

**SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE PİŞİRİM
SICAKLIK VE SÜRELERİNİN AZALTILMASI**

Hasan SARI

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2012

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 090212**



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hasan SARI'nın “**Seramik Sağlık Gereçlerinde Pişirim Sıcaklık ve Sürelerinin 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. Semra KURAMA
Üye	: Prof. Dr. Ferhat KARA
Üye	: Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK
Üye	: Doç. Dr. Münevver ÇAKI
Üye	: Yard. Doç. Dr. Güray KAYA

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNİN PİŞİRİM SICAKLIK VE SÜRELERİNİN AZALTILMASI

Hasan SARI

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Semra KURAMA
2012, 177 sayfa

Bu tezde, seramik sağlık gereçleri bünyelerinde pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi için kimyasal kompozisyon farklılıklarının sinterleme davranışları üzerine etkisi çalışılmıştır. Öncelikle seramik bünyedeki, müllit, kuvars ve camsı faz miktarı eğimler oranı yöntemi kullanılarak sırasıyla %18,8, %22,1 ve %59,1 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, standart sağlık gereçleri mikroyapısında oluşan camsı fazın kimyasal kompozisyonunu hesaplamak için kullanılmıştır. Standart sağlık gereçleri bünyesinde oluşan camsı faz kompozisyonu referans alınmış ve seger formulasyonu kullanılarak yeni camsı faz kompozisyonları hazırlanmıştır. Bu cam yapıların termal davranışları, ısı mikroskobu yardımıyla analiz edilmiştir. Standarda göre daha düşük yumuşama sıcaklığına ve viskozite değerlerine sahip yeni camsı faz kompozisyonları oluşturabilmek için $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/MgO ve $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ parametreleri dikkate alınmıştır. Standart camsı faz kompozisyonunun yumuşama sıcaklığı 1242°C iken parametrelerin optimizasyonu ile oluşturulan SAT-2 kompozisyonunda 1150°C 'ye düşürülmüştür. Aynı zamanda viskozite değerleri de düşürülmüştür. Son olarak düşük sıcaklıkta sıvı oluşumu gösteren camsı faz kompozisyonlarından yeni bünye reçeteleri oluşturulmuştur ve bünyelerin sıcaklık artışıyla su emme ve deformasyon değişimleri incelenmiştir. Bunun yanında tane boyutu ve hammadde etkisi de çalışılmıştır. Sonuçta camsı faz viskozitesinin yoğunlaşma ve deformasyon davranışları üzerine etkisi tespit edilmiştir. Serel Seramik Sanayi ve Ticaret A.Ş. firmasında endüstriyel denemeleri de yapılan yeni sağlık gereçleri bünyelerinin, standart sağlık gereçleri bünyesine göre 50°C daha düşük sıcaklıkta sinterlendiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik sağlık gereçleri, Kantitatif faz analizi, Camsı faz, Sinterleme sıcaklığı, Deformasyon

ABSTRACT

PhD Dissertation

LOWERING THE FIRING TEMPERATURE AND FIRING TIME OF SANITARYWARE BODY

Hasan SARI

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semra KURAMA
2012, 177 pages

In this thesis, the effect of chemical composition on the sintering behavior of sanitaryware body is investigated in order to lower firing temperatures. At first, the amount of mullite, quartz and glassy phases were estimated by using ratio of slopes method, as 18.8 %, 22.1 % and 59.1 %, respectively. These results were used to identify the chemical composition of glassy phase that formed in standard sanitaryware body. The standard sanitaryware glassy phase composition was taken as a reference and new glassy phase compositions were prepared by using seger formulations. Hot stage microscope was used to analyze thermal behavior of glass compositions. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/MgO and $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ were the parameters that were taken into account in order to obtain new glassy phase compositions which are formed rapidly and have low softening point and viscosity. As a result of modifying with these parameters SAT-2 glassy phase was obtained with the softening point of 1150°C while the softening point of standard sanitaryware glassy phase composition was 1242°C. The viscosity values were also lowered. Finally new sanitaryware body formulations were prepared based on these glassy phase compositions and deformation-densification behaviors of bodies were studied. Besides the effect of particle size and also alternative raw material were investigated. Consequently, the effect of glassy phase viscosity on the densification and deformation behavior of sanitaryware body was determined. Also, industrial trials were performed in Serel Seramik Sanayi ve Ticaret A.Ş. A new sanitaryware body was sintered at 50°C lower than standard body.

Keywords: Sanitaryware, Quantitative analysis, Glassy phase, Sintering temperature, Deformation

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca desteğini ve bilgisini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Semra KURAMA'ya ve yine kıymetli katkılarıyla beni yönlendiren tez izleme jürimdeki hocalarım Prof. Dr. Ferhat KARA ve Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya teşekkür ederim.

Endüstriyel denemelerin yapılabilmesi için gerekli şartları sağlayan ve yardımlarını eksik etmeyen tüm Serel Seramik ve Sanayi A.Ş. çalışanlarına en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bilgileri ve tecrübelerinden istifade ettiğim Pervin DAĞ, Emel OYTAÇ ve tüm Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Dostlukları ve yardımları için Nazım KUNDURACI, Özkan KURUKAVAK, Baran TARHAN ve Tuna AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve abime en içten şükranlarımı sunarım.

Hasan SARI

Ocak-2012

İÇİNDEKİLER

Sayfa

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

1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ	3
2.1. Seramik Sağlık Gereçleri Üretim Süreci	3
2.1.1. Çamur hazırlama.....	6
2.1.1.1. Kil ve kaolen grubu	7
2.1.1.2. Feldspatlar	10
2.1.1.3. Kuvars	11
2.1.2. Şekillendirme.....	12
2.1.3. Kurutma.....	14
2.1.4. Pişirim	16
2.1.4.1. Pişirim sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	17
2.2. Seramik Sağlık Gereçleri Bünyelerinin Sinterleme Mekanizması.....	20
2.2.1. Viskoz sinterleme modeli.....	20
2.2.2. Seramik sağlık gereçlerinde sinterleme sonrası oluşan mikroyapı..	23
2.3. Kantitatif Faz Analizi	25
2.3.1. Şiddet hesaplamaları.....	26
2.3.2. Numune hazırlama.....	30
2.3.3. Kantitatif analiz yöntemleri.....	30
2.3.3.1. Absorpsiyon-kırınım yöntemi.....	31

2.3.3.2. Standart ilavesi yöntemi	32
2.3.3.3. Dış standart yöntemi.....	32
2.3.3.4. İç standart yöntemi.....	34
2.3.3.5. Doğrudan karşılaştırma yöntemi.....	35
2.3.3.6. RIR yöntemi.....	36
2.3.3.7. Tüm kırınım örgüsünün analizi.....	38
2.3.4. Eğimler oranı yöntemi	39
2.4. Literatür Bilgisi	41
2.4.1. Alternatif ergitici çalışmaları.....	40
2.4.2. Özsüz hammaddelerin tane boyutu.....	44
2.4.3. Alkali dengesi.....	45
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
3.1. Kantitatif Faz Analizi Çalışmaları.....	47
3.1.1. Kuvars fazının kantitatif olarak tespiti.....	48
3.1.2. Müllit fazının kantitatif olarak tespiti	48
3.2. Camsı Faz Çalışmaları.....	50
3.2.1. Oluşturulan camsı yapıların karakterizasyonu	51
3.3. Bünye Çalışmaları	53
3.3.1. Uygulanan deney ve analizler	55
3.3.1.1. Hammadelere uygulanan analizler	55
3.3.1.2. Çamura uygulanan analizler	56
3.3.1.3. Döküm sonrasında hazırlanan numunelere uygulanan analizler.....	56
3.3.1.4. Sinterleme ve deformasyon davranışlarının karakterizasyonu.....	58
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	61
4.1. Hammadde Karakterizasyonu	61
4.2. Seramik Sağlık Gereçleri Mikroyapısında Bulunan Fazların Kantitatif Analizi.....	74
4.2.1. Kuvars fazının kantitatif olarak belirlenmesi.....	75

4.2.2. Müllit fazının kantitatif olarak belirlenmesi.....	80
4.3. Camsı Faz Çalışmaları.....	83
4.3.1. Birinci grup camsı faz çalışmaları.....	84
4.3.1.1. Na ₂ O/K ₂ O oranı.....	84
4.3.1.2. SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı.....	94
4.3.1.3. Toplam alkali miktarı ve CaO/MgO oranı.....	104
4.3.2. İkinci grup camsı faz çalışmaları.....	112
4.4. Bünye Çalışmaları.....	114
4.4.1. Toprak alkali ve alkali oksitlerin bünyeye etkisi.....	127
4.4.2. Tane boyutu etkisi.....	144
4.4.3. Hammadde etkisi.....	150
4.4.4. Değerlendirme.....	155
4.5. Üretim Denemesi.....	156
5. GENEL SONUÇLAR	163
6. ÖNERİLER	167
KAYNAKLAR	168

