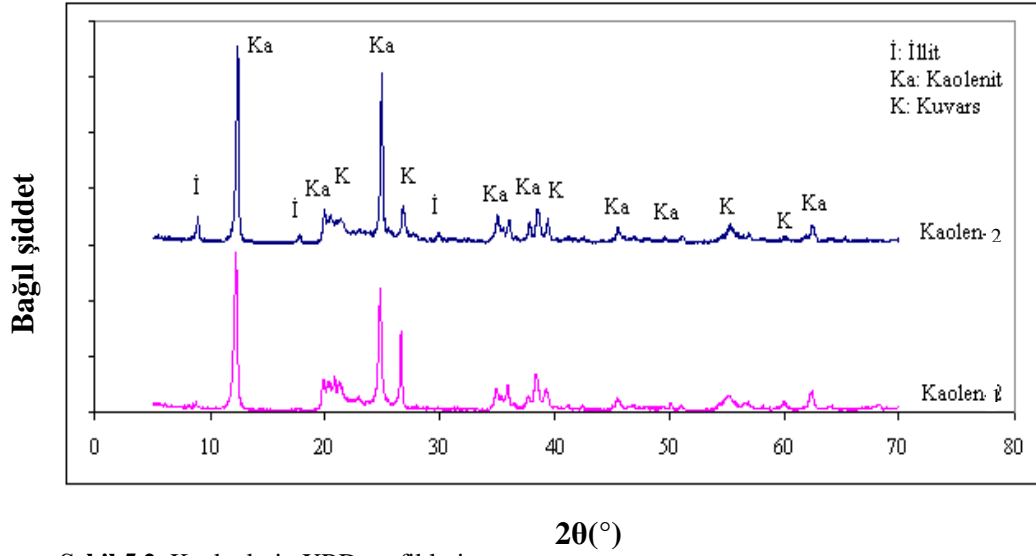
Çizelge 5.2. Kil ve kaolenlerin tane boyut dağılımları (μm)

Killer ve Kaolenler	d(10)	d(50)	d(90)
Kil-1	0,183	0,379	7,865
Kil-2	0,183	1,748	13,220
Kil-3	0,183	2,399	19,570
Kaolen-1	0,183	0,924	5,336
Kaolen-2	0,209	1,546	7,160

Çizelge 5.2’ de sunulan sonuçlara göre Kil-1 çok ince tane boyutuna sahiptir buna karşın; Kil-3’ün daha yüksek tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. İki tür kaolenden Kaolen-2’ nin daha iri taneli olduğu görülmektedir. Kil ve kaolenlerin mineralojik analizleri yapılarak içerdikleri fazlar belirlenmiştir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de kil ve kaolenlere ait XRD grafikleri sunulmuştur.



Şekil 5.1. Killerin XRD grafikleri



Şekil 5.2. Kaolenlerin XRD grafikleri

Şekil 5.1’de yer alan XRD grafiklerinde görülen sonuçlara göre killer illit, kaolenit ve kuvars fazlarını içermektedir. Kaolenler de aynı fazları içermektedir. Ancak Kaolen-2’ nin illit içeriğinin Kaolen-1’ den daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 5.2).

Kil ve kaolenlerin kimyasal içeriklerinde ve tane boyut dağılımlarında farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu farklılıkların pişirim sonrası fiziksel özelliklere ne şekilde yansıdığını belirlemek amacıyla her bir kil ve kaolen ağırlıkça %50 oranında sert hammaddeler (kuvars ve feldispat) ile karıştırılarak çamurlar hazırlanmıştır. Bu çamurların alçı kalıplarda şekillendirilmesiyle elde edilen numuneler pişirilerek karakterize edilmiştir. Ayrıca, çanak biçimindeki kalıplarda bir saat boyunca bekletilme sonrasında alınan kalınlık miktarı ölçülmüştür. Kil ve kaolenlerin karakterizasyon sonuçları Çizelge 5.3’ de yer almaktadır.

	Kil-1	Kil-2	Kil-3	Kaolen-1	Kaolen-2
Deformasyon (mm)	40	41	66	32	58
Su emme (%)	0,2±0,02	0±0,01	0±0,01	0,9±0,03	0±0,01
Pişmiş küçülme (%)	10,5±0,70	11,4±0,80	11,0±0,70	11,6±0,56	12,7±0,78
Kalınlık alma (mm)	4,9	8,3	10,5	12	14

Çizelge 5.3’de yer alan sonuçlara göre killeri içerisinde Kil-3 en yüksek deformasyona sahiptir. Kil-3’ün yüksek alkali ve toprak alkali içeriğinin deformasyon eğilimini artırabileceği düşünülmektedir (Çizelge 5.1). Killerin kalınlık alma miktarları karşılaştırıldığında Kil-3’ün en yüksek kalınlık alma miktarına sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun Kil-3’ün kalın taneli bir kil olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 5.2). Kaolenler kendi aralarında karşılaştırıldığında, alkali ve toprak alkali içeriği daha yüksek olan ve daha yüksek miktarda illit fazı (Şekil 5.2) içermekte olan Kaolen-2’ nin yüksek küçülmeye ve deformasyona sahip olduğu görülmektedir. Kaolenlerin kalınlık alma özelliği karşılaştırıldığında kalın taneli Kaolen-2’ nin kalınlık alma miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir.

5.2. Standart VC ve FFC Bünyelerinin Karakterizasyonu

Endüstriyel olarak üretimde kullanılan standart VC ve FFC kompozisyonlarının detaylı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında; kimyasal kompozisyon, ısıl davranışlar, fiziksel özellikler, faz içerikleri ve mikroyapısal özellikler ele alınarak bileşimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki temel farklılıklar ortaya konmuştur.

Duravit Yapı Ürünleri Sanayi ve Ticaret A.Ş. üretim tesisinde kullanılmakta olan “vitreous china” türü sağlık gereci çamuru, Anadolu Üniversitesi laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Laboratuvar koşulları altında hazırlanan çamurun, işletme koşullarında kullanılan çamur ile aynı kimyasal kompozisyona, aynı tane boyut dağılımına ve aynı reolojik özelliklere sahip olarak üretilmesi sağlanmıştır. Tane boyut dağılımının aynı olmasını sağlamak için, özgül hammaddelerin öğütülmesinde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öğütme denemeleri sonucunda optimum alümina bilya miktarı, katı/su oranı ve öğütme süresi belirlenmiştir. Karışımların tane boyut dağılımı ölçümleri lazerli tane boyut analiz cihazı (Malvern marka Hydro 2000G model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmalarının başlangıç noktasını oluşturan “vitreous china” çamuru standart çamur olarak alınmıştır ve “VC-STD” kodu ile adlandırılmıştır. VC-STD çamurunun litre ağırlığı, viskozitesi, tiksotropisi ve tane boyut dağılımı işletmede kullanılan standartların aralığında yer almaktadır. Ayrıca işletme üretiminde kullanılmakta olan çamur da firmadan hazır olarak temin edilerek Anadolu Üniversitesi laboratuvar koşullarında test edilmiştir. Bu çamur “F-STD” olarak kodlanmıştır.

Çalışmalarda kullanılan FFC çamuru Duravit A.Ş.’ den hazır olarak temin edilmiştir. Bu çamur “FFC-STD” kodu ile adlandırılmıştır. Laboratuvar tipi mikserle karıştırılarak döküme hazırlanan çamurun döküm öncesi litre ağırlığı ve viskozitesi belirlenmiştir. Deformasyon, su emme, küçülme ve mukavemet ölçümlerini gerçekleştirmek için kullanılacak numuneler, alçı kalıplarda şekillendirilmiştir.

5.2.1. Kompozisyonların kimyasal bileşimleri

VC-STD ve FFC-STD kompozisyonlarının Seger formülasyonuna göre kimyasal bileşimleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Kompozisyonların Seger formülasyonuna göre kimyasal bileşimleri (mol %)

Oksitler	VC-STD	FFC-STD
SiO ₂	14,00	17,56
Al ₂ O ₃	2,96	5,49
CaO	0,07	0,16
MgO	0,08	0,19
Na ₂ O	0,68	0,39
K ₂ O	0,17	0,26
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,74	3,20
Na ₂ O/K ₂ O	3,90	1,50

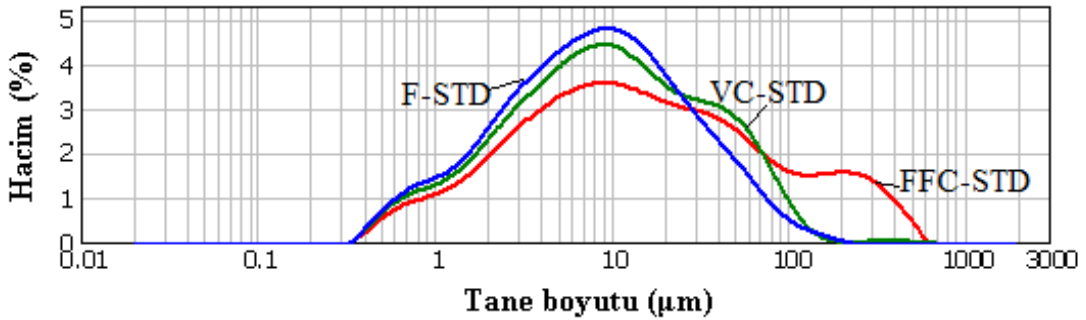
Çizelge 5.4 incelendiğinde VC ile FFC kompozisyonları arasındaki temel farklılıkların SiO₂/Al₂O₃ ve Na₂O/K₂O oranlarına dayandıkları görülmektedir. FFC-STD reçetesinin SiO₂/Al₂O₃ oranının VC-STD’ye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Alkali içeriğini ifade eden Na₂O/K₂O oranına bakıldığında ise VC-STD’a oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle, FFC-STD’ nin Al₂O₃ içeriği bakımından daha zengin ancak Na₂O içeriği bakımından daha fakir olduğu tespit edilmiştir.

5.2.2. Fiziksel özelliklerin karakterizasyonu

Çamur hazırlama aşamasında laboratuvar koşullarında hazırlanan VC-STD çamurunun işletme çamuru F-STD' yi temsil edecek özellikte olması amacıyla özsüz hammaddelerin ortalama tane boyutu aynı olacak şekilde öğütme işlemleri düzenlenmiştir. Özsüz hammaddelerin ve çamurların ortalama tane boyutları ve tane boyut dağılımları sırasıyla Çizelge 5.5 ve Şekil 5.3'de sunulmuştur. Bu çalışmada her iki kompozisyon da laboratuvar koşullarında test edilmiştir. Çamurların döküm öncesi fiziksel özellikleri firma standartlarına uygun olacak şekilde F-STD çamuruna göre ayarlanmıştır (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.5. Özsüz bileşimin ve çamurların tane boyut dağılımları (μm)

Çamurlar	Özsüz Hammaddelerin Tane Boyut Dağılımı (μm)			Çamur Tane Boyut Dağılımı (μm)		
	d(10)	d(50)	d(90)	d(10)	d(50)	d(90)
F-STD	2,20	19,44	69,27	1,44	8,14	38,94
VC-STD	2,12	19,97	71,40	1,57	9,51	52,69
FFC-STD	-	-	-	1,84	13,73	163,5



Şekil 5.3. Çamurların tane boyut dağılımı grafikleri

Çizelge 5.6. Çamurların döküm öncesi özellikleri

Özellikler	F-STD	VC-STD	FFC-STD
Litre Ağırlığı (g/lt)	1795	1795	1852
Viskozite- V_1 (s)	47	48	60
Viskozite- V_{30} (s)	112	108	120
Tiksotropi (%)	58	56	50

Çizelge 5.5 ve Şekil 5.3' de yer alan sonuçlar irdelendiğinde, firmadan hazır olarak alınan vitreous china türü çamur F-STD ile laboratuvar koşullarında hazırlanan VC-STD'nin tane boyut dağılımlarının benzer olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle, VC-STD çamuru laboratuvar ortamında, firmanın çamuru olan F-STD'yi temsil edecek şekilde hazırlanmıştır.

Fine fire clay türü çamur olan FFC-STD' nin d(50) ortalama tane boyutunun vitreous china türü çamurlar olan VC-STD ve F-STD'ye oranla daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. FFC-STD, 10 μm 'lik tanelerin yanı sıra 300 μm 'lik taneleri de içermektedir. Bu durum FFC-STD çamuru içerisindeki iri taneli şamottan kaynaklanmaktadır.

Alçı kalıplarda döküm işlemi ile şekillendirilen numuneler, laboratuvar tipi fırında pişirilmiş ve gerekli ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 5.7' de kurutma sonrası ve pişirim sonrası karakterizasyon sonuçları görülmektedir.

Çizelge 5.7. Kompozisyonların kurutma ve pişirim sonrası karakterizasyon sonuçları

Özellikler	F-STD	VC-STD	FFC-STD
Pişirim Sıcaklığı (°C)	1250	1250	1250
Deformasyon (mm)	45	43	13
Su Emme (%)	0,02±0,01	0,09±0,03	7,23±0,9
Kuru Küçülme (%)	3,14±0,20	3,31±0,26	2,42±0,19
Pişme Küçülmesi (%)	10,78±0,28	11,04±0,35	6,98±0,27
Pişirim Sonrası Mukavemet (kg/cm ²)	492±2,5	489±2,0	315±1,5

Pişirim sonrası fiziksel özellikler değerlendirildiğinde VC-STD' nin F-STD'yi temsil edecek ölçüde yakın su emme, pişmiş küçülme ve deformasyon özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Tez çalışmasının sonraki aşamalarında VC-STD standart bünye olarak değerlendirilecektir.

FFC-STD ile VC-STD' nin deformasyon miktarları arasında 30 mm' lik büyük bir fark olduğu görülmektedir. Sağlık gereçleri porseleninde piroplastik deformasyonu etkileyen önemli faktörlerden biri olan Na₂O/K₂O oranının bu iki kompozisyon için oldukça farklı olduğu Çizelge 5.3'de görülmektedir. VC-STD için 3,90 olan Na₂O/K₂O oranı FFC-STD için 1,5'dir. Bu oran sıvı faz miktarı ve viskozitesini etkileyerek deformasyon miktarını belirler (İbrahim, 2007). FFC-STD bünyesinin düşük deformasyon özelliğinin bir diğer sebebi yapısındaki şamottur. Şamotu önemli bir hammadde yapan yapısındaki müllit fazıdır. Çünkü müllit refrakter, yani yüksek sıcaklığa dayanıklı bir fazdır. Şamot 15-20 yıl öncesine kadar ağırlıklı olarak refrakter sanayiinde kullanılırken, son yıllarda seramik sanayiinde de kullanımı oldukça popüler hale gelmiştir. Bunun nedeni, büyük ebatlı seramik mamullerin (tezgah büyüklüğündeki lavabolar, duş tekneleri, vs.) pişirim sırasında deforme olmadan üretilebilmesine imkan sağlamasıdır.

Şamot, daha önceden 1350-1400°C'de pişmiş olduğundan seramik uygulamalarındaki sıcaklıklarda (~1200 °C) erimeden kalarak iskelet görevini yapar ve diğer çamur bileşenlerini (kaolen, kil, feldispat) askıda tutar (Anonim 2011c). Şamot katkısı ile seramik çamurlarının sıcaklık değişikliklerine gösterdikleri direnç artırılır (Arcasoy, 1983).

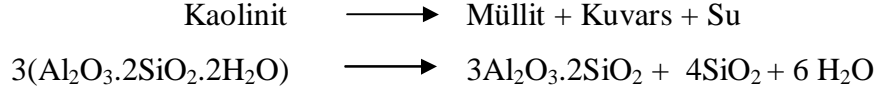
VC-STD ve FFC-STD kompozisyonlarının pişme küçülmesi farklılıkları belirgin ölçüde yüksektir. FFC-STD bünyesinde yer alan şamot, küçülmeyi azaltırken gözenekliliği artırmaktadır (Arcasoy, 1983). FFC-STD bünyesinin alkali içeriğinin VC-STD'ye oranla düşük olması camlaşma miktarını azaltmaktadır. Bu durum FFC-STD'nin su emme değerinin yüksek olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, FFC-STD'nin tane boyutunun VC-STD'ye oranla daha büyük olması da yüksek gözenekliliğin bir diğer sebebidir. Tane boyutunun azalması, yüzey alanının artmasına bağlı olarak tanelerin reaktivitesini arttırmaktadır ve bu nedenle sinterlenme prosesi daha etkin bir şekilde gerçekleşmektedir. Buna ek olarak küçük tane boyutlu tanelerde temas noktasının artmasıyla sinterleme de hızlanmaktadır (German ve ark., 2009, Kivitz ve ark., 2009).

Pişirim sonrası mukavemet değerleri karşılaştırıldığında, VC-STD 489 kg/cm²'lik mukavemet değerine sahip iken, FFC-STD 315 kg/cm²'lik pişmiş mukavemete sahiptir. Bu durum FFC-STD' nin düşük alkali içeriğinden ve daha yüksek miktarda gözenek içermesinden kaynaklanmaktadır. Alkali miktarının düşmesi camlaşma oranını azaltırken gözenekliliği artırarak pişmiş mukavemeti düşürmektedir (Fortuna, 2000).

5.2.3. Fazların karakterizasyonu

Bünyelerin pişirim sonrasındaki kristal faz içerikleri, XRD analizlerinden elde edilen piklerin MAUD yazılımı kullanılarak analiz edilmesi sonucunda hesaplanmış ve Çizelge 5.8' de sunulmuştur. FFC-STD' nin camsı faz miktarı VC-STD' ye oranla oldukça düşüktür; buna karşın kristal faz içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. VC-STD'nin kristal faz içeriği müllit ve kalıntı kuvars iken FFC-STD bu fazlara ek olarak kristobalit fazı içermektedir. FFC-STD' nin içerdiği müllit ve kristobalit kristalleri yapısındaki şamottan kaynaklanmaktadır ve bünyeye yüksek deformasyon direnci kazandırmaktadır.

Pişirim sırasında kaolen/kil içerisindeki karbon ve kükürt içerikli bileşenler yanarak uzaklaşır. Ayrıca pişirim sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda kaolenin/kilin yapısındaki kaolinit fazı müllit, kuvars, kristobalit ve cam fazlarına dnşir.



Çizelge 5.8. Bünyelerin MAUD yazılımı ile belirlenmiş kristal faz içerikleri (% ağırlıkça)

	Müllit	Kuvars	Camsı faz	Kristobalit
VC-STD	20±0,4	21±0,4	59±0,9	0
FFC-STD	34±0,3	25±0,5	35±0,6	6±0,1

5.2.4. Isıl davranışların karakterizasyonu

VC-STD ve FFC-STD bünyelerin klme davranışlarını daha detaylı analiz edebilmek amacıyla optik dilatometre analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.7’ de bünyelerin 1250°C’de pişirildiklerinde su emme değerleri arasındaki farkın oldukça büyük olduğu görülmektedir. 1250°C’de 40 dk bekleme süresi uygulanan pişirim rejiminde VC-STD bünyesinin (%0,09 su emmeye sahip olarak) sinterlenmesine rağmen FFC-STD bünyesinin sinterlenmediği (%7,23 su emme) grlmştir. Kompozisyonların en hızlı klmeyi gerçekleştirdikleri sıcaklık noktaları olan fleks noktaları ve toplam klme değerleri belirlenmiş ve izelge 5.9’da sunulmuştur.

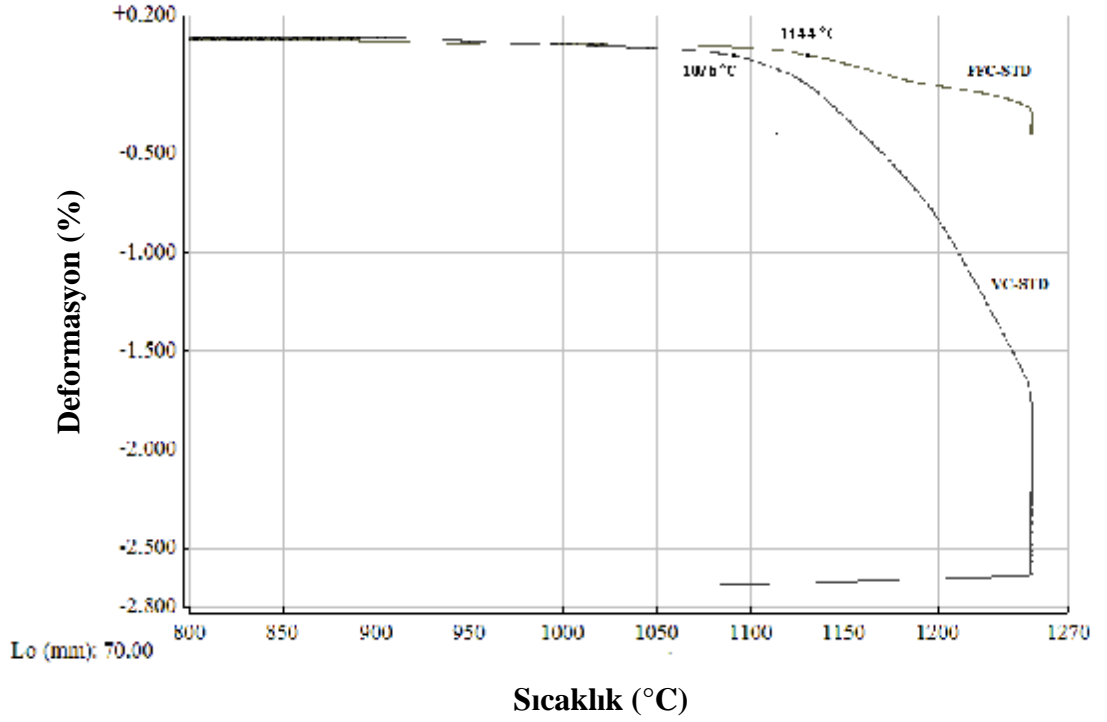
Çizelge 5.9. Optik dilatometre analizi sonuçları

Numune Kodu	Fleks Noktası (°C)	Klme (%)
VC-STD	1222	5,87
FFC-STD	1254	3,05

Çizelge 5.9' da görüldüğü gibi FFC-STD kompozisyonu VC-STD kompozisyonuna göre daha yüksek sıcaklıkta (1254°C) maksimum küçülmesini gerçekleştirmekte olan daha refrakter bir bünyedir. Toplam küçülme miktarları karşılaştırıldığında FFC-STD' nin %3,05'lik küçülme değeri ile daha az küçülen bir bünye olduğu görülmektedir. Bu durum FFC-STD'nin düşük alkali içeriğinden kaynaklanmaktadır.

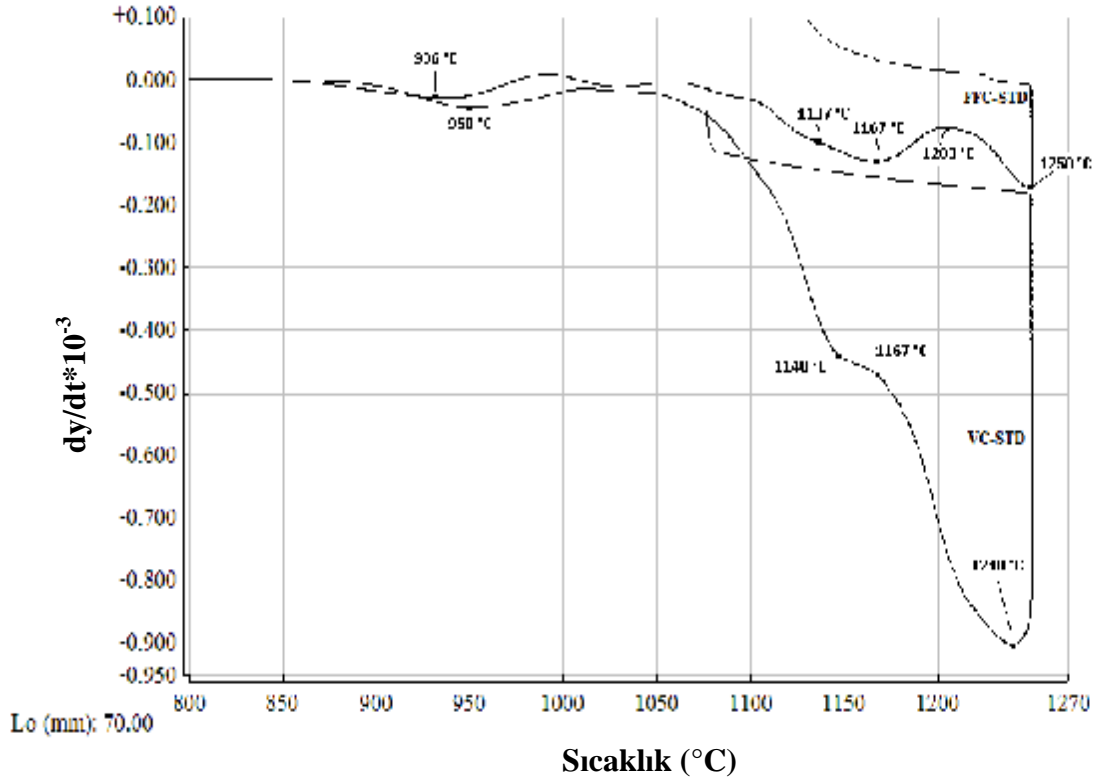
VC-STD ve FFC-STD bünyelerinin pişirim rejimi boyunca deformasyon davranışlarını belirlemek ve karşılaştırmak amacıyla fleksimetre analizleri gerçekleştirilmiştir. Pişirim sırasında deformasyonu gösteren eğriler Şekil 5.4'de; deformasyonun hızını ifade eden türev eğrileri Şekil 5.5' de sunulmuştur. Piroplastik deformasyonun büyüklüğü, belirli boyutlardaki numunenin pişirim esnasında yer çekimi etkisi altında uğradığı deformasyonun derecesini ifade eden pirolastik indeks (PI) kullanılarak belirlenmektedir (Eşitlik 4.3). Bünyelerin fleksimetre analizleri sonucunda elde edilen PI değerleri ve deformasyon değerleri Çizelge 5.10' da özetlenmiştir. VC-STD 3,11'lik PI değeri ile FFC-STD'a göre (0,59) çok yüksek deformasyon değerine sahiptir.

Şekil 5.4' de FFC-STD bünyesinin toplam deformasyon değerinin (%0,4) VC-STD' ninkinden (%2,75) oldukça düşük olduğu görülmektedir. Şekil 5.4' de iki kompozisyonun deformasyona başladıkları sıcaklık oldukça farklıdır. VC-STD bünyesi deformasyona FFC-STD' den daha düşük sıcaklıkta (1076°C) başlamakta ve büyük bir hızla deformasyona uğramaktadır. FFC-STD bünyesi deformasyona geç başlamakta (1144°C) ve düşük bir hızla deforme olmakta ve sonuçta düşük miktarda deformasyon sergilemektedir.



Şekil 5.4. Fleksimetre analizinden elde edilen deformasyon eğrileri

Şekil 5.5’ de bünyelerin deformasyon hızlarının pişirim rejimi boyunca değişimini ifade eden türev eğrileri yer almaktadır. Her iki bünyede de 950°C yakınlıklarında deformasyon hızında artış piki görülmektedir. Bu pik sistemde ilk sıvı faz oluşumlarından kaynaklanmaktadır. Deformasyon hızı her iki bünye için artış gösterdikten sonra bir duraksama aralığı oluşmaktadır. VC-STD için bu aralık 1148-1167°C iken FFC-STD için 1137-1167°C dolaylarındadır. FFC-STD bünyesinin deformasyon hızı 1167°C’ den sonra düşmeye başlamakta ve en düşük değerine 1203°C’ de ulaşmaktadır. Bu noktadan sonra deformasyon hızı artış göstermekte ve tepe sıcaklığı olan 1250°C’ de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Deformasyon hızının en yüksek olduğu bu nokta fleks noktası olarak adlandırılmaktadır. Bünyelerin fleks noktaları Çizelge 5.10’ da verilmiştir. FFC-STD’ nin aksine VC-STD bünyesinin deformasyon hızı 1167°C’ den sonra artış göstermektedir. Bu durum, VC-STD’ nin alkali içeriğinin FFC-STD’ den daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek alkali içeriği nedeniyle düşük viskoziteli olan camsı fazın akışkanlığı, deformasyon hızını artıran bir faktördür. Deformasyon hızı en yüksek değerine yani fleks noktasına 1240°C’ de ulaşmaktadır.



Şekil 5.5. Fleksimetre analizinden elde edilen deformasyon hızını ifade eden türev eğrileri

Çizelge 5.10. Fleksimetre analizi sonuçları

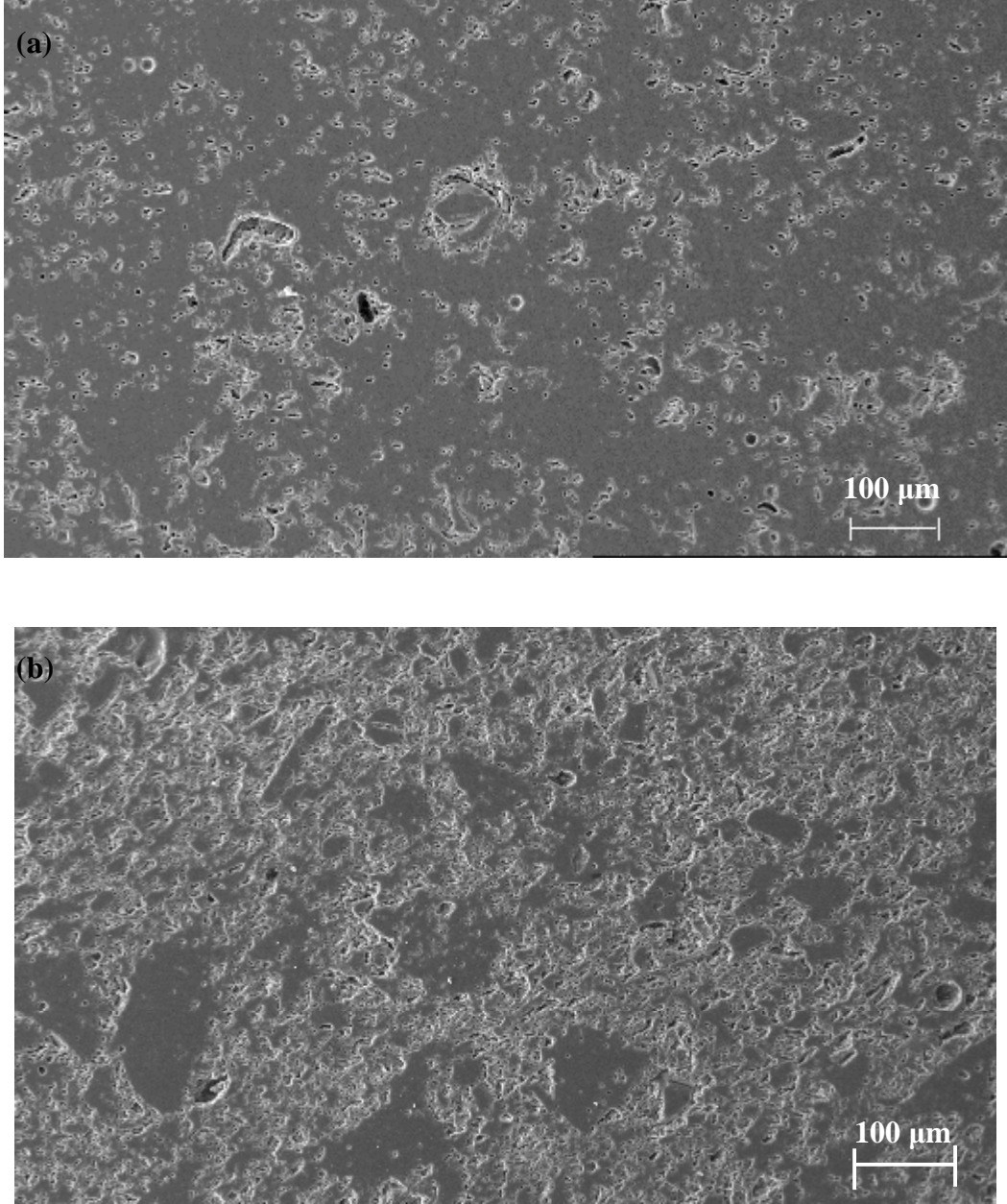
Numune Kodu	Fleks Noktası (°C)	Deformasyon (mm)	Piroplastik İndeks*10 ⁶ (mm ⁻¹)	1250°C'de Viskozite logη (Poise)
VC-STD	1240	1,88±0,11	3,11±0,13	6,95±0,01
FFC-STD	1250	0,28±0,10	0,59±0,08	7,45±0,02

VC-STD bünyesi, FFC-STD ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıkta maksimum deformasyon miktarına ulaşmıştır ve fleks sıcaklığında ulaştığı maksimum deformasyon hızı FFC-STD' den oldukça yüksektir. FFC-STD bünyesi deformasyona karşı daha fazla direnç göstermektedir. FFC-STD' nin deformasyona karşı olan bu yüksek direnci yapısındaki şamottan kaynaklanmaktadır. Pişirim sırasında reaksiyona girmeyen şamot taneleri içerdikleri müllit ve kristobalit ile sistemde iskelet görevi gören kristal topluluklarıdır.

Bu kristalleri ve kalıntı kuvars tanelerini çevreleyen alüminosilikat camı yapı düşük alkali içeriği nedeniyle gözenekli bir yapıya sahiptir. Pişirim sırasında FFC-STD şamot kristallerinin, kalıntı kuvars kristalleri ve gözenekli camı yapıdan oluşan bir kompozit yapı olarak davrandığı sonucuna varılabilir. Kompozitin viskozitesi üzerinde kristallerin konsantrasyonu önemli etkiye sahiptir. Sistemde kristal faz miktarının artması toplam viskoziteyi yükseltir (Andreev, 2009). Çizelge 5.10' da bünyelerin Eşitlik 4.5 kullanılarak hesaplanmış tepe sıcaklığındaki viskozite değerleri sunulmuştur. Yapısında sürekli ve pişirim sırasında reaksiyona girmeden kalan kristaller içeren FFC-STD' nin viskozite değerinin VC-STD' den yüksek olduğu görülmektedir. Raimando ve ark., (2008) porselen bünyelerin piroplastik deformasyon davranışının, mikroyapısal ve kompozisyonel özelliklerden etkilenen bünye viskozitesine dayandığını belirtmektedir. Bu durumda, FFC-STD' nin yüksek viskozite değerinin deformasyon direncinin yüksek olmasını sağladığı sonucuna varılabilir.

5.2.5. Mikroyapı karakterizasyonu

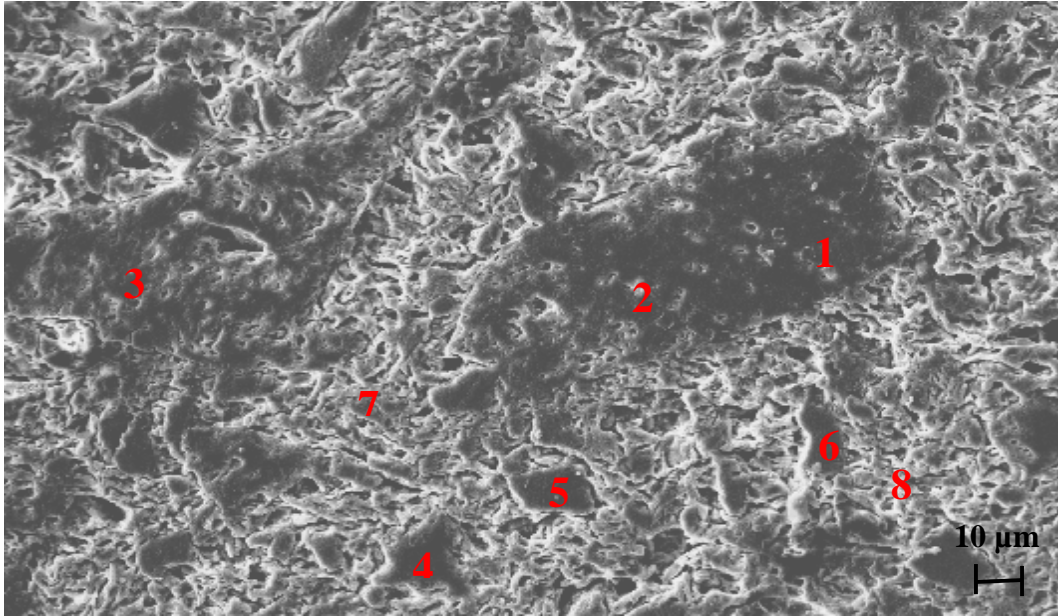
FFC-STD bünyesinin Şekil 5.6.b' de gösterilen mikroyapı görüntüsünde, bünyenin sürekli olan bir por dağılımına sahip olduğu görülmektedir. FFC-STD bünyesinde alüminanın yüksek, alkali içeriğinin düşük olması camı faz viskozitesini artırmakta ve böylelikle yapının homojenizasyonu ertelenmektedir. Bu durum uzamış ve büyük boyutlu porların görülmesine neden olmaktadır (Mukhopadhyay ve ark., 2005). Şekil 5.6.a'da yer alan VC-STD bünyesinin mikroyapı görüntüsünde sürekli bir camı fazın tüm yapıda bağlayıcı bir şekilde bulunduğu görülmektedir. VC-STD bünyesinde yer alan porlar camı faz içerisinde gömülmüş durumda ve küçük boyutludurlar. VC-STD' nin düşük su emmeye sahip olması, yüksek miktarda camlaşmış olması ve porozitesinin düşük olması ile ilişkilidir.