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Seramik sağlık gereçleri üretim akış şeması.....	5
2.2.	Farklı kimyasal bileşenlerdeki ürün yelpazesi.....	8
2.3.	Kaolinit, mika ve montmorillonitin tabakalı yapısı	10
2.4.	Kuruma aşamaları	15
2.5.	Seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılan pişirim eğrisi.....	16
2.6.	Konveks ve konkav yüzeyler için eğriliğin değişimi.....	21
2.7.	Amorf parçacıkların viskoz akış ile yoğunlaşması	21
2.8.	Seramik sağlık gereçleri miroyapısı. K (kuvars), M (müllit), C (camsı faz).....	24
2.9.	Cr radyasyonu kullanılarak (111) düzleminden elde edilen Si pik şiddeti.....	28
2.10.	(111) düzlemindeki Si pikinden elde edilen RIR değerlerinin tarama hızı ile değişimi	29
2.11.	Kantitatif faz analizi ölçümleri için pik örnekleri.....	29
2.12.	Feldspat CaO karışımının piroskopik dayanım eğrisi.....	45
2.13.	Feldspat MgO karışımının piroskopik dayanım eğrisi.....	45
3.1.	Kuvars, müllit ve Si için kullanılan pikler (Q; Kuvars, M; Müllit)	47
3.2.	Camsı faz kompozisyonlarına uygulanan ergitme rejimi.....	50
3.3.	Isı mikroskobunda sıcaklıkla birlikte numunede meydana gelen şekil değişikliği.....	51
3.4.	Herhangi bir firit kompozisyonu için viskozitenin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi	52
3.5.	Deformasyon ölçümü için test düzeneği	58
4.1.	CC-31 kaolenine ait X-ışını kırınım örgüsü	61
4.2.	K-2 kaolenine ait X-ışını kırınım örgüsü.....	61
4.3.	San 90 kiline ait X-ışını kırınım örgüsü	62
4.4.	M-6 kiline ait X-ışını kırınım örgüsü	62
4.5.	Silis kumuna ait X-ışını kırınım örgüsü	63
4.6.	Na-feldspata ait X-ışını kırınım örgüsü.....	63
4.7.	K-feldspata ait X-ışını kırınım örgüsü.....	64



4.8.	Eskişehir kiline ait X-ışını kırınım örgüsü	64
4.9.	Dolomite ait X-ışını kırınım örgüsü	65
4.10.	Spodumene ait X-ışını kırınım örgüsü	65
4.11.	CC-31 kaolenine ait TG-DTA eğrisi	68
4.12.	K-2 kaolenine ait TG-DTA eğrisi	69
4.13.	M-6 kiline ait TG-DTA eğrisi	69
4.14.	San 90 kiline ait TG-DTA eğrisi	70
4.15.	Na-feldspata ait TG-DTA eğrisi	70
4.16.	Silis kumuna ait TG-DTA eğrisi	71
4.17.	Dolomite ait TG-DTA eğrisi	71
4.18.	Eskişehir kiline ait TG-DTA eğrisi	72
4.19.	Spodumene ait TG-DTA eğrisi	72
4.20.	Kuars-Si karışımlarının x-ışınları kırınım örgüsü	75
4.21.	Pik alanı ve pikin yarı yüksekliğindeki genişliği	76
4.22.	Kuars için referans doğrusu	77
4.23.	Kuars için analiz doğrusu	78
4.24.	Saf müllit Si karışımları	79
4.25.	Müllit için referans doğrusu	80
4.26.	Müllit için analiz doğrusu	81
4.27.	Std, S16, S2, S25, S3 ve S35 camı faz kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizleri	84
4.28.	Std, S16, S2, S25, S3 ve S35 camı faz kompozisyonlarında Na ₂ O/K ₂ O mol oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi	84
4.29.	(a) SiO ₄ ve SiO ₆ yapıları (b) Si kationunun oksijen kordinasyonlu tetrahedrası ile diğer kationun (M) oktahedronu arasındaki bağlantı	85
4.30.	Q ⁿ yapısal birimlerinde silikat tetrahedraları ve metal oksit polihedralarının bağlantıları ..	86
4.31.	Na ₂ O-SiO ₂ camındaki Si-NMR spektrasi	87
4.32.	K ₂ O-SiO ₂ ve Na ₂ O-SiO ₂ camlarında kompozisyona bağlı olarak Q ¹ , Q ² , Q ³ ve Q ⁴ miktarının değişimi	88

4.33.	Std, S16, S2, S25, S3 ve S35 kompozisyonlarından elde edilen camların sıcaklık viskozite değişimi	89
4.34.	(a) Na ₂ O-SiO ₂ ikili sisteminde Na ₂ O oksit miktarıyla aktivasyon entalpisinin değişimi (b) Na ₂ O-SiO ₂ ikili sisteminde Na ₂ O oksit miktarıyla viskozitenin değişimi	90
4.35.	Aktivasyon entalpisinin iyonizasyon potansiyeliyle değişimi.....	90
4.36.	SiO ₂ -NaAlSiO ₄ -KAlSiO ₄ üçlü denge diyagramı	91
4.37.	Na ₂ O-SiO ₂ ve K ₂ O-SiO ₂ sistemlerinde kompozisyon ile viskozite değişimi.....	92
4.38.	Karışık alkali etkisi ile izokom sıcaklıklarının değişimi	93
4.39.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 7,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin ısı mikroskobu sonuçları	94
4.40.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 7,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin Na ₂ O/K ₂ O oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi.....	95
4.41.	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ oranı 7 ve 7,5 olan S25 reçetelerinin sıcaklıkla viskozite değişimi.....	95
4.42.	T- Köprü oluşturan oksijen (BO) mesafe değişimi.....	96
4.43.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 6,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin ısı mikroskobu sonuçları	96
4.44.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 6,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin Na ₂ O/K ₂ O oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi.....	97
4.45.	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ oranı 7,5, 7 ve 6,5 olan S25 reçetelerinin sıcaklıkla viskozite değişimi.....	97
4.46.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 6 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin ısı mikroskobu sonuçları	98
4.47.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 6 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin Na ₂ O/K ₂ O oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi.....	98
4.48.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 5,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin ısı mikroskobu sonuçları	99
4.49.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı 5,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin Na ₂ O/K ₂ O oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi.....	99

4.50.	Al_2O_3/SiO_2 oranı 7,5, 7, 6,5, 6 ve 5,5 olan S25 reçetelerinin sıcaklıkla viskozite değişimi.....	100
4.51.	(a) $NaAlO_2-SiO_2$ sisteminde $Al/(Al+Si)$ oranına bağlı olarak viskoz akış entalpisinin değişimi (b) $Na_2O-AlO_2-SiO_2$ sisteminde sabit SiO_2 miktarında $Na/(Na+Si)$ oranına bağlı olarak viskozite değişimi.....	101
4.52.	(a) Alkali miktarı ile $B_e/S_c(T_g)$ değerinin değişimi [108] (b) İyonik çap ile $B_e/S_c(T_g)$ değerinin değişimi	102
4.53.	S03-05, S03-1 ve S03-15 kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizleri	104
4.54.	S03-05, S03-1 ve S03-15 kompozisyonlarının CaO/MgO oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi.....	104
4.55.	S03-05, S03-1 ve S03-15 kompozisyonlarının sıcaklık viskozite değişimleri	105
4.56.	%75 $SiO_2-15 Na_2O-x CaO- (10-x) MgO$ sisteminde karışık toprak alkali etkisi.....	105
4.57.	(a) 1000°C deki iyonların aktivasyon katsayısı (b) difüzyon için aktivasyon enerjileri	106
4.58.	S04-05, S04-1 ve S04-15 kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizleri	107
4.59.	S04-05, S04-1 ve S04-15 kompozisyonlarının CaO/MgO oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi.....	107
4.60.	S04-05, S04-1 ve S04-15 kompozisyonlarının sıcaklık viskozite değişimleri	108
4.61.	S04-05, S04-1 ve S04-15 kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizleri	108
4.62.	S05-05, S05-1 ve S05-15 kompozisyonlarının CaO/MgO oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi.....	109
4.63.	S05-05, S05-1 ve S05-15 kompozisyonlarının sıcaklık viskozite değişimleri	109
4.64.	Farklı CaO/MgO oranları için toprak alkali miktarının artması ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi.....	110

4.65.	Std, S03-1, SAT-1, SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 kompozisyonlarının ısı mikroskobu sonuçları.....	112
4.66.	Std, S03-1, SAT-1, SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 kompozisyonlarının sıcaklık viskozite değişimleri.....	113
4.67.	Standart reçeteye göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı su emme değişimi	114
4.68.	Standart reçeteye göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı deformasyon değişimi	115
4.69.	S03-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı su emme değişimi	116
4.70.	S03-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı deformasyon değişimi	116
4.71.	SAT-2 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı su emme değişimi	117
4.72.	SAT-2 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı deformasyon değişimi	117
4.73.	SAT-3 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile su emme değişimi.....	118
4.74.	SAT-3 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile deformasyon değişimi	119
4.75.	SAT-4 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile su emme değişimi.....	120
4.76.	SAT-4 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile deformasyon değişimi	120
4.77.	SAT-5 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile su emme değişimi.....	122
4.78.	SAT-5 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile deformasyon değişimi	122
4.79.	SAT-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile su emme değişimi.....	123
4.80.	SAT-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile deformasyon değişimi	124

4.81.	Std, S03-1, SAT-1, SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 bünyelerinin XRD analiz sonuçları	124
4.82.	SAT-3 mikroyapısı.....	126
4.83.	SAT-2 mikroyapısı.....	126
4.84.	SAT-2 ve SAT-2C reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi	127
4.85.	SAT-2 ve SAT-2C reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi.....	128
4.86.	Alümina silikat sistemlerinde cam oluşum bölgeleri.....	129
4.87.	SAT-2 ve SAT-2M reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi	130
4.88.	SAT-2 ve SAT-2M reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi.....	130
4.89.	SAT-2, SAT-2M ve SAT-2C reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi	131
4.90.	SAT-2M mikroyapısı	132
4.91.	SAT-2 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi	133
4.92.	SAT-2 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi.....	133
4.93.	SAT-2 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi.....	134
4.94.	SAT-2 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin deformasyon davranışı.....	134
4.95.	SAT-2M ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi	135
4.96.	SAT-2M ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi.....	136
4.97.	SAT-2M ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi	136
4.98.	SAT-2M ve SAT-2MM bünyelerine deformasyon değişimi.....	137
4.99.	SiO ₂ -Li ₂ O ikili faz diyagramı	138