Şekil 5.6. Bünyelerin geri yansıyan elektron görüntüleri a) VC-STD b) FFC-STD

Şekil 5.7' de FFC-STD bünyesine ait parlatılmış ve dağlanmış mikroyapı görüntüsü yer almaktadır. FFC-STD kompozisyonunda iri tane boyutuna sahip kalıntı şamot tanelerinin mikroyapıda yoğun olduğu görülmektedir. Bu durum Çizelge 5.11'de 1-8 ile numaralandırılan bölgelerin EDX analizi sonuçlarıyla desteklenmektedir. Çizelge 5.11' de yer alan sonuçlar her bir numaralı bölgeden alınan üç adet EDX analizi sonuçlarının ortalamasının alınmasıyla elde edilmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde; 1, 2, 3 ve 4 numaralı bölgelerin yüksek alümina içerikleri ve kenar şekillerinin pürüzlü bir morfolojide olması nedeniyle pişirim sırasında reaksiyona girmeden kalmış şamot taneleri oldukları anlaşılmaktadır. Buna karşın 5 ve 6 numaralı bölgelerin yüksek SiO₂ içerikleri ve reaksiyona girdiklerinin bir göstergesi olan keskin kenar yapıları nedeniyle kalıntı kuvars taneleri oldukları görülmektedir. Yapıda VC-STD' de olduğu gibi sürekli bir camsı faz bulunmamakta; bunun yerine kristal taneleri çevreleyen gözenekli bir yapı (7 ve 8 nolu bölgeler) yer almaktadır. Kristalleri çevreleyen bu yapının düşük alkali içerikli bir alüminasilikat camı olduğu; ancak camlaşmanın düşük seviyelerde kalması nedeniyle yüksek miktarda gözeneklilik içerdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.7. FFC-STD bünyesinin parlatılmış, dağlanmış ve EDX ile analiz edilmiş mikroyapı görüntüsü

Çizelge 5.11. Şekil 5.5’de verilen SEM görüntüsünde yer alan farklı bölgelerin EDX analizi sonuçları

	Bölgeler							
Oksitler	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	59,38	65,46	60	58,08	88,5	83,53	75,94	72,82
Al ₂ O ₃	35,16	30,18	33,79	36,23	7,15	12,31	19,57	21,74
Na ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0,07
K ₂ O	2,59	1,87	1,93	2,87	2,87	2,48	2,55	3,11
CaO	0,95	0,71	2,19	0,95	0,78	0,60	0,54	0,71
MgO	0,02	0,02	0,02	0	0	0	0	0,01
Fe ₂ O ₃	1,92	1,75	2,07	2,54	0,69	1,03	1,40	1,55

5.3. Sert Hammadde Tane Boyut Dağılımının Piroplastik Deformasyon Üzerine Etkisi

Sağlık gereçleri porseleninin pişirim sonrası özellikleri oluşan mikroyapıya ve yoğunlaşmanın derecesine bağlıdır (Pagani ve ark., 2010). Endüstriyel üretimde sağlık gereci seramik bünyesinin kalitesi, ürünün üretilebilirliği ya da deformasyona olan direncini ifade eden makroskobik ölçümler yoluyla değerlendirilir. Bu durum, pişirim sırasında oluşan fazlar ve mikroyapı ile ilişkilidir. Mikroyapı gelişimi, kullanılan hammaddeler ve süreç parametrelerinin bir fonksiyonudur (Bernasconi ve ark., 2011).

Tez çalışmasının bu bölümünde, sert hammaddelerden olan kuvars ve feldispat hammaddelerinin tane boyutunun sağlık gereçleri porseleninin sinterlenmesi, piroplastik deformasyon miktarı ve son ürün özellikleri üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda standart reçetenin kuvars ve feldispat hammaddeleri farklı tane boyut dağılımlarına sahip olacak şekilde öğütülmüş ve bu hammaddelerle hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışı ve piroplastik deformasyonu arasındaki ilişki araştırılmıştır.

Kuvars ve feldispat karışımı, bilyalı değirmende 25, 35 ve 55 dk olmak üzere yaş öğütmeye tabi tutulduktan sonra tane boyut dağılım ölçümleri lazerli tane boyut analiz cihazı (Malvern marka Hydro 2000G model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, 25 dk öğütülerek endüstriyel üretim koşullarına uygun tane boyut aralığına getirilmiş sert hammaddelerle hazırlanan bünye VC-STD, 35 ve 55 dk öğütülen hammaddelerle hazırlanan bünyeler ise sırasıyla VC-35 ve VC-55 olarak kodlanmıştır.

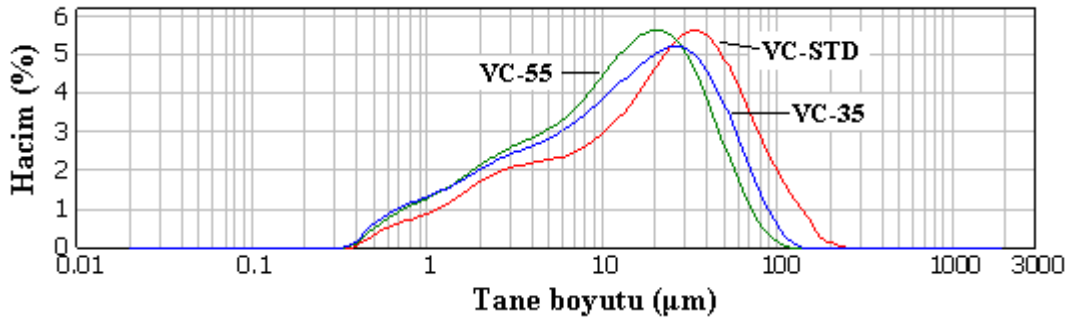
Öğütülen kuvars-feldispat karışımı üzerine kil ve kaolenler ilave edilerek laboratuvar tipi mikserde 2 saat boyunca karıştırılarak homojen bir çamur elde edilmiştir. Hazırlanan çamurların tane boyut dağılımı ölçümleri de lazerli tane boyut analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan çamurlar 24 saat dinlendirildikten sonra alçı kalıplarda dolu döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışılan tüm bünyelerin litre ağırlığı, viskozite ve tiksotropi değerleri sabit tutulmuştur (Çizelge 5.12.). Çamurların viskozitesi, Fordcup viskozimetresi kullanılarak akma süresi (s) olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca hazırlanan çamurlar alçı kalıplarda çubuk şeklinde şekillendirildikten ve kurutulduktan sonra yaş yoğunlukları hesaplanmış ve Çizelge 5.12 'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Çamurların özellikleri

Özellikler	VC-STD	VC-35	VC-55
Litre Ağırlığı (g/lt)	1795	1795	1793
Viskozite- V_1 (s)	48	49	44
Viskozite- V_{30} (s)	108	121	110
Tiksotropi (%)	56	59	60
Yaş yoğunluk (g/cm^3)	$3,56\pm 0,02$	$2,18\pm 0,01$	$2,67\pm 0,01$

Sert hammaddelerin tane boyut dağılım grafikleri Şekil 5.8’ de verilmiştir. Sert hammaddelerin öğütme süresine bağlı olarak ortalama tane boyut dağılım aralığının daraldığı tespit edilmiştir. Ayrıca 25 dk öğütmeyle görülen farklı dağılımların 55 dk öğütme sonucunda büyük oranda tek tip dağılıma dönüştüğü görülmüştür. Sinterlenme aşamasında, aynı $d_{(50)}$ değerine sahip farklı tane boyut dağılımı gösteren tozların tek tip tane boyut dağılımına göre daha etkin olduğu bilinmektedir (Milne ve ark., 1993). Ancak bu çalışmada öğütme süresine bağlı olarak sert hammaddelerin ortalama tane boyutları ($d_{(10)}$, $d_{(50)}$ ve $d_{(90)}$) da değişim göstermektedir (Çizelge 5.13). Bu nedenle azalan tane boyutu ve dağılımına bağlı olarak bünyelerin pişirim sonrası fiziksel özellikleri, sinterlenme davranışları ve mikroyapı özellikleri araştırılmıştır.



Şekil 5.8. Sert hammaddelerin öğütme süresine bağlı olarak tane boyut dağılımları

Çizelge 5.13. Tane boyut dağılımı değerleri

Bünyeler	Öğütme süresi (dk)	Kuvars-Feldispat karışımı (μm)		
		d(10)	d(50)	d(90)
VC-STD	25	2,12	19,97	71,40
VC-35	35	1,67	13,87	49,53
VC-55	55	1,74	12,38	40,38

1230, 1240 ve 1250°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda pişirilen bünyelerin fiziksel özellikleri Çizelge 5.14’ de sunulmuştur. 1250°C’de pişirilmiş numunelerde sert hammaddelerinin tane boyutunun azalmasıyla birlikte bünyelerin pişme küçülmesi değerlerinde standart bünyeye göre az oranda artışlar gözlenmiştir. Numunelerin yığmsal yoğunluk değerlerinde de benzer bir eğilim gözlenmiş ve öğütme miktarı arttıkça yığmsal yoğunluk değerleri de artmıştır ve 1250°C’de pişirilen VC-55 numunesinde maksimum 2,44 değerine ulaşılmıştır.

Çizelge 5.14. Bünyelerin fiziksel özellikleri

Özellikler	VC-STD			VC-35			VC-55			
	1250	1240	1230	1250	1240	1230	1250	1240	1230	1210
Pişirim Sıcaklığı (°C)										
Pişme Küçülmesi (%)	11,04 ±0,35	10,28 ±0,25	10,13 ±0,40	11,88 ±0,48	10,58 ±0,20	10,28 ±0,36	12,12 ±0,72	10,88 ±0,50	10,65 ±0,52	10,62 ±0,50
Yığmsal Yoğunluk (g/cm^3)	2,42 ±0,01	2,42 ±0,02	2,39 ±0,01	2,43 ±0,01	2,43 ±0,02	2,41 ±0,01	2,44 ±0,01	2,44 ±0,01	2,44 ±0,01	2,43 ±0,01
Pişmiş Mukavemet (kg/cm^2)	489 ±2	327 ±2,5	323 ±4,3	512 ±7,5	350 ±5,4	333 ±4,6	554 ±7,6	471 ±8,5	511 ±9,2	426 ±5,4
Su Emme (%)	0,08 ±0,01	0,31 ±0,01	0,78 ±0,03	0,00 ±0,01	0,05 ±0,01	0,12 ±0,04	0,03 ±0,01	0,08 ±0,02	0,0 ±0,01	0,38 ±0,01
Deformasyon (mm)	40	39	37	42	41	40	45	43	39	36

Şekil 5.9' da farklı sürelerde öğütülen hammaddelerle hazırlanan bünyelerin sinterleme davranışını gösteren optik dilatometre sonuçları verilmiştir. VC-STD bünyesi 1250°C olan tepe sıcaklığında bekleme süresince yüksek bir eğimle küçülmeye devam ederken, fazla öğütülmüş VC-35 ve VC-55 bünyelerinin küçülme eğrilerinin eğimleri azalmakta ve numune boyutu kararlı hale ulaşmaktadır. Tüm bünyeler pişirim sonunda % 8 oranında küçülme değeri göstermiştir.

Tane boyutunun azalması, yüzey alanının artmasına bağlı olarak tanelerin reaktivitesini arttırmaktadır ve bu nedenle sinterlenme prosesi daha etkin bir şekilde gerçekleşmektedir (Kivitz ve ark., 2009). Buna ek olarak küçük tane boyutlu tanelerde temas noktasının artmasıyla sinterleme de hızlanmaktadır (German ve ark., 2009).

Sağlık gereçleri porselenlerinde aranan en önemli özellikler arasında yer alan su emme özelliği incelendiğinde, öğütmenin etkisiyle su emme değerleri azalmış (<% 0,1) ve özellikle VC-35 numunesinde su emme değeri % 0'a ulaşmıştır (Çizelge 5.14). Su emme değerlerinin sıfıra yaklaşması, tane boyutunun azalmasıyla bünyelerin 1250°C' de daha fazla piştiğini ve pişmiş numunelerde daha fazla camlaşmanın meydana geldiğini göstermektedir. Fazla öğütülen VC-35 ve VC-55 bünyeleri, VC-STD' nin % 0,08 su emmeye ulaştığı 1250°C' den daha düşük sıcaklıklarda (1240 ve 1230°C) pişirildiklerinde dahi su emme değerleri %0' a yakın olarak elde edilmiştir.

Özellikle VC-55 numunesinde 1230°C gibi daha düşük pişirim sıcaklığında %0 su emme değerine ulaşılması, sağlık porseleninde % 0,5 den küçük su emme özelliğinin yeterli olduğu göz önünde bulundurulduğunda oldukça dikkat çekicidir. Ayrıca VC-55 numunesinde pişirim sıcaklığı daha fazla düşürülerek 1210°C' de pişirilmiş ve bu numunede de sağlık porseleni için yeterli olan % 0,38 su emme değerine ulaşılmıştır.

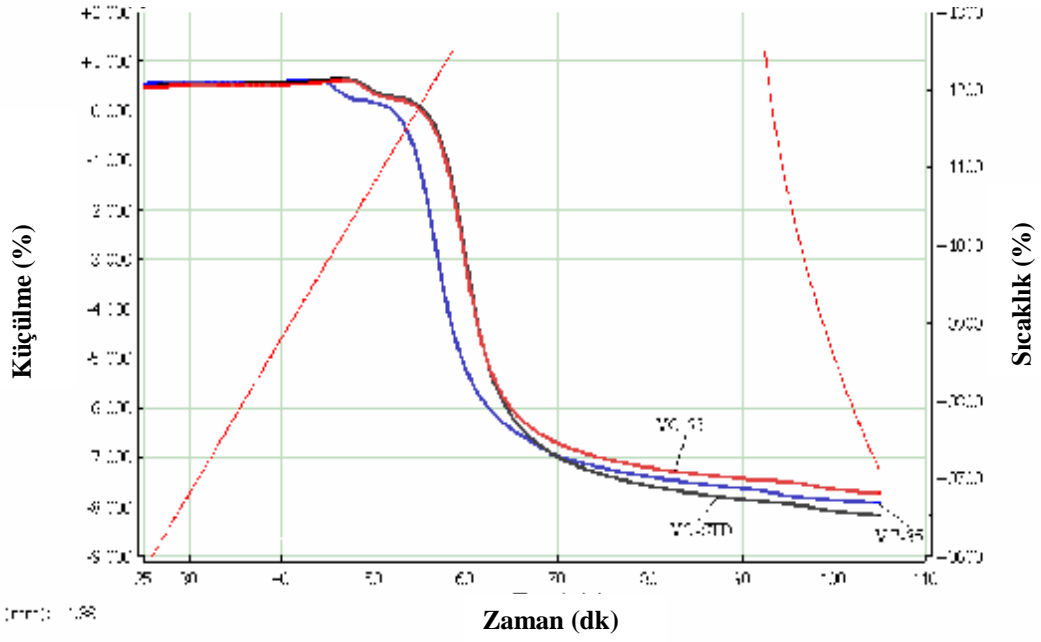
Alçı kalıplarda döküm yöntemi ile şekillendirilen numunelerin yağ yoğunluklarında farklılığın olması (VC-STD için 3,16 g/cm³ ve VC-35 için 2,18 g/cm³) tanelerin paketlenmesinin de farklı olduğunu göstermektedir. Numunelerde gözlenen lineer pişme küçülmesindeki değişimlerin ve yoğunlaşmanın, direk olarak tanelerin paketlenmesinden etkilendiği ve pişirim sonrasında farklı por dağılımları ve boyutlarına sahip mikroyapıların oluşmasına neden olduğu düşünülmüştür.

Bu nedenle 1250°C’de pişmiş numuneler kesilerek yüzeyleri parlatılmış ve SEM ile mikroyapıları incelenmiştir. Bünyelerin geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 5.11’de yer almaktadır. Tane boyutunun azalmasıyla birlikte mikroyapıda oldukça önemli değişimler gözlenmiştir. VC-STD bünyesinde daha iri ve düzensiz por dağılımı mevcut iken tane boyutu azaltılmış olan numunelerde ise por boyutunun önemli derecede azaldığı ve porların homojen olarak tüm yapıda dağıldığı görülmüştür.

Porselen karolarda tane boyut dağılımının mikroyapı özelliklerine etkisi çeşitli çalışmalarda ele alınmıştır (Sanchez ve ark., 2010). Özellikle Amoros ve ark. tarafından porselen karo üzerine yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiş ve por boyutunun direkt olarak yaş paketlenmeyle ilgili olarak değiştiği, iri tane boyutunda az miktarda ancak geniş porların olduğu, öğütme süresi arttırıldığında ise küçük ama daha fazla porların oluştuğu belirtilmiştir (Amoros ve ark., 2007). Por boyutunda ve dağılımında görülen bu değişikliğin bünyelerin mekaniksel özelliklerini olumlu yönde etkileyeceği açıktır.

1250°C’de pişirilmiş olan standart bünyenin mukavemeti (VC-STD) sert hammaddelerin daha fazla öğütülmesiyle 489 kg/cm²’ den 554 kg/cm² (VC-55 için) değerine ulaşmıştır (Çizelge 5.14). Öğütme süresinin artmasına bağlı olarak mukavemet değerlerindeki artış diğer sinterlenme sıcaklıklarında da gözlenmiştir. Kuvars tanelerinin boyutunun porselenlerde mukavemeti etkileyen en önemli faktör olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmektedir (Bragança ve ark., 2006, Stathis ve ark., 2004). Kuvars tane boyutu mukavemeti iki farklı açıdan etkilemektedir: doğrudan camsı fazda basma gerilimleri oluşturması ve dolaylı olarak mikroyapıyı geliştirmesidir.

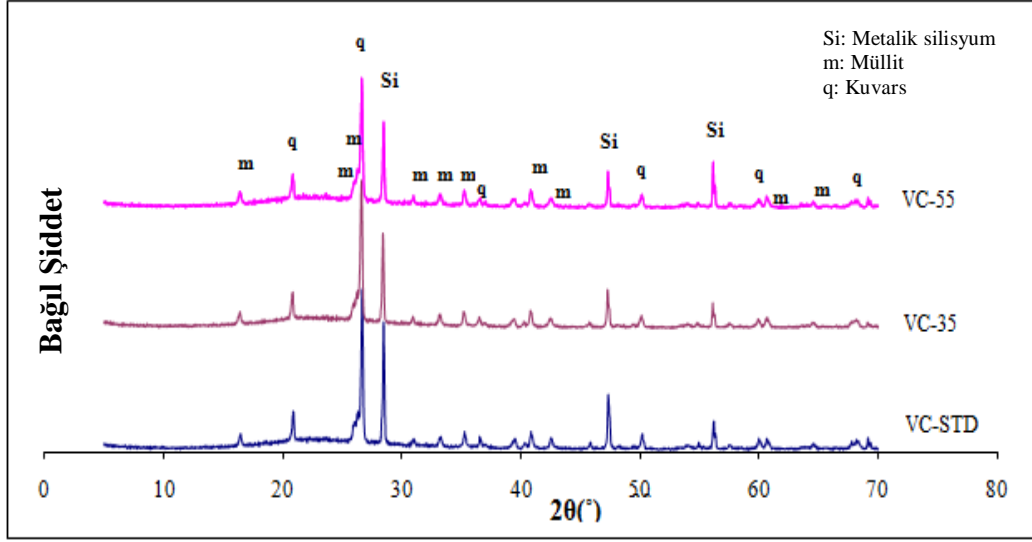
Farklı çalışmalarda kuvars tane boyutunun optimum aralığı belirlenmeye çalışılmış ve ortalama 5-20 µm tane boyutuna sahip porselen bünyelerde mukavemetin %20-30 oranında arttığı belirtilmiştir (Stathis ve ark., 2004). Bu nedenle bu çalışmada da görülen mikroyapı özelliklerindeki değişimin mukavemet artışına neden olduğu sonucuna varılmıştır.



16.00000

Şekil 5.9. Bünyelerin sıcaklık ve zamana bağlı olarak sinterlenme davranışındaki değişim

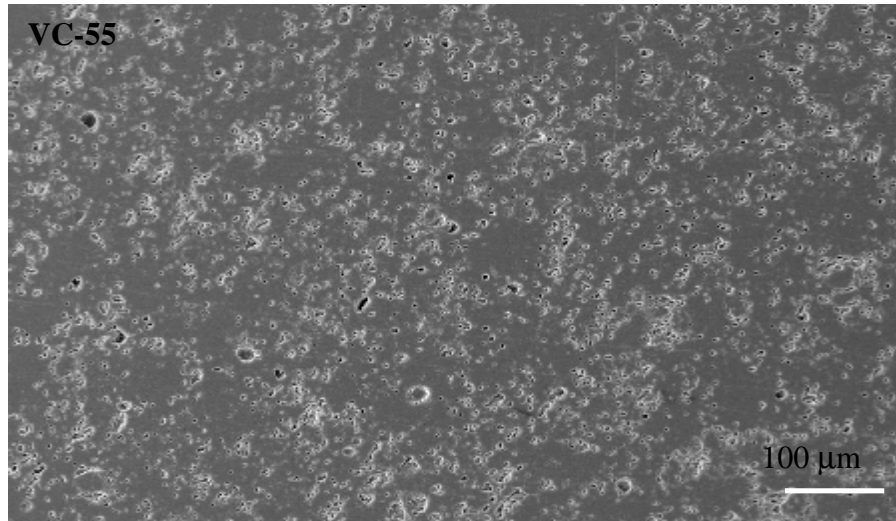
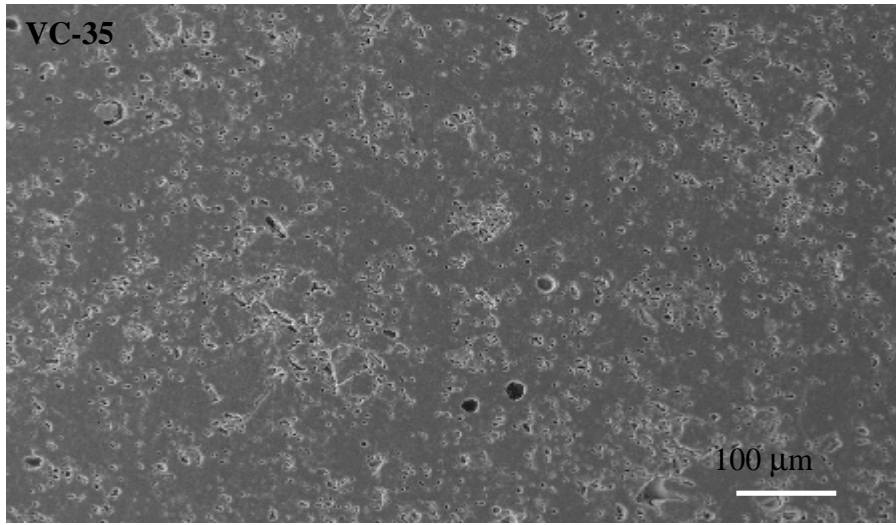
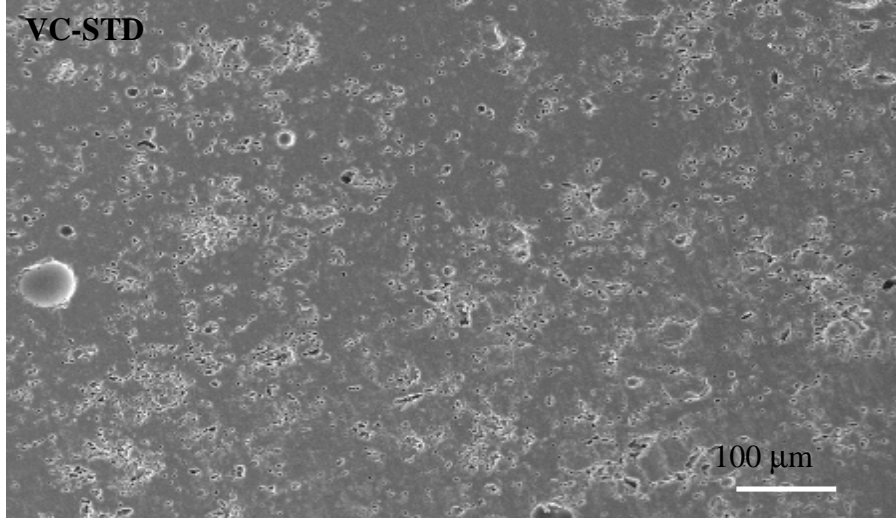
1250°C’de pişirilmiş olan bünyelerin içerdiği fazlar XRD ile analiz edilmiş ve bünyenin kuvars (q), müllit (m) ve camsı fazdan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 5.10). XRD analizlerinde referans malzeme olarak metalik silisyum (Si) kullanılmıştır. Öğütmenin etkisiyle daha küçük tane boyutundan dolayı reaktivitenin artması ve müllit fazının miktarında artış beklenmektedir. Numunelerin XRD paternlerinde fazların pik şiddetleri göreceli olarak kıyaslandığında müllit fazının miktarının önemli derecede değişmediği gözlenmiştir. Artan öğütme süresine bağlı olarak kuvars piklerinin şiddetinde çok az miktarda düşüş tespit edilmiştir. Ayrıca, bu sonuçlar Rietveld yöntemine dayalı olan ve fazları miktarsal olarak belirleyebilen bilgisayar yazılımı (MAUD) ile de desteklenmiştir. Miktarsal analiz sonuçları Çizelge 5.15’ de sunulmuştur. Standartla kıyaslandığında, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak müllit miktarı az oranda değişmiş ve % 22,73’e ulaşmıştır. Buna karşın 55 dk öğütme sonrasında kalıntı kuvars miktarı (% 18,50) azalarak daha fazla camsı faz (% 50,67) oluşmuştur.



Şekil 5.10. 1250°C’de pişirilen bünyelerin XRD paternleri

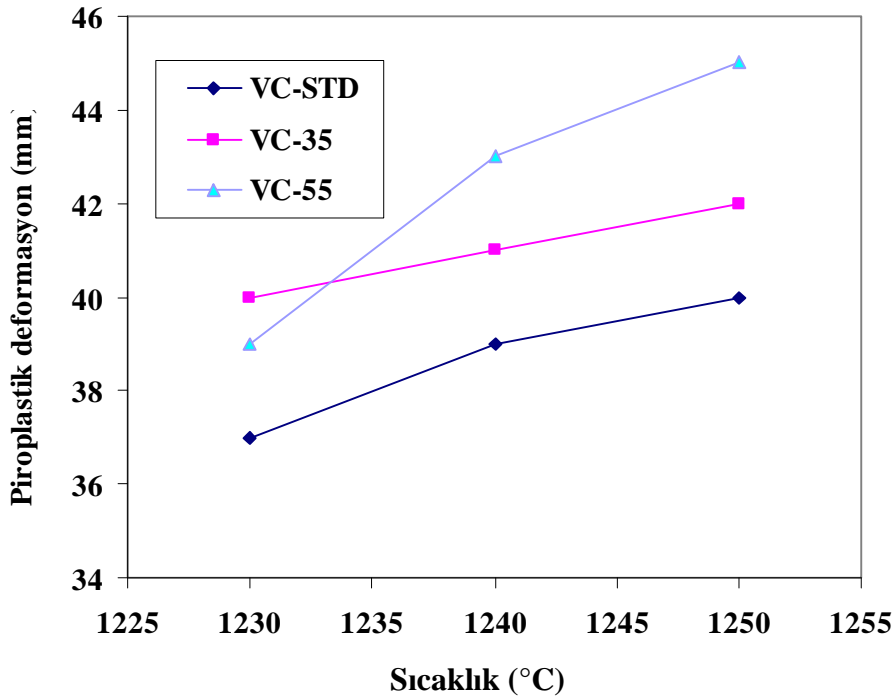
Çizelge 5.15. MAUD yöntemiyle belirlenen miktarsal faz analizi sonuçları (% ağırlıkça)

	Kuvars	Müllit	Camsı Faz	Metalik Silisyum
VC-STD	20,44±0,2	21,28±0,3	47,43±0,8	10,84±0,2
VC-55	18,50±0,2	22,73±0,2	50,67±0,9	9,05±0,1



Şekil 5.11. 1250°C'de pişirilmiş numunelerin geriyansıyan elektron görüntüleri

Farklı sıcaklıklarda pişirilen bünyelerin yüksek sıcaklıkta piroplastik deformasyon davranışları Şekil 5.12’ de görülmektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde tane boyutu azaldıkça, piroplastik deformasyon artmaktadır. VC-55 numunesi 1250°C’de yüksek deformasyon (45 mm) göstermiştir. Farklı bir açıdan bakıldığında ise tüm bünyelerde sağlık porseleni pişirim sıcaklığı olan 1250°C’den daha düşük sıcaklıklarda pişirim uygulandığında piroplastik deformasyonun azaldığı görülmektedir. Özellikle VC-55 numunesinin diğer fiziksel özellikleri de göz önünde bulundurulduğunda sinterlenme sıcaklığı 1210°C’ye düşürüldüğünde % 0,38 su emme birlikte daha düşük deformasyon (36 mm) elde edilmektedir.



Şekil 5.12. Bünyelerin sıcaklığa bağlı olarak piroplastik deformasyon değişimleri

Standart bünye VC-STD ve VC-55 bünyelerinin fleksimetre analizleri gerçekleştirilerek piroplastik deformasyon indeksleri ve viskoziteleri hesaplanmıştır. Fleksimetre analizinde numuneler % 0,5’ in altında su emme değerine ulaşılan sıcaklıkta pişirilmiştir. Buna göre VC-STD 1240°C’ de, VC-55 1210°C’ de pişirilerek sıcaklığa bağlı deformasyon davranışları belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.16 ’da özetlenmiştir. Sert hammaddelerin tane boyutunun azalmasıyla sinterleme sıcaklığının düştüğü ve buna bağlı olarak piroplastik deformasyon indeksi değerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.16. Fleksimetre analizi sonuçları

Numune Kodu	Tepe sıcaklığı (°C)	Toplam deformasyon (mm)	Piroplastik indeks * 10 ⁶ (mm ⁻¹)	Tepe sıcaklığındaki bünye viskozitesi (log η (Poise))
VC-STD	1240	1,43±0,18	1,02±0,12	7,74±0,01
VC-55	1210	1,22±0,21	0,813±0,10	8,22±0,02

Piroplastik deformasyon yüksek sıcaklıkta oluşan camsı fazın miktarından daha ziyade viskozitesine bağlı olarak değişir ve artan viskoziteyle deformasyon azalır. Kuvars partikülleri camsı faz içerisinde çözüldüğünde, camsı faz içerisindeki SiO₂ miktarı artar ve camsı fazın viskozitesinin artmasına neden olur (Rambaldi ve ark., 2007). Bu nedenle kuvars tane boyutunun azalmasıyla kuvars partiküllerinin daha fazla çözünmesi beklendiğinden camsı fazın viskozitesinin artması ve piroplastik deformasyonun azalması beklenir. Bu çalışmada beklenildiği üzere artan öğütme süresine bağlı olarak kalıntı kuvars miktarının azaldığı XRD analizi sonuçlarında görülmektedir. Sert hammadde bileşimi en fazla öğütülen VC-55 bünyesinin pişirim sonrası içerdiği kalıntı kuvars miktarı, standart bünyeye (VC-STD) oranla daha düşüktür. Ancak kalıntı kuvars miktarları arasındaki fark çok azdır ve bu farkın ürün özelliklerinde fark yaratabilecek bir ölçüde olmadığı düşünülmektedir. Camsı fazın viskozitesinde değişikliğe sebep olan bir diğer parametre pişirim sıcaklığıdır. Viskozite-sıcaklık ilişkisi Arrhenius kanunu ile açıklanmaktadır. Bu kanuna göre aktivasyon enerjisine ulaşıldığında, camsı faz viskozitesi sıcaklık artışıyla beraber logaritmik olarak düşer. Sıcaklığın çok fazla yükselmesi camsı faz viskozitesini çok fazla düşürmekte ve bünye kendi ağırlığı altında şeklini koruyamaz hale gelmektedir (Paganelli, 2002). Sert hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi porselen bünyesinin sinterleme davranışını değiştirmiş, daha düşük sıcaklıkta sinterlenmeye olanak tanımıştır. 10 mikrondan 1 mikrona olan bir parçacık boyutu değişiminde, sinterlemenin hızı 10 kat artmaktadır. Kontrol açısından önemli olan bir diğer parametre de viskozite ve viskozitenin sıcaklıkla olan hızlı değişmesidir.

Tipik bir soda-kireç-silika camı için 100°C' lik bir sıcaklık aralığında viskozite 1000 kat; yoğunlaşma hızı da aynı sıcaklık aralığında eşit miktarda değişmektedir. Bu sıcaklığın çok iyi bir şekilde kontrol edilmesi gerektiği anlamına gelmektedir. Yoğunlaşma hızı camsı malzemenin viskozitesini düşürmek amacıyla kompozisyonu değiştirmek suretiyle arttırılabilir. Viskozitenin ve parçacık boyutunun göreceli büyüklükleri de önemlidir; yoğunlaşma için gerekli süre boyunca yer çekimi kuvvetinin etkisiyle belirgin bir deformasyonun meydana gelmemesi için, viskozite çok düşük olmamalıdır. Bu durum parçacık boyutunun bulunması gereken aralığı belirler; partikül boyutu öyle bir aralıkta olmalıdır ki yüzey geriliminden kaynaklanan stresler yer çekiminden kaynaklanan streslerden yeterli derecede büyük olmalıdır. Sıvı halde sinterlenen malzemeler deformasyon olmaması için desteklenmelidir. Fazla deformasyon olmadan malzemeyi yoğunlaştırmanın en iyi yolu, çok ince taneli malzemeler kullanmak ve bu malzemeleri homojen bir şekilde dağıtmaktır. Bu gereklilik silikat sistemlerinde yeterli miktarda talk ve killer kullanıldığında başarılı bir pişirimin gerçekleşmesinin sebebini açıklamaktadır. Bu malzemeler doğal olarak ince tanelidirler ve vitrifikasyon prosesi için yeterli olan itici gücü sağlarlar (Kingery, 1976)

5.4. Kompozisyon Tasarımı

Endüstriyel olarak mevcut olan VC ve FFC bünyelerinin detaylı karakterizasyonundan sonra, kompozisyon tasarımı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kompozisyon tasarımı çalışmalarında, Al_2O_3 ve SiO_2 oranlarının yanında alkali oksitler Na_2O ve K_2O 'un oranları da değiştirilerek piroplastik deformasyon üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.4.1. VC-STD ve FFC-STD kompozisyonları Seger formülasyonlarına göre yeni bünye tasarlanması ve piroplastik özelliğin araştırılması

Mevcut kompozisyonlar olan “VC-STD” ile “FFC-STD” bünyeleri deformasyon ve su emme özellikleri açısından büyük farklılıklar gösteren kompozisyonlardır. Bu farklılıkların temelinde FFC-STD' nin düşük Na_2O/K_2O oranına sahip olması, daha fazla kristal faz içermesi ve daha az camsı faz içeriyor olması bulunmaktadır. Buna karşın FFC-STD, mikroyapısal özellikleri dolayısıyla VC-STD' ye oranla daha yüksek bünye viskozitesine sahiptir (Çizelge 5.10). FFC-STD' nin bu niteliklere sahip olması yapısında bulunan ve pişirim sırasında reaksiyona girmeyen kristal kümeleri olan şamot tanelerinin iskelet görevi görerek deformasyonu önlemesi ve yapısındaki düşük alkali içeriği nedeniyle camsı faz oluşumunun sınırlı ölçüde olmasından kaynaklanmaktadır. VC-STD ise yüksek alkali içeriği nedeniyle yüksek oranda camsı faz içeren bir bileşimdir. Pişirim sırasında VC-STD viskoz akış sinterlenmesiyle yoğunlaşırken aynı anda kuvars kristallerinin çözünmesi ve müllit kristallerinin oluşumu gerçekleşir. Viskoz sıvı faz oluşumu, porozitenin etkin şekilde düşürülmesine yol açar. FFC-STD yapısında pişirim öncesinde kristaller içeriyor iken, VC-STD içerisindeki kristal fazlar pişirim sırasında oluşmaktadır. Uzun ve iğne şekilli müllit kristallerinin varlığı pişirim sırasında sürünmeyi önleyici üç boyutlu bir iskelet yapı oluşturarak piroplastik deformasyon direncini artırmaktadır (Çapoğlu, 2009). Piroplastik deformasyon davranışı, en geniş ölçüde bünye viskozitesi ile ilişkilendirilebilmektedir. Bu nedenle kristal fazların miktarı, şekilleri ve dağılımları gibi karmaşık mikroyapısal parametreler hesaba katılmalıdır (Raimando ve ark., 2008).

Bu çalışmanın amacı “VC-STD” ile “FFC-STD” bünyelerinin iyi özelliklerine bir arada sahip olan yeni bir porselen bileşimi geliştirmek olduğundan bu iki kompozisyonun Seger formülasyonlarındaki farklılıklar dikkate alınmıştır. Seger formülasyonları temel alınarak “SK-1” adlı yeni kompozisyon tasarlanmıştır. Çizelge 5.17’de gösterilen Seger formülasyonları incelendiğinde, “SK-1”, “FFC-STD”ye benzer şekilde yüksek SiO₂ ve Al₂O₃ içermekte, ve bununla birlikte “VC-STD”ye benzeyecek şekilde de camsı faz oluşumunu sağlayabilmek amacıyla alkali oksitler (Na₂O ve K₂O) içermektedir.