4.100.	SAT-2 ve SAT-2S reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi	139
4.101.	SAT-2 ve SAT-2S reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi.....	139
4.102.	SAT-2 ve SAT-2S reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi.....	140
4.103.	SAT-2MS ve SAT-2M reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi	141
4.104.	SAT-2M ve SAT-2MS reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi.....	141
4.105.	SAT-2M ve SAT-2MS reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi	142
4.106.	SAT-2MS mikroyapısı	143
4.107.	SAT-2S mikroyapısı.....	143
4.108.	SAT-2MM-10 ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi.....	145
4.109.	SAT-2MM-10 ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi	145
4.110.	SAT-2MM-10 ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi	146
4.111.	SAT-2M ve SAT-2M-10 bünyelerinin deformasyon davranışları.....	147
4.112.	SAT-2MM-10 bünyesine ait mikroyapı	147
4.113.	SAT-2N-10 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi	148
4.114.	SAT-2N-10 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi.....	148
4.115.	SAT-2N-10 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi	149
4.116.	SAT-2N ve SAT-2N-10 bünyelerinin deformasyon davranışı.....	150
4.117.	SAT-2N-10 bünyesine ait mikroyapı görüntüsü.....	150
4.118.	SAT-2MM ve SAT-2MMT reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi	151

4.119.	SAT-2MM ve SAT-2MMT reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi.....	152
4.120.	SAT-2MM, SAT-2MMT ve Std bünyelerinin deformasyon davranışları.....	152
4.121.	SAT-2MM ve SAT-2MMT reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi	154
4.122.	Talk hammaddesinin TG-DTA analizi.....	155
4.123.	Eskişehir kilinin TG-DTA analizi.....	155
4.124.	SAT-2MMT mikroyapısı.....	158
4.125.	Standart bünye mikroyapısı	159
4.126.	Deneme bünyesinin mikroyapısı.....	159
4.127.	Standart bünyenin mikroyapısı	160
4.128.	Deneme bünyesinin mikroyapısı.....	160
4.129.	4200x büyütmede std mikroyapısı	161

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Seramik sağlık gereçlerine yönelik genel standartlar.....	4
2.2.	Standart bir vitrifiye bünyede hammaddelerin yüzey alanları.....	7
2.3.	Pik şiddetini etkileyen parametreler.....	28
3.1.	Kuvars referans doğrusu için oluşturulan karışımlar.....	49
3.2.	Analiz doğrusu için oluşturulan karışımlar.....	49
3.3.	Müllit referans doğrusu için oluşturulan karışımlar.....	50
3.4.	Hazırlanan çamurun fiziksel özellikleri.....	55
4.1.	Hammaddelerin kimyasal analizleri.....	62
4.2.	Hammadde özellikleri.....	67
4.3.	Hammaddelerin ısı analiz sonuçları.....	73
4.4.	Kuvars referans doğrusu için şiddet oranı.....	77
4.5.	Kuvars analiz doğrusu için şiddet oranı.....	78
4.6.	Müllit referans doğrusu için şiddet oranları.....	80
4.7.	Müllit için analiz doğrusu.....	81
4.8.	Birinci grup camı faz çalışmaları.....	84
4.9.	İkinci grup camı faz çalışmaları.....	112
4.10.	Standart reçeteye göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri....	115
4.11.	S03-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri...116	
4.12.	SAT-2 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri.....118	
4.13.	SAT-3 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri....120	
4.14.	SAT-4 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri.....122	
4.15.	SAT-5 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri.....122	
4.16.	SAT-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri.....124	
4.17.	SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 bünyeleri için kantitatif faz analizi...126	
4.18.	SAT-2 ve SAT-2M bünyelerine ait kantitatif faz analizi.....133	
4.19.	SAT-2 ve SAT-2N bünyelerine ait kantitatif faz analizi.....136	
4.20.	SAT-2M ve SAT-2MM bünyelerine ait kantitatif faz analizi.....136	
4.21.	SAT-2M ve SAT-2MM bünyelerinin viskozite ve PI değerleri.....138	
4.22.	Kantitatif faz analizi.....	143
4.23.	Std, SAT-2N-10 ve SAT-2MM-10 reçetelerine göre hazırlanan çamur özsüz hammaddelerinin tane boyut dağılımı.....	144

4.24.	SAT-2M ve SAT-2MM bünyelerine ait kantitatif faz analizi.....	146
4.25.	SAT-2MM ve SAT-2MM-10 bünyelerinin viskozite ve PI değerleri....	147
4.26.	SAT-2N ve SAT-2N-10 bünyelerine ait kantitatif faz analizi.....	149
4.27.	SAT-2N ve SAT-2N-10 bünyelerinin viskozite ve PI değerleri.....	149
4.28.	Std, SAT-2MM ve SAT-2MMT bünyelerinin viskozite, yoğunluk ve PI değerleri.....	153
4.29.	Std, SAT-2MM ve SAT-2MMT bünyelerinde oluşan fazların miktarı...	153
4.30.	SAT-2 kompozisyonundan geliştirilen reçeteler.....	156
4.31.	Deneme ve standart çamurun tane boyut dağılımı.....	157
4.32.	Standart ve deneme karşılaştırması.....	158
4.33.	A, B, C ve D bölgelerinden EDX analizi.....	161
4.34.	Reçetelerin hammadde ve enerji maliyetleri.....	162
4.35.	Sıcaklığa ve zamana bağlı olarak kamara tipi fırının gaz tüketimi.....	162

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Ülkemizin 1950'li yıllarla başlattığı sanayileşme hamlesine ilk katılanlardan biri olarak niteleyebileceğimiz seramik sağlık gereçleri sektörü 1958'de üretim araştırmalarına başlayarak, 1960'da üretime geçmiş bir seramik sanayi kolumuzdur. Sağlık gereçleri kuruluşları, zaman içerisinde çeşitli proseslerde değişik oranlarda emek gücü, enerji, verimlilik, kalite ve maliyet konularında olumlu aşamalar kaydetmişlerdir. Endüstriyel anlamda seramik üretimine 1950'li yıllarda başlayan Türkiye, bugün dünyanın önde gelen sağlık gereci üreten ülkelerinden biridir. Ulaştıkları kalite, fiyat, estetik ve standartlar ile ülkemizde saygınlık kazanırken özellikle başta Avrupa Topluluğu Ülkeleri olmak üzere dış dünyada giderek artan talep yaratabilmişlerdir. Ülkemizde seramik sağlık gereçleri üretimi yapan firmalar, kuruluşları sırasında mümkün olduğunca son gelişmiş teknolojileri transfer etmeye özen göstermişlerdir. Kurulu kapasitelerin sık sık artırılması ve belli aralıklar ile yeni fabrikalar kurulması geliştirmekte olan teknolojileri yakından takip etme ve uygulamaya alabilme şansını doğurmuştur [1].

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, yıllık 300 milyon ABD dolarlık üretim değeri, 200 milyon ABD Dolarlık ihracatı ile ülkemizin rekabet gücü en yüksek sektörlerinden biridir [2]. 2007 yılı itibarıyla 122 ülkeye ihracat yapılmaktadır. Sektörde yer alan firmalar için marka yaratma ve yeni gelişmelere ayak uydurma rekabet güçlerini koruyabilmek açısından önem teşkil etmektedir. Özellikle emek yoğun bir süreci içerdiği için işçilik maliyetlerinin yüksek olması firmaları teknoloji kullanmaya yönlendirmiştir. Son dönemlerde alçı kalıplarda batarya döküm sistemlerinin geliştirilmesi, reçine kalıpların kullanılmasıyla basınçlı döküm sistemine geçilmesi, sırlamada robot ve elektrostatik yöntemlerin kullanılması hem şekillendirme öncesi hem de şekillendirme sonrası işçiliği azaltmaya ve verimliliği arttırmaya yönelik atılan olumlu adımlar arasında gösterilebilir [2]. Bütün bu olumlu gelişmelere karşı seramik sektörünün, pişirme sistemleri, kalite kontrol yöntemleri ve enerji maliyetleri gibi önemli sorunları vardır [3]. Diğer Avrupa ülkeleri ile kıyaslandığında sektörün rekabet gücünü

düşüren en önemli sorunun enerji maliyetleri olduğu görülmektedir. Türkiye’de seramik sağlık gereçleri üreticisinin maruz kaldığı enerji maliyetleri Avrupa ülkelerine göre % 60 daha fazladır [3]. Aynı zamanda enerji maliyetlerinin payı toplam maliyetlerin % 20’sini teşkil etmektedir ve seramik sektörü Türkiye genelinde sanayide tüketilen doğalgazın % 12,8’ini tüketmektedir. Dolayısıyla özellikle seramik sektörü için enerji verimliliği ülke ekonomisi açısından büyük bir önem arz etmektedir.

Ekonomik büyüme ve sınırlı doğal kaynaklar, ülkemizin enerji ithali gereksinimi arttırmaktadır. Enerjideki dışa bağımlılığımız her geçen yıl maliyetleri daha da yukarıya çekmekte ve sektörde bulunan firmaları daha da zorlamaktadır ve bu konuda çalışmalara yönlendirmektedir. Ürünlerin daha düşük sıcaklıklarda daha kısa sürede pişirilmesi, daha hızlı kurutulması gibi genellikle enerji tüketiminin çok daha yoğun olduğu proses aşamalarında çalışmalar ağırlık kazanmıştır [2]. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi önem kazanmakta ve enerji tasarrufu yapılabilecek en önemli bölümün, toplam enerji tüketiminin % 72’sini karşılayan pişirim fırınlarının olduğu görülmektedir [3]. Dolayısıyla bu çalışmada, seramik sağlık gereçleri bünyelerinin sinterleme kinetiğini kompozisyona bağlı olarak arttıracak yeni reçetelerin geliştirilmesiyle daha düşük sıcaklıklarda pişirilen yeni ürünlerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Pişirim sıcaklıklarının düşmesiyle hem enerji maliyetleri azalacak hem de sera etkisi yaratan gazların salınım miktarında düşüş yaşanacaktır. Endüstriyel kaynaklı gazların doğaya fazla miktarda salınımıyla doğal sera etkisi şiddetlenmekte ve dünyayı küresel ısınma tehtidi ile karşı karşıya bırakmaktadır. Sanayi sektörünün faaliyetlerinden kaynaklanan sera gazı salınımları toplam sera gazı salınımlarının % 41,4’ünü oluşturmaktadır. Sanayi emisyonları hem enerji hem de proses kaynaklıdır. Enerji kullanımından kaynaklanan emisyonlar toplam sanayi emisyonlarının % 80’ini kapsar. Dolayısıyla fırınlarda daha az doğal gaz tüketimi bu miktarların da düşmesini sağlayacaktır [4]. Nitekim yapılan çalışmalarda pişirim sıcaklıklarında 50°C’lik düşüşün sera gazı salınımını % 15 azaltacağı söylenmektedir [5]. Bütün bunlar dikkate alındığında yapılan çalışmanın enerji verimliliğine katkısı kadar çevreye de katkısı olacağı görülmektedir.

2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ

Genel anlamda seramik sağlık gereçleri; inorganik hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak akışkan bir çamur haline getirilmesi, daha sonra da alçı veya sentetik reçine kalıplarda şekillendirilerek 1200-1250°C civarında pişirilmesiyle su emme değeri % 0,5'in altında olan, beyaz ya da renkli sırlarla kaplanmış ürünlerdir [2]. Teknik ismi vitrifiye seramik olan sırlanmış veya camlaşmış seramik malzemeler, kir tutmaması, kolay temizlenebilmesi, görünüş yönünden istenilen nitelikte elde edilebilmesi, suya, kimyasal etkilere ve ısıya dayanıklı oluşu, ayrıca uzun ömürlü bir malzeme olması gibi nedenlerle sağlık gereçleri sektöründe başta gelen malzemelerdir [2]. Lavabo, ayak, klozet, rezervuar, bide, hela taşı, pisuar ve duş teknesi beyaz ve renkli olmak üzere ürün yelpazesinin başlıca ürünleridir. Çizelge 2.1'de seramik sağlık gereçleri ürünleri ve bu ürünlere yönelik Türk Standartları Enstitüsü tarafından belirlenen standartlar verilmiştir [6]. Verilen standartlarda yer alan esaslara uygunluğu, yüzey sertliği testi, çarpmaya dayanıklılık testi, deterjana dayanıklılık testi, seyreltik aside ve alkaliye dayanıklılık testi, aşınmaya direnç testi ve yükleme testleri gibi kontroller ile belirlenmektedir. Seramik sağlık gereçleri ürünlerinin bulunduğu ortamlar hastalıklara yol açan mikroorganizmaların yoğun olarak bulunduğu alanlardır. Mikroorganizmaların toplu yaşama alanlarında insandan insana geçişiyle hastalıklar rahatça yayılabilmektedir. Dolayısıyla yukarıda belirtilen teknik testlerin yanında katı maddelerin ve hazne yüzeyinin su ile temizlenebilmesi gibi testlerle sağlığa uygunluk şartlarını ne ölçüde sağladığı da kontrol edilmektedir. Son yıllarda bakteri barındırmayan ürünlerin geliştirilmesi de bu kapsamda insan sağlığına verilen önemi gözler önüne sermektedir.

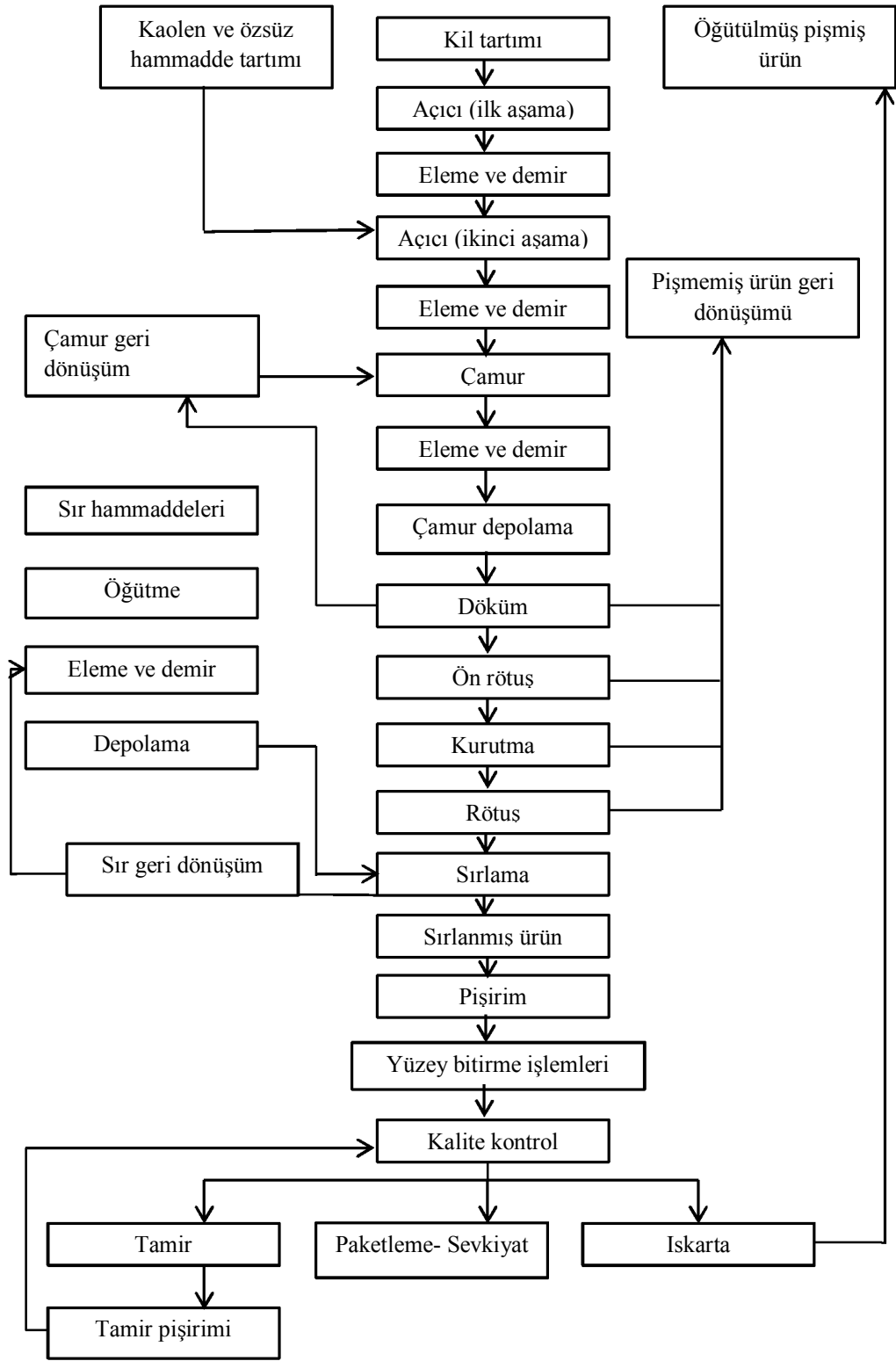
2.1. Seramik Sağlık Gereçleri Üretim Süreci

Seramik sağlık gereçleri üretimi hammadde hazırlamadan nihai ürün eldesine kadar güç ve karmaşık bir süreçtir. Çamur hazırlama, şekillendirme, kurutma, sırlama ve pişirim temel proses aşamalarını oluşturmaktadır. Şekil 2.1'de ara basamaklarıyla birlikte seramik sağlık gereçleri üretiminin akış şeması verilmiştir [7]. Ayrıca her bir üretim aşamasında tüm üretim sistemini etkileyebilecek faktörlerin kontrol altına alınması hem proses kontrolü hem de

verimlilik açısından önem teşkil etmektedir. Bütün bu üretim aşamalarından geçmiş ürününün genellikle % 0,5'den düşük su emme değerine, % 11-12 toplam küçülmeye, 400 kg /cm² mekanik eğilme mukavemetine, 210-250 x 10⁻⁷ genişleme katsayısına ve % 7-9 arasında deformasyon değerine sahip olması istenir.