Çizelge 5.17. “VC-STD”, “FFC-STD” ve “SK-1” kompozisyonlarının Seger formülasyonları

Oksitler	VC-STD	FFC-STD	SK-1
SiO ₂	13,99	17,56	19,95
Al ₂ O ₃	2,95	5,49	4,25
CaO	0,07	0,16	0,08
MgO	0,07	0,19	0,11
Na ₂ O	0,67	0,38	0,53
K ₂ O	0,17	0,25	0,26
LiO ₂	0	0	0
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,73	3,19	4,69
Na ₂ O/K ₂ O	3,90	1,49	1,99

“SK-1” kompozisyonu, “VC-STD” kompozisyonuna oranla daha yüksek miktarda silis kumu ve kil-kaolen içermektedir. Buna karşın albit miktarı standart reçeteye oranla daha düşüktür. Literatür bilgilerinin ışığında (Rambaldi ve ark., 2007), camsı faz viskozitesini arttırmak için sistemdeki SiO₂ içeriği artırılmalıdır. Bunu sağlamanın yolu sisteme hem meta-kaolin kaynaklı silika hem de kuvars kaynaklı silika eklemektir. Bu nedenle “SK-1” kompozisyonunda meta-kaolin kaynaklı silika, kil içeriğinin artırılmasıyla sağlanırken aynı zamanda kuvars içeriği de artırılarak yüksek viskoziteli bir camsı faz oluşturulması hedeflenmiştir. Kompozisyonların hammadde içerikleri Çizelge 5.18’ de sunulmuştur.

Çizelge 5.18. Kompozisyonların hammadde içerikleri

Hammadde	VC-STD	SK-1
Kil-1	5	4,5
Kil-2	14	11
Kil-3	12	19,5
Kaolen-1	14	11
Kaolen-2	9	15
Albit	28	15
Silis Kumu	18	24

Çizelge 5.19’ da SK-1 bünyesinin pişirim sonrası fiziksel özellikleri sunulmuştur. SK-1, VC-STD’ ye oranla oldukça düşük deformasyona sahip olmasına rağmen sağlık gereği tanımlamasına uymayan % 3’lük su emme değeri nedeniyle üretime uygun olmayan bir reçetedir. Bu bünyenin su emme değerini azaltılmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda ilk olarak kompozisyonun Seger formülasyonu korunacak şekilde reçetedeki kaolen miktarı azaltılmış yerine ince taneli killerin bileşimdeki miktarı artırılmıştır. Üretilen bu yeni reçeteye “SK-2” adı verilmiştir. Artan kil içeriği nedeniyle sisteme ince taneli SiO₂ sağlanmakta olduğundan aynı Seger formülünü korumak amacıyla silis kumu miktarı azaltılmıştır. SK-2’ nin hammadde içeriği VC-STD ve SK-1 ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.20’ de sunulmaktadır.

Çizelge 5.19. Pişirim sonrası fiziksel özellikler

Özellikler	VC-STD	SK-1
Pişirim Sıcaklığı (°C)	1250	1250
Deformasyon (mm)	43	23
Su Emme (%)	0,09±0,03	3,08±0,08
Kuru Küçülme (%)	3,31±0,26	3,04±0,30
Pişme Küçülmesi (%)	11,04±0,35	10,37±0,32

Çizelge 5.20. Bünyelerin hammadde içerikleri

Hammadde	VC-STD	SK-1	SK-2
Kil-1	5	4,5	6,5
Kil-2	14	11	12
Kil-3	12	19,5	21
Kaolen-1	14	11	9
Kaolen-2	9	15	13,5
Albit	28	15	15,5
Silis Kumusu	18	24	22,5

“SK-2” kodlu reçete 1250°C’ de pişirildiğinde su emme değerinin %1,81’e düştüğü görülmüştür (Çizelge 5.19). Bu değer, “SK-1” reçetesinin aynı sıcaklıktaki su emme değeri olan %3 değerine oranla oldukça düşük bir değerdir. Dolayısıyla, “SK-2” bünyesinde kil içeriğinin artırılması sinterlemeye olumlu katkıda bulunmuş ve su emme miktarını azaltmıştır. Ancak %1,81’ lik değer de seramik sağlık gereçleri üretimi için uygun değildir; su emme değeri %0,5’ in altına indirilmelidir. Bu nedenle “SK-2” bünyesinin su emmesini %0,5’ in altına düşürebilmek amacıyla özgül bileşimin ortalama tane boyutu azaltılarak bu yeni bünyeye “SK-2i” adı verilmiştir. Çizelge 5.21’ de bünyelerin tane boyut dağılımı değerleri VC-STD ile karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. SK-2 reçetesinin yaklaşık 17 mikrometre olan ortalama tane boyutu değeri bilyalı değirmende öğütme süresinin artırılmasıyla SK-2i için yaklaşık 10 mikron seviyesine düşürülmüştür.

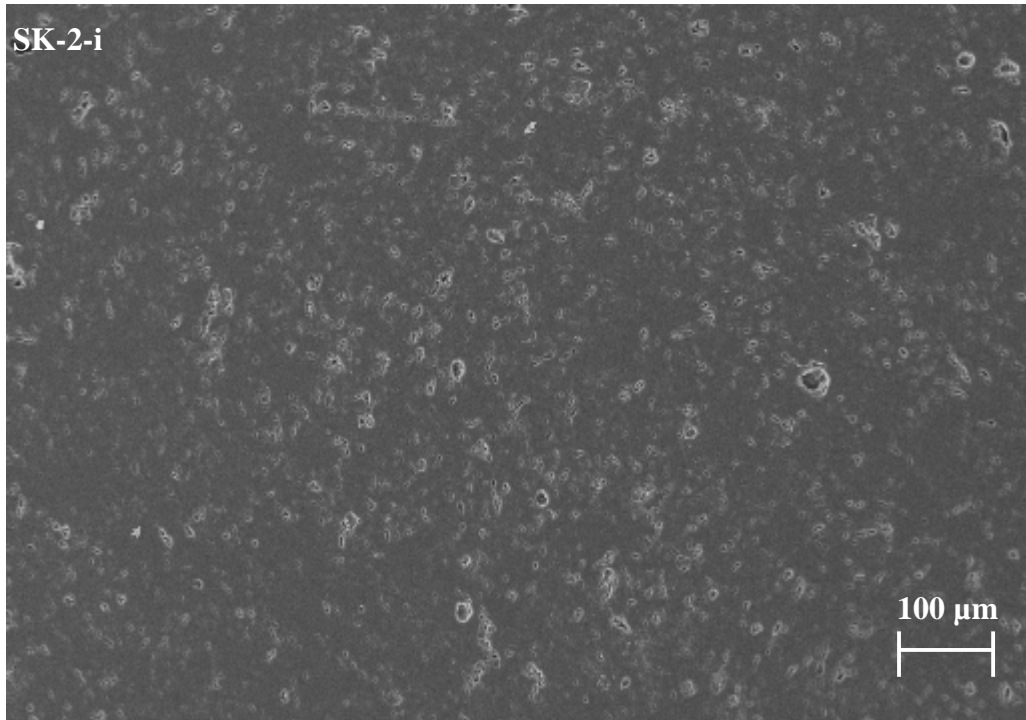
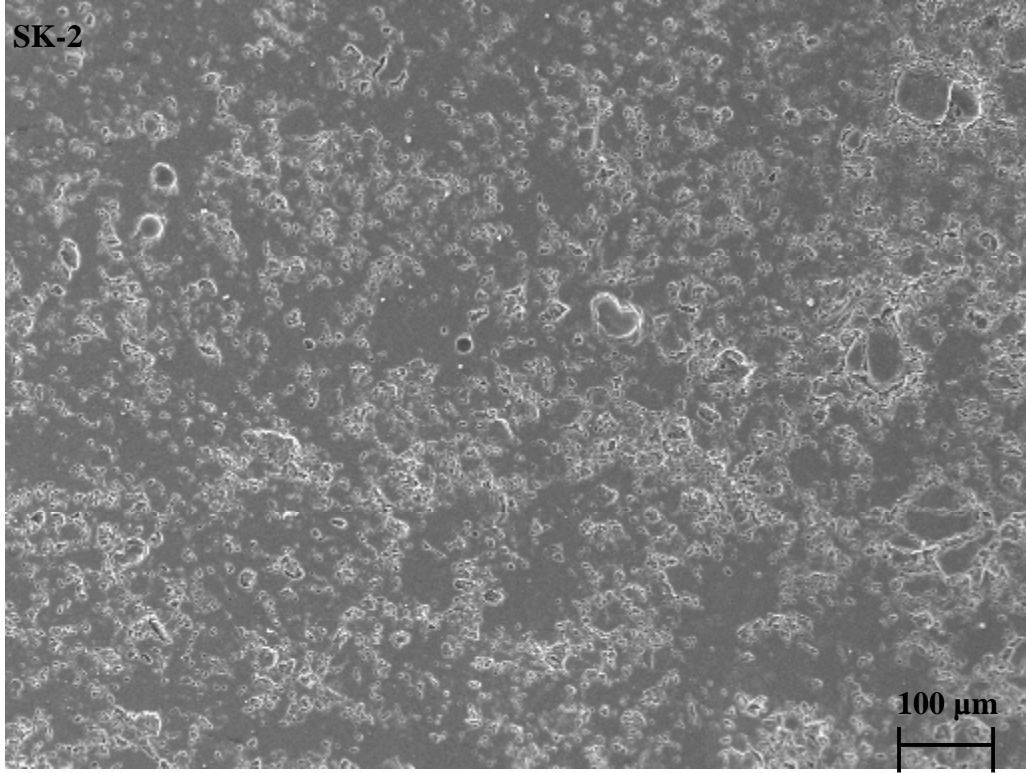
Çizelge 5.21. Çamurların özgül bileşim tane boyut dağılımları

Çamurlar	Özgül Hammaddelerin Tane Boyut Dağılımı (µm)		
	d(10)	d(50)	d(90)
VC-STD	2,12	19,97	71,40
SK-2	1,789	16,97	64,304
SK-2i	1,538	9,84	32,188

Çizelge 5.22. Kompozisyonların karakterizasyon sonuçları

Özellikler	VC-STD	SK-1	SK-2	SK-2i	SK-2i
Piştirim Sıcaklığı (°C)	1250	1250	1250	1250	1240
Deformasyon (mm)	43	23	26	30	27
Su Emme (%)	0,09±0,03	3,08±0,28	1,81±0,18	0,05±0,01	0,4±0,03
Kuru Küçülme (%)	3,31±0,26	3,04±0,22	2,02±0,20	2,08±0,23	2,08±0,27
Pişme Küçülmesi (%)	11,04±0,35	10,37±0,21	9,23±0,18	10,68±0,54	11,07±0,42

Çizelge 5.22’ de SK-2i ve diğer bünyelerin piştirim sonrası karakterizasyon sonuçları gösterilmektedir. İnce öğütme sinterlemeye olumlu katkıda bulunmuş ve 1250°C’ de SK-2i bünyesinin su emme değeri % 0,05 seviyesine düşmüştür. Şekil 5.13’ de 1250°C’ de piştirilmiş SK-2 ve SK-2i bünyelerinin parlatılmış kesit alanından alınan mikroyapı görüntüleri sunulmuştur. SK-2i’ nin mikroyapısı incelendiğinde sistemde sürekli halde dağılmış küçük boyutlu küresel şekilli porların varlığı dikkat çekicidir. Bu porlar olgunlaşmış ve hatta kaynama başlangıcı olan bir bünyeyi işaret etmektedir. Su emme değerinin % 0,05 gibi aşırı düşük bir değer oluşu da yüksek oranda camlaşmayı gösteren ve mikroyapı görüntüsünü destekleyen bir durumdur. SK-2 ve SK-2i numunelerinin Arşimed yöntemiyle belirlenen yığinsal yoğunlukları arasındaki farklılık da, tane boyutunun sinterleme üzerindeki etkisini açıkça vurgulamaktadır. SK-2 bünyesinin 2,33 g/cm³ olan yığinsal yoğunluğu SK-2i bünyesinde 2,41 g/cm³, e yükselmiştir. SK-2i bünyesinin 1250°C’ de yüksek miktarda camlaşmasından dolayı daha düşük sıcaklıkta da sinterlenmenin tamamlanacağı düşünülerek bünye 1240°C’ de piştirilmiştir. Çizelge 5.22’ de görüldüğü gibi SK-2i 1240°C’de piştirildiğinde % 0,4 su emme değerine ulaşmıştır. 1240°C’ deki deformasyon değeri 27 mm’dir.



Şekil 5.13. 1250°C’de pişirilmiş numunelerin geriyanıyan elektron görüntüleri

SK-2i, VC-STD’ ye oranla daha yüksek miktarda müllit ve kalıntı kuvars kristalleri içermektedir (Çizelge 5.23). Bu nedenle SK-2i bünyesinin deformasyon değerindeki azalma, pişirim sonrasında içerdiği kristal fazlarla ilişkilendirilmiştir.

Çizelge 5.23. Bünyelerin MAUD yazılımı ile belirlenmiş kristal faz içerikleri (% ağırlıkça)

	Müllit	Kuvars	Camsı faz	Kristobalit
VC-STD	20±0,4	21±0,4	59±0,9	0
FFC-STD	34±0,3	25±0,5	35±0,6	6±0,1
SK-2i (1250°C)	25±0,6	23±0,5	52±0,7	0

Standart bünyeye göre daha fazla silis kumu ve kil içeren SK-2 reçetesi SK-1 ile aynı Seger oranlarına sahiptir. Seger oranları incelendiğinde (Çizelge 5.17) SK-1'in $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının VC-STD ile aynı ancak $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının yaklaşık yarısı kadar olduğu görülmektedir. Ayrıca SK-1' de, VC-STD' den daha yüksek olan silis kumu içeriği dolayısıyla SiO_2 ve daha yüksek olan kil içeriği nedeniyle Al_2O_3 miktarı daha yüksektir. Bu bölümde yapılan çalışmalar Seger çalışmalarına model oluşturmuştur. Bu çalışmaların sonuçlarına göre standart reçetenin deformasyonunu düşürmek için Seger oranları aralıkları belirlenmiştir. Yeni kompozisyonların tasarımı çalışmalarında SiO_2 ve Al_2O_3 miktarlarının artırılmasına karar verilmiştir.

5.4.2. Na₂O/K₂O ve SiO₂/Al₂O₃ Seger oranlarının piropplastik deformasyon üzerine etkileri

Kimyasal kompozisyonun sağlık gereçleri bünyelerinin piropplastik deformasyonu üzerine etkisini ortaya koymak amacıyla Seger formulasyonu yöntemi kullanılarak dokuz farklı bünye tasarlanmıştır. Kompozisyonların tasarlanmasında izlenen yöntemde, mevcut kompozisyonlar “VC-STD”, “FFC-STD” ve “SK-1”in kimyasal içerikleri temel alınarak “SiO₂/Al₂O₃” ve “Na₂O/K₂O” değerlerinin farklı kombinasyonlarına sahip yeni reçeteler üretilmiştir. Çizelge 5.24’ de “VC-STD”, “FFC-STD” ve “SK-1” kompozisyonlarının kimyasal içeriklerine ait Seger değerleri sunulmaktadır. Çalışmada “SiO₂+Al₂O₃” değeri “FFC-STD” kompozisyonunun sahip olduğu 23 değeri olup tüm reçeteler için sabit tutulmuştur. “SiO₂/Al₂O₃” oranı 3, 4 ve 5; “Na₂O/K₂O” oranı ise 1, 3 ve 5 olarak alınmış ve yeni reçeteler üretilmiştir. Tasarlanan dokuz farklı kompozisyonun Seger değerleri Çizelge 5.25’ de sunulmuştur.

Alkali ve toprak alkali oksitlerin miktarındaki değişimler camsı faz oluşumunu ve kompozisyonunu etkileyerek viskozitesini, yüzey gerilimini ve sinterleme davranışını etkilemektedir (Cavalcante ve ark., 2004). Literatürde Na₂O/K₂O değerinin porselen kompozisyonundaki etkilerini incelemeye yönelik çok sayıda çalışma olmasına rağmen SiO₂/Al₂O₃ değerinin etkilerini araştıran çalışmalara rastlanmamaktadır. Ancak müllit kristallerinin oluşumunda SiO₂ ve Al₂O₃ arasında meydana gelen katı hal reaksiyonlarının etkin olduğu bilinmektedir (Restrepo ve Dinger, 1995). Ayrıca porselen kompozisyonunda SiO₂’ in cam oluşturucu ve Al₂O₃’ nın ağ yapısını modifiye edici oksit olduğu göz önüne alındığında (Karasu ve Ay, 2000), bu iki önemli oksit arasındaki oranın (SiO₂/Al₂O₃) hem müllit oluşumu hem de camsı fazın özellikleri bakımından önem taşıdığı düşünölmüştür. Bu nedenle SiO₂ ve Al₂O₃’ nın deformasyon ve su emme üzerindeki etkileri araştırılmıştır (Çizelge 5.27).

Çizelge 5.24. Mevcut kompozisyonlar ile SK-1 model kompozisyonunun Seger değerleri

	VC-STD	FFC-STD	SK-1
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,7	3,2	4,7
Na ₂ O/K ₂ O	3,9	1,5	2
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	16,95	23,05	24,21

Çizelge 5.25. Tasarlanan kompozisyonların Seger değerleri

	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	VC-STD
Na ₂ O/K ₂ O	1,25	3,06	4,81	1,17	3,09	4,9	1,31	3,34	5,21	3,92
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,17	3,32	3,43	3,98	4,15	4,15	4,84	4,88	4,84	4,68
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	23,15	23,03	22,78	23,40	22,83	22,78	23,45	23,03	22,80	18,44

Hazırlanan çamurların katı konsantrasyonları %70 seviyesinde sabit tutularak 1750-1770 g/lt aralığındaki litre ağırlıklarında ve 50-60 sn'lik Ford cup viskozitesinde çalışılmıştır. Çalışmada kimyasal kompozisyonun etkileri araştırıldığından özsüz bileşimin mümkün olan en yüksek seviyede seramik bünye yapısına dahil olmasını sağlamak amacıyla ince öğütme uygulanmıştır. Çizelge 5.26' da tane boyut dağılımı değerleri örnek kompozisyon K7 için sunulmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde yalnızca kimyasal kompozisyonun etkisi araştırılacağından sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek için standart reçete de ince öğütülmüştür. Bu bölümdeki çalışmalarda söz konusu olan standart reçete ince öğütülmüş VC-STD kompozisyonudur.

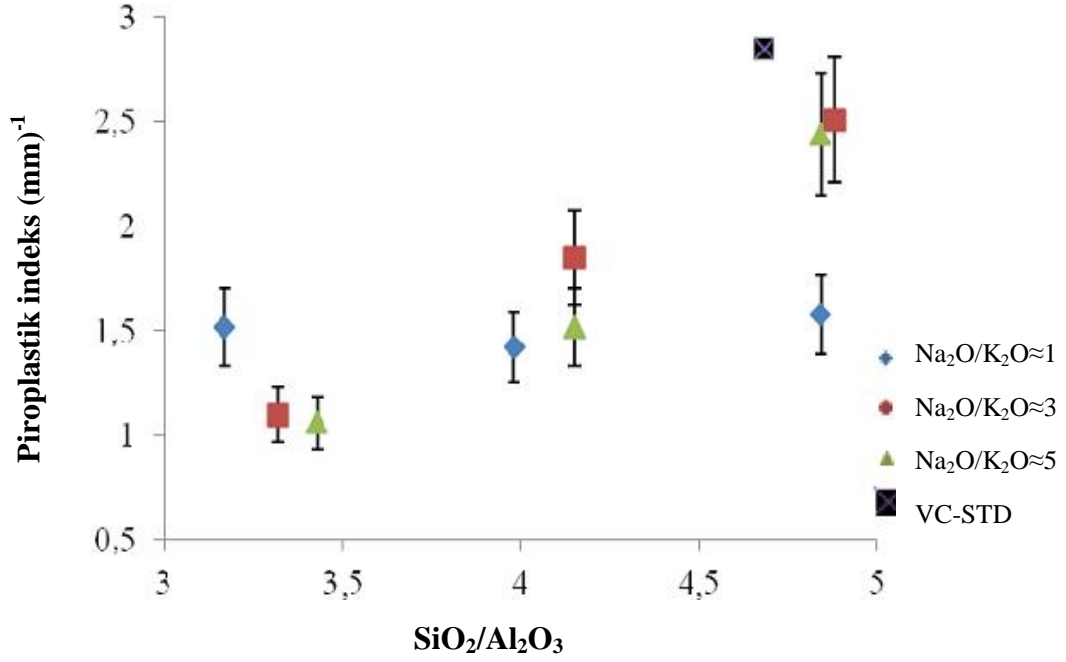
Çizelge 5.26. Tasarlanan kompozisyonların tane boyut dağılımı

Çamur	Özsüz Hammaddelerin Tane Boyut Dağılımı (µm)		
	d(10)	d(50)	d(90)
K-7	1,74	12,15	42,27

Kimyasal kompozisyonun deformasyon ve su emme üzerine olan etkisini incelemek amacıyla fleksimetre analizi sonucu elde edilen piroplastik indeks değerleri ve numunelerin ölçülen su emme değerleri kullanılmıştır. Çizelge 5.27 değerlendirildiğinde, “SiO₂/Al₂O₃” oranları ve “Na₂O/K₂O” oranları değiştiğinde, piroplastik indeks ve su emme değerlerinde farklılıklara sebep olduğu görülmektedir. Şekil 5.14 ve 5.15’ de yer alan grafikler, “SiO₂/Al₂O₃” ve “Na₂O/K₂O” oranlarının etkilerini göstermektedir.

Çizelge 5.27. Kompozisyonların seger değerleri ve karakterizasyon sonuçları

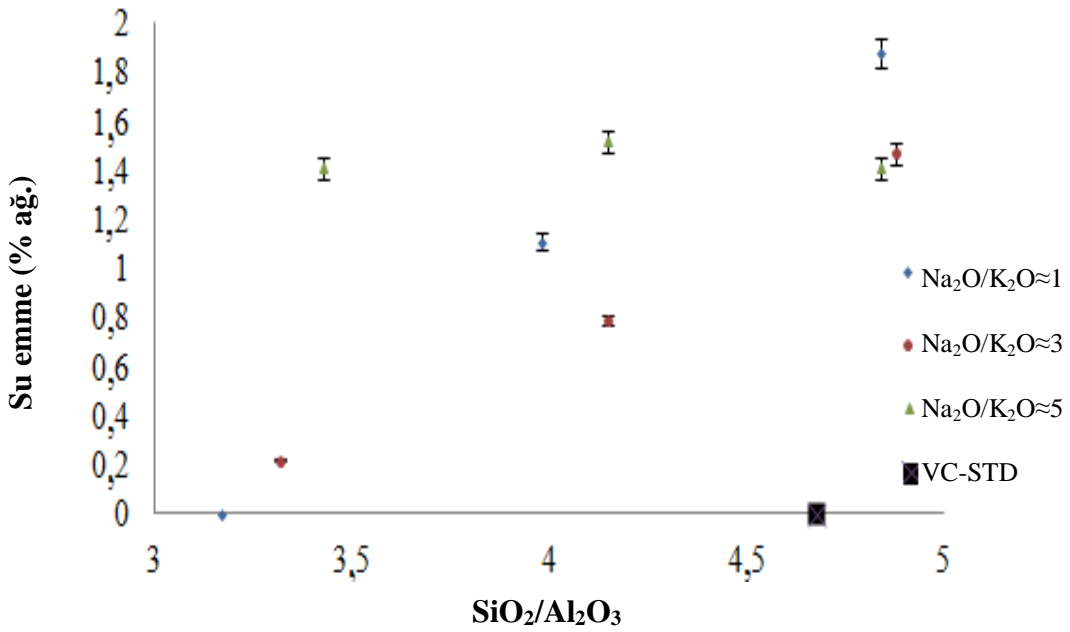
Numune Kodu	Na ₂ O/K ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	Su Emme (%)	P.I. * 10 ⁶ (mm ⁻¹)
K1	1,25	3,17	23,15	0	1,52±0,07
K2	3,06	3,32	23,03	0,22±0,01	1,10±0,03
K3	4,81	3,43	22,78	1,41±0,07	1,06±0,04
K4	1,17	3,98	23,40	1,11±0,06	1,42±0,07
K5	3,09	4,15	22,83	0,79±0,05	1,85±0,08
K6	4,90	4,15	22,78	1,52±0,07	1,52±0,05
K7	1,31	4,84	23,45	1,88±0,08	1,58±0,05
K8	3,34	4,88	23,03	1,47±0,07	2,51±0,12
K9	5,21	4,84	22,80	1,41±0,04	2,44±0,10
VC-STD	3,92	4,68	18,44	0	2,85±0,14



Şekil 5.14. Tasarlanan kompozisyonlar için SiO₂/Al₂O₃ ile piroplastik indeks ilişkisi

Şekil 5.14’ de piroplastik indeksin “SiO₂/Al₂O₃” ve “Na₂O/K₂O” oranlarına bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Bünyelerin piroplastik indeksleri Na₂O/K₂O≈1 olduğunda SiO₂/Al₂O₃ oranının artışından etkilenmemektedir ve ortalama 1,5 değerinde sabit kalmaktadır. Ancak Na₂O/K₂O≈3 ve Na₂O/K₂O≈5 olduğunda, artan SiO₂/Al₂O₃ ile birlikte deformasyonda önemli derecede artış meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, Na₂O/K₂O oranı sağlık gereçleri porseleninin deformasyonu üzerinde SiO₂/Al₂O₃ oranına göre daha etkindir. Camsı faz içerisinde alkali iyonlarının etkinliği SiO₂ ve Al₂O₃ ağ yapısıyla ilişkilidir. Al₂O₃ cam yapıcı ve modifiye edici bir oksittir. Al⁺³ ün yük dengesini sağlama biçimi, Al⁺³ iyonları miktarının alkali ve toprak alkali iyon miktarına oranına bağlı olarak değiştiğinden, Al⁺³ miktarı alüminosilikat eriyiklerinin yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Cam sistemine göre Al₂O₃, SiO₂ ağ yapısına girerek AlO⁻⁴ tetrahedraları oluşturabilir (Karasu ve Ay, 2000, Mysen, 2005). Alüminyum-oksijen tetrahedrası 4 adet köprüleyici oksijene sahiptir ve bu nedenle -1 negatif yüke sahiptir. Bu nedenle bir adet katyonun tetrahedral yapıya girerek bölgesel nötr yük dengesini sağlamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Alüminyum oksit tetrahedral başına 1,5 adet oksijen sağlar; bu nedenle tam kenetlenmiş bir yapı için gerekli olan tetrahedra başına 2 oksijen alkali oksit tarafından sağlanır.

R₂O bileşenlerinin oksijeni alüminyum-oksijen tetrahedrasının oluşumu için harcadığından, köprü yıkıcı işlevlerini yerine getiremezler. Böylelikle sisteme eklenen her bir alüminyum iyonu, yapıdan köprü yıkıcı oksijenleri uzaklaştırıcı olarak görev yapar (Shelby, 1997). Bu açıdan bakıldığında, camsı fazdaki Al₂O₃ miktarındaki azalma sistemdeki köprü yıkıcı oksijenlerin artmasına sebep olabilmektedir. Bu çalışmada tasarlanan kompozisyonlar göz önüne alındığında, SiO₂ miktarı sistematik olarak artırılırken Al₂O₃ miktarı azaltılmıştır. K8 ve K9 kompozisyonları yüksek SiO₂ ve düşük Al₂O₃ içeriğine sahip bünyelerdir ve en yüksek piroplastik deformasyona sahiptirler. K9 reçetesinin en düşük Al₂O₃ içeriğinin yanı sıra en yüksek Na₂O içeriğine sahip olması nedeniyle (Çizelge 5.25) sürekli bir ağ yapıya sahip olmadığı açıktır. Bu koşullar piroplastik deformasyonu artırmaktadır. Kompozisyonun Seger oranlarındaki değişim camsı faz yapısını etkilediği gibi pişirim sırasında oluşan müllit kristalleri miktarını da etkileyerek deformasyon davranışını etkilemektedir. Bu durum Bölüm 5.4.3' de tartışılmaktadır.

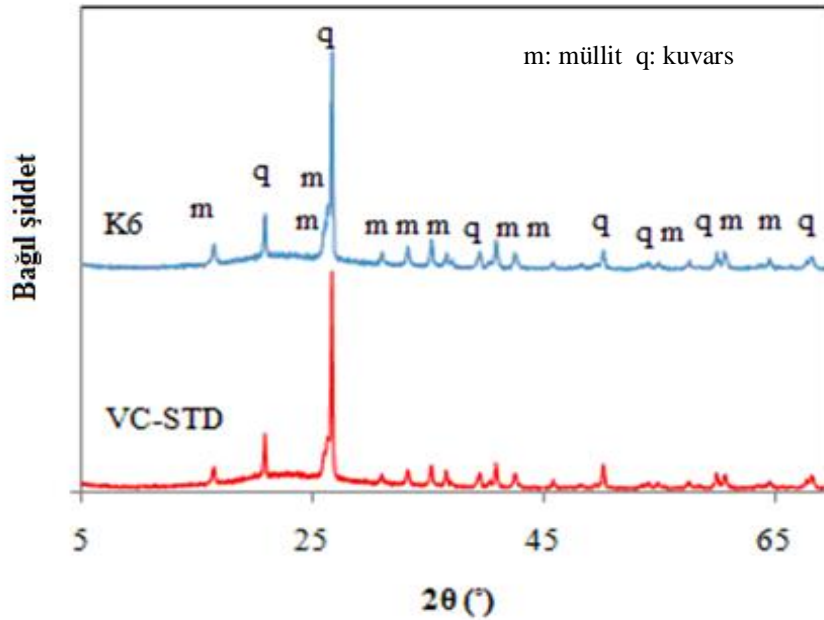


Şekil 5.15. Tasarlanan kompozisyonlar için SiO₂/Al₂O₃ ile su emme ilişkisi

Şekil 5.15' de yer alan grafikte kompozisyonların değişen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına bağlı olarak su emme miktarlarındaki değişim görülmektedir. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \approx 1$ ve 3 olduğunda su emme miktarı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranındaki değişime bağlı olarak artmaktadır. Ancak $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \approx 5$ olduğunda su emme $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ değişiminden bağımsız hale gelmektedir. Bu durum, piroplastik deformasyondakine benzer şekilde su emme üzerinde de $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının daha etkin olduğunu göstermektedir. Na_2O ve K_2O sisteme fazladan oksijen iyonu sağlayan ancak ağ yapıya katılmayan modifiye edici oksitlerdir. Sağladıkları fazla oksijen iki tetrahedral arasındaki köprüleyici oksijenin bozulmasına ve iki köprü yıkıcı oksijenin her bir tetrahedrayı yok etmesine neden olur. Sonuç olarak modifiye ediciler SiO_4 ağ yapısını bozucu etkiye sahiptirler. Ağ yapının bozulması viskozitede düşmeye sebep olur. Sistemde Na_2O miktarının K_2O karşısında artmasıyla su emme değerlerinde düşüş meydana gelmektedir. Bu durum sodyum iyonunun çapının potasyum iyonuna oranla daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır (Suvacı ve Tamsü, 2010). Tasarlanan kompozisyonlarda sistemde $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \approx 5$ olduğunda su emme miktarı artan SiO_2 miktarına rağmen sabit kalmaktadır. Bu durumun, Rambaldi ve ark., (2007)' nin çalışmalarında bahsedildiği üzere, camsı faz içerisinde silika çözünürlüğünün belirli bir doygunluk seviyesine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sistem bu doygunluk seviyesine eriştikten sonra daha fazla SiO_2 çözünemediğinden camsı faz miktarının sabit kalmasına bağlı olarak porozite sabit hale gelmektedir. Bu durum ile ilgili detaylı araştırma sonuçları faz analiz sonuçlarının tartışıldığı Bölüm 5.4.3' de sunulmuştur.

5.4.3. Faz içeriğinin piroplastik deformasyon üzerine etkisi

“Vitreous china” porseleninin yüksek sıcaklıklarda deformasyon hızını kontrol eden mekanizmaları belirlemede yaşanan zorlukların temel sebebi mikro-yapıdaki karmaşıklığıdır. Bu karmaşık yapı, atom ve iyonların düşük hareketliliği ve bunun sonucunda denge koşullarına eksik bir şekilde ulaşılmasından dolayı oluşur. Mikro-yapının bileşenlerinin tane boyutu ve Al_2O_3/SiO_2 oranları, başlangıç hammaddelerinin tane boyutu ve kimyasal kompozisyonlarıyla ilişkilidir (Porte ve ark., 2004). Yüksek sıcaklık deformasyonu, kimyasal ve mineralojik kompozisyondan önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle $1250^\circ C$ ’de pişirilmiş bünyelerin kristal faz içerikleri XRD grafiklerinden belirlenmiştir. Bütün kompozisyonlar aynı tür kristal fazlara sahip olduğundan Şekil 5.16’da sadece standart reçete ve K6’ya ait XRD grafikleri temsili olarak gösterilmektedir. Pişmiş bünyelerde müllit (JCPDS kart no. 15-776) ve kuvars (JCPDS kart no. 46-1045) kristal fazlarının bulunduğu görülmektedir. Bununla birlikte VC-STD bünyesinde camsı faz miktarının daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 5.16. Kompozisyonların XRD grafikleri

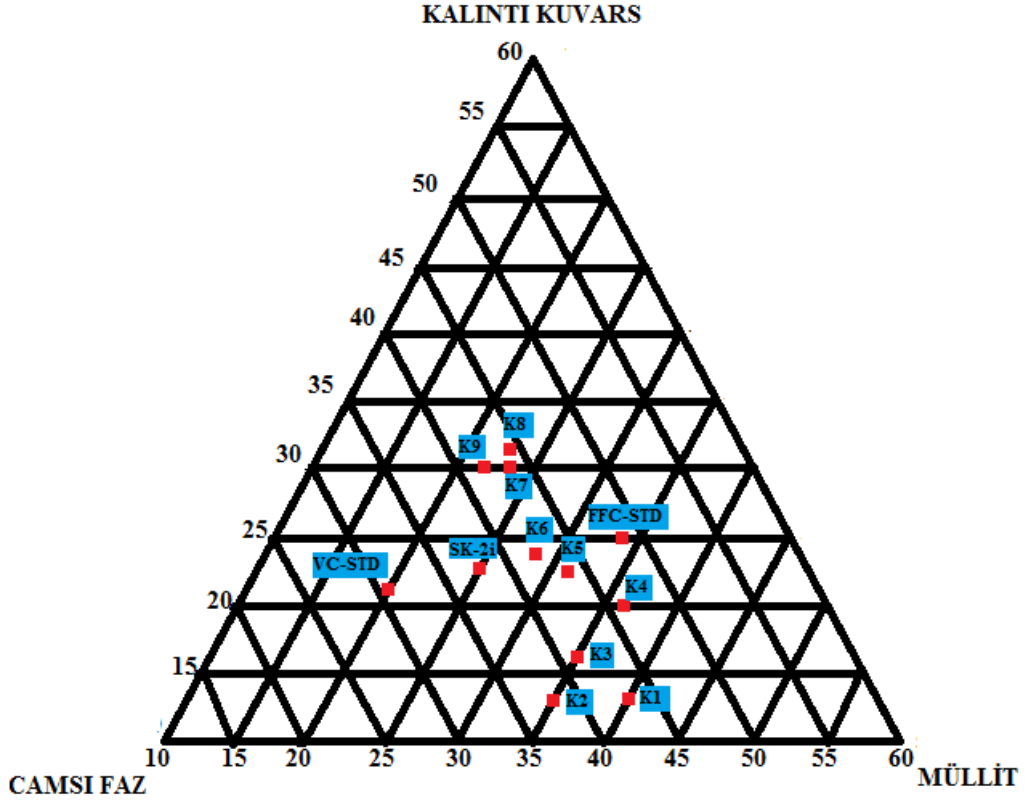
Pişmiş bünyelerin içerdiği kristal fazların ve camsı fazın MAUD yöntemiyle belirlenmiş olan miktarları Çizelge 5.28’ de sunulmaktadır. VC-STD ağırlıkça %20 oranında müllit, %21 kuvars ve %59 camsı faz içermektedir. Na₂O/K₂O ve SiO₂/Al₂O₃ oranlarının farklı kombinasyonları bünyelerin faz içeriklerini etkilemektedir. Tasarlanan kompozisyonlar genel olarak VC-STD ile kıyaslandığında daha fazla müllit (ağırlıkça %22-40) ve kuvars (ağırlıkça % 12-30) içerirken daha düşük miktarda camsı faz içermektedir. Bu durum Şekil 5.17’ de yer alan üçgen diyagramda daha belirgin bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 5.28. Kompozisyonların MAUD yöntemiyle belirlenen kristal faz içerikleri (% ağı.)