Çizelge 2.1. Seramik Sağlık Gereçlerine Yönelik Genel Standartlar [6]

TS NO	Kabul Tarihi	Standart Adı	Açıklama
TS 605	06.07.1982	Lavabolar	Bu standart, bina ve başka yapılarda ve benzeri yerlerde kullanılan lavaboları kapsar. (a) boyutu 750 mm'den büyük lavaboları kapsamaz.
TS 800	06.07.1982	Alafranga hela taşları	Bu standart binalarda kullanılan alafranga hela taşlarını kapsar.
TS EN 34	25.05.1998	Asma Klozet-Rezervuarlı-Bağlantı Boyutları	Bu standart, imalinde hangi malzeme kullanılırsa kullanılsın rezervuarlı asma klozetlerin bağlantı boyutları özelliklerini kapsar. Bu standart emişli klozetleri kapsamaz.
TS EN 38	25.05.1998	Asma Klozet-(Bağımsız Su Teminli)-Bağlantı Boyutları	Bu standart, imalinde hangi malzeme kullanılırsa kullanılsın bağımsız su teminli asma klozetlerin bağlantı boyutları özelliklerini kapsar. Bu standart emişli klozetleri kapsamaz.
TS 799	20.01.1987	Alaturka Hela Taşları	Bu standart, seramik veya dökme demirden yapılmış alaturka hela taşlarını kapsar.
TS 823	18.10.1995	Rezervuarlar-Alaturka ve Alafranga Hela taşları için	Bu standart, TS 799 "Alaturka hela taşları" ve TS 800 "Alafranga Hela taşları (Klozetler)" kapsamına giren hela taşlarının yıkama suyu ile temizlenmesini sağlayan rezervuarları (rezervuar kabı ve doldurma- boşaltma donanımları) kapsar.
TS 2747	06.07.1982	Pisuarlar	Bu standart, helalarda kullanılan, seramikten yapılmış pisuarları kapsar.
TS 2748	06.07.1982	Bideler	Bu standart, seramikten yapılmış bideleri kapsar.
TS 6432 EN 232	25.05.1998	Banyo Küvetleri-Bağlantı Boyutları	Bu standart, malzeme ne olursa olsun banyo küvetleri için bağlantı boyutları tanımlar.
TS 9671 EN 251	10.11.2005	Duş tekneleri – Bağlantı Boyutları	Bu standart, yapıldığı malzeme dikkate alınmaksızın, duş teknelerinin bağlantı boyutlarını kapsar.



Şekil 2.1. Seramik sağlık gereçleri üretim akış şeması [7]

2.1.1. Çamur hazırlama

Çamur hazırlama bölümündeki temel proses öğütmedir. Yaş olarak yapılan öğütme, temelde tane boyutu küçültme işlemidir. Tane boyutu küçüldükçe tane şeklinden bağımsız olarak özgül yüzey alanı artar. Dolayısıyla hem kurutma hem de pişirim aşamaları için uygun yeni yüzeyler oluşur. Bununla birlikte birçok bileşenden oluşan seramik çamurunun daha homojen karışımı sağlanır. Sonuçta etkili bir öğütme süreciyle tane boyutu düşürülen parçacıklar, mikroskobik seviyede daha homojen bir nihai ürün oluştururlar [8-9]. Bu nedenle öğütme, üretim sürecinin en önemli basamaklarından birisidir.

Öğütme işlemi, yatay eksenleri etrafında dönen değirmen adı verilen silindirik haznelere gerçekleştirilir. İç yüzeyleri astarla kaplı olan değirmenlerin içerisinde serbest hareket edebilen öğütme elemanları bulunur. Değirmenin dönmesi sırasında öğütme elemanları ile astar arasındaki sürtünmeden dolayı öğütme elemanları dinamik dengeye ulaşıncaya kadar yukarı kaldırılırlar. Öğütme elemanlarının bir kısmı bu hareket sırasında geriye doğru kayarken bir kısmı da biraz yükseldikten sonra düşerler. Yüksek hızlarda veya değirmen astarlarının düz olmaması durumunda öğütücü elemanlar daha yüksekte serbest düşme gerçekleştirirler. Geriye doğru kayan öğütücü elemanlar aşındırma etkisi ile ufalanmaya sebebiyet verirken serbest düşme eğiliminde olanlar, darbe ile tane boyutunu azaltırlar [10]. Bir değirmendeki öğütme; öğütülecek malzemenin boyutuna, yüzey alanına, sertliğine, nem içeriğine; öğütücü malzeme boyutuna, şekline, miktarına, yoğunluğuna; değirmenin şekline, boyutuna, içyapısına, doluluk oranına, dönme hızına ve çamurun viskozitesine bağlıdır [11].

Seramik sağlık gereçlerinin temel yapısını kil, kuvars ve feldispat gibi inorganik hammaddeler oluşturur ve öğütme aşamasında değirmen fazına sadece kuvars ve feldispat gibi özsüz hammaddeler girer. Kil ve kaolenlerin (özlü hammaddeler) tane boyutu özsüzlere göre çok daha küçüktür ve standart bir vitrifiye ürününün bünyesinde toplam yüzey alanının % 95'ini oluştururlar (Çizelge 2.2) [12]. Çamurun reolojisi ve kararlılığı üzerinde daha fazla etkiye sahiptirler. Bu nedenle yüzey alanlarının artırılması tercih edilmez. Açıcılarda açıldıktan sonra değirmen fazı ile karıştırılarak çamur oluşturulur. Çamurun litre

ağırlığı, sıcaklığı, viskozitesi, tiksotropisi ve kalınlık alma zamanı kontrol edilerek döküme hazır hale getirilir.

Çizelge 2.2. Standart bir vitrifiye bünyede hammaddelerin yüzey alanları [12]

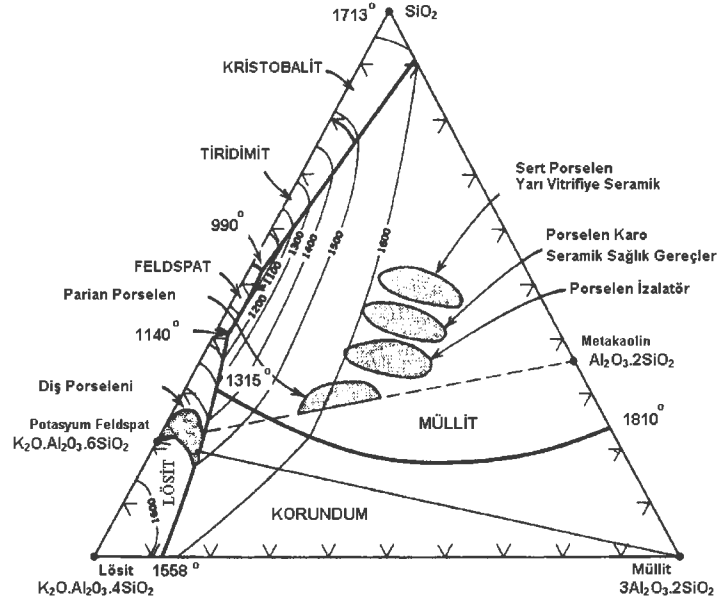
Hammadde	Özgül yüzey alanı (m ² /g)	Karışımdaki oran (kuru %)	Yüzey alanı (bileşen başına %)	Bileşen (%)
Kil	25	25	6,25	51,2
Kaolen	27	20	5,40	44,2
Kuvars	0,9	25	0,23	1,9
Feldispat	1,1	30	0,33	2,7
Karışım	-	-	12,2 m ² /g	% 95,4 kil

Standart bir sağlık gereçleri reçetesinde % 10-15 potasyum feldispat, %10-12 sodyum feldispat, % 23-31 kuvars, % 20-38 kil ve % 25-35 kaolin bulunur [14]. Çamur hazırlanırken kullanılan hammadde miktarları, son ürünün teknik özelliklerine ve hammaddelerin kimyasal içeriklerine göre değişkenlik gösterir. Esas olarak kil, kuvars ve feldispat üçlü karışımından oluşan bünyede her bir bileşenin fonksiyonu bilinmeli ve miktarlar bu ölçüde tespit edilmelidir. Üçlü faz diyagramında farklı kimyasal içeriklere göre oluşturulan ürünlere verilen örnekler şekil 2.2’de gösterilmiştir.

2.1.1.1. Kil ve kaolen grubu

Killer, üretim aşamalarında bünyeye plastiklik kazandırmak ve yaş mukavemet sağlamak amacıyla kullanılırlar ve içerdikleri safsızlıklara göre pişmiş ürünün rengini verirler [13,15]. Granit, feldispat, syenit ve pegmatit gibi birincil kayaçların fiziksel ve kimyasal etkenler ile parçalanması, dağılması ve ayrışması sonucunda oluşurlar. Killeri oluşturan temel ana kayaçlar kompleks alümina silikatlarıdır. Alümina silikatlar bozunma sırasında hidrolize olurlar. Alkali ve toprak alkali iyonları çözünebilir tuzlar halinde uzaklaşırlar. Kalan yapı değişken kompozisyon ve yapılarda hidrate olmuş alümina silikatları ve serbest kuvarsı içerir. Kil ve kaolenlerin içinde daima bozulmamış feldispat ve bozulma sonucunda oluşan bir miktar kuvars bulunur [14]. Potasyum feldispatın bozunma

prosesi sonucunda kaolinit oluşumunu gösteren reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir [16].