Kompozisyon	Müllit	Kuvars	Camsı Faz
K1	40±0,7	13±0,3	47±0,7
K2	35±0,6	13±0,3	52±0,8
K3	35±0,7	16±0,3	49±0,7
K4	36±0,7	20±0,4	44±0,7
K5	31±0,7	23±0,4	46±0,4
K6	28±0,5	24±0,4	48±0,3
K7	24±0,5	30±0,6	46±0,5
K8	24±0,5	31±0,6	45±0,3
K9	22±0,4	30±0,7	47±0,5
VC-STD	20±0,4	21±0,3	59±0,7
FFC-STD*	34±0,6	25±0,4	35±0,2

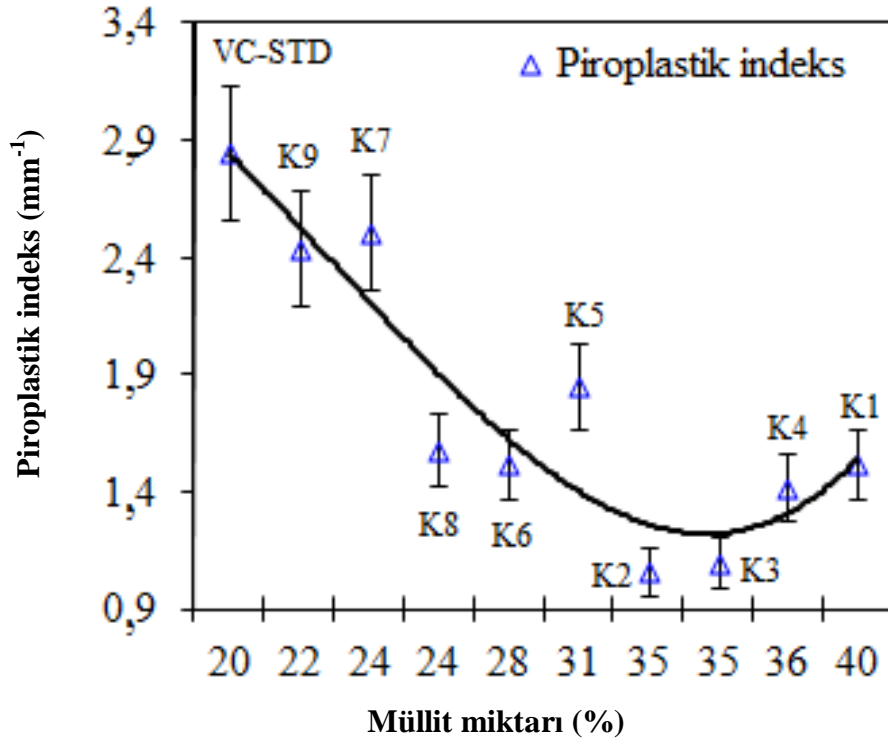
*FFC-
STD

kompozisyonu ek olarak %6 oranında kristobalit fazı içermektedir.



Şekil 5.17. Kompozisyonların MAUD ile belirlenen faz içeriklerinin üçgen diyagramda gösterimi (% ağırlık.)

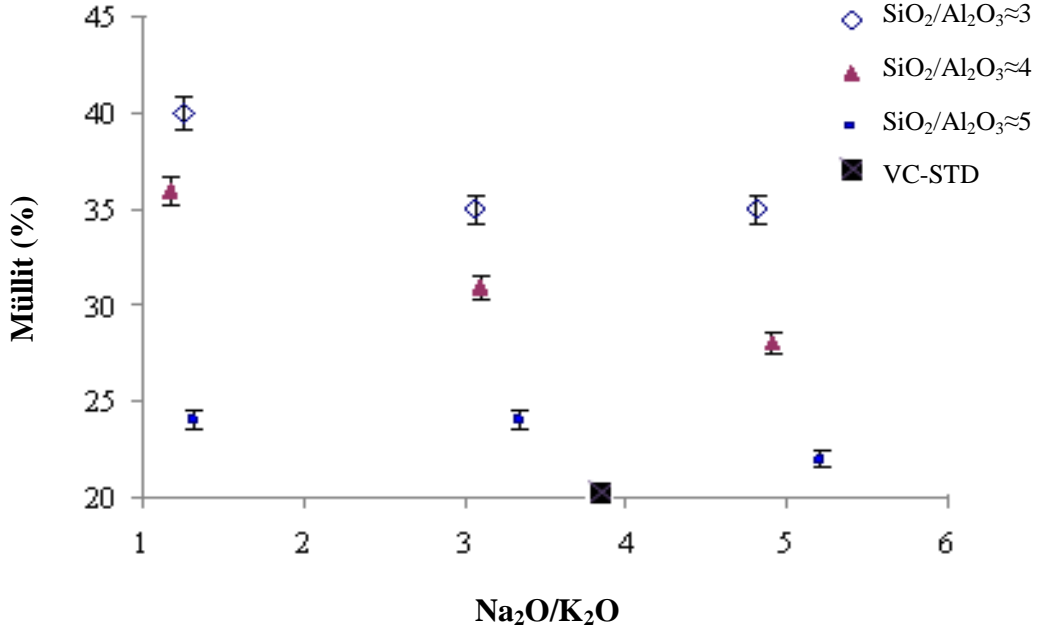
Şekil 5.17’ deki üçgen diyagram incelendiğinde, kompozisyonlar içerisinde düşük piroplastik indekse sahip olan K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 kompozisyonlarının standart reçeteye ve piroplastik indeksi yüksek olan diğer reçetelere göre müllit fazı bölgesine daha yakın oldukları görülmektedir. Bu durum artan müllit kristallerinin piroplastik deformasyonu önlediğini göstermektedir. Şekil 5.18’ de kompozisyonların müllit içeriklerine bağlı olarak piroplastik indeks değerlerindeki değişim görülmektedir. Artan müllit miktarına bağlı olarak standartla kıyaslandığında piroplastik deformasyon genel olarak azalmaktadır.



Şekil 5.18. Piroplastik indeks değerinin müllit miktarı ile ilişkisi

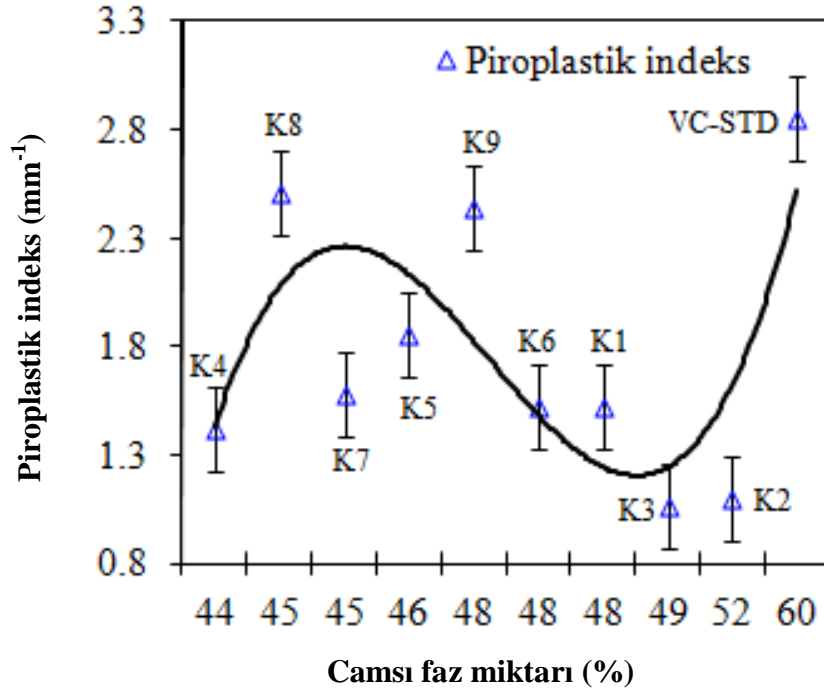
Şekil 5.19’ da $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarında müllit oluşumu üzerine etkisi gösterilmektedir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 5 değerinden 3’ e azalırken müllit miktarı artmıştır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 3$ olan K1, K2 ve K3 serisindeki müllit miktarı ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 4,8$ olan K7, K8 ve K9 bünyelerinin müllit miktarları artan $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranına bağlı olarak az miktarda bir düşüş göstermektedir. Buna karşın $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 4$ olan K4, K5, K6 serisinde artan $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranına bağlı olarak müllit miktarında görülen düşme miktarı oldukça yüksektir. Bu durum $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının değeri yaklaşık 4 olduğunda $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının müllit oluşumu üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bir başka açıdan bakıldığında bileşimdeki K_2O miktarı müllit oluşumunu etkilemektedir. Kaolinitin ısıtılması sırasında oluşan faz dönüşümleri ve sonuçta oluşan faz kompozisyonları üzerinde, kaolinitte yer alan önemli kristal safsızlıkları olan K_2O , CaO , MgO gibi mineralize edici oksitlerin önemli rolü bulunmaktadır. İki bileşenli sistemde müllit, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \approx 1,5$ mol oranında 1400°C ’nin üzerinde oluşmaktadır.

Üç bileşenli sistemde ise Na_2O , K_2O , CaO , Fe_2O_3 veya TiO_2 oksitlerinin varlığında $950\text{-}1100^\circ\text{C}$ aralığı gibi düşük sıcaklıklarda oluşan sıvı fazın varlığında reaksiyon hızlarının artmasına bağlı olarak müllit oluşum sıcaklığı düşmektedir (Andreev ve Zakharov, 2009). Bu oksitler içerisinde K_2O kaolinitin faz dönüşümü üzerinde önemli etkiye sahiptir (Lin ve ark., 2009). K_2O 'in nitrat formunda eklenmesinin araştırıldığı bir çalışmada K_2O 'in müllit oluşumunu hızlandırdığı tespit edilmiştir (Johnson ve ark.,1982). Buna ek olarak Schroeder ve Guertin potasyum feldispatın, iğnemsiz müllit oluşumu için gerekli olan sıvı fazın oluşumunda büyük etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır (Schroeder ve Guertin, 1978). Becker ve ark. (2000) yüksek potasyum içerikli porselen kompozisyonlarının diğer bünyelere göre daha fazla müllit içerdiklerini tespit etmişlerdir (Becker ve ark., 2000). Bu durum bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar için de geçerlidir. Müllit miktarı artan $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı yani azalan K_2O ile birlikte azalmaktadır (Şekil 5.19). K_2O 'in etkisinin potasyumca zengin camsı bölgelerinin sodyumca zengin bölgelere göre daha yüksek viskoziteye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha yüksek viskoziteli sıvı faz bölgeleri çekirdeklenmeyi artırarak iğnemsiz müllit kristallerinin oluşum hızını artırmaktadır (Kingery, 1976).



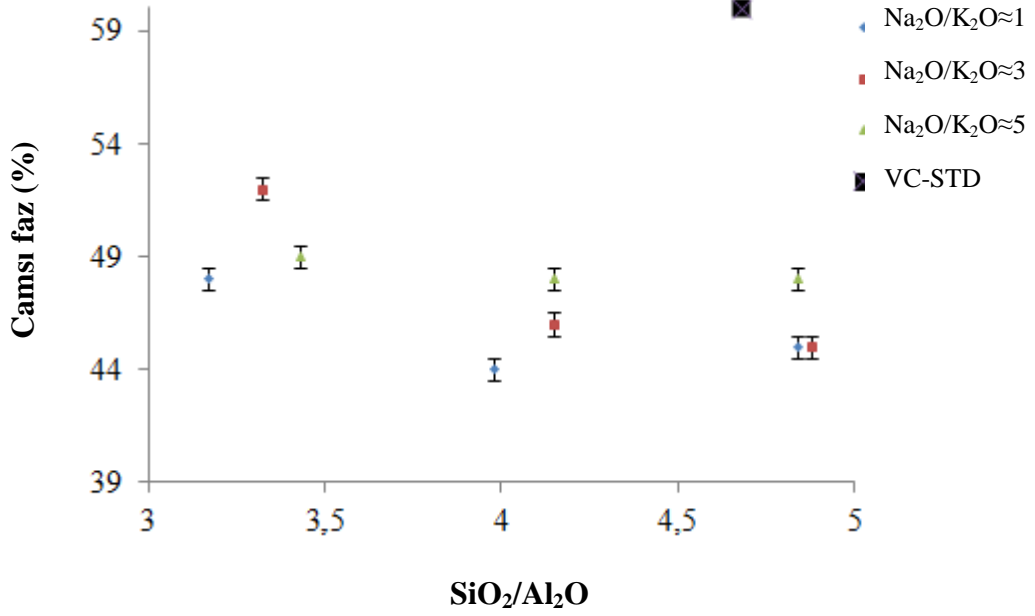
Şekil 5.19. Farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarında müllit miktarının $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ile ilişkisi

Şekil 5.17' deki üçgen diyagramda en yüksek deformasyona sahip olan VC-STD reçetesinin camsı faz bölgesine en yakın olan kompozisyon olduğu görülmektedir. Deformasyonu daha düşük olan diğer reçetelerin camsı faz bölgesinden standart reçeteye kıyasla daha uzakta buldukları görülmektedir. Bu durum camsı faz miktarının deformasyon miktarını etkilediğini düşündürmektedir. Deformasyon ile camsı faz miktarı arasındaki ilişkiyi araştırmak üzere Şekil 5.20' de sunulan grafik oluşturulmuştur.



Şekil 5.20. Piroplastik indeks değerinin camsı faz miktarı ile ilişkisi

Camsı faz miktarı ile piroplastik indeks değerleri arasında belirgin bir ilişki bulunmadığı görülmektedir (Şekil 5.20). Dolayısıyla; artan camsı faz miktarının, deformasyonu artırdığı yönündeki düşüncenin doğru olmadığı sonucuna varılabilir. Camsı faz miktarı, deformasyon üzerinde etkili olmamasına rağmen viskoz sinterlemede önemli role sahip olan bir parametredir. Porselenlerin sinterlenmesi camsı fazın viskozitesi azaltılarak büyük oranda geliştirilebilir ancak camsı fazın miktarının artırılması viskozitesiyle kıyaslandığında daha etkin şekilde sinterlenme sağlamaktadır (Andreev ve Zakharov, 2009). Bu nedenle camsı fazın sinterleme üzerindeki etkisini detaylı bir şekilde araştırmak amacıyla, camsı fazın kompozisyon değişimleri ile olan ilişkisini ortaya koymak için Şekil 5.21' de yer alan grafik oluşturulmuştur.



Şekil 5.21. Kompozisyonlarda camsı faz miktarının değişimi

Şekil 5.21’ de sunulan grafikte camsı faz miktarının, Na₂O/K₂O≈1 ve Na₂O/K₂O≈3 olan serilerde artan SiO₂/Al₂O₃ oranına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Ancak Na₂O/K₂O≈5 olan kompozisyonlarının camsı faz miktarı artan SiO₂/Al₂O₃ oranıyla birlikte değişikliğe uğramamaktadır. Bu davranış Şekil 5.15’ de sunulmuş olan su emmenin kompozisyon değişimine bağlı davranışı ile paralellik göstermesi açısından önemlidir. Şekil 5.15’ de Na₂O/K₂O≈1 ve Na₂O/K₂O≈3 olan kompozisyonlarda artan SiO₂/Al₂O₃ oranı ile birlikte su emme miktarında görülen artış Şekil 5.21’ de tespit edilmiş olan camsı faz miktarındaki azalmadan kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde Na₂O/K₂O≈5 olan kompozisyonlar için artan SiO₂/Al₂O₃ oranıyla birlikte su emme miktarının sabit kalması camsı faz miktarının sabit kalmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum Bernasconi ve arkadaşlarının sağlık gereçleri bünyelerinde artan camsı faz miktarına bağlı olarak su emme miktarının azaldığını tespit ettikleri çalışmanın sonuçları ile uyumludur (Bernasconi ve ark., 2011).

5.4.4. Hammadde içeriklerinin piroplastik deformasyon üzerine etkisi

Tasarlanan kompozisyonlar, hammadde içerikleri bakımından da sınıflandırılabilir. Çizelge 5.29 ve Şekil 5.22’ de hammadde içerikleri sunulmuştur. Deformasyon değeri düşük olan reçetelerin, yüksek kil ve düşük albit içeriğine sahip olanlar olduğu görülmektedir.

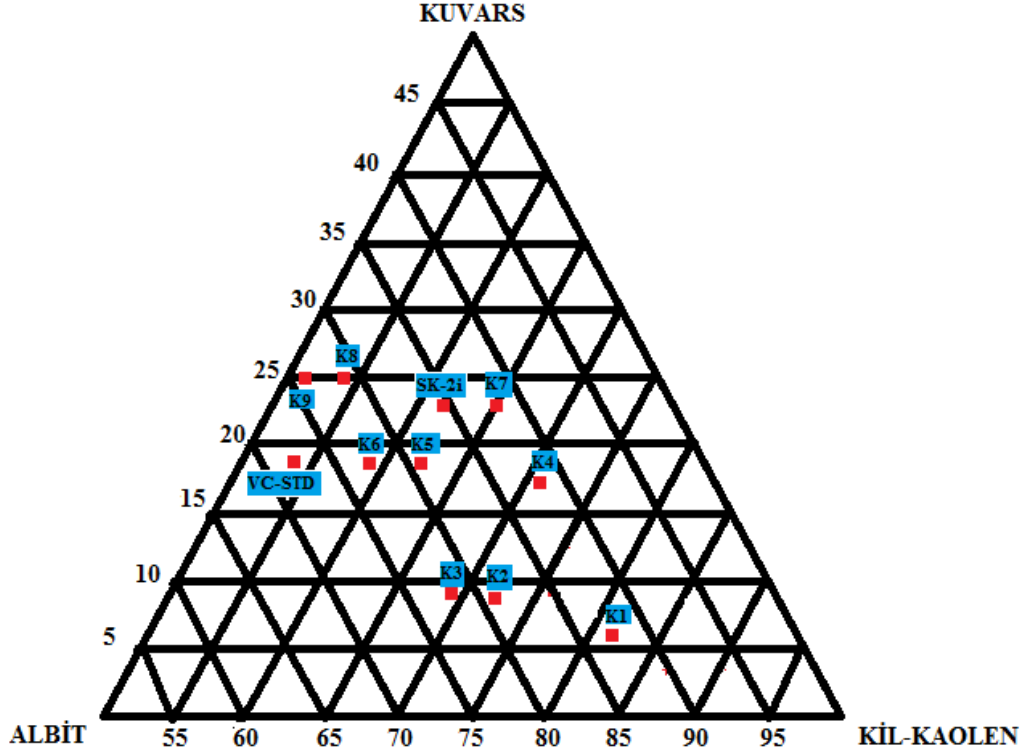
“Vitreous china” kil, kuvars kumu ve feldispatın 1200°C-1300°C sıcaklık aralığında pişirilmesiyle oluşturulur. Kil, bünyeye kuruma sırasında gerekli kılan kohezyonu ve şekillendirme sırasında gerekli olan plastikliği verir. Kuvars yarı-inert bir dolgu malzemesidir; pişirim sırasında küçülmeyi azaltır ve kararlılığı artırır. Feldispat ergitici olarak, düşük sıcaklıkta yoğunlaşmayı ya da camlaşmayı sağlayan temel sıvı fazın en büyük bölümünü oluşturur (Porte ve ark., 2004). Bernardin ve ark. (2006) porselen karo üretiminde kullanılan hammaddelerin piroplastik deformasyon üzerindeki etkilerini istatistiksel deney tasarımı yöntemiyle cevap yüzeyi metodunu kullanarak incelemişlerdir. Bu çalışmada deformasyon üzerinde en büyük etkiye sahip olan hammaddenin, içeriğindeki Na₂O nedeniyle sodyum-feldispat (albit) olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu tez çalışmasında da literatür ile benzer şekilde albit miktarı azaltılmış ve bu durumun piroplastik indeks üzerine olan etkisi araştırılmıştır. K1, K4 ve K7 kompozisyonlarında albit içeriği standarda göre yarı yarıya düşürülmüştür ve bu üç kompozisyonun piroplastik indeks değeri yaklaşık olarak $1,5 \times 10^{-6} \text{mm}^{-1}$ seviyesinde sabit kalmıştır. Bu durum albit içeriği %12 seviyesinde olduğunda, piroplastik indeks üzerinde etkisi en yüksek olan hammaddenin albit olduğunu; diğer hammaddelerin miktarlarındaki değişimin piroplastik indeksi etkilemediğini göstermektedir. Ancak albit miktarı %20 seviyesinde olan K2, K5, K8 ve %23 seviyesinde olan K3, K6, K9 grupları için aynı davranış görülmemektedir. Bu reçetelerde albit miktarı aynı seviyede olmasına rağmen piroplastik indeks değerleri sabit kalmamaktadır. Dolayısıyla, bu kompozisyonlarda albit içeriğinin piroplastik indeks üzerinde etkili olmadığı ancak, kil ve kuvars kumu içeriklerinin piroplastik indeks üzerinde etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak albitin %12 seviyesinde olduğunda deformasyon üzerinde etkili; ancak %20’ nin üzerinde olduğunda ise etkili bir hammadde olmadığı söylenebilir. Buna göre albit, deformasyon üzerinde belirli sınırlar içerisinde etkili olan bir hammaddedir.

Şekil 5.17 incelendiğinde, en düşük kalıntı kuvars miktarına sahip olan K1, K2 ve K3 kompozisyonlarının piroplastik deformasyonlarının da en düşük seviyede olduğu görülmektedir. Deformasyonu düşük olan bu 3 kompozisyonda temel SiO₂ kaynağı kuvars kumu yerine kil ve kaolendir. Bu nedenle sistemdeki SiO₂, çözünme hızı kuvarsa göre çok daha yüksek olan ince taneli killerden sağlanmaktadır. Bu kompozisyonlarda, SiO₂ yüksek bir hızla sisteme dahil olduğundan camsı faz içerisindeki SiO₂ seviyesinin yükselmesi ve bunun camsı faz viskozitesinde önemli miktarda bir artışa sebep olması sonucunda deformasyon önemli derecede azalmaktadır (Rambaldi ve ark., 2006). Ancak bu kompozisyonlardaki yüksek kil içeriğinin döküm ile şekillendirmede reolojik problemlere yol açtığı görülmüştür.

Çizelge 5.29. Kompozisyonların hammadde içerikleri

Hammadde	VC-STD	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9
Silis kumu	18	6	8	9	17	18	18	22,5	25	25
Albit	28	12	19	22	12	20	23	12,5	21	24
Kil	54	82	73	69	71	62	59	65	54	51

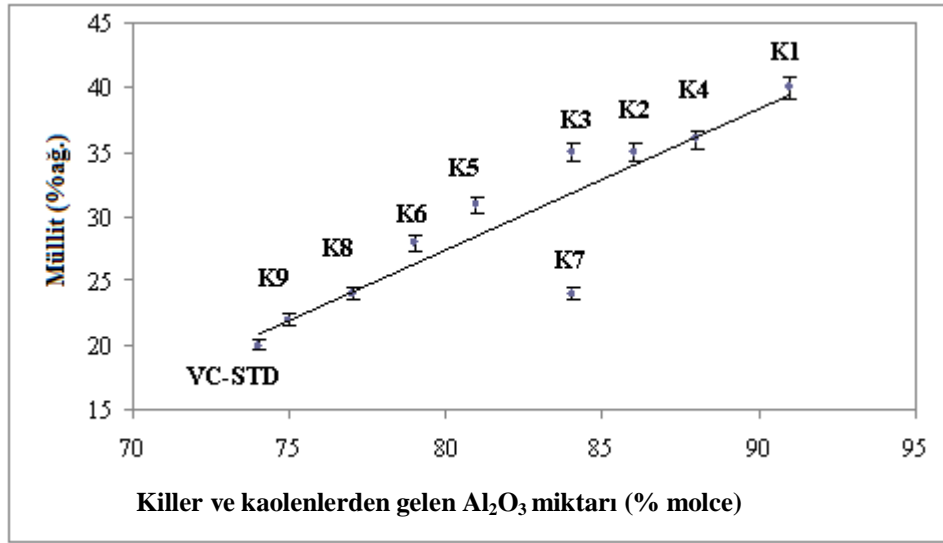
Başka bir açıdan değerlendirildiğinde, kompozisyonlarda artan kil içeriğine bağlı olarak deformasyonun azaldığı görülmektedir. En yüksek kil içeriğine sahip olan K1, K2, K4 reçetelerinin deformasyon değerleri en düşük seviyelerdedir. Ancak, laboratuvar denemeleri sırasında bu kompozisyonların şekillendirilmesinde reolojik problem yaşanmıştır. Bu noktadan hareketle kil içeriğinin %70 seviyesinin altında tutulmasının gerekli olduğu tespit edilmiştir. %69 kil içerikli K3 reçetesinde herhangi bir problem yaşanmamaktadır. Kil içeriğinin azalmasıyla birlikte deformasyon değerleri yükselmektedir. Standart reçete ile K8 ve K9 reçeteleri en düşük kil içeriğine sahip olan ve en yüksek deformasyonu sergileyen bünyelerdir. Kil içeriğinin %60-%70 aralığında olması reolojik problem yaşanmaksızın deformasyon açısından en iyi sonuçları sağlamaktadır.



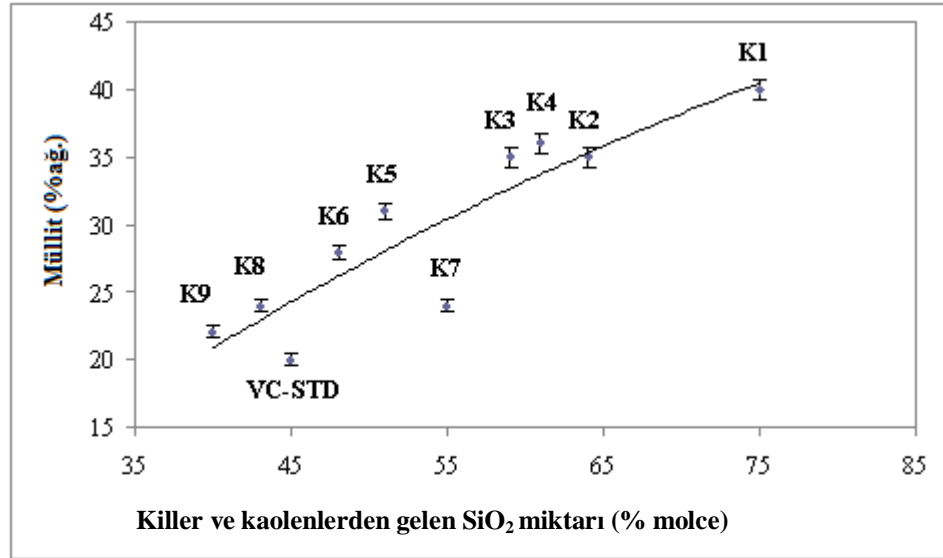
Şekil 5.22. Kompozisyonların hammadde içeriklerinin üçgen diyagramda gösterimi

Başlangıç hammaddeleri içerisinde düşük tane boyutuna sahip olan ve ince, reaktif SiO_2 ve Al_2O_3 kaynağı olan kil ve kaolenler müllit oluşumu üzerinde önemli etkiye sahiptir (Becker ve ark., 2000) ve reçetede başlangıç kil-kaolen miktarının artması müllit oluşumunu artırmaktadır. Porselen bünyelerde SiO_2 ve Al_2O_3 içeriği, plastik olmayan hammaddeler kuvars ve feldispattan ya da plastik hammaddeler olan kil-kaolen bileşiminden sağlanır. Bu tez çalışmasında, yeni tasarlanan kompozisyonlarda kaolinitten sağlanan SiO_2 ve Al_2O_3 miktarı artırılmıştır. Kaolinitten sağlanan Al_2O_3 miktarının ve SiO_2 miktarının müllit oluşumu üzerine etkisi sırasıyla Şekil 5.23 ve Şekil 5.24’ de sunulmaktadır. Reaktivitesi yüksek Al_2O_3 ve SiO_2 miktarı arttıkça, müllit miktarı artış göstermektedir. Alüminasilikat mineralleri gibi doğal müllit oluşturucular müllit üretiminde avantajlıdır çünkü bu mineraller içerisinde SiO_2 ve Al_2O_3 moleküler ölçekte karışmaktadır (Lundin, 1964).

Müilit fazının oluşumu ve kil ile feldispat kalıntıları arasındaki dağılımı, alkali ve alümina bileşenlerinin göreceli difüzyon hızları, temas yüzeyi ve difüzyon mesafeleri tarafından kontrol edilmektedir. Sonuç olarak reaktantların tane boyutunun düşürülmesi bir başka deyişle kil ve kaolenlerden gelen SiO_2 ve Al_2O_3 miktarlarının artırılması etkin bir difüzyon yaratarak müilit oluşumunu artırmaktadır (Carty ve Senapati, 1998).



Şekil 5.23. Kil-kaolen bileşiminden gelen Al_2O_3 miktarının müilit miktarı üzerine etkisi



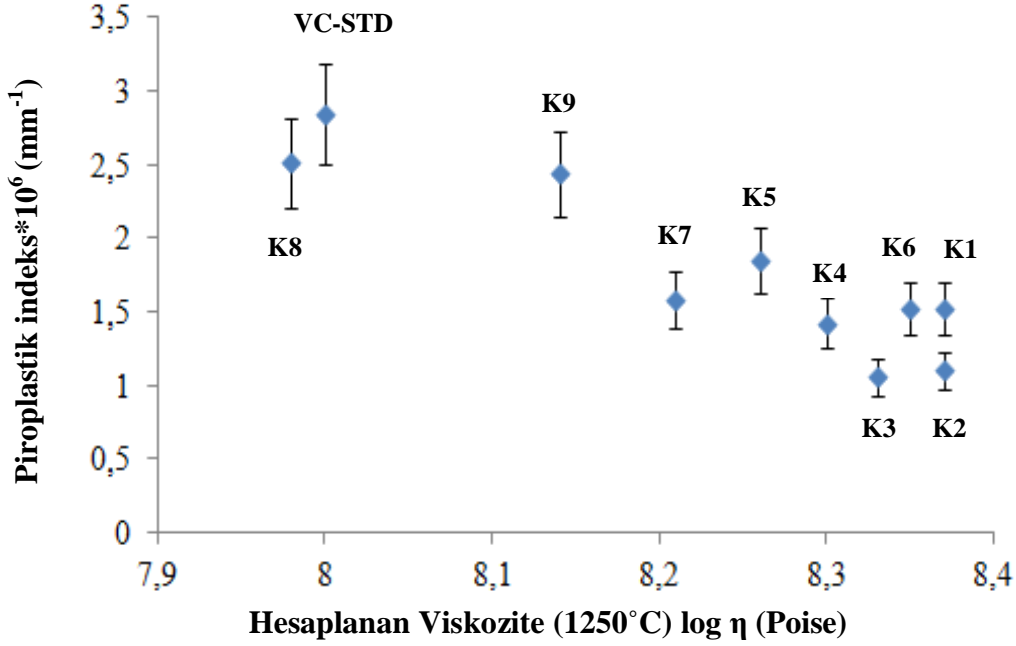
Şekil 5.24. Kil-kaolen bileşiminden gelen SiO_2 miktarının müilit miktarı üzerine etkisi

5.4.5. Viskozitenin piroplastik deformasyon üzerine etkisi

Kompozisyonların fleksimetre verileri kullanılarak hesaplanan viskozite ve piroplastik indeks değerleri Çizelge 5.30' da sunulmaktadır. Genel olarak viskozite değerlerindeki artışa bağlı olarak piroplastik indeks azalmaktadır. Şekil 5.25' de yer alan grafikte, bünye viskozitesinin piroplastik indeks üzerine etkisi gösterilmektedir. En düşük viskoziteye sahip olan standart kompozisyon VC-STD en yüksek piroplastik deformasyona sahiptir.

Çizelge 5.30. Fleksimetre verileri kullanılarak hesaplanmış viskozite ve piroplastik indeks değerleri

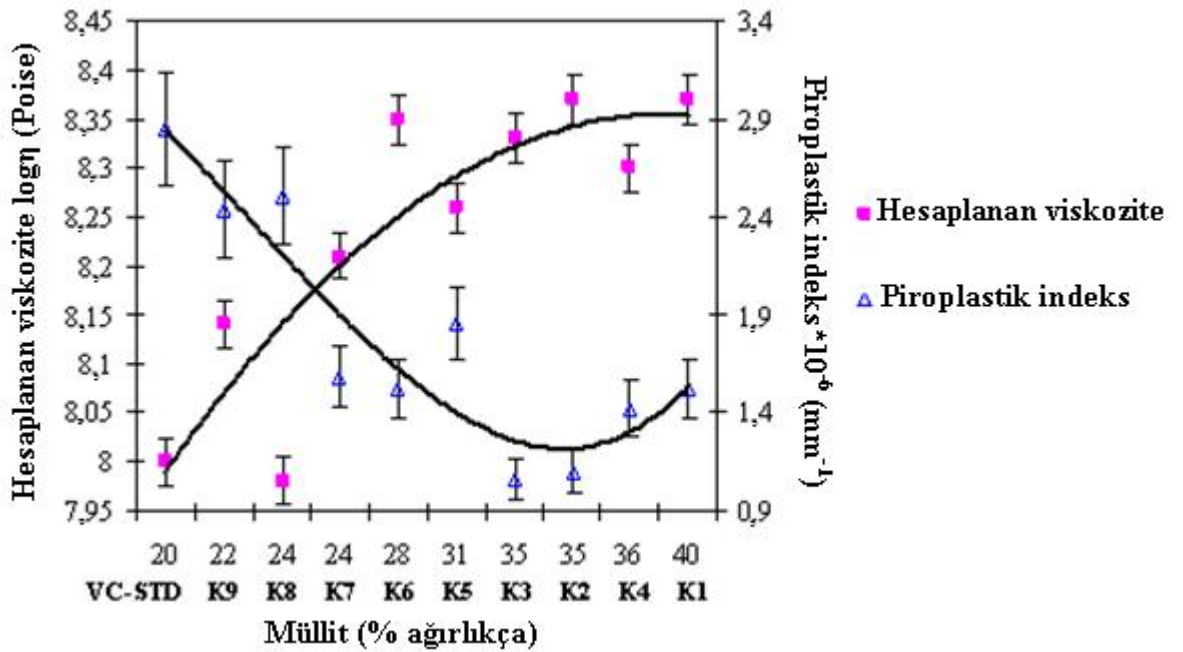
Kompozisyonlar	P.I. * 10 ⁶ (mm ⁻¹)	Hesaplanan Viskozite (1250°C) log η (Poise)
VC-STD	2,85±0,14	8,0±0,01
K1	1,52±0,07	8,37±0,02
K2	1,10±0,03	8,37±0,01
K3	1,06±0,04	8,33±0,01
K4	1,42±0,07	8,3±0,02
K5	1,85±0,08	8,26±0,01
K6	1,52±0,05	8,35±0,02
K7	1,58±0,05	8,21±0,01
K8	2,51±0,12	7,98±0,01
K9	2,44±0,10	8,14±0,02



Şekil 5.25. Viskozitenin deformasyon üzerine etkisi

Bu çalışmada hesaplanan viskozite değeri, tüm sistemin viskozitesidir. Bu nedenle sistemdeki kristal fazların da bu viskozite değeri üzerine etkisi bulunmaktadır. Dolayısıyla, bünyelerin deformasyon davranışı irdelenirken, pişirim sırasında oluşan camsı faz ile birlikte müllit kristallerinin miktarının birlikte değerlendirilmesi daha etkili olacaktır (Şekil 5.26). Pişirim sırasında oluşan camsı faz ve müllit birlikte deformasyon direncini etkileyen unsurlardır. Feldispatın ergitici etkisiyle bünye reaktif bir sıvı faz varlığında yoğunlaşır. Bu sıvı faz, kuvarı kısmen ve kili tamamen çözerek iğnemsiz, feldispatik cam içerisine gömülü müllit kristallerinin oluşumunu sağlar (Dana, 2003). Yüksek aspect oranına sahip ikincil müllit tanelerinin deformasyona karşı direnci yükselteceği düşünülmektedir. Ancak bu bakış açısındaki problem bu morfolojik yapıya sahip olan müllit tanelerinin miktarının düşük olmasıdır. En düşük viskoziteli sıvıyı içeren feldispat kalıntı bölgelerinde, ikincil müllit miktarı çok düşük olduğundan, bu bölgeler beklenen aksine deformasyon eğilimi en yüksek olan bölgelerdir. Kompozit sistemde sıvı matriksin etkisi ön plandadır (Porte ve ark., 2004). Tipik bir porselenin pişirimi sırasında 990°C’ de feldispat taneleri meta-kaolin kaynaklı SiO₂ ile reaksiyona girerek bir ötektik sıvısı oluştururlar. Oluşan ötektik sıvısı, alkali bakımından zengin ve silika bakımından fakir olduğundan düşük viskozite paketleri oluşturur.

Piroplastik deformasyonun $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde feldispat-müllit-tridimit/ SiO_2 ötektiği olan $990^\circ C$ ' de, bu düşük viskozite bölgelerine doğru olan akıştan dolayı başladığı düşünülmektedir. $1200^\circ C$ ' ye yaklaşıldığında kuvars çözünmesinin hızlanmasıyla birlikte camı fazdaki SiO_2 seviyesinin yükselmesiyle birlikte camı faz viskozitesinde önemli bir artış meydana gelir. Ancak camı faz yeterince SiO_2 çözerek doygun hale geldikten sonra, piroplastik deformasyonun düşürülmesi mümkün olmamaktadır (Rambaldi ve ark., 2007). Bu noktadan hareketle çalışılan sistemde deformasyonda görülen düşüşün, matrisin yüksek kil içeriği nedeniyle ince taneli silika bakımından zengin olmasına bağlı olarak sisteme dahil olan SiO_2 miktarının daha fazla olması ve bunun sonucunda camı faz viskozitesinin yükselmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Öte yandan müllit içeriği arttıkça sistem viskozitesi önemli ölçüde artmaktadır ve bu da piroplastik deformasyonun azalmasına neden olmaktadır.

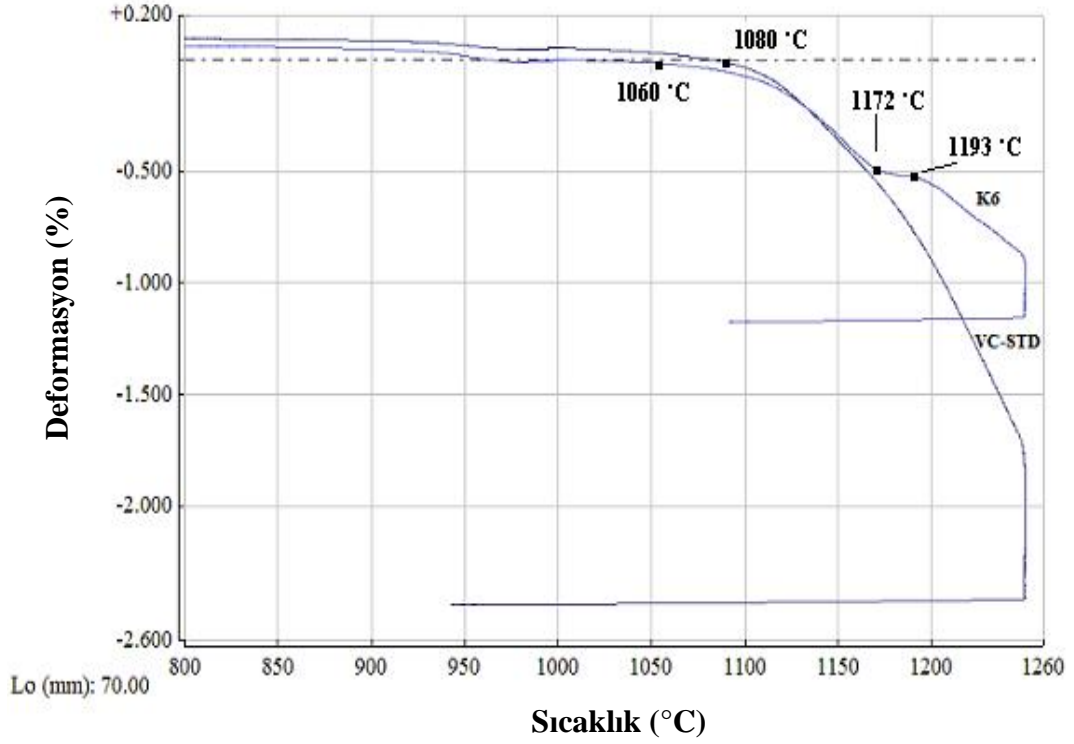


Şekil 5.26. Müllit miktarının viskozite ve piroplastik indeks üzerine etkisi

Tasarlanan reçetelerin deformasyon miktarını temsil eden piroplastik indeks değerleri (1,06-2,51) VC-STD'ninkinden (2,85) daha düşüktür. Reçetelerin piroplastik indeks değerleri sistemin yığın viskozitesinin artmasıyla birlikte düşüş göstermektedir (Şekil 5.26).

Vitreous-china porseleni gibi partikül süspansiyonu olan sistemlerde, partikül-sıvı süspansiyonunun yağın viskozitesi deformasyon davranışı üzerinde sıvı fazın viskozitesinden daha büyük etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Porte ve ark., 2004). Sıcaklığın yükseltilmesi hem sıvı faz miktarında artışa hem de sıvı fazın viskozitesinde düşüğe neden olur (Marquez ve ark., 2010). Ancak bu çalışmada, müllit kristallerinin oluşumu ve miktarının artmasıyla sistem viskozitesinin artarak piroplastik deformasyonda azalmaya neden olduğu açıkça ortaya konmuştur (Şekil 5.26). K6 bünyesinin müllit miktarı (ağ.%28) VC-STD' ye göre (ağ.%20) daha yüksek olduğundan daha yüksek viskoziteye sahiptir ($10^{8.35}$ P) ve bu durum piroplastik deformasyon direncinin artmasına neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar, Porte ve ark., 2004'ün çalışma sonuçları ile uyumludur. Bir başka deyişle, bu tez çalışmasında müllit miktarındaki artışın sistem viskozitesini yükselterek piroplastik deformasyonun düşmesinde önemli role sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

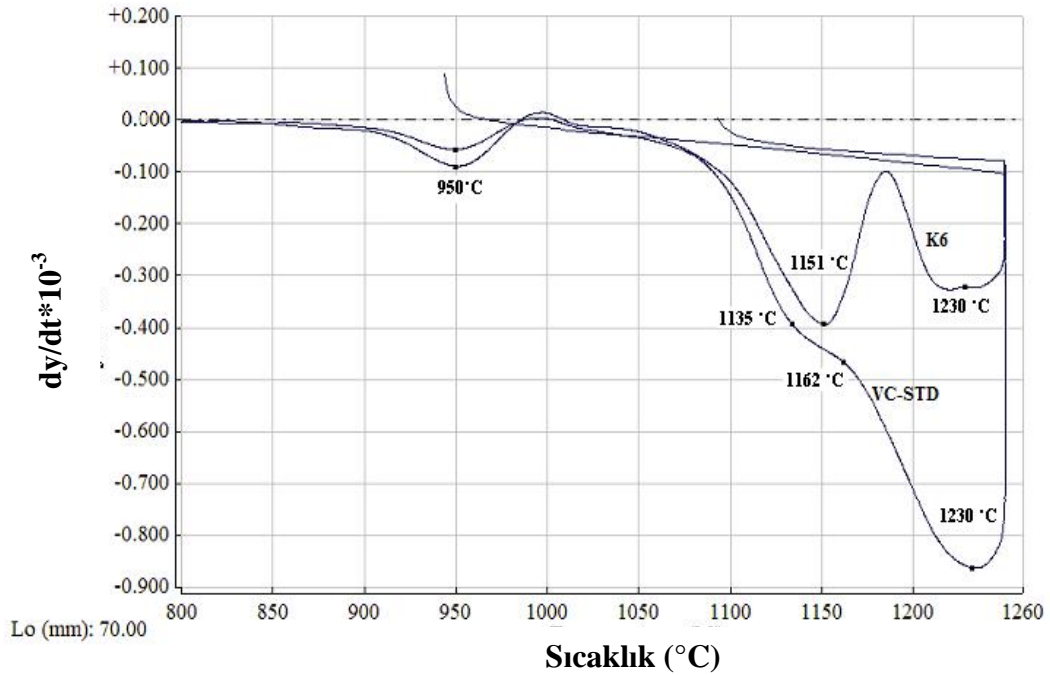
Çalışılan bünyeler içerisinde K1, K2 ve K3 bünyeleri en düşük piroplastik indeks ve su emme değerlerine sahip olmalarına rağmen ağırlıkça %80 seviyesindeki kil içerikleri nedeniyle şekillendirme işlemi sırasında reolojik problemler yaşanmaktadır. Buna karşın K4, K5 ve K6 reçeteleri düşük piroplastik indeks, düşük su emme ve uygun reolojik özelliklere sahiptirler. Bu reçeteler içerisinde K6 düşük deformasyonlu reçeteleri temsilen detaylı bir şekilde araştırılmak ve standart reçete VC-STD ile kıyaslamak amacıyla seçilmiştir. Fleksimetre, pişirim rejimi boyunca porselen bünyede meydana gelen deformasyonu hassas bir şekilde mikrometre seviyesinde ölçebilen optik bir cihazdır. Pişirim rejiminin her aşamasında bünyelerde meydana gelen deformasyon miktarları belirlenebilmektedir. VC-STD ve K6 bünyelerinin fleksimetre eğrileri Şekil 5.27' de yer alan grafikte gösterilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere, VC-STD reçetesinin deformasyon başlangıç sıcaklığı (1080°C), K6 bünyesininkinden (1060°C) daha yüksek olmasına rağmen, daha yüksek toplam deformasyon sergilemektedir.



Şekil 5.27. VC-STD ve K6 bünyelerinin deformasyon davranışı

Şekil 5.28’ de reçetelerin deformasyon hızlarını gösteren türev eğrileri yer almaktadır. Her iki bünyenin de deformasyon hızları 950°C’ de yüksek bir maksimum noktası sergilemektedir. 950°C’ de deformasyon hızında görülen bu artış, metakaolinin amorf silikaya dönüşümüyle birlikte sistemde ilk camsı fazın oluşumunu ve metakaolinin müllit fazının öncüsü olan bir spinel yapıya dönüşümü nedeniyle oluşmaktadır (Carbajal ve ark., 2007, Dana ve Das, 2004). 1050°C’ ye yaklaştığında feldispatların erimeye başlamasıyla birlikte küçülme (Çapoğlu, 2011) ve deformasyon artar. K6 bünyesinin erken başlayan deformasyonu yüksek sıcaklıklarda müllit oluşumu için gerekli olan sıvı fazların oluşumunun daha erken tamamlandığının göstergesidir. Standart bünye (VC-STD), 1135-1162°C sıcaklık aralığına kadar hızlı bir biçimde deforme olur. Bu bölgede deformasyon hızı, 1000°C’ye kadar devam eden metakaolin dönüşümü sonrasında 1100°C’nin üzerinde spinelden birincil müllit oluşumu meydana gelmesiyle (Marquez ve ark., 2010) azalmaktadır. Bu bölgeden sonra deformasyon 1230°C’ ye kadar artan bir hızla devam etmektedir.

Her iki bünyenin de 1230°C’ de deformasyon hızlarının en yüksek seviyede olduğu görülmektedir. K6 bünyesinin deformasyon hızı 1151°C’ de bir en yüksek değere ulaşmaktadır. Daha sonra, deformasyon hızı sıfıra yakın olan (-0,100) çok küçük bir değere düşmektedir ve deformasyon neredeyse durmaktadır. Devamında Şekil 5.27’ de görülmekte olan 1172-1193°C aralığındaki platoyu oluşturmaktadır. Bu aralıktan sonra deformasyon hızı tekrar artarak 1230°C’ de ikinci bir maksimum nokta oluşturmaktadır. Maksimum deformasyon hızı orta noktası olan bir sıcaklık aralığında oluşmaktadır (Şekil 5.28). Restrepo ve Dinger, 1995 farklı kompozisyona sahip porselenlerin küçülme eğrileri üzerinde “müllit oluşum platosu” adını verdikleri bir bölgenin tanımını yapmışlardır. “Müllit oluşum platosu” küçülme hızının azaldığı ve küçülme eğrisinin düzleştiği bir sıcaklık aralığını ifade etmektedir. Literatür bilgilerinin ışığında, K6 bünyesinin 1172-1193°C sıcaklık aralığında bir müllit oluşum platosu sergilediği buna karşın VC-STD’nin böyle bir oluşum sergilemeyerek artan bir hızla deformasyona uğradığını söylemek mümkündür (Şekil 5.28). Dolayısıyla, K6 bünyesinin düşük deformasyonu pişirim sırasında görülen bu müllit oluşum bölgesinin oluşumuyla ilişkilidir.

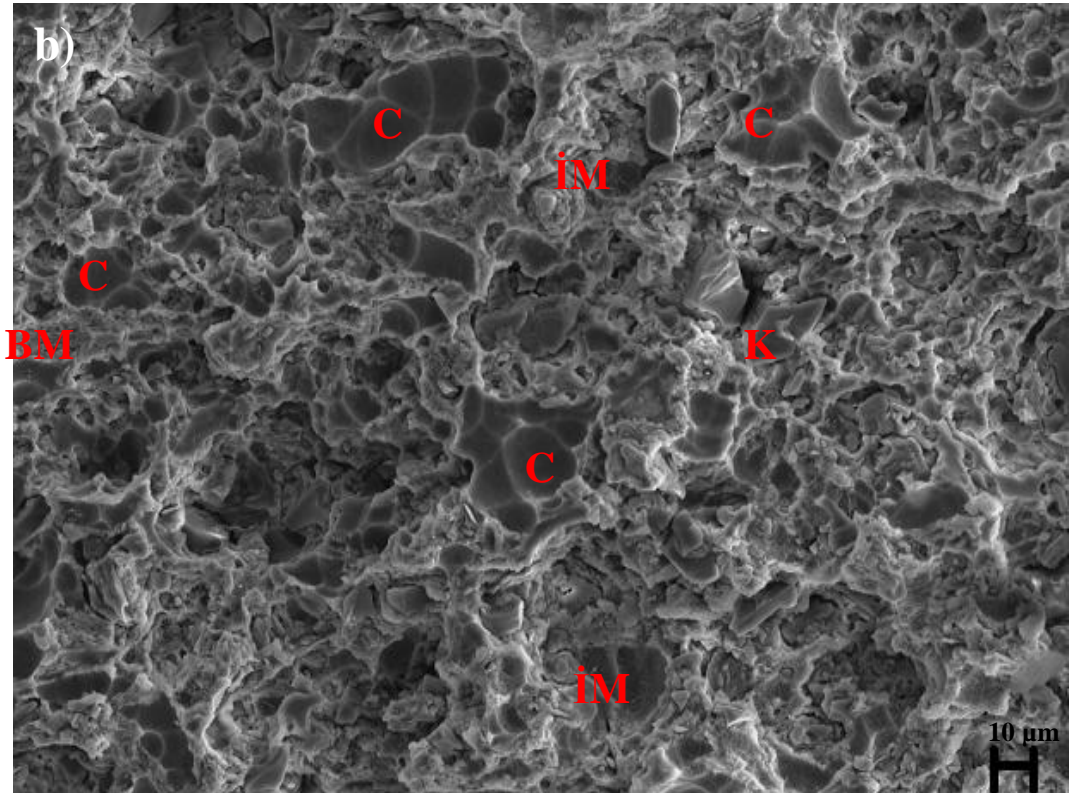
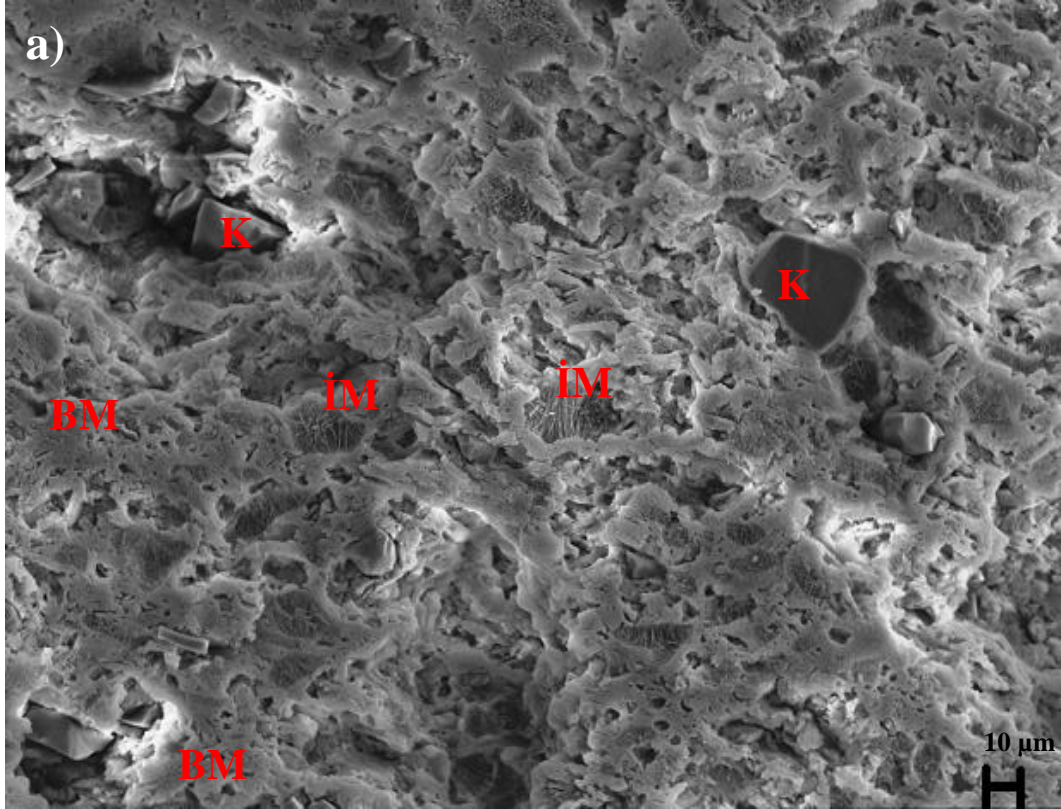


Şekil 5.28. VC-STD ve K6 bünyelerinin deformasyon hızlarının ıradede eden tırev eğrileri

5.4.6. Mikroyapının piroplastik deformasyon üzerine etkisi

Camsı sistemlerde iki tür müllit bulunmaktadır. Birincil müllit pişirim sırasında ilk oluşan müllit türüdür ve saf kilin bozunması sonucunda oluşmaktadır. Birincil müllitler mikroyapı içerisinde kübik yapıya sahip şekilde veya pullu bir görünümde yer almaktadırlar. İkincil müllitler ergiticinin bozunması ve kil ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan ve granüler ya da iğnemsî şekle sahip kristaller halinde görünen müllit türüdür (Lee ve ark., 2008). Yüksek sıcaklıklarda alkaliler feldispatların dışına difüze olduklarında ikincil müllit kristalleri çekirdeklenir ve büyür (Carty ve Senapati, 1998). X-ışınları kırınım teknikleri iki tür müllit kristali arasında ayırım yapma olanağı tanıyamadığından taramalı elektron mikroskobu teknikleri kullanılarak yapı içerisinde müllit türlerinin dağılımı araştırılmaktadır. Piroplastik deformasyonun önlenmesi ile pişirim sırasında müllit kristallerinin oluşumu arasında güçlü bir ilişki bulunmaktadır (Çapoğlu, 2011). Piroplastik deformasyonun mikroyapı içerisinde gelişen camsı faz ve müllit kristalleri ile olan ilişkisini araştırabilmek için taramalı elektron mikroskobu teknikleri kullanılmıştır. Bünyelerin kırık yüzeylerinin dağlanması ile elde edilen yüzeylerin geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 5.29.a ve b' de sunulmuştur.

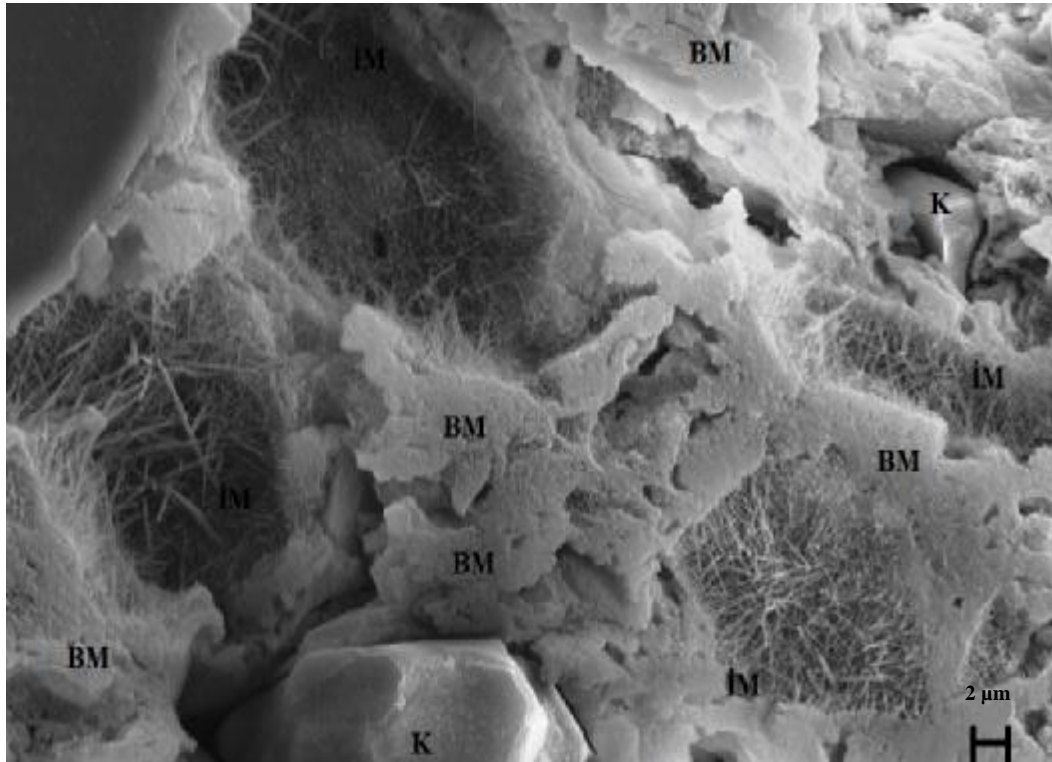
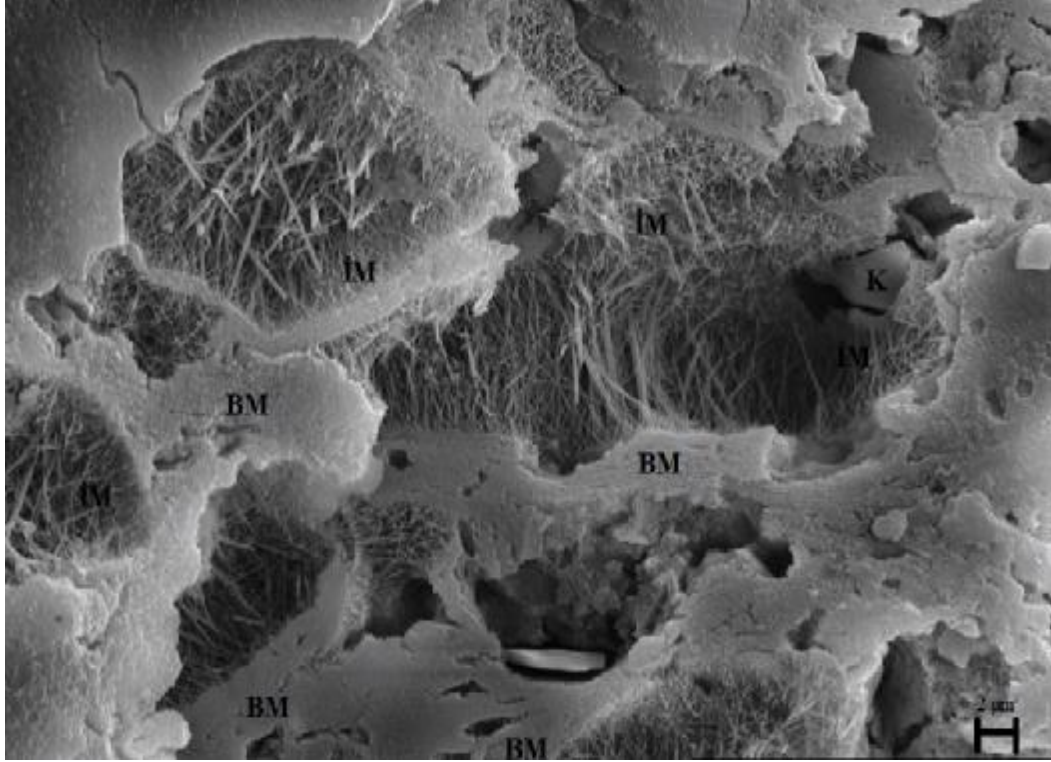
Şekil 5.29.a' da K6' nın genel mikroyapı görüntüsü incelendiğinde iğnemsî ikincil müllit kristallerinin mikroyapı içerisinde sürekli bir şekilde dağılmış oldukları görülmektedir. Buna ek olarak sistemin geneline dağılmış olan pullu bir görünüme sahip birincil müllit kristalleri de sistemde süreklidir. Sonuç olarak K6' nın genel mikroyapısında her noktada müllit kristallerinin bulunması nedeniyle boş camsı faz bölgelerine rastlanmamaktadır. Buna karşın Şekil 5.29.b' deki VC-STD' nin genel mikroyapısında müllit kristalleri içermeyen boş camsı bölgeler yer almaktadır. VC-STD' nin bazı bölgelerinde yer alan ikincil müllit kristallerinin K6' da yer alanlara göre daha ince ve gelişmemiş oldukları açıkça görülmektedir. Genel olarak K6' nın miktarsal faz analiz sonuçları (Çizelge 5.28) ile uyumlu biçimde VC-STD' ye göre daha fazla müllit kristali içerdiği görülmüştür.



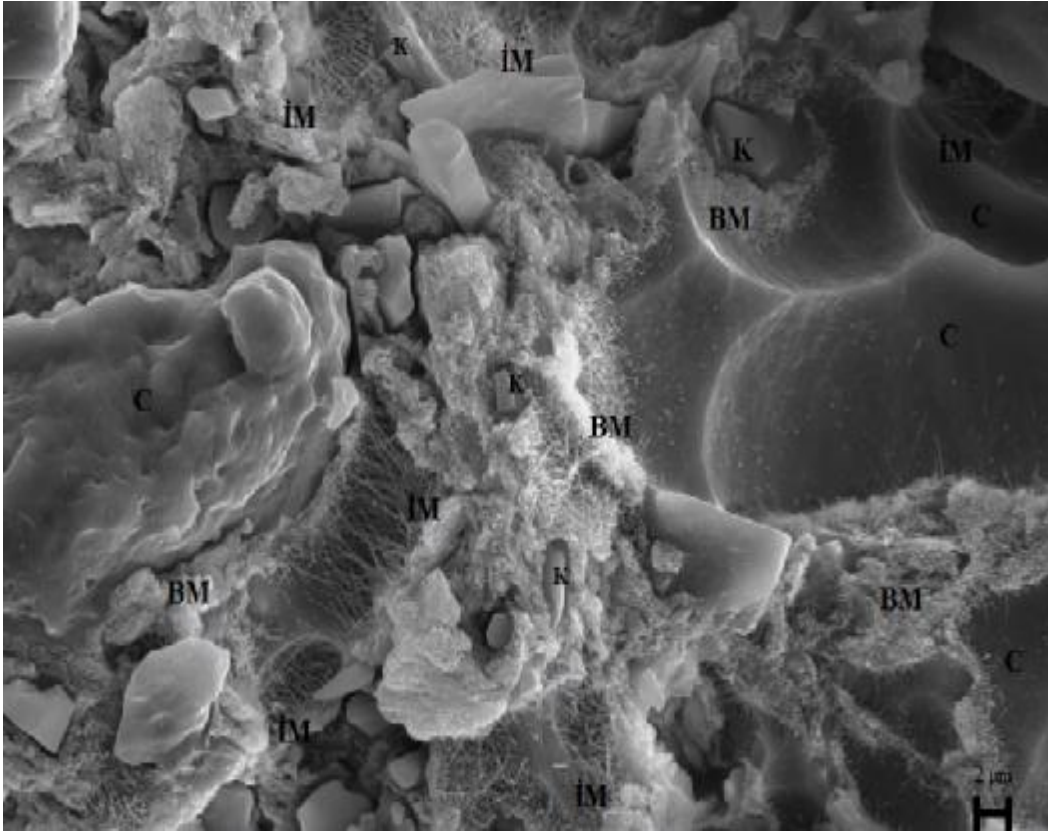
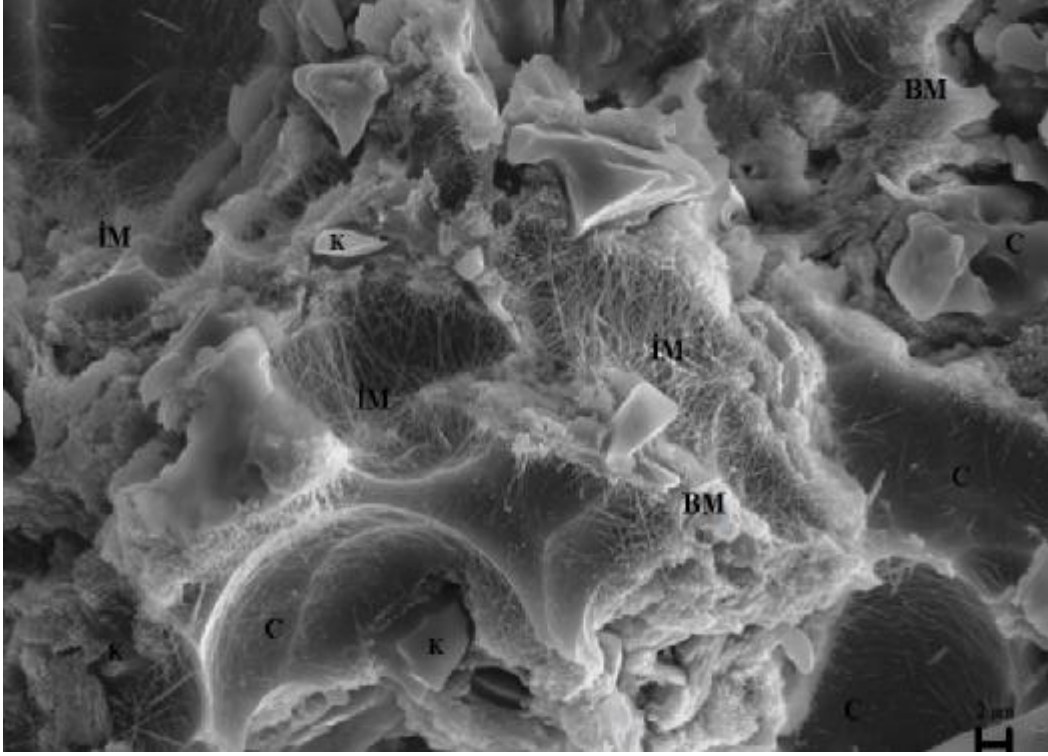
Şekil 5.29. Pişmiş bünyelerin dağlanmış kırık yüzeylerinden alınan geri yansıyan elektron görüntüleri a) K6 bünyesi b) VC-STD bünyesi (C: camsız faz, BM: birincil müllit, İM: ikincil müllit, K:kuvars)

Şekil 5.30' da K6 bünyesinin ve Şekil 5.31' de VC-STD' nin yüksek büyütmelelerde alınmış geri yansıyan elektron görüntüleri sunulmuştur. Şekil 5.30' da feldispat bölgeleri içerisinde kristallenmiş iğnemsii ikincil müllitler ve kil bölgelerinden oluşmuş pul pul dağılmış birincil müllit kristalleri detaylı bir şekilde görülebilmektedir. K6' nın içerisinde yer alan hem birincil hem de ikincil müllit kristallerinin VC-STD' nininkilere göre daha yoğun ve mikroyapıda daha sürekli olduğu göze çarpmaktadır. VC-STD bünyesinin müllit kristali içermeyen geniş camı faz bölgeleri içerdiği açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.31). Bu camı bölgeler, pişirim sırasında en düşük viskoziteye sahip olan sıvı faz bölgeleridir ve pişirim sonrasında mikroyapı içerisinde feldispatik kalıntılar olarak yer alırlar. Pişirim sırasında sıvı matris olan bu bölgeler, aslında ikincil müllitlerin kristallenebilecekleri ortamlardır. İkincil müllit kristalleri yalnızca bir eriyikten kristallenme yoluyla oluşmaktadır. Feldispatlar ve killer arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan amorf alüminasilikat gerekli olan sıvıyı sağlamaktadır (Restrepo ve Dinger, 1995). Uzun iğnemsii müllit kristalleri mikroyapı içerisinde her yönde düzensiz bir şekilde dağılarak üç boyutlu bir ağ yapı oluşturarak camı matrisi güçlendirir ve pişirim sırasında deformasyonu önlerler (Restrepo ve Dinger, 1995, Çapoğlu, 2011). Ancak, VC-STD bünyesindeki problem, ikincil müllit kristallerinin bu feldispatik bölgelerdeki oluşum miktarının az olması nedeniyle viskoziteyi yeterince artıramamaktadır. Bu nedenle VC-STD' nin deformasyon eğilimi yüksektir. Piroplastik deformasyon, çevresinde yüksek viskoziteli camı faz bölgeleri ve/veya kristal inklüzyonları yer alan düşük viskoziteli cam bölgeleri nedeniyle oluşmaktadır (Carty, 2002). K6 bünyesinin mikroyapı görüntülerinde ise, boş camı bölgeler yer almamaktadır. Feldispatik sıvılardan kristallenen ikincil müllitler tüm mikroyapıda sürekliidir. K6 bünyesinde yer alan ikincil müllitler, yüksek viskoziteli alanlar oluşturarak deformasyon direncini artırırılar.

Sonuç olarak; piroplastik deformasyonun önlenmesinde, feldispatik camı bölgelerden kristallenecek oluşmaları sebebiyle, ikincil müllitler belirgin bir etkiye sahiptir. Çünkü, piroplastik deformasyon düşük viskoziteli camı bölgelerin akışkanlığı nedeniyle oluşmaktadır. Bu bölgelerden ikincil müllit kristallenmesinin piroplastik deformasyonu düşürdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 5.30. K6' nın 5000X büyütmede alınmış geri yansıyan elektron görüntüleri. (C: camsız faz, BM: birincil müllit, İM: ikincil müllit, K:kuvars)



Şekil 5.31. VC-STD' nin 5000X büyütmede alınmış geri yansıyan elektron görüntüleri. (C: camsı faz, BM: birincil müllit, İM: ikincil müllit, K:kuvars)

5.4.7. Geliştirilen reçetelerin endüstriyel test numuneleri yardımıyla piroplastik davranışının incelenmesi

Bölüm 5.4.2.' de gerçekleştirilen kompozisyon tasarımı çalışmaları sonucunda geliştirilen reçetelerin endüstriyel olarak üretilebilirliği değerlendirildiğinde, bazı reçetelerin endüstriyel üretim koşullarına uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. K2 kompozisyonu en düşük su emme ve deformasyon değerine sahip olmasına rağmen yüksek kil içeriği nedeniyle reoloji sorunu ortaya çıkmıştır ve çamurda uygun döküm yüzeyi ve paketlenme elde edilememiştir. Şekillendirme aşamasında reolojik problemler görülen K1 ve K4 reçeteleri de döküm ile şekillendirilmeye uygun değildir. K8 ve K9 kompozisyonları ise standart reçeteninkine yakın olan piroplastik indeks değerleri nedeniyle çalışmanın ileriki aşamalarına dahil edilmemiştir. Bu nedenle, piroplastik indeks değerleri standart reçeteye göre daha düşük olan ve döküm sırasında reolojik problem göstermeyen K3, K5, K6 ve K7 reçeteleri, büyük boyutlu endüstriyel deformasyon numuneleri biçiminde şekillendirilerek laboratuvar tipi elektrikli fırında 1250 °C tepe sıcaklığında pişirilmiştir. Kompozisyonların kuru ve pişmiş küçülme ile su emme değerleri ölçülmüştür. Karakterizasyon sonuçları Çizelge 5.31' de sunulmuştur.

Çizelge 5.31. Elektrikli fırında pişirilen numunelerin karakterizasyon sonuçları

Numune Kodu	Na ₂ O/K ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	Kuru küçülme (%)	Pişme küçülmesi (%)	Piroplastik deformasyon (mm)	Su emme (%)
VC-STD	3,9	4,7	16,95	2,98	12,12	45	0
K3	5	3	23	2,1	11	21	1,27
K5	3	4	23	1,89	10,91	27	0,43
K6	5	4	23	1,88	10,4	25	0,26
K7	1	5	23	2,4	10,5	30	0,46

Fleksimetre analizleri sonucu elde edilen piropplastik indeks değerleri ile (Çizelge 5.30), Çizelge 5.31' de sunulmuş olan büyük numunelerin laboratuvar fırınında pişirimi sonucu elde edilen deformasyon değerleri paralellik göstermiştir. Piropplastik indeks değeri düşük olan K3, aynı zamanda en düşük deformasyona sahiptir. K6 reçetesi hem piropplastik indeks hem de deformasyon bakımından K5 ve K7 reçetelerinin arasında yer almaktadır. Sonuçlar arasındaki paralellik, fleksimetrede gerçekleştirilen çalışmanın endüstriyel yöntemler ile belirlenen deformasyon değerleriyle uyumlu olduğunu göstermesi açısından önem taşımaktadır. Bu durum fleksimetre cihazı ile gerçekleştirilen hassas ölçüm sonuçlarının endüstriyel test numuneleri ile elde edilen analiz sonuçları ile uyumlu olduğunu göstermekte ve fleksimetrenin endüstriyel analizler için güvenilir bir biçimde kullanılabileceğini belirtmektedir. Fleksimetre numuneleri ile elektrikli fırında pişirilen aynı kompozisyona ait numunelerin su emme değerleri karşılaştırıldığında ise deformasyon davranışlarında görülen aynı paralellik görülememektedir. Genel olarak büyük numunelerin su emme değerleri, fleksimetre numunelerine oranla daha düşüktür. Bu durumun sebebinin, analiz gruplarının çamur litre ağırlıklarının farklı olması olduğu düşünülmektedir. Fleksimetre analizinde kullanılan numuneler, yüksek kil içeriği olan kompozisyonların şekillendirilebilmesi amacıyla endüstriyel olarak kullanılan 1795 g/L değerinden daha düşük tutularak 1760 g/L değerinde çalışılmıştır. Laboratuvar fırınında pişirilen büyük boyutlu deformasyon numunelerinin ve beraberinde hazırlanan su emme ve küçülme numunelerinin çamur litre ağırlığı ise endüstride kullanılmakta olan 1795 g/L değeridir. Laboratuvar fırınında pişirilen numuneler yüksek litre ağırlığına sahip olmaları nedeniyle oluşan daha etkin paketlenme sonucunda fleksimetrede pişirilen düşük litre ağırlıklı numunelere oranla daha düşük su emme değerlerine sahip olmuşlardır. Sonuç olarak litre ağırlığının su emme üzerine etkili olduğu gözlemlenirken, litre ağırlığının kompozisyonların piropplastik deformasyonları arasındaki ilişki üzerine etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

6. K6 REÇETESİNİN DÜZENLENMESİNE YÖNELİK YAPILAN ÇALIŞMALAR

K6 reçetesi, deformasyon ve aynı zamanda su emme değerinin düşük olmasının yanı sıra, reolojik özellikleri bakımından çalışılabilir bir reçete olduğundan oldukça başarılı bir kompozisyondur. Ancak bu reçetenin daha da başarılı konuma getirilebileceği düşünülerek üzerinde ek çalışmalar yapılmasına karar verilmiştir. Tezin bu bölümünde K6 reçetesi üzerinde iki farklı çalışma gerçekleştirilmiştir. Birincisinde, K6 reçetesinin kalınlık alma özelliğini geliştirmek amacıyla, reçetede iki farklı kaolen arasındaki oranı düzenlemeye yönelik yeni reçeteler oluşturulmuştur. İkinci grupta yer alan reçeteler ise K6 kompozisyonuna spodumen ilavesinin etkilerini araştırmak amacıyla oluşturulmuştur. Her iki çalışmada yapılan düzenlemeler hem ağırlıkça yaklaşım hem de Seger formulasyonu yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilerek bu iki yöntemin yeni kompozisyonlar geliştirmeye uygunluğu karşılaştırılmıştır.