Şekil 2.2. Farklı kimyasal bileşenlerdeki ürün yelpazesi [17]

- 1- $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3.6SiO_2.H_2O + 2KOH$
- 2- $Al_2O_3.6SiO_2.H_2O \rightarrow Al_2O_3.4SiO_2.H_2O + 2SiO_2$
- 3- $Al_2O_3.4SiO_2.H_2O \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2.H_2O + 2SiO_2$
- 4- $Al_2O_3.2SiO_2.H_2O + H_2O \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$

Kil ve kaolen grubu mineraller tabakalı silikatlar olarak tanımlanırlar. Temelde iki farklı yapıdan oluşurlar. Birinci yapının geometrik şekli düzgün sekizyüzlü oktahedral olup merkezde alüminyum, demir ve Mg atomlarından biri, köşede ise hidroksil iyonları bulunmaktadır. İkinci yapının geometrik şekli düzgün dörtyüzlü tetrahedral olup merkezde silisyum atomu ve köşelerde ise merkez atomdan eşit uzaklıkta oksijen ve hidroksil iyonları yer almaktadır. Tabakalı silikat yapıları şekil 2.3’de gösterilmiştir [18]. Şekilde görüldüğü gibi tetrahedral tabakadaki (Silika tabakası) tetrahedraların tepeleri ve oktahedral tabakadaki oktahedraların bir yüzeyindeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin (TO) şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur [19]. Çok sayıda birim katmanının üst üste istiflenmesiyle “Kaolinit

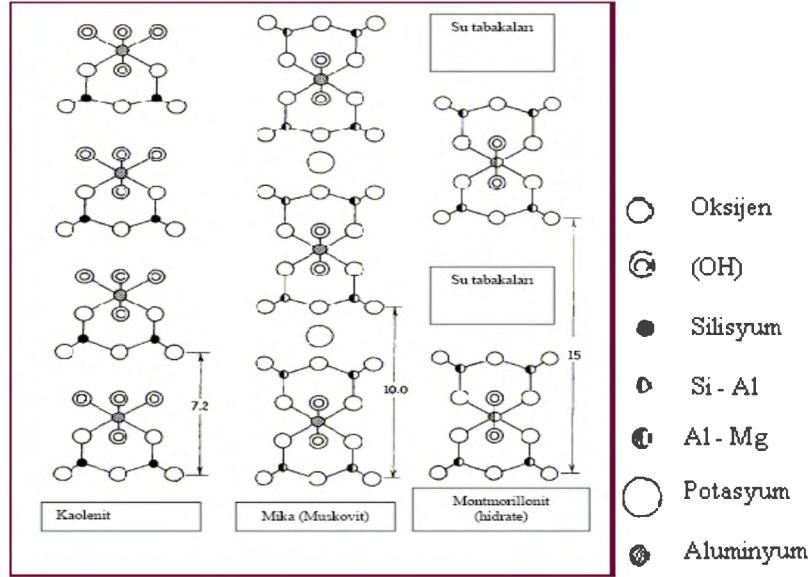
Partikülleri” ve bu partiküllerin gelişi güzel dağılarak bir araya gelmesiyle “Kaolinit Minerali” oluşur.

Killer ve kaolenlerin mineralojik ve kimyasal yapıları birbirine çok yakındır. Kaolenler birincil oluşumlardır. Genellikle kimyasal yönden saftırlar. Açık renkli, beyaz veya kremi bir renktedirler. Pişim sonrası da uçuk sarı, grimsi veya beyaz bir renk alırlar. Killer ise zaman içinde oluşum yerlerinden su ve rüzgar etkisi ile başka yerlere taşınarak değişik yerlerde ikincil kaynak olarak birikirler. Genelde oldukça uzun sayılabilen bu yer değişimi sırasında da çeşitli maddelerle karışarak kirlenirler, pişirim sonrası kahverengi kırmızı renkler alırlar. Kaolen minerallerinin tane boyutu killerden büyüktür [20]. Bu nedenle killer daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri daha fazladır.

Kilin plastik ve koloidal özellik kazanması, bünye için; yaş bünyeye mukavemet sağlaması, şekil vermede kolaylık sağlaması ve verilen şeklin korunmasını sağlaması açısından önemlidir. Kaolen ise düşük plastisite yetersiz kuru dayanımları nedeniyle döküm şartını tam olarak yerine getiremedikleri gibi, reolojik yönden tiksotropik bir akış hali sergilememeleri nedeniyle özellikleri seramik sağlık ürünleri yapımında sınırlı miktarda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle Fe, Ti, SO₃ gibi seramik ürününün kalitesini olumsuz yönde etkileyen safsızlıkları bünyesinde taşıyan, ancak plastisitesi ve kuru dayanımı yüksek olan diğer kil grubu hammaddeleriyle belirli oranlarda karıştırılarak seramik sağlık ürünü reçetelerinde kullanılmaktadırlar. Seramik ürününün daha beyaz oluşunu temin etmesinin yanı sıra, plastik killere ve feldispatlara nazaran daha yüksek refrakter Al₂O₃ içeriğine sahip oluşu nedeniyle de, seramik sağlık ürünleri yapımında son derece önemli olan kaolenlerin yetersiz reolojik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi önem taşımaktadır [19].

Reçete içinde plastik kil ve kaolenin kesin olarak hangi oranlarda kullanılabileceği, bu hammaddelerin sahip oldukları bazı fiziksel, kimyasal, mineralojik ve reolojik özelliklerinin yanı sıra, plastisitelerine göre de belirlenir. Ancak daha beyaz ve daha kaliteli bir seramik sağlık gereçleri ürününün elde edilebilmesi, reçete içerisinde kullanılan kaolen miktarının artışıyla doğru orantılıdır. Ayrıca, dökümle şekillendirilerek pişirilen ürünlerin yapımında kullanılan kaolenlerin, su içerisinde mümkün olduğunca yüksek katı içeriğine

sahip düşük viskoziteli akışkan bir çamur haline getirilmeleri gerekmektedir. Yaygın olarak kullanılan Na_2SiO_3 ve Na_2CO_3 gibi elektrolitlerin katkısıyla hazırlanan bu döküm çamurları genel olarak tiksotropik davranış sergilemektedir [21]. Birçok araştırmacı tarafından kil ve kaolenlerin reolojik özellikleri üzerine çok sayıda araştırmalar yapılmış ve yapılmaya da devam edilmektedir.



Şekil 2.3. Kaolenit, mika ve montmorillonitin tabakalı yapısı [18]

2.1.1.2. Feldispatlar

Yeryüzünü oluşturan minerallerin en önemlilerinden biri olan feldispatlar, bir mineral grubunun genel adıdır. Kimyasal olarak alkali içeren alümina silikatlardır şeklinde tanımlanır [22]. Esas itibarıyla alümina silikatlar kristal yapı içerisindeki silisyum atomlarının yerini alüminyum atomlarının almasıyla oluşur. Si^{+4} atomlarının yerini Al^{+3} atomlarının almasıyla meydana gelen yük dengesizliği, alkali ve toprak alkali grupları ile giderilir.

Seramik bünyelerinde ergiticiler, pişirim sırasında daha düşük sıcaklıklarda sıvı fazın oluşumunu sağlarlar. Bünyesindeki alkaliler ile (Na_2O , K_2O , Li_2O) kil ve kaolenlere göre ergime derecesi düşük olan bir seramik hammaddesidir. Kullanılan feldispatın türü ve miktarı, pişme sırasında seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürünün fırında istenen çalışma derecesine çıkmasını sağlar. Ergitici özelliğe etki eden faktörler arasında bünye

bileşimi, silika içeriği, toplam alkali içeriği, Na₂O, K₂O, Li₂O gibi alkali oksitlerin oranları yer almaktadır [23].

Geçmiş yıllardan günümüze kadar porselen bünyelerde ergitici olarak kullanılan en yaygın hammadde potasyum feldispattır (mikrolin, ortaklaz). Potasyum feldispat (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂) nispeten saftır ve empürite olarak genellikle sodyum feldispat (albit) ve kalsiyum feldispat (anortit) içerir [16]. Saf potasyum feldispat 1150°C’de ergimeye başlar ve 1290°C’de ergimesi tamamlanır [20]. Yüksek viskoziteye sahip bir eriyik olup ürünün şekil bozulmalarına karşı dayanımının artırılmasında kullanılır. Birçok ticari bünyede, sert porselen dışında ergitici olarak albit kullanılmaktadır. Albit doğada bir miktar K-feldispat ile beraber bulunur. Saf Na-feldispat (Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂), 1050°C’de ergimeye başlar ve oluşan sıvının viskozitesi K-feldispata göre daha düşüktür [20]. Kalsiyum feldispat (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) ise rezervi az olduğu için ticari bünyelerde kullanılmaz. Ancak, nefelin siyanit bazı ticari bünyelerde feldispatın yerini almıştır. Bu bünyelerde pişirim sıcaklığını düşürdüğü ve cam faz içindeki alkali seviyesini artırdığı gözlenmiştir. Nefelin siyanit; nefelin minerali, albit ve mikrolinin birleşmesiyle oluşan bir mineral olup serbest silis içermemesi, yüksek alkali ve alümina içeriği ile daha düşük sıcaklıklarda pişirime olanak tanınması nedeni ile seramik endüstrisinde kullanımı yaygınlaşmaktadır [22].

2.1.1.3. Kuvars

Kuvars SiO₂ bileşiminde sertliği 7, özgül ağırlığı 2,85 gr/cm³, ergime sıcaklığı 1713°C olan yer kabuğunu %28’ini oluşturan en yaygın minerallerden birisidir. Saf kuvars ısıtıldığı takdirde çeşitli yapısal değişimler gösterir. Kuvarsın oda sıcaklığındaki kararlı hali α-kuvarstır. α-kuvars 573°C’de β-kuvarsa dönüşür. Dönüşüm tersinir olup %1,6 hacimce büyüme ile sonuçlanır. 867°C’de ise kuvars tridimite dönüşür. Geri dönüşümü olmayan bir reaksiyondur. Bağlar kırılır ve yeni bir yapı oluşur. 1470°C’de yapı kuvarsın yüksek sıcaklık formlarından biri olan kristobalite dönüşür. Geri dönüşümlü ve dönüşümsüz meydana gelen reaksiyon aşamaları pişirim prosesinde çok önemlidir. Dönüşüm sıcaklıklarında hacim değişimi olacağından bu bölgelerde ani sıcaklık değişimlerinden kaçınılmalıdır [24].

Seramik bünyelerde kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan hammaddelerin yanı sıra kuvars gibi plastik olmayan ve bünyeyi sıcaklıkta ayakta tutacak bir maddeye gereksinim vardır. Bu iskelet görevini bünyede kuvars üstlenir. Kuvars, bünyeye gerçek bir bileşen olarak ya da kil ve feldispattan gelen bir bileşen olarak katılan dolgu maddesi olup bünyenin en kaba parçacık boyutlu kısmını oluşturur. Geniş tane boyutu kurutma sırasında çatlaklara karşı direnç sağlar ve pişirme sırasında iskelet ağı oluşturarak piroplastik deformasyonu engeller ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Böylece, plastikliği düzenlemeye yardımcı olarak bünyenin kuru çekmelerini azaltır ve ısı genişlemesini kontrol eder. Ayrıca eriğin yüksek sıcaklıklarda viskozitesinin kontrolünde de önemli rol oynar [3, 25].

2.1.2. Şekillendirme

Seramik çamurunun şekillendirilmesinde çeşitli yöntemler uygulanır. Çamurun bileşim ve yapısı, kullanma alanı ve amacı, üretimin sayısal verimliliği ve ürünün şekilsel yapısı gibi etkenler şekillendirme yönteminde önemli rol oynar. Döküm, yaş yöntem ile şekillendirme metodudur ve yaygın kullanım alanına sahiptir. Seramik sağlık gereçleri ürünlerinin şekillerinin karışık olması, cidarlarının ince ve bazı kısımlarının boşluklu olması gibi nedenlerle diğer yöntemlerle şekillendirilmeleri zordur. Bu yüzden döküm yönteminden yararlanır [26].

Döküm yöntemi, akıcı kıvamdaki döküm çamurunun genellikle alçıdan oluşan tek veya birden fazla parçalı kalıplara dökülmesi suretiyle yapılan şekillendirme yöntemidir. Alçı, gözenekli yapısından dolayı çamurdaki fazla suyu emer ve dışarı atar. Kil zerrelere alçı kalıbı geçemediğinden kalıp yüzeyinde birikirler. Kalıp içine döküm çamuru dökülmeye devam edilir ve alçı kalıp içerisinde istenen kalınlıkta bir kil tabakası elde edilir. İdeal durumda, çamur alçı kalıba girdikten sonra, hızla kalınlaşmalıdır. Bu sayede kalıp yüzeyinde geçirgen bir kek yapısı oluşabilir [27]. Et kalınlığı sağlandıktan sonra kalıp bir süre bekletilir ve daha sonra açılır. Şekillenmiş çamur kalıptan alınır [28]. Kabaca bu işlemlerin gerçekleştiği aşamalar 4 kademeye ayrılabilir [29];

- **Döküm:** Uygun bir besleme döngüsüyle bütün kalıpların aynı anda otomatik olarak çamurla doldurulduğu aşamadır. Bu işlem genellikle vanalı genel bir kolektör ve esnek plastik borularla gerçekleştirilir. Döküm işleminden önce, kolektörün ve boruların temizlenmesi gerekir. Bu sayede tüplerde kalan artık çamurlar temizlenir. Ayrıca tüpte hava kabarcığı oluşumu engellenerek döküm parçasında oluşabilecek kabarcıklar da engellenmiş olur. Temizleme tamamlandıktan sonra tüpler kalıbın besleme deliklerine yerleştirilir. Bu işlem 4–10 dakika arasında sürer [29].

- **Kalıpların Boşaltılması:** Kalınlık alma işlemi tamamlandıktan sonra, kalıpların içine düşük basınçta hava (0,2–0,3 bar) gönderilirken aynı zamanda da drenaj vanaları açılır ve çamur boşaltılır. Çamur boşaltımı sırasında uygulanan düşük basıncın iki amacı vardır. Birincisi, çamur boşaltma süresini kısaltır iken ikincisi çamur akışının tetikleyebileceği parçanın deformasyonunu ve kalınlık almış parça içindeki emilimin devam etmesinden kaynaklanan çökmeleri önler [29].

- **Döküm Parçasının Sertleşmesi:** Boşaltma işleminde uygulanan düşük basınçlı hava veya üflenmiş hava bu aşamada da uygulanmaya devam edilir. Hem parçanın sertleşme süresi kısaltılır hem de belirli et kalınlığını almış parça ile çamurun tüm ara yüzeylerinin homojen su miktarı içermesini sağlar. Parçanın şekline ve bünyeye bağlı olmakla birlikte 20 ile 30 dakika arasında bu aşama gerçekleşir. Başarılı bir sertleşme aşaması parçanın kusursuz kalıptan alınmasıyla sonuçlanır [29].

- **Kalıptan Alma:** Uygun sistemlerle insan gücüyle veya makineler yardımıyla otomatik olarak da yapılabilir. Döküm operatörlerinin üretkenliklerinin artması, fiziksel kuvvetlerin azaltılarak ürünlerin daha sağlıklı çıkması ve üretim zamanının standartlaşması otomatikleşmiş sistemin en büyük avantajlarıdır [29].

Ürünlerin döküm yöntemi ile şekillendirilmesi diğer seramik şekillendirme yöntemlerinde yaşanmayan çok çeşitli problemleri de beraberinde getirir. Bu nedenle çamurun reolojik özelliklerini etkileyen mekanizmaların anlaşılması ve kontrol edilmesi kaliteli ürün üretmek ve kayıpların azaltılması için oldukça önemlidir [30]. Şekillendirmede kullanılan döküm çamurundan istenilen özellikler ise aşağıda sıralanmıştır;

- Yaş ürünün mukavemeti iyi olmalıdır.
- Döküm hızı kontrol edilebilir özellikte olmalıdır.
- Kuru küçülmesi az olmalıdır.
- Mümkün olduğu kadar az su ihtiva etmelidir.
- Akıcı olmalı ve kalıbın en ince boşluklarını doldurmalıdır. Çamur, pompalama sırasında problem çıkartmayacak kadar viskozitesi düşük, parçacıkların çökmesini önleyecek kadar da yüksek olmalıdır. Döküm çamurunun, kayma gerilmesi uygulanmadığında jel yapısını oluşturması çökme probleminin önüne geçer [16].
- Dökülen ürün kalıptan kolayca alınabilmelidir.
- Çamurda hava kabarcığı olmamalıdır.

Döküm çamurundan beklenen özelliklerin yanında yüksek kalitede ve verimlilikte döküm elde edebilmek için kalıbın da sahip olması gereken özellikler önemlidir ve aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Döküm yapılmadan önce kalıplar kuru olmalıdır.
- Mümkün olduğu kadar kalıp parça sayısı az olmalıdır.
- Deformasyona dayanıklı ve uzun ömürlü olmalıdır.
- Hızlı et kalınlığı almalıdır.
- Kalıp et kalınlığı her yerde aynı olmalıdır.
- Alçı içerisinde yabancı madde, hava kabarcığı ve topaklanma olmamalıdır.

Sonuçta uygun çamur ve kalıptan elde edilen yarı mamullerin kalitesi nihai ürünün de kalitesini belirler.

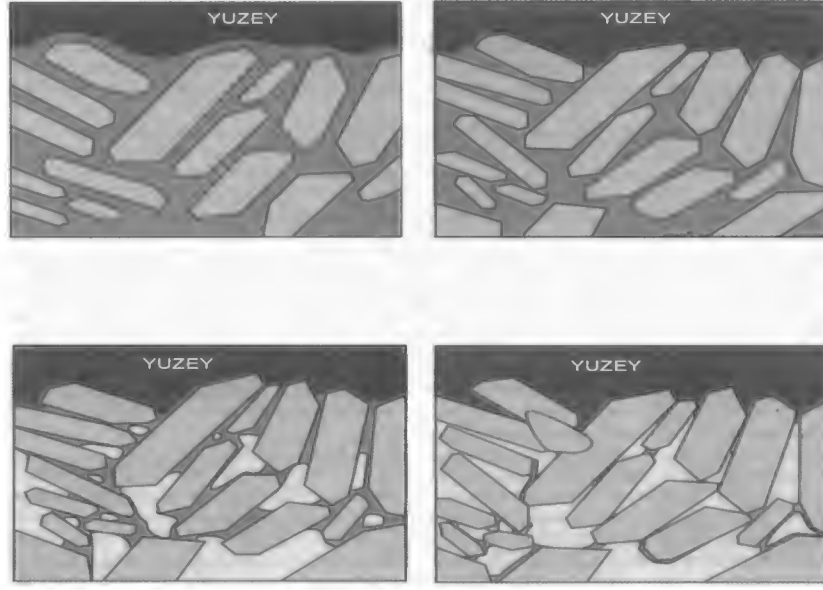
2.1.3. Kurutma

Döküm yoluyla şekillendirilen ürünlerin ihtiva ettiği nem kontrollü kurutma ile giderilir. Kalıptan alınan yarı mamul 33-36°C ve % 40-60 bağıl nemli ortamda bir gün bekletilir. % 15-17 neme ulaşan yarı ürün 80-100°C sıcaklığa sahip kurutma fırınlarında 10-13 saat kurutulur. Yarı mamuller kurutma fırınlarına girdiklerinde sıcaklıkları düşüktür. Ürünlerin üzerine çarpan sıcak ve nemli havayla birlikte sıcaklıklar artar. Yüzeyde ısı konveksiyon ile iç kısımlarda ise temas ile yayılmaktadır. Isı iletim hızı kurutucudaki hava sıcaklığı ve akış hızı ile ayarlanmaktadır. İyi bir kurutma işlemi için suyun kapiler kanallar içindeki

difüzyonu ile buharlaşma hızları önemlidir. Difüzyon hızı; ürünün sıcaklığına ve mineralojik içeriğine, tane boyutu ve şekline, kurutma havası ile malzeme arasındaki nem farkına bağlı olarak değişirken buharlaşma hızı; hava sıcaklığı ve akış hızına, ürünün yüzey alanına, havanın alabileceği su miktarına ve üründeki difüzyon hızına bağlı olarak farklılık gösterir [31].