6.1. K6 Reçetesinde Kaolenler Arasındaki Oranın Düzenlenmesi

6.1.1. Kaolenler arasındaki oranın ağırlıkça yaklaşım ile düzenlenmesi

K6 kompozisyonu; kuvars, sodyum feldispat, 3 çeşit kil ve 2 çeşit kaolenden oluşmaktadır ve hammadde içeriği Çizelge 6.1’de verilmiştir. Çizelge 6.1’ de yer alan bileşime bakıldığında K6 reçetesinin kaolen içeriğinde % 46 oranında kaolen-1 ve % 2 oranında kaolen-2 kullanılmasından dolayı homojen bir dağılım olmadığı anlaşılmaktadır. Reçetede kaolen-1 miktarının kaolen-2 miktarına göre çok fazla oluşunun ürün üretimi sırasında problemlere sebep olabileceği düşünülmüştür. Kaolen içeriğindeki heterojenliğin kalınlık alma özelliğinde problem oluşturabileceği düşünülerek K6 reçetesinin kaolen içeriğinde düzenlemeler gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 6.1. K6 bünyesinin hammadde bileşimi

Hammadde	Miktar (%)
Kil-1	3
Kil-2	5
Kil-3	3
Kaolen-1	46
Kaolen-2	2
Sodyum Feldispat	23
Kuvars	18

Killerin yüksek sıcaklık dönüşümleri temelde kimyasal ve mineralojik kompozisyonundan ve tane boyut dağılımından etkilenmektedir (Pardo ve ark., 2011). Bu dönüşümler son bünye oluşumu üzerinde önemli etkiye sahip olduğundan çalışmada kullanılan killerin ve iki tür kaolenin karakterizasyon sonuçları tüm bünyenin özellikleri bakımından önem taşımaktadır. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri daha önceki bölümde, Çizelge 5.1’ de ve kil ve kaolenlerin tane boyut dağılımı analizleri Çizelge 5.2’ de sunulmuştur.

İki kaolenin kimyasal analiz sonuçları karşılaştırıldığında, kaolen-2’ nin başta K_2O olmak üzere alkali oksit içeriklerinin kaolen-1’ den daha yüksek olduğu görülmektedir. Tane boyut dağılımları incelendiğinde ise, kaolen-1’in ortalama $0,92 \mu m$ olan tane boyutu ile kaolen-2’ye göre daha ince taneli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ham halde kaolenlerin XRD sonuçları kullanılarak MAUD yöntemi ile miktarsal faz analizleri gerçekleştirilmiş ve kaolenlerin kaolinit, illit ve kuvars faz içerikleri Çizelge 6.2’ de sunulmuştur.

Çizelge 6.2. Kaolenlerin MAUD yöntemi ile belirlenen mineralojik içerikleri (% ağırlıkça)

	Kaolinit	İllit	Kuvars
Kaolen-1	$74,77 \pm 0,8$	$18,25 \pm 0,2$	$6,97 \pm 0,1$
Kaolen-2	$68,52 \pm 0,7$	$29,99 \pm 0,3$	$1,48 \pm 0,08$

Elde edilen sonuçlar iki tür kaolenin fiziksel, kimyasal ve mineralojik açıdan oldukça farklı olduğunu göstermiştir. Bu farklılıkların pişirim sonrası fiziksel özelliklere ne şekilde yansıdığını belirlemek amacıyla, kaolenler tek başlarına % 50 oranında sert hammaddeler (kuvars ve feldispat) ile karıştırılarak bir çamur elde edilmiş ve bu çamur alçı kalıplarda şekillendirilmiştir. Çanak biçimindeki kalıplarda bir saat boyunca bekletilme sonrasında alınan kalınlık miktarı ölçülmüştür. Bünyelerin pişirim sonrası deformasyon, su emme, küçülme özellikleri tespit edilmiştir. Kaolenlerin karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.3' de yer almaktadır.

Çizelge 6.3. Kaolenlerin karakterizasyon sonuçları

	Kaolen-1	Kaolen-2
Deformasyon (mm)	32	58
Su emme (%)	0,9±0,1	0±0,01
Pişmiş küçülme (%)	11,6±0,78	12,7±0,85
Kalınlık alma (mm)	12	14

Çizelge 6.3' de yer alan sonuçlara göre kaolen-2' nin yüksek alkali oksit içeriğinden dolayı daha fazla pişme küçülmesi göstererek daha fazla camlaştığı ve % 0 su emme değerine ulaştığı görülmektedir. Ayrıca, piroplastik deformasyon değerinin kaolen-1' e göre oldukça yüksek olması da dikkat çekicidir.

Buna karşın, kaolen-2' nin kalınlık almasının daha yüksek olduğu görülmektedir. Genel olarak killerde tane boyutu plastiklik özelliği ile ters orantılıdır (Galos, 2011). Tane boyutu azaldıkça plastiklik artar, ancak kalınlık alma verimi azalır. Daha iri taneli olan kaolen-2' nin (Çizelge 5.2) plastiklik özelliği kaolen-1' e göre daha düşük olacağından kalınlık alma verimi daha yüksektir. Bu nedenle, kaolen-2 ilavesinin artmasıyla K6 reçetesinin kalınlık alma özelliğinin geliştirilebileceği kanısına varılmıştır. Ancak kaolen-2 miktarı artırılırken, K6 reçetesinin deformasyon, su emme ve küçülme özelliklerini olumsuz yönde etkilenmemesine dikkat edilmiştir. Bu amaçla doğru kaolen-1 ve kaolen-2 kombinasyonunu belirleyebilmek için C1, C2 ve C3 reçeteleri geliştirilmiştir. C1, C2 ve C3' de diğer tüm hammadde miktarları K6 ile aynı olacak şekilde sabit tutulmuş, buna karşın kaolen-2 miktarı sırasıyla %12, 24 ve 36 oranlarında artırılmıştır.

Artırılan kaolen-2 miktarına karşılık kaolen-1 azaltılmış ve toplam kaolen miktarı % 48 olarak sabit tutulmuştur. Reçetelerin bileşimleri Çizelge 6.4’ de yer almaktadır.

Çizelge 6.4. Reçetelerin hammadde içerikleri (% ağırlıkça)

Hammadde	K6	C1	C2	C3
Kil-1	3	3	3	3
Kil-2	5	5	5	5
Kil-3	3	3	3	3
Kaolen-1	46	36	24	12
Kaolen-2	2	12	24	36
Sodyum Feldispat	23	23	23	23
Kuvars	18	18	18	18

Hazırlanan çamurlar fleksimetre analizi için uygun boyutlarda ($87 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$) şekillendirilerek pişirim sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fleksimetre analizi ve Eşitlik 2.3 ile hesaplanan piropplastik indeks (PI) ve Eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanan bünye viskozitesi, özel şekilli büyük deformasyon numunesine ait deformasyon tayini, su emme ve küçülme testlerinin sonuçları Çizelge 6.5’ de sunulmuştur.

Çizelge 6.5. Karakterizasyon sonuçları

	K6	C1	C2	C3
PI * $10^6(\text{mm}^{-1})$	1,52±0,07	1,94±0,08	2,44±0,12	3,18±0,14
1250°C’deki bünye viskozitesi log η (Poise)	8,35±0,02	8,13±0,02	8,04±0,01	7,98±0,01
Deformasyon (mm)	26	29	35	43
Su emme (%)	0,26±0,04	0,00±0,01	0,00±0,01	0,04±0,01
Pişmiş küçülme (%)	10,40±0,35	11,20±0,66	11,26±0,42	11,80±0,56
Kalınlık alma (mm)	6,27	6,95	7,58	10,65

Çizelge 6.5' de yer alan sonuçlara göre, bünyede artan kaolen-2 miktarına bağlı olarak, kalınlık alma miktarı artmaktadır. Bu durum endüstriyel üretim açısından döküm süresinin kısılması ve üretim verimliliğinin artması açısından önem taşımaktadır. Ancak artan kaolen-2 ilavesiyle birlikte, deformasyon eğiliminin arttığı ve bünye viskozitesinin azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte su emme miktarında düşme ve küçülme miktarında artışlar görülmektedir. Bu durum, bünyede kaolen-2 artışının daha etkin bir sinterleme sağlayarak su emmeyi düşürdüğünü göstermektedir. Reçetedeki değişimlerin mikroyapıyı oluşturan fazların miktarlarını değiştireceği düşünülerek MAUD yöntemi ile miktarsal faz analizi yapılmıştır. Bünyelerin faz içerikleri Çizelge 6.6' da sunulmuştur.

Çizelge 6.6. 1250°C'de pişirilen bünyelerin MAUD yöntemi ile belirlenen faz içerikleri (% ağırlıkça)

Bünyeler	Camsı faz	Müllit	Kalıntı Kuvars
K6	48±0,7	28±0,5	24±0,3
C1	50±0,7	26±0,4	24±0,5
C2	52±0,7	25±0,4	23±0,4
C3	52±0,6	25±0,3	23±0,2

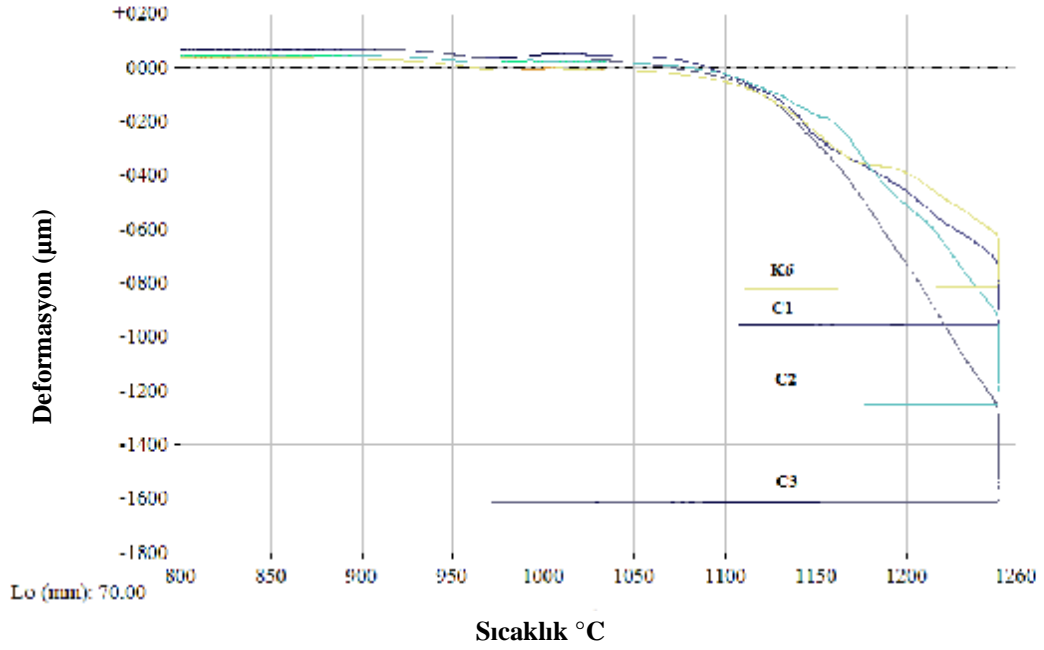
Çizelge 6.6' ya göre, bünyeler içerisinde kaolen-2 miktarı yüksek olan reçetelerin camsı faz miktarlarında artış olduğu görülmektedir. Bu durum kaolen-2 miktarındaki artış ile birlikte su emme miktarındaki azalmayı açıklamaktadır. Killerde ergitici parametresi olarak bilinen $Fe_2O_3+CaO+MgO+Na_2O+K_2O$ toplamı su emme ve küçülme özellikleriyle ilişkilidir (Dondi ve ark., 2008, Bakır, 2011). Alkali toplamı arttıkça kilin küçülmesi artar ve su emmesi azalır. Belirtilen ergitici parametresi, kaolen-1 için 2,11 iken kaolen-2 için 4,45 seviyesinde olduğundan bünyede kaolen-2 miktarının artışı su emmede azalmaya ve pişme küçülmesinde artışa sebep olmaktadır.

Mineralojik faz içerikleri killerin bünye içerisindeki etkilerini belirleyen bir diğer faktördür. Kil içerisinde kaolinit artışı müllit oluşumunu artırırken, illit miktarındaki artış camsı faz oluşumunu artırarak daha etkin sinterlenmeyi sağlamaktadır (De Noni ve ark., 2008). Buna göre kaolen-1' den gelen kaolinit içeriği, K6 ve C1 bünyelerinde müllit miktarını artırmıştır.

Yüksek illit içerikli olan kaolen-2' nin bulunduğu C2 ve C3 bünyelerinde ise yüksek miktarda camı faz oluşmuştur.

Ayrıca, pişirim sonrasında faz içerikleri aynı olan C2 ve C3 bünyelerinin (Çizelge 6.6) deformasyon miktarlarının farklı olması (Çizelge 6.5) bir diğer önemli sonuçtur. Bu iki bünyenin kristal ve camı faz miktarları eşit olmasına rağmen, C3 bünyesinin deformasyonu C2' den daha yüksektir. Bu durum, bünyelerin camı faz kompozisyonlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. C3 bünyesi içerisinde, ergitici parametresi yüksek olan kaolen-2' miktarı C2' ye göre daha fazla olduğundan; C3 bünyesinin camı fazı C2' nin camı fazına oranla daha fazla alkali ve toprak alkali iyonu bulundurmaktadır. Bu durum C3 bünyesinin camı faz viskozitesini düşürücü bir etki yaratmaktadır. Camı faz viskozitesinin düşük olmasına bağlı olarak bünye viskozitesi de düşmektedir. C3' ün bünye viskozitesi C2' ninkinden daha düşüktür. Bunun sonucunda C3, C2' den daha fazla deformasyona uğramaktadır (Çizelge 6.5). Camı faz kompozisyonu, camı fazın viskozitesini etkileyerek tüm bünyenin viskozitesi ve piroplastik deformasyonu üzerinde etkiye sahip olmaktadır.

Bünyelerin sıcaklığa bağlı olarak deformasyon davranışları fleksimetre analizi ile belirlenmiştir (Şekil 6.1). Kaolen-1 içeriği en yüksek olan ve dolayısıyla kaolinit minerali bakımından zengin olan reçeteler K6 ve C1'in deformasyonu diğer reçetelere göre daha düşüktür. Elde edilen sonuçlar, kaolenlerde bulunan yüksek kaolinit içeriğinin daha fazla müllit fazı oluşturabileceği sonucunu doğrulamaktadır (Çizelge 6.6). Müllit oluşumu sinterlenme sırasında küçülme eğrilerinde "müllitleşme platoları" olarak adlandırılan düzlükler oluşturmaktadır (Restrepo ve Dinger, 1995). Bu durum deformasyon eğrilerinde de görülmektedir. Şekil 6.1' de yer alan deformasyon eğrileri incelendiğinde, 1150-1200°C aralığında K6 ve C1 bünyelerinin deformasyon eğrilerinin eğiminde yer alan düşme müllit oluşumunun yapıda yarattığı direnç nedeniyle oluşmaktadır. Düşük müllit içerikli C2 ve C3 bünyelerinde ise deformasyon eğilimi sürekli olarak artış göstermektedir. C2 ve C3 bünyelerindeki hızlı deformasyon artışlarının bir sebebi de bünyelerin viskozite değerlerinin K6 ve C1 bünyelerine oranla düşük olmasına bağlı olarak deformasyon dirençlerinin düşük olmasıdır (Çizelge 6.5).

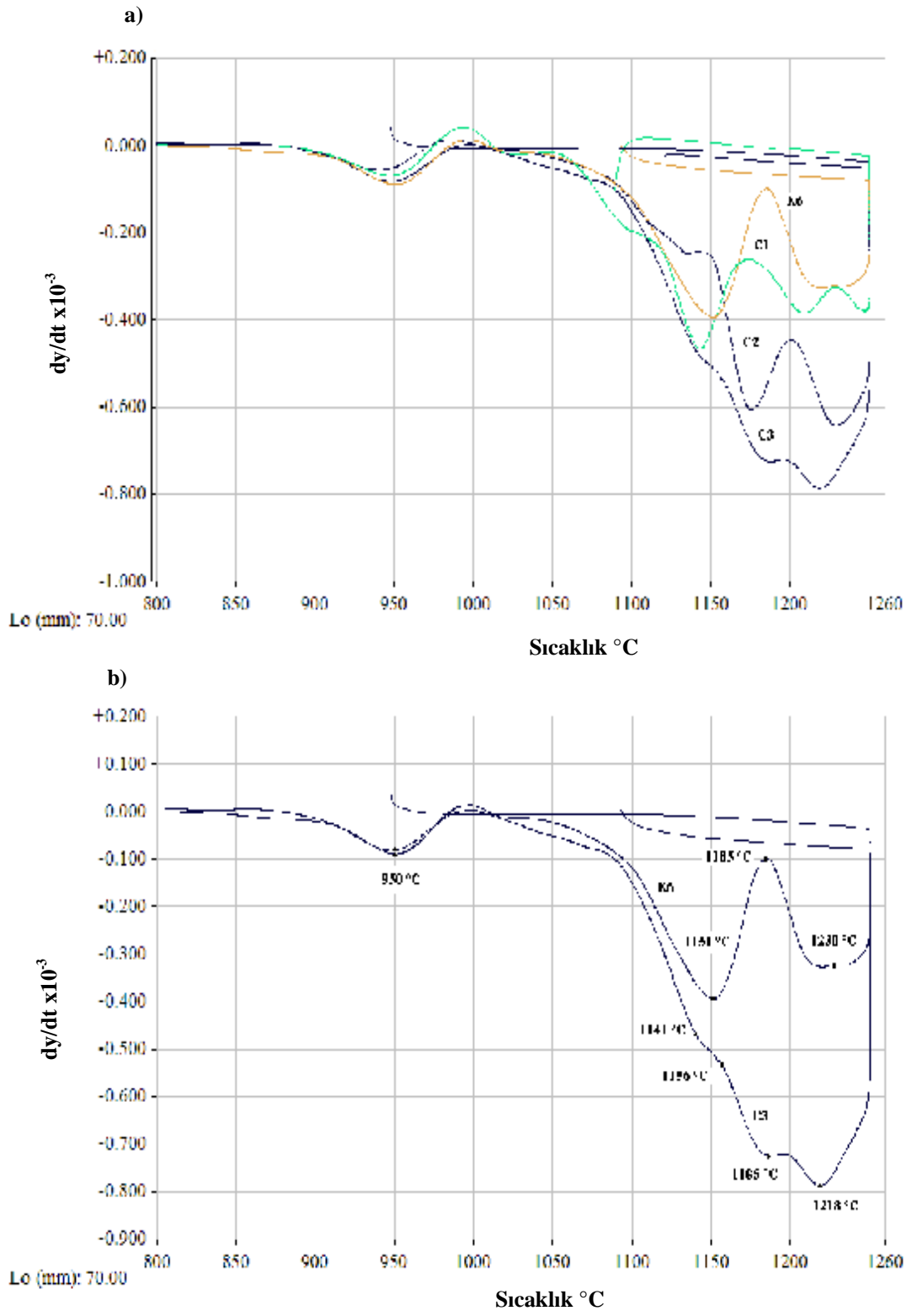


Şekil 6.1. Fleksimetre analizi ile elde edilen deformasyon davranışları

Şekil 6.2' de yer alan eğriler, deformasyon eğrilerinin türevlerinin alınması sonucunda elde edilen ve deformasyon hızının sıcaklığa bağlı olarak değişimini ifade eden grafiklerdir. Şekil 6.2a incelendiğinde, K6 reçetesine kaolen-2 ilavesi arttıkça deformasyon hızında görülen çok kademeli davranışın azaldığı ve hızın tek kademede artışa yöneldiği görülmektedir.

Düşük deformasyona sahip K6 ve C1 reçetelerinde, deformasyon hızı kademeli olarak maksimum noktaları oluşturmakta iken, yüksek deformasyona sahip C2 ve C3 reçetelerinde kademe sayısı azalmakta ve tek bir maksimum oluşturma eğilimi artmaktadır. Şekil 6.2.b' de en düşük miktarda kaolen-2 içermekte olan K6 ile en yüksek miktarda kaolen-2 içeren C3 reçetesi için deformasyon hızı eğrileri verilmiştir. Her iki bünye için de 950 °C' de deformasyon hızında bir maksimum noktası oluşmaktadır. Bu durum metakaolin dönüşümü sonrasında bünyede ilk camsı fazın oluştuğunun ve müllit fazının kaynağı olan spinel yapının oluştuğunun göstergesidir (Carty ve Senapati, 1998 ve Carbajal ve ark., 2007). K6 bünyesinin deformasyon hızı 1151 °C'ye kadar hızla artış göstermektedir; bu noktada maksimuma erişmekte ve ileriki sıcaklıklarda yavaşlamaktadır. 1185 °C'de deformasyon hızı en yavaş duruma gelmekte ve bu noktadan sonra 1230 °C'ye kadar hızlanmaktadır.

1230 °C ikinci maksimum noktasıdır. C3 reçetesinde deformasyon hızı 1141-1156°C aralığına gelene kadar yüksek bir eğimle artış gösterirken bu sıcaklık aralığında deformasyon hızında azalma görülmektedir. Her iki bünyede de 1150°C yakınlarında görülen deformasyon düşüşü, bu sıcaklıklarda müllit oluşumunun tamamlanmasından kaynaklanmaktadır. Ancak C3 reçetesinin deformasyon direnci daha düşük olduğundan deformasyon hızında K6 kadar etkili bir düşüş görülememektedir. Bu durum C3 reçetesine yüksek kaolen-2 ilavesine bağlı olarak alkali içeriğinin artmasıyla ilişkilendirilebilir. Killerde ergitici parametresi olarak bilinen $Fe_2O_3+CaO+MgO+Na_2O+K_2O$ toplamının kaolen-2 için 4,45 seviyesinde olmasından dolayı bünyede kaolen-2 miktarının artışı yoğun bir alkali etkisi yaratmaktadır. Bu alkaliler camsı fazın viskozitesini düşürdüğünden C3 reçetesinde oluşan müllit kristalleri deformasyon direncini artırmakta yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla, C3 reçetesinin bünye viskozitesi değeri ($10^{7,98}$ P), K6 reçetesininkinden ($10^{8,35}$ P) daha düşük ve deformasyon eğilimi daha fazladır.



Şekil 6.2. Deformasyon hızını ifade eden türev eğrileri

6.1.2. Kaolen oranlarının Seger yaklaşımıyla düzenlenmesi

K6 reçetesinin içerdiği iki farklı tip kaolenin miktarları arasındaki oranın değişimiyle kaolen-2 artışına bağlı olarak kalınlık almanın arttığı, su emmenin düştüğü görülmüştür. Bu olumlu özelliklere karşın bünyede kaolen-2 miktarının artışına bağlı olarak alkalilerden dolayı bünye viskozitesi azalmış ve deformasyon artmıştır. Bu nedenle sisteme kaolen-2 ilavesi yoluyla eklenen alkali miktarını kontrol etmek amacıyla daha farklı bir yöntem izlenmesine karar verilmiştir. Bu doğrultuda K6 reçetesine kaolen-2 ilavesinin kütlece yapılması yerine Seger formulasyonu yaklaşımı kullanılarak ilave edilmesi yoluyla sistemin alkali içeriğinin daha doğru bir biçimde ayarlanabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla K6 reçetesinde Seger yaklaşımı kullanılarak iki yeni reçete oluşturulmuş ve D1 ve D2 olarak kodlanmıştır. Reçetelerin Seger değerleri önceki kompozisyonlar C1, C2 ve C3' ün Seger değerleriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.7' de sunulmuştur. Reçetelerin (D1 ve D2) hammadde içerikleri Çizelge 6.8' de verilmiştir.

Çizelge 6.7. Kompozisyonların Seger değerleri

	K6	D1	D2	C1	C2	C3
SiO ₂	18,36	18,33	18,35	17,46	16,49	15,61
Al ₂ O ₃	4,42	4,42	4,39	4,21	3,99	3,79
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,16	4,15	4,18	4,14	4,13	4,12
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	22,78	22,75	22,75	21,67	20,48	19,40
Na ₂ O	0,70	0,66	0,59	0,67	0,63	0,60
K ₂ O	0,14	0,18	0,24	0,17	0,20	0,23
Na ₂ O/K ₂ O	4,90	3,57	2,41	3,87	3,10	2,59

Çizelge 6.7' de sunulmuş olan değerler incelendiğinde Seger yaklaşımı ile tasarlanmış olan yeni reçeteler D1 ve D2' nin kaolen-2 ilavesinin kütlece yapıldığı C1, C2 ve C3 reçetelerine göre farklılığının SiO₂, Al₂O₃ ve bu oksitlerin toplamı SiO₂+Al₂O₃ değerinde olduğu görülmektedir. C1, C2 ve C3 reçetelerinde kaolen-2 miktarı ağırlıkça arttırıldığında SiO₂, Al₂O₃ ve SiO₂+Al₂O₃ toplamı azalmaktadır.

Buna karşın, D1 ve D2 reçetelerinde ise Seger yaklaşımıyla kaolen-2 içeriği arttırıldığında dahi SiO_2 , Al_2O_3 ve $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ toplamı sabit kalmıştır. Bir başka deyişle, D1 ve D2 kompozisyonları sırasıyla ağırlıkça %14,5 ve %28 oranlarında olmak üzere farklı kaolen-2 (Çizelge 6.8) içeriğine sahip olmalarına rağmen SiO_2 , Al_2O_3 ve $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarları eşittir.

Çizelge 6.8. Kompozisyonların hammadde içerikleri

Hammadde	K6	D1	D2
Kil-1	3	2	3
Kil-2	5	5	3
Kil-3	3	1,5	4
Kaolen-1	46	36	22
Kaolen-2	2	14,5	28
Sodyum Feldispat	23	21,5	19
Kuvars	18	19,5	21

Elektrikli laboratuvar fırınında 1250°C ' de pişirim sonrasında elde edilen karakterizasyon sonuçlarına göre (Çizelge 6.9) D1 ve D2 reçetelerinin deformasyon değerlerinin C1 ve C2' ye oranla (Çizelge 6.5) daha düşük olduğu görülmektedir. D1 reçetesi C1'e göre daha fazla kaolen-2 içeriyor olmasına rağmen deformasyon değeri C1' den daha düşüktür. Bu durum sisteme yapılan kaolen ilavesi yoluyla değişen alkali bileşiminin yanı sıra diğer oksitlerin miktarlarının da deformasyon üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Bilindiği üzere SiO_2 ve Al_2O_3 cam yapısı içerisinde viskoziteyi artıran oksitlerdir. Dolayısıyla C1 ve C2 reçetelerinde sistemde kaolen-2 miktarı artırılırken bu oksitlerin toplamının azaltılması camsı fazın viskozitesini de azaltmıştır. Buna karşın D1 ve D2 reçetelerinde sisteme kaolen-2 ilave edilirken SiO_2 ve Al_2O_3 miktarları sabit tutularak sistemin deformasyona karşı direnci düşürülmemiştir. Bu nedenle bu reçetelerin deformasyon değerleri C1 ve C2 reçetelerinden daha düşüktür.

Çizelge 6.9. Kompozisyonların karakterizasyon sonuçları

	K6	D1	D2
Kalınlık alma (mm)	6,27	7,05	7,62
Deformasyon (mm)	26	27	28
Su emme (%)	0,26±0,04	0,00±0,01	0,00±0,01
Pişme küçülmesi (%)	10,40±0,35	10,42±0,26	10,42±0,43

Seğer yaklaşımıyla hazırlanan D1 ve D2 reçetelerinin müllit miktarlarının (Çizelge 6.10) C1 ve C2' ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu reçetelerin düşük deformasyona sahip olması içerdikleri yüksek miktardaki müllitten de kaynaklanmaktadır. Müllit miktarının yüksek olmasının sebebi müllit kristallerinin temel reaktantları olan SiO₂ ve Al₂O₃ miktarlarının D1 ve D2 reçetelerinde C1 ve C2'den daha yüksek oluşudur.

Çizelge 6.10. 1250°C'de pişirilen bünyelerin MAUD yöntemi ile belirlenen faz içerikleri (% ağırlıkça)

Bünyeler	Camsı faz	Müllit	Kalıntı Kuvars
K6	48±0,7	28±0,3	24±0,4
D1	53±0,6	30±0,2	17±0,2
D2	50±0,5	33±0,4	17±0,3

Son olarak 1250°C'de pişirildiğinde deformasyon değeri 27 mm gibi düşük bir değerde olmakla birlikte su emme değeri %0 olan D1 reçetesi 1240°C' de pişirilerek karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. D1 reçetesi 1240°C'de pişirildiğinde su emme değeri %0,2 iken deformasyon değeri 24 mm olarak elde edilmiştir. Ayrıca D1 reçetesinin kalınlık alma özelliği K6' ya göre daha iyidir (Çizelge 6.9). Sonuç olarak, Seğer yaklaşımıyla toplam kaolen miktarı değiştirilmeden iki farklı tür kaolenin miktarları arasındaki oranın değiştirilmesiyle K6 reçetesine göre kalınlık alma özelliği daha iyi, deformasyon direnci daha yüksek, su emme değeri %0,2 olan sağlık gereci bünyesi başarıyla oluşturulabilmiştir.

6.2. K6 Reçetesine Spodumen İlavesinin Piroplastik Deformasyona Etkisi

6.2.1. K6 reçetesine ağırlıkça yaklaşım ile spodumen ilavesi

Pişirim sırasında oluşan sıvı faz, seramik bünyenin yoğunlaşmasını sağlayarak son mikroyapının oluşumunda rol oynar. Sıvı faz oluşum sıcaklıkları sisteme ergiticiler eklenerek düşürülebilmektedir. Porselenlerde sodyum ve potasyum içerikli feldispat ergiticiler yaygın olarak kullanılmaktadır (Oberzan, 2009). Porselenlerde ergitici olarak spodumen kullanımına yönelik birçok literatür çalışması da bulunmaktadır (Cowan ve ark. 1950, Tulyaganov ve ark. 2006, Tucci ve ark. 2007, Gualtieri, 2009).

Spodumen, basit formülü $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ olan bir piroksen mineralidir. Spodumen, hafif bir alkali olan lityum kaynağı olduğundan üzerinde birçok araştırma yapılmaktadır. Li'un atom ağırlığı K ve Na ile kıyaslandığında çok daha düşüktür.

Cowan ve ark., (1950) çalışmalarında sağlık gereçleri porseleninde feldispat yerine kısmi olarak spodumen kullanmışlardır. Feldispat-spodumen oranı 70:30 olan reçetede pişirim sıcaklığının düştüğünü tespit etmişlerdir. Tulyaganov ve ark. (2006) ise sofraya eşyaları porselenine Li_2O ilavesinin ağırlıkça % 1,5'u aşmaması gerektiğini ifade etmişlerdir. Lityum ilave edilen reçetelerin standart reçeteye göre 100-120°C daha erken olgunlaştıklarını gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde Tucci ve ark. (2007) çalışmalarında spodumen ilavesinin porselenlerde sinterleme sıcaklığını ve küçülmeleri azalttığını vurgulamışlardır.

Tez çalışmaları kapsamında K6 reçetesine lityum ilavesinin sinterlenme ve deformasyon üzerine etkilerini araştırmak üzere, reçetede ergitici olarak kullanılan sodyum feldispat yerine kısmi olarak spodumen ilavesi ile yeni reçeteler hazırlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan spodumenin kimyasal içeriği Çizelge 6.11' de verilmektedir. K6 reçetesi ağırlıkça % 23 oranında sodyum feldispat içermektedir. Feldispat ile spodumenin toplamı ağırlıkça % 23 olarak sabit kalacak şekilde, feldispat miktarı azaltılarak spodumen ilavesi yapılmıştır. L1, L0,5 ve L0,3 reçeteleri sırasıyla % 1, % 0,5 ve % 0,3 oranlarında spodumen içermektedir. Hazırlanan reçetelerin hammadde içerikleri Çizelge 6.12' de sunulmuştur.

Çizelge 6.11. Spodumenin kimyasal içeriği (% ağırlıkça)

Oksit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂	A.T.
Miktar	65,20	25,20	0,15	0,21	0,10	0,34	0,57	0,00	0,00	0,00	7,50	0,05	0,36

Çizelge 6.12. Reçetelerin hammadde içerikleri (% ağırlıkça)

Hammadde	K6	L0,3	L0,5	L1	L2
Kil-1	3	3	3	3	3
Kil-2	5	5	5	5	5
Kil-3	3	3	3	3	3
Kaolen-1	46	46	46	46	46
Kaolen-2	2	2	2	2	2
Sodyum Feldispat	23	22,7	22,5	22	21
Spodumen	0	0,3	0,5	1	2
Kuvars	18	18	18	18	18

Spodumen ilave edilen reçeteler standart sağlık gereçleri üretim süreci uygulanarak üretilmiştir. Reçetelerin deformasyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla fleksimetre analizi için numuneler uygun boyutlarda (87x7x7 mm³) şekillendirilmiş ve fleksimetrede pişirilmiştir. Fleksimetre analiz sonuçlarına göre deformasyon davranışı, piropplastik indeks (PI) ve bünye viskozitesi belirlenmiştir. Ayrıca elektrikli fırında pişirilen özel şekilli deformasyon numunesine ait deformasyon tayini, su emme ve küçülme testleri de gerçekleştirilmiştir (Çizelge 6.13).

Çizelge 6.13. 1250°C'de pişirilen numunelerin karakterizasyon sonuçları

	K6	L0,3	L0,5	L1	L2
PI * 10 ⁶ (mm ⁻¹)	1,52±0,07	1,80±0,01	2,04±0,11	3,37±0,12	2,48±0,13
1250°C'deki bünye viskozitesi log η (Poise)	8,35±0,01	8,19±0,01	8,11±0,02	7,89±0,01	8,04±0,03
Deformasyon (mm)	26	24	29	43	40
Su emme (%)	0,40±0,01	0,24±0,01	0,11±0,02	0,10±0,01	0,00±0,01
Pişmiş küçülme (%)	10,40±0,35	10,90±0,54	10,73±0,75	10,66±0,52	10,59±0,42

K6 reçetesine spodumen ilavesiyle birlikte su emme değerinde düşüş görülmektedir (Çizelge 6.13). Li_2O ilavesiyle üretilen L2, K6 ile kıyaslandığında 1250°C 'de tamamen yoğunlaşarak %0 su emmeye ulaşmaktadır. Buna karşın deformasyon değerleri spodumen miktarının artışına bağlı olarak yükselmiştir. Deformasyonu artan bünyelerde viskozite değerlerinin düşmesi de oldukça dikkat çekicidir. Bünye viskozitesindeki bu düşüşün bir sebebi, artan spodumen miktarı ile oluşan müllit fazının miktarındaki değişimdir. Spodumen ilaveli bünyelerin pişirim sonrası içerdikleri fazlar MAUD yöntemiyle analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 6.14'de sunulmuştur. Spodumen ilavesi arttıkça kalıntı kuvars miktarının azaldığı görülmektedir. Bu durum Li_2O ' in kuvars çözünmesini hızlandırarak daha fazla camsı faz oluşumuna neden olduğunu göstermektedir. Bu görüş su emmede meydana gelen düşüşü de açıklamaktadır.

Bünyelerin deformasyon değerlerinin spodumen ilavesi ile artış göstermesinin lityumun yarattığı yoğun ergitici etkiden kaynaklanmakla birlikte reçetelerin Seger formulasyonlarındaki diğer oksitlerin miktarlarıyla da ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle kompozisyonlara ait Seger formulasyonu değerleri Çizelge 6.15' de sunulmaktadır. Deformasyonun artışında, Li_2O ' in yoğun ergitici etkisinin yanı sıra Seger formülünde yer alan diğer oksitlerin miktarlarındaki değişimin de önemli bir rolü olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge 6.14. 1250°C 'de pişirilmiş bünyelerin MAUD yöntemiyle belirlenmiş faz içerikleri (% ağırlıkça)

Bünyeler	Camsı faz	Müllit	Kalıntı Kuvars
K6	48±0,7	28±0,3	24±0,2
L0,3	52±0,8	30±0,3	18±0,2
L0,5	52±0,7	29±0,4	19±0,3
L1	54±0,6	27±0,5	19±0,1
L2	59±0,8	23±0,4	18±0,2

Çizelge 6.15. Kompozisyonların Seger değerleri

	K6	L0,3	L0,5	L1	L2
SiO ₂	18,36	18,33	18,31	18,26	18,16
Al ₂ O ₃	4,42	4,41	4,41	4,41	4,40
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,16	4,15	4,15	4,14	4,13
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	22,78	22,74	22,72	22,67	22,56
Na ₂ O	0,70	0,69	0,68	0,67	0,63
Na ₂ O/K ₂ O	4,90	4,83	4,79	4,68	4,46
Li ₂ O	0	0,01	0,02	0,03	0,07

Albit miktarı azaltılırken beklenildiği şekilde Na₂O miktarı azalmış yerine spodumen ilavesi yapılarak Li₂O içeriği artırılmıştır. Ancak beklenen ve istenilen bu durumun dışında artan spodumen ilavesine bağlı olarak sistemdeki temel cam yapıcı oksit SiO₂'in azaldığı görülmektedir. Cam kompozisyonlarında artan Li⁺ iyonu Si-O-Si bağlarını zayıflatarak cam viskozitesini düşürmektedir (Scholze, 1991). Dolayısıyla deformasyon artmaktadır.

6.2.2. K6 reçetesine Seger yaklaşımıyla spodumen ilavesi

Ağırlıkça spodumen ilavesi yapılarak tasarlanan kompozisyonlarda piroplastik deformasyon istenilen ölçüde azaltılamamış hatta artış görülmüştür. Bu nedenle Seger yaklaşımı kullanılarak yeni reçetelerin tasarlanmasına karar verilmiştir. Yeni reçetelerde spodumen sisteme dahil edilirken bir önceki reçete grubundan farklı olarak temel cam yapıcı oksit SiO₂ miktarı sabit tutulurken, Li₂O miktarının artırılması amaçlanmaktadır. Bu nedenle, Seger formülasyonu yöntemi kullanılarak sistemden uzaklaştırılan Na₂O yerine aynı miktar Li₂O yapıya eklenmiştir. Seger formülasyonu kullanılarak tasarlanan reçeteler S1 ve S2 olarak kodlanmıştır. Bu reçetelerin Seger formülasyonları Çizelge 6.16' da yer almaktadır. Çizelge 6.16' da görüldüğü üzere Na₂O+Li₂O miktarı sabit tutulmuştur. Sistemde Na₂O azaltılarak alkali olarak Li₂O eklenmiştir. S1, S2 ve K6 reçetelerinin hammadde içerikleri Çizelge 6.17' de sunulmuştur.

En yüksek miktarda spodumen içeren S2 reçetesinin spodumen içeriği %3' tür. Ergitici etkisi yüksek olan spodumenin %3' lük miktarının dahi etkin sinterlenmeye yol açacağı düşünülerek daha fazla spodumen ilave edilmemiştir. Kompozisyonlar elektrikli laboratuvar fırınında 1250°C' de pişirilmiş ve fiziksel özellikleri incelenmiştir (Çizelge 6.18).

Çizelge 6.16. Kompozisyonların Seger formülasyon değerleri

	K6	S1	S2
SiO ₂	18,36	18,34	18,34
Al ₂ O ₃	4,42	4,40	4,44
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,16	4,17	4,13
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	22,78	22,74	22,78
Na ₂ O	0,70	0,67	0,60
Na ₂ O/K ₂ O	4,90	4,77	4,09
Li ₂ O	0	0,03	0,10

Çizelge 6.17. Kompozisyonların hammadde içerikleri

Hammadde	K6	S1	S2
Kil-1	3	4	6
Kil-2	5	6	4
Kil-3	3	2	2
Kaolen-1	46	46	46
Kaolen-2	2	1	1,5
Sodyum Feldispat	23	22	19,5
Spodumen	0	1	3
Kuvars	18	18	18

Çizelge 6.18. Karakterizasyon sonuçları

	K6	S1	S2
Deformasyon (mm)	26	24	23
Su emme (%)	0,26±0,04	0,00±0,01	0,00±0,01
Pişmiş küçülme (%)	10,40±0,35	10,46±0,58	10,56±0,31

Sisteme Na₂O yerine eklenen Li₂O miktarı arttıkça deformasyonun ve su emme değerinin azaldığı görülmektedir. S2 kompozisyonu, L2 kompozisyonundan daha yüksek miktarda Li₂O içeriyor olmasına rağmen deformasyonu daha düşüktür. Bu durum kompozisyonlarda yer alan SiO₂ içeriğinin çok etkin olduğunu göstermiştir. S2 kompozisyonunun Seger formülasyonundaki SiO₂ miktarı (18,34), L2 kompozisyonuna göre (18,16) daha yüksek olduğundan deformasyon direnci artmıştır.

S1 ve S2 kompozisyonlarına ait faz içerikleri Çizelge 6.19' da sunulmuştur. Başlangıçtaki kuvars miktarları K6 ile aynı olmasına rağmen (%18), reçetelerde Li₂O içeriğinin artmasıyla kalıntı kuvars miktarlarının azalması dikkat çekicidir. Bu durum, Li₂O ilavesinin kuvars çözünmesini artırdığını bir başka deyişle, camsı faz miktarında artışa neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Li₂O ilavesi kuvars çözünmesini artırarak camsı faz içerisine dahil olan miktarını artırmaktadır. S2 reçetesinin camsı fazı içerisinde, K6' nın camsı fazına göre daha fazla SiO₂ bulunması S2' nin deformasyon direncini artırmaktadır.

Yüksek miktarda camlaşma gösteren, düşük su emmeye sahip S1 ve S2 reçetelerinin daha düşük sıcaklıkta sinterlenebileceği düşünülerek 1240°C'de pişirilmiştir. Pişirim sonrası karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.20' de sunulmaktadır. Çizelge 6.20 incelendiğinde, S2 reçetesinin 1240°C'de de oldukça düşük bir su emme değeri göstermesinin yanı sıra deformasyon değerinin K6' dan daha düşük olduğu görülmektedir. S2 kompozisyonunun 1240°C' deki bünye viskozitesi K6'ya göre daha yüksektir. Bu da S2'nin yüksek deformasyon direncini açıklamaktadır (Çizelge 6.21).

Çizelge 6.19. 1250°C’de pişirilmiş bünyelerin MAUD yöntemiyle belirlenmiş faz içerikleri (% ağırlıkça)

Bünyeler	Camsı faz	Müllit	Kalıntı Kuvars
K6	48±0,5	28±0,4	24±0,3
S1	60±0,6	26±0,3	14±0,1
S2	61±0,7	26±0,5	13±0,2

Çizelge 6.20. 1240°C’de karakterizasyon sonuçları

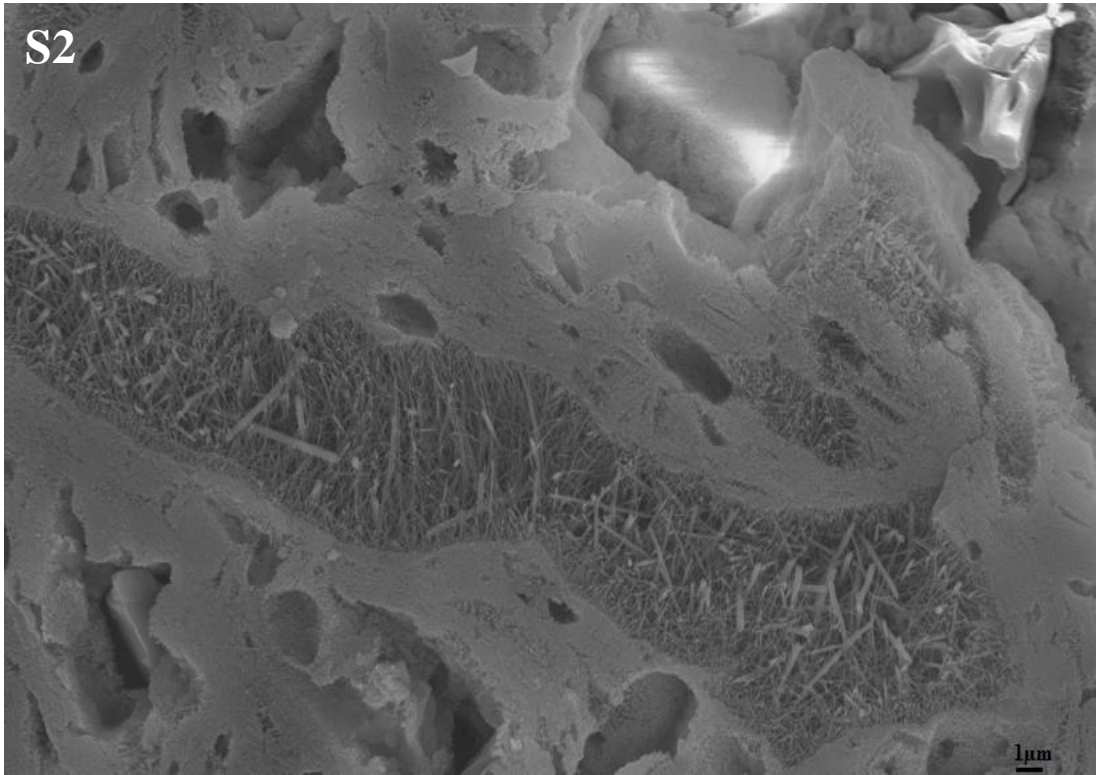
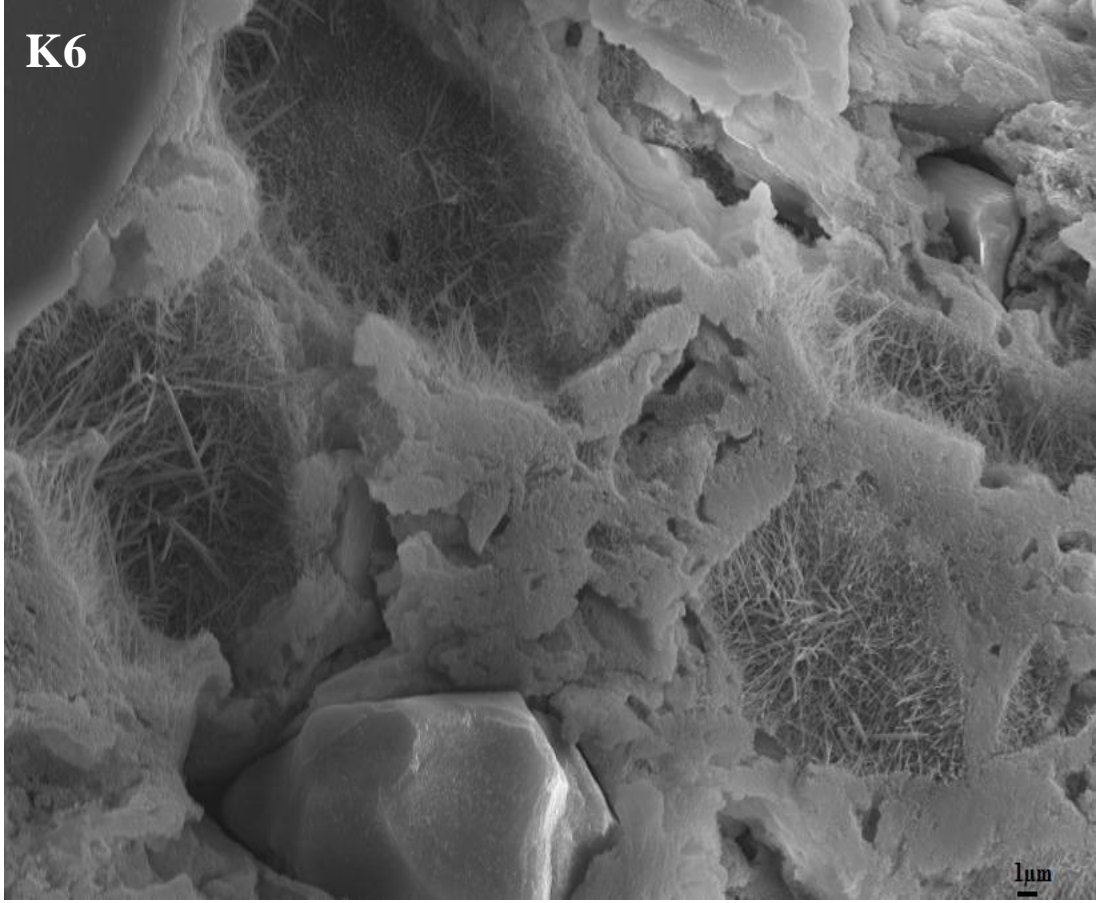
	K6	S1	S2
Deformasyon (mm)	21	20	19
Su emme (%)	0,40±0,01	0,16±0,01	0,10±0,01
Pişmiş küçülme (%)	10,38	10,44	10,53

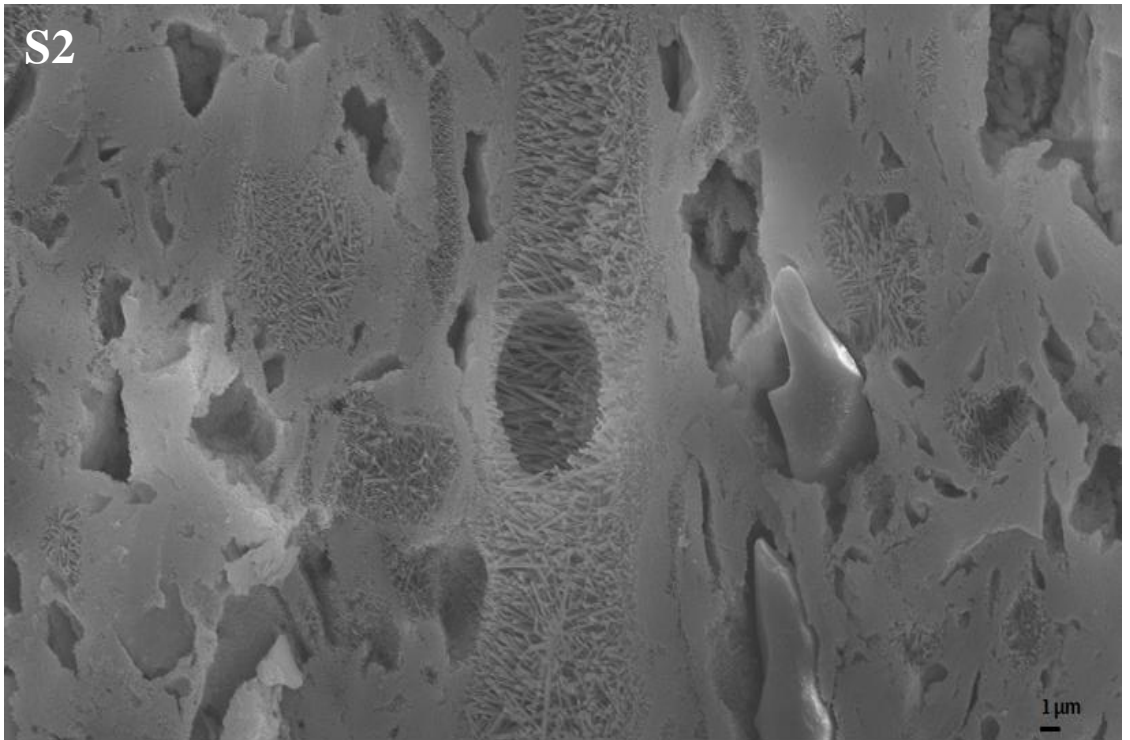
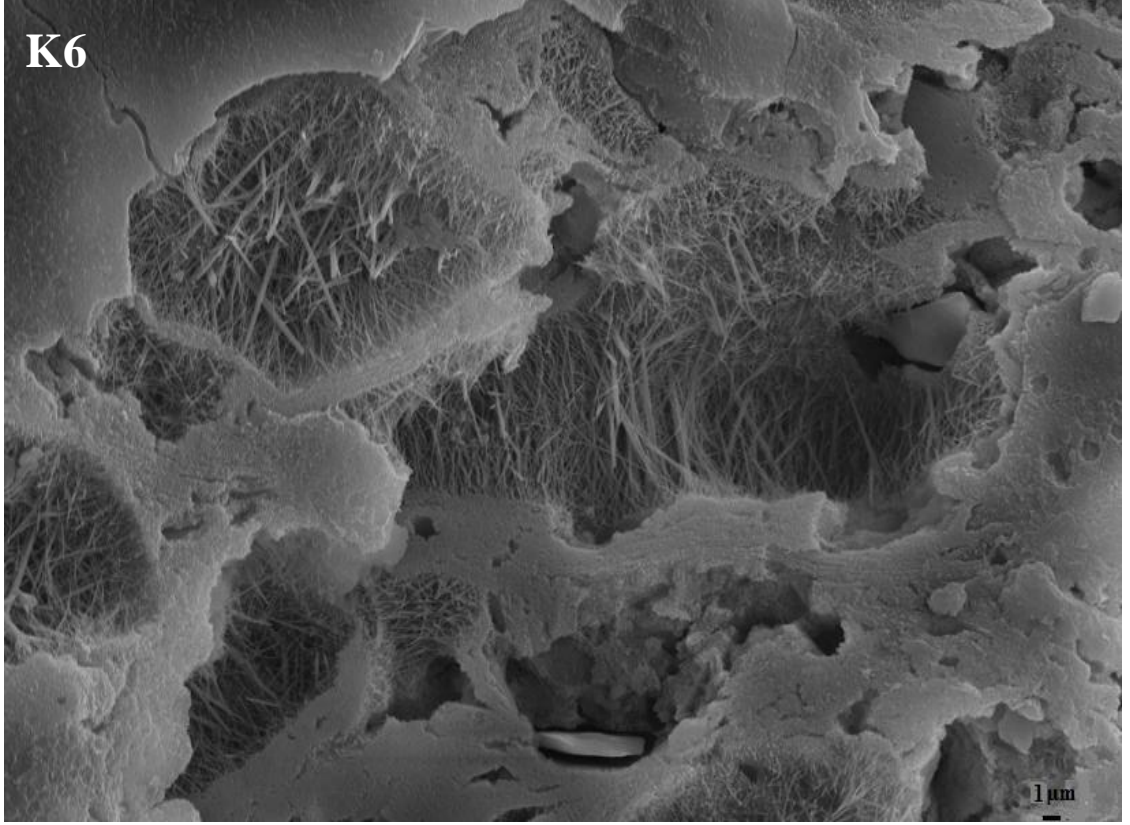
Çizelge 6.21. 1240°C’de fleksimetre analizi sonuçları

	K6	S2
PI * 10 ⁶ (mm ⁻¹)	1,48±0,05	1,04±0,03
1240°C’deki bünye viskozitesi (log η (Poise))	6,86±0,01	7,02±0,02

S2 reçetesindeki düşük deformasyon özelliği kompozisyon ve viskozite farklılığı ile açıklanabilmektedir. Ancak, S2 reçetesinin düşük deformasyonunun mikroyapısal özellikleri ile ilişkili olabileceği düşünülerek taramalı elektron mikroskobu kullanılarak mikroyapı görüntüleri incelenmiştir. S2 ve K6 bünyelerinin dağlanmış kırık yüzeylerinden alınan görüntüler Şekil 6.3’ de gösterilmektedir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde K6 ile S2 bünyelerindeki ikincil müllit kristallerinin boyutlarının benzer ölçülerde olduğu görülmektedir. Sisteme Li⁺ iyonu ilave edilmesi müllit kristallerinin uzaması veya kalınlaşması şeklinde bir etki yaratmamıştır. Ancak iki kompozisyonun müllit oluşum bölgelerinin boyutları arasındaki fark oldukça dikkat çekicidir. K6 bünyesinin müllit çekirdeklenme bölgeleri küresele yakın küçük boyutlu bölgeler iken S2’nin müllit kristalizasyon alanları ince ve oldukça uzun yapılı bölgelerdir. Bu nedenle, S2 bünyesinin yüksek viskozitesi ve yüksek deformasyon direncinin sebebi uzun ve sürekli müllit oluşum alanlarıyla ilişkilendirilmiştir.

Uzun müllit oluşum alanları mikroyapı içerisinde bir ağ biçiminde dağılarak camsı fazın ve tüm yapının deformasyona karşı direncini artırmaktadır. Uzun boyutlu müllit kristalizasyon alanlarının oluşumunda sisteme dahil edilen Li_2O ' in etkili olduğu düşünülmektedir. Li_2O camsı fazın şebeke yapısını modifiye edebilen oksitlerdendir. Modifiye edici oksitler camın şebeke yapısını köprü yapmayan oksijenleri sisteme dahil etme yoluyla zayıflatırlar (Scholze, 1991). Zayıflamış şebeke yapısında atomik yeniden düzenlemelerle kristalizasyon kolaylaşmaktadır (Günay ve Yılmaz, 2010). S2 kompozisyonunda sistemden Na^+ iyonu çıkarılarak yerine atomik yarıçapı daha küçük olduğundan hareket kabiliyeti daha yüksek olan Li^+ iyonu getirilmiştir. Modifiye edici oksitlerin cam ağ yapısını kırma özellikleri koordinasyon sayıları ile ilişkilidir. Na^+ iyonu koordinasyon sayısı 6 iken Li^+ iyonu 4 olan koordinasyon sayısı ile cam ağ yapısı boşluklarına yerleşmektedir. Katyon koordinasyon sayısı düştükçe viskoz akış kolaylaşmaktadır (Scholze, 1991). Literatür bilgileri ışığı altında, S2 mikroyapısındaki Li^+ iyonunun yarattığı viskoz akışın uzun boyutlu müllit kristalizasyon bölgelerinin oluşumuna sebep olarak deformasyon direncini artırdığı sonucuna varılmıştır.





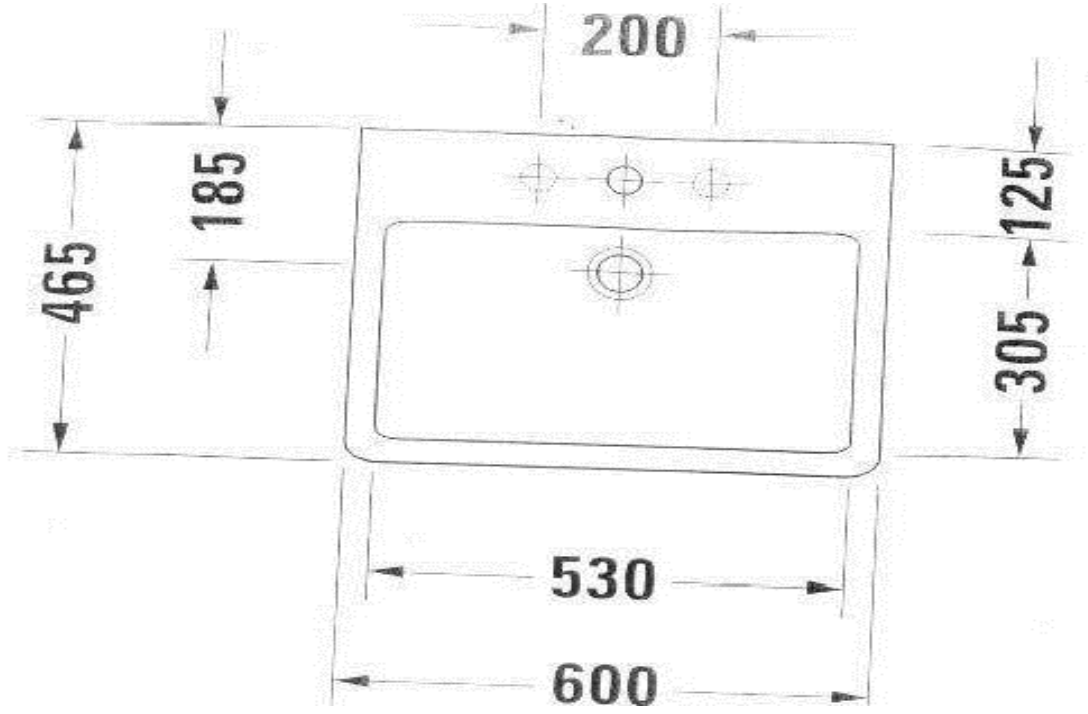
Şekil 6.3. 1250°C' de pişirilmiş K6 ve S2' nin dağlanmış kırık yüzeylerine ait 5000x büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri

6.3. K6 Kompozisyonunun Endüstriyel Koşullarda Üretimi

6.3.1. Büyük ürünlerde deformasyon eğilimi

Seramik sağlık gereçleri karmaşık şekillere sahip ürünlerdir. Günümüz modern yaşamında vitrifiye ürünlerinin ihtiyaç karşılama amacının yanında banyo içersinde önemli bir görsel öge konumuna geldiği görülmektedir. Bu durum sonucunda sektör tasarım çalışmalarına önem vermiş, el ile tasarlanan ürünler günümüzde CAD/CAM sistemleri ile tasarlanmaya başlamıştır (Ercan, 2006). Ancak tasarlanan modellerde, keskin hatlar ve büyük boyutlu olma gibi özellikler üretim aşamasında zorluklara neden olabilmektedir.

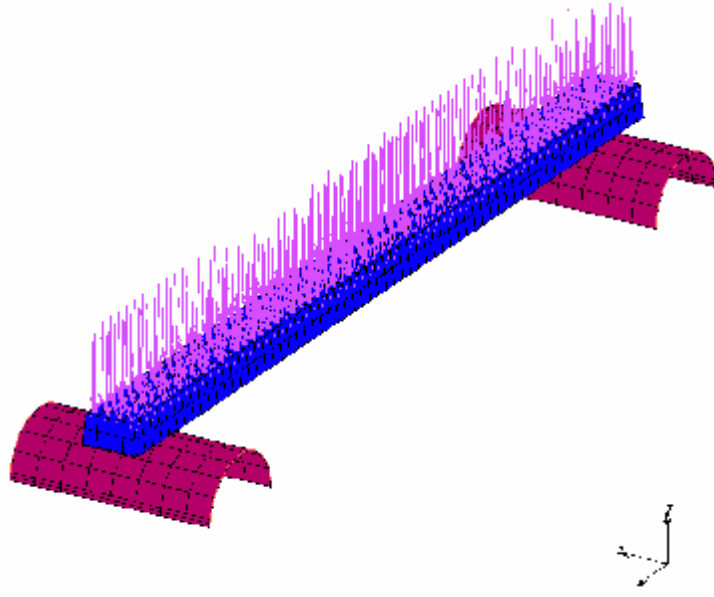
Bu tez çalışmasında geliştirilen düşük deformasyonlu K6 çamurunun Vero kodlu lavabonun endüstriyel olarak üretimiyle test edilmiştir. Vero kodlu lavabo, 465x600 mm boyutlarında olan düz ve döşeli hatlara sahip deformasyon eğilimi yüksek bir üründür. Özellikle üst bant uzunluğunun 60 cm olması bu bölgenin deformasyon eğilimini artırmaktadır (Şekil 6.4). Vero gibi, büyük ve köşeli hatlara sahip lavabolar her üretici tarafından üretilememekte, gerek karlılık gerekse bilgi birikimi açısından firmaya katma değeri fazla olmaktadır.



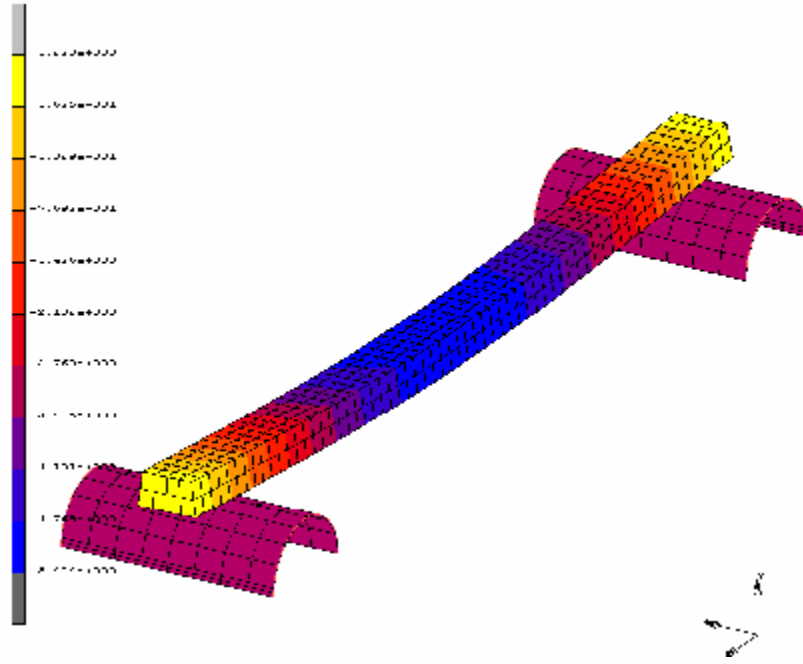
Şekil 6.4. Vero lavabo teknik çizimi (Duravit A.Ş.)

Fiziksel açıdan bakıldığında büyük boyutlu ve köşeli hatlara sahip ürünlerdeki yüksek deformasyon eğiliminin temel sebebi ürün üzerindeki yük dağılımıdır. Ercan, (2006)'nın çalışmasında vitrifiye çamurunun deformasyon davranışı optik sayısallaştırma yöntemiyle sayısal olarak modellenmiştir. Çalışmada deformasyon sonrasında ürün üzerinde meydana gelen yük yer değiştirmeleri Mentat programı kullanılarak tespit edilmiştir. Ercan, çalışmalarına deformasyon test çubuğundaki yük dağılımını inceleyerek başlamıştır. Şekil 6.5.a' da test çubuğunda deformasyon öncesindeki yük dağılımını gösteren sonlu elemanlar modeli verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, deformasyon öncesinde çubuğun her noktasındaki yük dağılımı aynı büyüklüktedir. Şekil 6.5.b' de deformasyon sonrası ağırlık yönündeki yer değiştirmeler gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi düzgün bir dikdörtgen seramik deformasyona uğradığında kenarlarında bulunan desteklerden dolayı pozitif eksen yönünde bir yük dağılımı görülürken (sarı bölgeler) orta bölgelere doğru yük negatif ekseninde yer değiştirmektedir (kırmızı, turuncu, mavi bölgeler). Mavi renkle gösterilen orta bölgede yük dağılımı negatif eksen yönünde yoğunlaşmıştır.

a)



b)



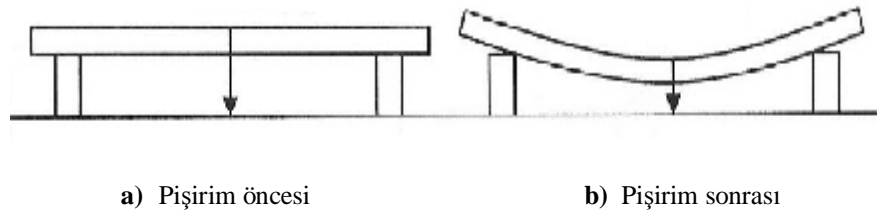
Şekil 7.2. Test çubuğunun a) deformasyon öncesi sonlu elemanlar modeli b) deformasyon sonrası yük yer değiştirmeleri (Sarı bölgeler pozitif yöndeki yük dağılımını, turuncu, kırmızı, mavi bölgeler negatif yönde yük miktarındaki artışı temsil etmektedir) (Ercan, 2006).

Bu tez çalışmasında kullanılan Vero lavabonun üst bant bölgesi dik pozisyonda gerçekleştirilen pişirim sırasında aynı bu test çubuğu gibi kendi ağırlığı altında deforme olmaktadır. Bu lavabonun en fazla deformasyon problemi yaratan bölgesi üst banttır (Şekil 6.6).



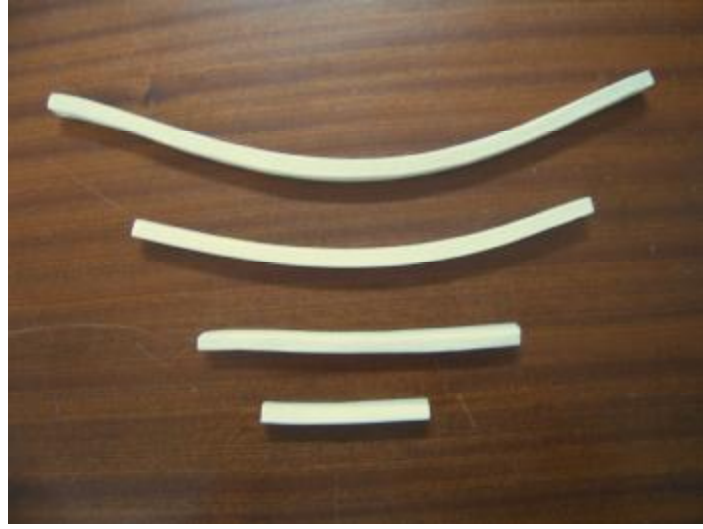
Şekil 6.6. Dik pozisyonda pişirim sırasında Vero lavabo

Vero lavabonun üst bant bölgesi deformasyon test çubuğu gibi düşünüldüğünde orta bölgede daha fazla eğilme meydana gelmektedir. Bant uzunluğu arttıkça deformasyon miktarının artması söz konusudur. 60 cm uzunluğundaki üst bant bölgesi üzerinde, pişirim sırasında yüksek miktarda yük bulunmaktadır. Lavabo boyutu azaldığında deformasyon miktarı azalmaktadır. Bu bilinen gerçeği sayısal olarak ifade edebilmek amacıyla çubuk şekilli deformasyon test numuneleri farklı uzunluklarda hazırlanmış ve numune boyutunun deformasyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. K6 çamuru kullanılarak alçı kalıpta çubuk şeklinde dört farklı boyutta üretilen numuneler Şekil 6.7' de gösterildiği gibi refrakter ayaklar üzerine yerleştirilerek elektrikli fırında 1250°C'de pişirilmiş ve pişirim sonrası deformasyon değerleri ölçülmüştür.

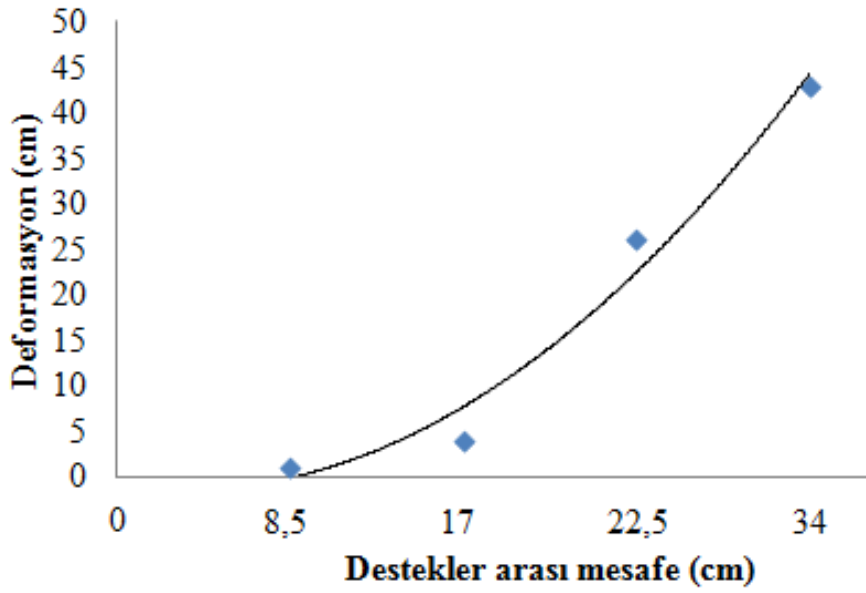


Şekil 6.7. Deformasyon test numunelerinin şematik gösterimi

K6 çamuru kullanılarak üretilen çubukların pişirim sırasında destekler arası mesafe değeri küçükten büyüğe doğru sırayla 8,5; 17; 22,5 ve 34 cm olarak ayarlanarak pişirim işlemi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin pişirim sonrasındaki görüntüleri Şekil 6.8’ de gösterilmektedir. Her numunenin üretiminde aynı K6 çamuru kullanılmasına rağmen deformasyon miktarlarında önemli farklılıklar gözlenmiştir. Destekler arası mesafeler ile deformasyon değerleri arasındaki ilişki Şekil 6.9’ daki grafik ile ifade edilmiştir.



Şekil 6.8. Pişirim sonrasında deformasyona uğramış numuneler



Şekil 6.9. Numune boyutu ile deformasyon arasındaki ilişki

Şekil 6.9 değerlendirildiğinde numune boyutu arttıkça deformasyon miktarının da eksponansiyel olarak artış gösterdiği görülmektedir. Bu durumun temel sebebi artan numune boyutu ile birlikte numune üzerindeki gerilimin artıyor olmasıdır. Bu nedenle her bir numune için elastisite teorisine göre gerilim hesabı yapılmıştır. Dikdörtgen kesitli numuneler için kullanılan gerilim formülü (Buchtel ve ark., 2004) Eşitlik 6.1’ de sunulmuştur. Eşitlik 6.1’ de yer alan gerilimi etkileyen parametreler değerlendirildiğinde destekler arası mesafeyi ifade eden L değerinin önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Hazırlanan test numunelerinin tümü K6 çamurundan hazırlandığından bulk yoğunluk değeri sabittir. Numune kalınlığı (d) da sabittir. Bu nedenle gerilimin büyüklüğü sadece numune boyutuna (L) bağlı olarak değişmektedir. Hesaplama sonuçları kullanılarak oluşturulan gerilim-deformasyon ilişkisini ifade eden grafik Şekil 6.10’ da yer almaktadır.

$$\sigma = \frac{3rgL^2}{4d} \quad (\text{Eşitlik 6.1})$$

burada,

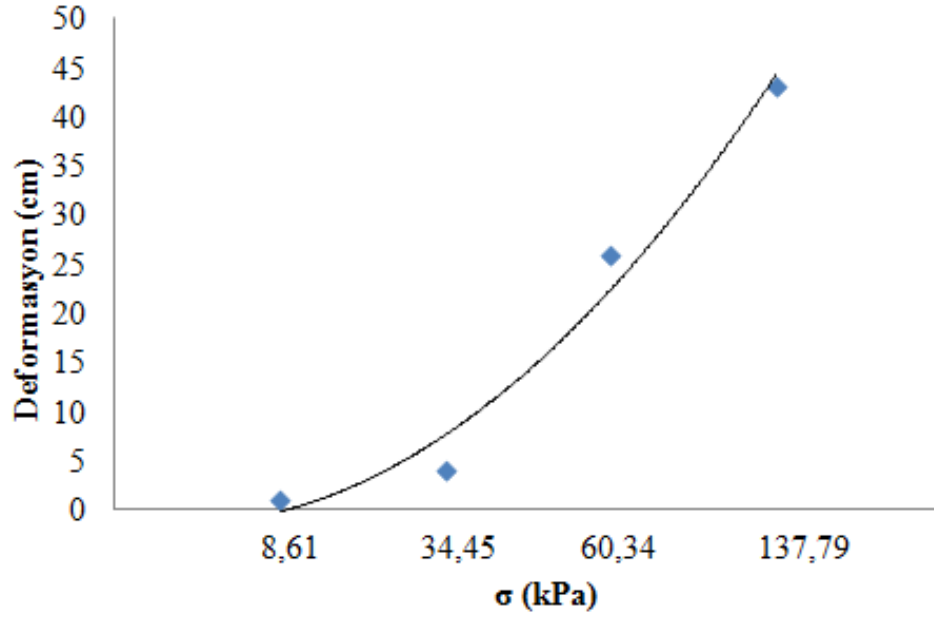
σ : gerilim

ρ : bulk yoğunluk

g : yer çekimi ivmesi

L : destekler arası mesafe

d : numune kalınlığı



Şekil 6.10. Gerilim ile deformasyon ilişkisi

Artan çubuk uzunluğu Eşitlik 6.1' de L^2 ile orantılı olarak gerilim miktarını artırmakta ve bu da deformasyon değerinde eksponansiyel bir artışa sebep olmaktadır. Artan numune boyutu nedeniyle destekler arası mesafenin (L) artmasına bağlı olarak numune üzerindeki gerilim bir başka ifadeyle maruz kaldığı yük seviyesi arttığından deformasyon artmaktadır.

6.3.2. K6 Reçetesinin Endüstriyel Koşullarda Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde, tasarlanan kompozisyonlar içerisinde düşük deformasyona ve su emme değerine sahip olan K6 kompozisyonunun, endüstriyel koşullarda üretimi ele alınmıştır. Reçete endüstriyel değirmen ve kil açıcılar kullanılarak büyük ölçekte üretilmiş ve ürün özellikleri belirlenmiştir. K6 reçetesi, Duravit A.Ş. firması bünyesinde 200 kg katı içecek şekilde tartılmış ve çamur hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurun litre ağırlığı, viskozitesi ve tiksotropisinin endüstriyel üretime uygun olacak şekilde ayarlanması amaçlanmıştır. K6 çamurunun ve aynı tarihlerde üretilmekte olan standart işletme çamurunun döküm öncesi özellikleri Çizelge 6.22' de sunulmuştur.

Çizelge 6.22. K6 ve VC-STD çamurlarının döküm öncesi özellikleri

Kompozisyonlar	Litre ağırlığı (g/lt)	Viskozite (sn)	Tiksotropi (°)
K6	1794	40	90
VC-STD	1795	42	110

İşletme laboratuvarındaki alçı kalıplar kullanılarak deformasyon, küçülme ve mukavemet numuneleri hazırlanmıştır. Numuneler, işletme fırınında farklı sıcaklık bölgelerinde pişirilmiştir. Fırının alt bölgesinde numuneler 1232 °C' ye, üst bölgesinde ise 1275 °C' ye maruz kalmıştır. Numunelerin pişirim sonrasında karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.23' de sunulmaktadır.

Çizelge 6.23. Karakterizasyon sonuçları

	Deformasyon (mm)		Su emme (%)		Kuru Mukavemet (MPa)	Pişmiş Mukavemet (MPa)	Kuru Küçülme (%)	Pişmiş Küçülme (%)
	1232	1275	1232	1275		1275		1275
Sıcaklık (°C)								
K6	16	21	1,54	0	1,5	79,62	2,26	10,42
VC-STD	34	43	0,12	0	1,7	59,73	2,88	11,30
FFC-STD	11	13	7	6	-	43	2,85	7

İşletme fırınında elde edilen deformasyon ve su emme sonuçlarının laboratuarda elektrikli fırın kullanılarak gerçekleştirilen pişirim sonrasında elde edilen sonuçlardan farklı olduğu görülmüştür. Bu durumun laboratuvar ve işletme fırınındaki ısı dağılımının farklı oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir. İşletme fırınında doğalgaz kullanılırken, laboratuvar fırınında elektrik ile ısıtma sağlandığından iki tür fırında ısı dağılımı ve ısının numunelere etki etme derecesi arasında farklılıklar ortaya çıkmaktadır. K6 reçetesi deformasyon, su emme ve pişmiş mukavemet özellikleri açısından standart reçetelere göre daha üstün özelliklere sahiptir. K6 kompozisyonu deformasyon miktarı hedeflendiği üzere VC-STD bünyesine oranla daha düşüktür. Üstelik su emme değeri FFC-STD' nin en büyük dezavantajı olan %6' lık su emme değeri ile kıyaslandığında %0' dır. Sonuç olarak K6 kompozisyonu, deformasyon ve su emme özellikleri bakımından başarılı bir reçete olarak değerlendirilmiştir. FFC çamuru kullanılarak üretilen büyük boyutlu, düz ve keskin hatlara sahip olan bir lavabo yeni geliştirilen K6 çamuru ile sorunsuz bir şekilde üretilebilecektir. Firma, Vero tipi bu lavabo için VC ve FFC çamuruna uygun iki farklı kalıba sahiptir. VC kalıbının üst bant kısmı pişirim sırasında oluşacak olan aşağıya doğru çökmeyi karşılayabilmek amacıyla, dışa bombeli bir şekle sahip olarak üretilmektedir. FFC çamurunda pişirim sırasında deformasyon oluşmadığından, FFC çamuru ile üretime uygun kalıpta dışa bombe oluşturulmamaktadır. VC kalıbı ile, K6 çamurunun pişirim sonrası küçülme değerlerinin ürün üzerinde değerlendirilmesi, montaj deliği gibi önemli delik bölgelerinin kullanıma uygunluğu ve ortaya çıkan ürünün boyutsal açıdan pazarlanabilirliği araştırılmıştır (Şekil 6.11). FFC kalıbıyla ise, K6 çamurunun deformasyon performansının test edilmiştir (Şekil 6.12).



Şekil 6.11. K6 reçetesinden VC kalıbı kullanılarak üretilmiş ürün

Şekil 6.11’ de gösterilen lavabonun delik bölgelerinde deformasyon problemi yaşanmamış ve küçülme değerlerinin ürünün montajında ve kullanımında sorun yaratmadığı tespit edilmiştir. Deliklerin çap değerlerinin firma üretim standartlarına uygun olduğu tespit edilmiştir.

K6 reçetesinin deformasyon performansının test edilmesi amacıyla, FFC çamurunun deformasyon payına uygun olan alçı kalıp kullanılarak üretim gerçekleştirilmiştir. K6 reçetesinden FFC kalıbı kullanılarak üretilmiş olan ürün Şekil 6.12’ de gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.12. K6 çamurundan FFC kalıbı kullanılarak üretilmiş lavabo a) Yan yüzey kontrolü b) Üst bant bölgesi kontrolü

Şekil 6.12.a' da gösterilmiş olan ürünün, yan bölgesinde içe doğru bir çökme olduğu görülmektedir. Ayrıca, ürün kalıbının bant bölgesi, FFC reçetesinin deformasyon payına göre düzenlendiğinden ve K6 reçetesinin deformasyon değeri FFC' ye oranla büyük olduğundan bant bölgesinde 2,5 mm' lik bir çökme meydana gelmiştir. Bu çökme Şekil 6.12.b' de görülmektedir. Üründe oluşan bu deformasyonların bir sebebinin ürünün et kalınlığının ince olması ve kendini taşıyamaması olabileceği düşünüldüğünden aynı ürün yüksek et kalınlığına sahip olacak şekilde üretilmiştir. Ürünün önceki et kalınlığı 7 mm iken 9 mm' ye çıkarılması amacıyla döküm sırasında çamur alçı kalıp içerisinde standart bekleme süresinin 1,5 katı boyunca bekletilerek yarı mamül et kalınlığı artırılmıştır. K6 reçetesinden FFC kalıbı kullanılarak yüksek et kalınlığına sahip şekilde üretilmiş olan ürünün pişirim sonrasındaki görüntüsü Şekil 6.13' de gösterilmektedir.



Şekil 6.13. K6 çamurundan FFC kalıbı kullanılarak üretilmiş yüksek et kalınlığına sahip lavabo

Şekil 6.13' de gösterilen lavabo yüksek et kalınlığına sahip olacak şekilde üretildiğinden üst banttaki deformasyon payı Şekil 6.12.b' de gösterilen 2,5 mm değerinden 1,5 mm' ye düşürülmüştür.

Üst bant bölgesinde meydana gelen deformasyon, ürünün deformasyon payı verilmemiş FFC kalıbında üretiliyor olmasından kaynaklanmaktadır. Üst bant bölgesinde meydana gelen çökme, çamurun döküm özelliklerinin iyileştirilmesi ve dökümhanede yaş yarı mamül üzerinde rötuş çalışmaları yapılarak düzeltilebilecek ölçüdedir. Dolayısıyla K6 reçetesiyle FFC çamuruna ihtiyaç duyulmadan VC' nin düşük su emme ve dayanıklılık özelliklerine sahip ürünlerin üretiminde başarıyla kullanılabilmesi görülmüştür.

FFC, VC ve K6 reçetelerinin 2011 yılı verileri kullanılarak maliyet analizi yapılmış ve ton başına hammadde maliyetleri hesaplanmıştır. VC-STD reçetesinin maliyeti 154 TL/ton' dur. FFC reçetesinin maliyeti ise 330 TL/ton olarak oldukça yüksek miktardadır. FFC reçetesinin yüksek maliyetinin sebebi içerisindeki şamotun pahalı bir hammadde olmasıdır. Şamot ısıtılarak hazırlandığından yüksek maliyetlidir. K6 reçetesinin maliyeti ise 116 TL/ton' dur. K6 reçetesinin, maliyet açısından her iki standart reçeteye göre çok daha avantajlı olduğu görülmektedir. K6' nın düşük maliyetinin sebebi, içeriğinde yüksek oranda kullanılan kaolen-1' in oldukça düşük maliyetli bir hammadde oluşudur. Bu nedenle K6 reçetesi VC-STD' den bile düşük maliyetiyle oldukça avantajlı bir reçetedir. K6' nın maliyetindeki bu avantaj içerisine spodumen ilavesini olanaklı hale getiren bir durumdur.

Bu bölümde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçlarına göre K6 reçetesi büyük boyulu, düz ve keskin hatlara sahip bir lavabonun üretiminde kullanılabilir özelliktedir. Bunun yanı sıra K6 reçetesinin su emme değerinin FFC reçetesine oranla çok daha düşük olması ve mukavemet değerinin hem FFC' den hem de VC-STD' den daha yüksek olması diğer avantajlı yönleridir (Çizelge 6.23). Bu özellikleri bakımından K6 reçetesi, üretimi sadece FFC çamuru ile mümkün olan büyük ve keskin köşeli bir lavabonun üretiminde kullanılabilen ve VC çamuru kadar düşük su emme değerine sahip olan ve ek olarak mukavemet değeri her iki çamur türünden daha yüksek, maliyeti her iki reçeteden daha düşük olan üstün nitelikli bir reçetedir.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sağlık gereçleri porseleninin piropplastik deformasyonunu düşürmeye yönelik yeni kompozisyonların geliştirilmesi ve porselenlerin deformasyonunu etkileyen parametrelerin belirlenmesi ele alınmıştır. Seramik sağlık gereçleri sektöründe büyük boyutlu, düz ve keskin hatlara sahip özel tasarım ürünlerinin üretiminde, deformasyon miktarı düşük ancak su emmesi yüksek olan FFC türü bileşimlerin kullanılma zorunluluğu vardır. Hammadde maliyeti yüksek olan ve daha önemlisi su emme değeri yüksek olan bu bileşim yerine, yeni kompozisyonların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışmalarından elde edilen genel sonuçlar maddeler halinde sunulmuştur.

- Bünyelerin piropplastik deformasyon davranışı fleksimetre ile incelenmiştir. Fleksimetre, bünyenin deformasyon hızının arttığı ve azaldığı sıcaklık aralıklarını belirleme konusunda oldukça etkin olmuştur. Ayrıca fleksimetreden elde edilen veriler kullanılarak, bünyenin pişirim sıcaklığındaki viskozitesi hesaplanabilmektedir. Fleksimetrede elde edilen deformasyon sonuçlarının, endüstriyel test numuneleriyle ölçülen deformasyon miktarları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.
- Öncelikle endüstriyel olarak kullanılan standart kompozisyonların (VC ve FFC) detaylı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İki tür bileşim arasındaki kimyasal ve fiziksel farklılıklar ortaya konmuştur. FFC bünyesi VC' ye oranla daha yüksek viskoziteye sahiptir. Bu durum, FFC bileşiminde $SiO_2+Al_2O_3$ oranının VC' ye göre daha yüksek olması ve toplam alkali içeriğinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca FFC' nin deformasyon değeri (13 mm), VC' ye göre (43 mm) oldukça düşüktür. FFC' nin deformasyonunun düşük olmasının nedeni, bünye viskozitesinin yüksek olmasının yanı sıra kristal faz içeriğinin VC' nininkine göre daha yüksek olmasıdır.
- Piropplastik deformasyon, bünyenin sinterlenme özellikleriyle direkt olarak ilişkilidir. Bu nedenle sinterleme üzerinde etkili bir parametre olan tane boyutunun deformasyon ve diğer fiziksel özellikler üzerine etkileri incelenmiştir. VC-STD bünyesinin özgül hammadde içeriğinin ince öğütülmesiyle sinterleme sıcaklığı 30 °C düşürülmüştür. Sinterleme sıcaklığının düşmesine bağlı olarak deformasyon değeri de azalmıştır.

Aynı su emmedeki bünyelerin deformasyon miktarları karşılaştırıldığında standart tane boyutunda VC-STD reçetesinin 39 mm olan deformasyonunun ince öğütülen VC-55 bünyesinde 36 mm' ye düştüğü gözlenmiştir. İnce öğütmeye bağlı olarak deformasyonun düşmesinin bir diğer sebebi, hammaddelerin etkin karıştırılmasına bağlı olarak çok daha homojen bir mikroyapı elde edilmesidir.

- Yeni kompozisyonlar tasarlanırken, standart kompozisyonlar olan VC ve FFC' nin Seger formulasyonları arasındaki farklılıklar dikkate alınmıştır. Yeni kompozisyonlardan bünyeler üretilirken ince öğütme uygulanarak hammaddelerin porselen sistemine en etkin şekilde dahil olması sağlanmıştır. Böylelikle, kimyasal kompozisyonun etkisinin en doğru şekilde tespit edilmesi amaçlanmıştır. Piroplastik deformasyon ve su emme özellikleri üzerinde Seger oranları $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ile $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ' nun önemli etkiye sahip olduğu; bu oranların doğru kombinasyonunun bünye özellikleri üzerinde etkin olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada tasarlanan reçeteler arasında, K6 reçetesi düşük deformasyon gösterirken aynı zamanda düşük su emmeye sahip olan ve reolojik özellikleri endüstriyel üretime uygun bir reçetedir. Bu reçetenin sahip olduğu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 5 ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 4 kombinasyonu düşük deformasyon ve su emmeye sahip porselen üretimi için idealdir.

- Pişirim sonrasında camsı faz, kalıntı kuvars ve müllit fazlarının miktarları ölçülmüş ve faz içeriğinin piropplastik deformasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Buna göre, camsı faz miktarı piropplastik deformasyonu etkilememekle birlikte yalnızca su emme üzerinde etkilidir. Artan müllit miktarına bağlı olarak bünye viskozitesi yükselmekte ve deformasyona karşı direnç artmaktadır. Ağırlıkça % 20 müllit içeren VC-STD bünyesinin viskozitesi $10^{8,00}$ P iken, % 28 oranında müllit kristalleri içeren K6 bünyesinin viskozitesi $10^{8,34}$ P olarak belirlenmiştir. Viskozitesi yüksek olan K6 bünyesinin deformasyonu (25 mm) standart VC-STD reçetesinin deformasyonuna oranla (45 mm) % 44 daha düşüktür.

- Bünyelerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, düşük deformasyonlu K6 bünyesinde feldispatik bölgelerde kristallenen iğnemsiz ikincil müllitlerin, sistemde sürekli olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın deformasyonu yüksek olan VC-STD' nin mikroyapısında, içerisinde çok az miktarda ikincil müllit kristallenmiş olan camsı bölgelere rastlanmaktadır.

Pişirim sırasında en düşük viskoziteli bölgeler olan bu camsı faz alanlarının, yüksek akışkanlığı nedeniyle bünyenin piroplastik deformasyon eğilimi artmaktadır. Feldispatik camsı faz içerisinde kristallenen ikincil müllitler, bu düşük viskoziteli alanların viskozitesini artırarak piroplastik deformasyonu azaltmaktadır. İkincil müllit miktarının yüksek olmasının ve kristallenmenin tüm mikroyapıda sürekli bir şekilde gerçekleşmesinin, piroplastik deformasyonu azalttığı tespit edilmiştir.

- Piroplastik deformasyon üzerinde hammadde açısından kil ve kaolenlerin de önemli etkisi olduğu belirlenmiştir. Reçetede kil ve kaolen miktarının artmasıyla birlikte müllit oluşumu artmış ve deformasyona karşı daha dirençli bünyeler elde edilmiştir. Ancak çok fazla kil-kaolen ilavesi döküm çamurunun reolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Özlü hammadde içeriği % 60-70 olduğunda, reolojik problem yaşanmaksızın deformasyon ve su emme açısından en iyi sonuçların alındığı tespit edilmiştir.
- K6 reçetesi iki farklı tür kaolen içermektedir. Bunlardan Kaolen-2 daha iri taneli olduğundan birim zamanda daha yüksek kalınlık alma özelliğine sahiptir. K6' nın endüstriyel üretiminin verimli olabilmesi için kalınlık alma miktarının artırılması gerektiğinden reçetede Kaolen-2 miktarı artırılmıştır. Ancak Kaolen-2 yüksek alkali içeriğine sahip bir hammadde olduğundan deformasyonu artırmamak için reçetede optimum miktarının belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sisteme eklenen Kaolen-2 miktarının artışına bağlı olarak, camsı faz miktarının arttığı gözlemlenmiştir. C2 ve C3 kodlu reçetelerin kristal fazları ve camsı faz miktarları eşit olmasına rağmen deformasyonları oldukça farklıdır. Bu durum, deformasyon üzerinde camsı faz kompozisyonunun etkili olduğunu kanıtlamaktadır. Camsı faz miktarının piroplastik deformasyonu etkilememesine rağmen, camsı faz kompozisyonunun deformasyon üzerinde büyük etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Sisteme Kaolen-2 aracılığıyla yapılan alkali ilavesinin kütlece yaklaşım yerine Seger formulasyonu yaklaşımı ile yapılmasının daha etkili çalışma olanağı sağladığı belirlenmiştir. Seger yaklaşımıyla sistemi oluşturan oksitler molce kontrol edilebildiğinden, sisteme istenen etkiyi vermek daha olanaklı olmaktadır. Seger yaklaşımı endüstriyel porselen bünye üreticileri tarafından benimsenmesi gereken çok faydalı bir tekniktir.

- K6 reçetesine spodumen ilavesinin araştırılışı çalışmada da spodumenin Seger yaklaşımı kullanılarak sisteme dahil edilmesinin daha doğru bir yaklaşım olduğu görülmüştür. Spodumen içeren S2 bünyesi 1240°C’ de % 0,1 su emme ve 19 mm deformasyona sahiptir. S2 bünyesinin başlangıçtaki kuvars miktarı K6 ile aynı olmasına rağmen, kalıntı kuvars miktarı daha düşüktür. S2 bünyesinin düşük deformasyonunun bir sebebi, Li₂O ilavesinin kuvars çözünmesini artırmasına bağlı olarak camsı faza dahil olan SiO₂ miktarının K6’ dan daha yüksek olmasıdır. SiO₂, camsı faz viskozitesini yükselterek bünyenin deformasyon direncini artırmaktadır.
- S2 bünyesinin mikroyapısal özellikleri K6 ile karşılaştırıldığında, spodumen ilavesinin müllit kristallerinin boyut ve şeklinden ziyade kristallerin yaygın bir şekilde bulunduğu alanları genişlettiği gözlenmiştir. Mikroyapı içerisinde uzun oluşum alanlarına dağılmış olan bu müllit kristalleri, bünye viskozitesini artırarak piroplastik deformasyon miktarını düşürmüştür.
- Piroplastik deformasyonun önlenmesinde, en etkili parametrenin müllit miktarı olduğu tespit edilmiştir. Müllit miktarı arttıkça, bünye viskozitesi yükselmekte ve bunun sonucunda piroplastik deformasyon azalmaktadır. Deformasyonun azalmasında ikincil müllit kristallerinin önemi büyüktür. Pişirim sırasında, düşük viskoziteye sahip olan feldispatik camsı bölgelerden kristallenen ikincil müllitler, bu alanların viskozitesini yükselterek bünyenin deformasyona karşı direncini artırmaktadır. Sonuç olarak; seramik sağlık gereçleri porselenlerinin piroplastik deformasyonunu önlemek için, ikincil müllit kristallenmesine uygun koşulları yaratmaya yönelik kompozisyonların tasarlanması gerekmektedir.
- Deformasyon eğilimi yüksek ürünlerin, düz hatlı bölgelerinde boyutun uzun olmasından dolayı, orta kısımda daha fazla deformasyon gözlenmektedir. Bu durum boyut artışının neden olduğu gerilim artışıyla açıklanabilmektedir. Deformasyon eğilimi yüksek olan Vero kodlu lavabo 60 cm uzunluğunda üst banda sahip olan köşeli bir üründür. K6 kompozisyonu endüstriyel koşullarda Vero kodlu lavabonun üretiminde kullanılarak test edilmiştir. Yalnızca FFC çamuruyla üretilen Vero lavabo K6 kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir.

- Bu çalışmada porselen sistemi camsı faz ve kristal fazlardan oluşan bir kompozit yapı olarak ele alınmıştır. Hesaplanan viskozite bu kompozit yapıya aittir. Ancak tek başına camsı fazın viskozitesinin belirlenmesini mümkün kılan yöntemler de mevcuttur. Camsı faz kompozisyonu fritleştirilerek ısı mikroskopunda analiz edilmektedir. Bu yöntemle camsı fazın viskozitesi istenilen sıcaklıkta belirlenebilmektedir. İleriki çalışmalarda camsı fazın viskozitesi hesaplanarak bünye viskozitesi üzerindeki etkisi belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- Airey, A.C., Birtles, J.F. (2003), "Pyroplastic deformation of whiteware bodies", *Science of Whitewares*, John Wiley & Sons Inc., New York, 225.
- Amoros, J.L., Orts, M.J., Garcia, J., Gozalbo, A., Sanchez, E. (2007), "Effect of green porous texture on porcelain tile properties", *Journal of European Ceramic Society*, **27**, 2295-2301.
- Andreeva, N.A., Ordan'yan S.S. (2002), "Technological implications in increasing the strength of porcelain", *Refractories and Industrial Ceramics*, **43**, 11-12.
- Andreev, D.V. and Zakharov A.I. (2009), "Ceramic item deformation during firing: Effects of composition and microstructure (Review)", *Refractories and Industrial Ceramics*, **50- 4**, 298-303.
- Anonim (2005a), *SSG Dokuzuncu Kalkınma Planı*.
http://www.serfed.com/content_files/30a1c_SSG_DOKUZUNCU_KALKINMA_PLANI.pdf
- Anonim (2005b), *Sektörel Araştırmalar-Seramik Sağlık Gereçleri*.
http://www.kalkinma.com.tr/data/file/raporlar/ESA/SA/2005-SA/SA-05-08-25_Seramik_Saglik_Gerecleri_Sektoru.pdf
- Anonim (2010a), *Seramik Sağlık Gereci Sektörü Raporları*.
http://www.serfed.com/tr/content.php?content_id=99
- Anonim (2010b), *Serfed Faaliyet Raporları*.
http://www.serfed.com/tr/content.php?content_id=193
- Anonim (2011a), *Imery Ceramics*.
http://www.imerys-ceramics.com/Texts.asp?I1_ID=2&I2_ID=2&I3_ID=29&I4_ID=24.
- Anonim (2011b), *MAUD-Materials Analysis Using Diffraction*.
<http://www.ing.unitn.it/~maud/>
- Anonim (2011c), *Kaolinler/Şamot*.
<http://www.kaolin.com.tr/UrunKatDevam.aspx?S=64>
- Arcasoy, A. (1983), "Seramik Teknolojisi", Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Yayın no:2.
- Bakr, I.M. (2011), "Densification behaviour, phase transformations, microstructure and mechanical properties of fired Egyptian kaolins", *Applied Clay Science*, **52**, 333-337.

- Becker, C. R., Misture, S.T., Carty, W.M. (2000), “The role of flux choice in triaxial whiteware bodies”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **21-2**, 45-51.
- Bernardin, A.M., Medeiros, D.S., Riella, H.G. (2006), “Pyroplasticity in porcelain tiles”, *Materials Science and Engineering*, **A 427**, 316-319.
- Bernasconi, A., Diella, V., Pagani, A., Pavese, A., Francescon, F., Young, K., Stuart, J., Tunnicliffe, L. (2011), “The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies”, *Journal of European Ceramic Society*, **31**, 1353-1360.
- Bragança, S.R., Bergmann, C.P., Hübner, H. (2006), “Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain”, *Journal of European Ceramic Society*, **26**, 3761–3768.
- Buchtel, A.,M., Carty, W., M., Noiro, N., D. (2004), “Pyroplastic deformation revisited”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, ABI/INFORM Trade & Industry, **25-2**, 20-25.
- Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M.A., Fernandez, J.F. (2007), “Properties related phase evolution in porcelain ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, **27**, 4065-4069.
- Carty, W. M., Senapati U. (1998), “Porcelain-Raw Materials Processing, Phase Evolution and Mechanical Behaviour”, *Journal of American Ceramic Society*, **81-1**, 3-20.
- Carty, W.M. (2002), “Observations on the glass phase composition in porcelains”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **23-2**, 79-93.
- Cavalante, T., Dondi, P.M. (2004), “The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware”, *Ceramics International*, **30**, 953-963.
- Cowan C.A., Bole G.A., Stone R.L. (1950), “Spodumene as a flux component in sanitary chinaware bodies”, *Journal of American Ceramic Society*, **33**,193-197.
- Çapoğlu A. (2009), “Characterisation of a new translucent whiteware body made up of prefired materials”, *Seres 2009-Proceedings Book*, Eskişehir, 154-163.

- Çapoglu A. (2011), "A novel low-clay translucent whiteware based on anorthite", *Journal of European Ceramic Society*, **31**, 321-329.
- Dağ, P. (2009), "Sağlık porseleninde kompozisyon değişimlerinin sinterleme üzerine etkileri", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Das, S.K., Dana, K. (2003), "Differences in densification behavior of K-and Na-feldspar containing porcelain bodies", *Thermochimica Acta*, **406**, 199-206.
- Dana, K., Kumar, Das S. (2004), "Evolution of microstructure in flyash-containing porcelain body on heating at different temperatures", *Bulletin of Material Science*, **27- 2**, 183-188.
- Das, S., K., Dana, K., Das, S. (2004), "Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system", *Journal of European Ceramic Society*, **24**, 3169-3175.
- De Noni, Jr., A., Hotza, D., Soler, V.C., Vilches E.S. (2008), "Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile", *Journal of European Ceramic Society*, **20**, 2629-2637.
- De Noni Jr., Hotza D., Soler V.C., Vilches E.S. (2010), "Influence of composition on mechanical behavior of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing", *Material Science and Engineering*, **A-527**, 1730-1735.
- Dinger, D.R., Funk, J.E. (1994), "Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing", Kluwer Academic Publishers, Boston, A.B.D.
- Dondi, M., Iglesias, C., Dominguez, E., Guarini, G., Raimando, M. (2008), "The effect of kaolin properties on their behaviour in ceramic processing as illustrated by a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagoni (Argentina)", *Applied Clay Science*, **40**, 143-158.
- Ercan, S. (2006), "Vitrifiye çamurunun deformasyon davranışının sayısal modellenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Fortuna, D. (2000), "Sanitaryware", Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A.
- Galos, K. (2011), "Influence of mineralogical composition of applied ball clays on properties of porcelain tiles", *Ceramics International*, **37**, 851-861.

- Garcia, J., Sanchez, E. (2000), "Use of spodumene as a flux in porcelain tile compositions", *Qualicer*, 139.
- German, R.M., Suri, P., and Park, S.J. (2009), "Review liquid phase sintering", *Journal of Materials Science*, **44**, 1-39.
- Golder, T. (2010), "Sanitaryware reformulation-Why bother?", *Ceramic Forum International*, **87**, 29-32.
- Gualtieri, A.F. (2009), "Development of low-firing B-fluxed stoneware tiles", *Journal of American Ceramic Society*, **92(11)**, 2571-2577.
- Güler, Ç., Balci, E. (1998), "Effects of Some Salts on The Viscosity of Slip Casting", *Applied Clay Science*, **13**, 213-218.
- Günay, V., Yılmaz, Ş. (2010), "Cam Seramikler-Bilim ve Teknolojisi", Tübitak, MAM-Malzeme Enstitüsü.
- Ibrahim, D.M., Ally, M.H., Abdien, K. (2007), "The role of flux on the sagging property of sanitaryware", *Interceram*, **56 [2]**, 6-11.
- Johnson, S.M., Pask, J.A., Moya J.S. (1982), "Influence of impurities on high-temperature reactions of kaolinite", *Journal of American Ceramic Society*, **65**, 31-35.
- Karasu, B., Ay, N. (2000), "Cam Teknolojisi", Milli Eğitim basımevi Ankara, 14-17.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. (1976), "Introduction to ceramics", John Wiley & Sons, New York, NY.
- Kivitz, E., Palm, B., Heinrich, J.G., Blumm, J., Kolb, G. (2009), "Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials", *Journal of European Ceramic Society*, **29**, 2691-2696.
- Kocabağ, D., (2002), "Cam kimyası, özellikleri, uygulaması", *Birsen Yayınevi, İstanbul*, 103-109.
- Lee W.M., Jayaseelan D.D., Zhang S. (2008), "Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, **28**, 1517-1525.
- Lee, W.E., Souza, G.P., Conville, C.J., Tarvornpanich, T., Iqbal, Y. (2008), "Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, **28**, 465-471.

- Lin, H., Li, J., Wu, J. (2009), “Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite”, *Journal of European Ceramic Society*, **29**, 2929-2936.
- Lundin, S.T., (1974), “Microstructure of porcelain”, National Bureau of Standards Miscellaneous Publication, **257**, 93-103.
- Martin-Marquez, J., Ma.Rincon, J., Romero, M. (2010), “Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies”, *Journal of European Ceramic Society*, **30**, 1599-1607.
- Matteucci, F., Dondi, M., Guarini, G., (2002), “Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles”, *Ceramics International*, **28**, 873-880.
- Milne, S.J., Patel, M., Dickinson, E., (1993), “Experimental studies of particle packing and sintering behaviour of monosize and bimodal spherical silica powders”, *Journal of European Ceramic Society*, **11**, 1-7.
- Mukhopadhyay, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S., Maiti, H.S. (2005), “Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain”, *Ceramics International*, **32**, 871–876.
- Mysen, B.,O., Richet, P., (2005), “Silicate Glasses and Melts”, Elsevier Inc., New York.
- Noirot, M.D., Carty, W.M. (2003), “Dynamic pyroplastic deformation study: Digital time-lapse photography of porcelain firing”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **24-2**, 133-147.
- Oberzan, M., Hole, J., Buh, M., Kuscer, D., Lavrac, I., Kosec, M. (2009), “High alumina porcelain with the addition of a LiO₂-bearing fluxing agent”, *Journal of European Ceramic Society*, **29**, 2143-2152.
- Olhero, S.M., Tari, G., Ferreira, J.M.F., (2001), “Feedstock formulations for direct consolidation of porcelains with polysaccharides”, *Journal of American Ceramic Society*, **84-4**, 719.
- Özdemir, B., (2005), “Döküm Çamuru Optimizasyonu”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Özel, E., Tunçel, D.Y., Kara, M.,K., (2011), “Sert hammadde tane boyutunun sağlık gereçleri porseleninin fiziksel özelliklerine etkisi”, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., **26-2**, 299-306.

- Paganelli, M. (2002), “Using Optical Dilatometer”, *American Ceramic Society Bulletin*, **81-11**, 25-30.
- Pagani, A., Franceskon, F., Pavese, A., Diella, V. (2010), “Sanitary-ware vitreous body characterization method by optical microscopy, elemental maps, image processing and X-ray powder diffraction”, *Journal of European Ceramic Society*, **30-6**, 1267-1275.
- Pardo F., Meseguer S., Jordan M.M., Sanfeliu, T., Gonzales I. (2011), “Firing transformations of Chilean clays for the manufacture of ceramic tile bodies”, *Applied Clay Science*, **51**, 147-150.
- Porte F., Brydson R., Rand R., Riley R. (2004), “Creep viscosity of vitreous china”, *Journal of American Ceramic Society*, **87-5**, 923-928.
- Rado, P. (1988), “An introduction to the technology of pottery”, Institute of ceramics –Great Britain, 208-209.
- Rahaman, M.N. (2003), “Ceramic processing and sintering”, Taylor and Francis Group, A.B.D.
- Raimando, M., Zanelli, C., Guarini, G., Dondi, M., Fabbroni, R., Cortesi, T. (2009), “Process of Pyroplastic Shaping for Special-Purpose Porcelain Stoneware Tiles”, *Ceramics International*, **35**, 1975-1984.
- Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A., Esposito, L., (2007), “Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of porcelain stoneware tile body”, *Ceramics International*, **33**, 727-733.
- Reed, J. S. (1995), “Principles of Ceramics Processing”, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Represto J.J., D.R. Dinger, (1995), “Control of pyroplastic deformation in triaxial porcelain bodies using thermal dilatometry”, *Interceram*, **44- 6**, 391-398.
- Ricciardiello, F.G., Minichelli, D., Battistella, F., (2005), “An investigation into the drying process of sanitary bodies”, *Interceram*, **54-3**, 41-46.
- Richerson, D.W. (1982), “Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use In Design”, New York.
- Salem, A., Jazayeri, S.H., Rastelli, E., Timellini, G. (2008), “Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite”, *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 1240-1246.

- Sanchez, E., Garcia-Ten, J., Sanz, V., Moreno, A. (2010), "Porcelain tile: Almost 30 years of stady scientific-technological evolution", *Ceramics International*, **36-3**, 831-845.
- Scholze, H. (1991), *Glass :Nature, structure and properties*, Springer-Verlag, New York.
- Schroeder J.E., Guertin J.P., (1978), "Extremely high strength porcelain", Mc-Graw-Edison Company, Franksville, WI, 722, Research Project.
- Shelby, J.E. (2005), "Introduction to Glass Science and Technology", 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Suvaci, E., Tamsu, N. (2010), "The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles", *Journal of European Ceramic Society*, **30-15**, 3071-3077.
- Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J., Ftikos, C. (2004), "Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain, *Journal of European Ceramic Society*, **24**, 2357-2366.
- Tayçu, A., (2009), "Seramik sağlık gereçleri pişirim koşullarının incelenmesi", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., Rambaldi, E., (2007), "New body mixes for porcelain Stoneware tiles", *Journal of European Ceramic Society*, **27**, 1875-1881.
- Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R., Ferreiera, J.M. (2006), "Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies", *Journal of European Ceramic Society*, **26**, 1131-1139.
- Uzun, Ö.C. (2006), "Pyroplastik deformasyona dirençli sert porselen bünyeler geliştirilmesi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yılmaz, M. (2003), "Vitrifiye sektöründe kullanılan seramik hammaddelerin tane dağılımının pişirme öncesi ve sonrasındaki mekanik etkilere karşı değişiminin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Worrall, W.E. (1982), "Ceramic Raw Materials", Pergamon Press, Oxford.