Kurutma işlemi başlamadan önce taneler birbirinden ayrı durumdadır ve aralarında ince bir su tabakası vardır. Ürüne çarpan hava, taşıdığı ısı enerjisini mamule bırakmakta ve yüzeyindeki film tabakasından doyma noktasına kadar nem almaktadır. Doyma noktasına ulaşan hava boşaltılarak yerine taze hava alınır. Üründeki nem miktarı azaldıkça küçülme meydana gelir. Yüzeyde kuruma gerçekleştikçe iç kısımlardan yüzeye doğru kapiler etki nedeniyle bir sıvı hareketi oluşur. Taneler hareket etmeye başlar ve birbirlerine dokunacak kadar yaklaşır. Bu aşamadan sonra atılan suyun küçülmeye etkisi çok azdır. Büyük miktarda su tanelerin arasında ve porlarda kalmıştır. Kurutmanın son bölümünde ise sıcaklık kalan suyu uzaklaştırmak için kaynama noktasının üzerindedir. Bu noktada taneler kısmi olarak birbirlerinin üstüne binmiş durumdadır [31-32]. Şekil 2.4’de kurutma aşamaları gösterilmiştir.

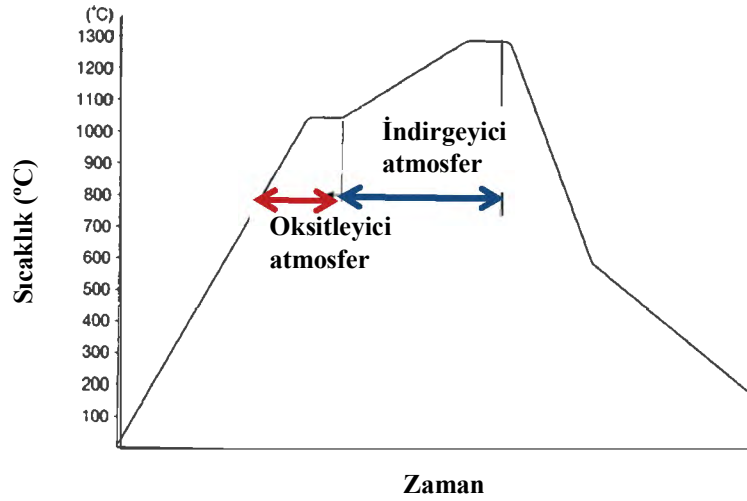
Kademeli kurutma, kurutma işlemi sırasında küçülme farklılıklarına bağlı stres oluşumunun engellenmesi açısından önemlidir. Kuruma esnasında, kekin geçirgenliğine bağlı su transfer hızı önem kazanmaktadır. Ürünün yüzeyinden buharlaşma hızı, ürünün iç bölgesinden yüzeye olan difüzyon hızından fazla olmamalıdır. Buharlaşma hızı yüksek olduğunda yüzey erken kurur ve yüzey ile iç bölge arasında nem gradyanı oluşur. Bu durumda, iç bölgede kuruma küçülmesi devam ederek ürün yüzeyinde çekme gerilmesi oluşturur [31-34]. Sonuçta ürünün deforme olma ve çatlama eğilimi artar.



Şekil 2.4. Kuruma aşamaları [11]

2.1.4. Pişirim

Sağlık gereçleri bünyeleri birçok bileşenden oluştuğu için sinterleme aşaması karmaşıktır. Hammaddelerin eşzamanlı olarak çözünmesi ve birbirleriyle reaksiyona girmesi sonucunda oluşan cam ve kristal fazlar sistemin yoğunlaşmasını sağlar [35]. Ürüne arzu edilen özelliklerin kazandırılabilmesi için hammaddelerin birbirleriyle olan reaksiyonlarının, sinterleme mekanizmasının ve mekanizmayı etkileyen parametrelerin bilinmesi gerekir. Bütün bunlar göz önünde bulundurularak fırın rejimi saptanır ve hedeflenen mikroyapıya ulaşılmak istenir. Şekil 2.5’de sağlık gereçleri için yaygın kullanılan fırın rejimi verilmiştir. Genellikle malzemelerin özellikleri mikroyapı tarafından, mikroyapı da prosesler tarafından kontrol edilir. Sinterlemenin gerçekleştiği pişirim, bu proses aşamalarının sonuncusunu teşkil eder ve temelde tüm sürecin kontrol mekanizmasını oluşturur.



Şekil 2.5. Seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılan pişirim eğrisi [36]

2.1.4.1. Pişirim sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar

Fırın içerisindeki pişirme işlemi ön ısıtma, pişirme ve soğutma olmak üzere üç aşamada meydana gelir. Bu periyotlarda bünyede gerçekleşen kimyasal ve fiziksel dönüşümler, dönüşümlerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları için aşağıdaki faktörler etkilidir [36]:

- Bünyenin kimyasal ve mineralojik kompozisyonu; örneğin düzenli yapıya sahip olmayan kaolinit, yapısal suyunu, kristallik derecesi yüksek kaolinite göre daha düşük sıcaklıklarda uzaklaştırır.
- Bünyeyi oluşturan hammaddelerin parçacık boyut dağılımı; küçük parçacık boyutuna sahip bünyeler daha düşük sıcaklıklarda vitrifikasyon işlemini gerçekleştirirler.
- Isıtma hızı; ısıtma veya soğutma hızı belirlenirken, pişirim işlemi uygulanacak olan ürünün boyutları göz önünde bulundurulmalıdır.

Seramik sağlık gereçleri bünyelerinde ısıl işlem süresince meydana gelen fiziksel ve kimyasal dönüşümler sıcaklık aralıklarıyla verilmiştir;

30-150°C: Pişirim öncesinde ürünlerin ağırlıkça % 1-1,5'i geçmeyen nem miktarları bu aşamada giderilir. Suyun hızlı buharlaşması sonucunda mamullerde meydana gelebilecek çatlakların önüne geçmek için yavaş ısıtma gerçekleştirilir. 1,7-2,2°C/dak ısıtma hızı kullanılır ve ürünlerin nem içerikleri ağırlıkça % 1'in altına düşürülür [36].

150-500°C: Killerin ihtiva ettiği organik maddeler de bu bölgede yanmaya başlar. Prosesin kinetiği, büyük ölçüde organik maddelerin tane boyut dağılımlarına, ısıtma hızına, bünyenin kalınlığına ve fırın atmosferine (oksitleyici veya indirgeyici) bağlıdır. Ürün kalınlıklarının ve hammadde safsızlıklarının fazlalığı, bu bölümün daha da yavaş geçilmesine sebebiyet verebilir. Oksitleyici fırın atmosferiyle birlikte 5°C/dak ısıtma hızlarında (özellikle hızlı pişirim uygulamalarında) organik maddelerin yanması 750°C'ye kadar devam eder. Kömür türü safsızlıkların yanması ise 1100°C'ye kadar sürer. 1000°C üzerindeki organiklerin bozunmaları sonucunda ise CO₂ varlığı gözlemlenir. Bu bölümde uygulanacak yanlış pişirim eğrisi "black core" veya iğne deliği gibi hatalara sebebiyet verebilir. "Black core" bünyede kalan organik maddelerin yüksek sıcaklıklarda yanması sonucu oluşurken iğne deliği, organiklerin geç yanma reaksiyonları göstermesiyle sırdaki gaz kabarcıklarının yüzeyde patlamasıyla meydana gelir. Sonuçta bu sıcaklık aralığında ısıtma hızlarının 3-3,3°C/dak'yı aşmaması tavsiye edilir [36, 37].

500-700°C: Bu aşamada birçok dönüşüm meydana gelir;

- Kil ve kaolenlerde bulunan kaolinitin bozunması sonucunda kimyasal bağlı su, hammadde ve sıcaklık farkına bağlı olarak 520°C ile 650°C arasında bünyeden uzaklaştırılır ve kaolinit metakaoline dönüşür. Henüz gelişmemiş olan geçirgen sır tabakasından su buharının çıkışı bünyeye zarar vermez.
- 573°C civarında kuvars alfa formundan beta formuna geçer. Meydana gelen hacim artışı, kaolinit dehidrasyon sonucu oluşan hacimsel küçülme ile dengelenir. Henüz pişmemiş, boşluklu bünye genişmeleri karşılayabilecek esnekliktedir.
- Killerin içerisinde bulunan mika ve karbonat bileşikleri bozunmaya başlar. Bu sıcaklık aralığı için uygun görülen ısıtma hızları 5-6,6°C/dak civarındadır [36].

700-1050°C: Magnezyum ve kalsiyum karbonatlar sırasıyla bozunumlarını 800°C ve 950°C'de tamamlar. Isıtma hızının 8,3°C/dak olduğu hızlı pişirim eğrilerinde karbonat bozunumunun tamamlandığı sıcaklıklar 1000°C veya üzerindeki sıcaklık değerleridir. Gazların bünyeden atılmaya başlandığı ve bu reaksiyonların

tamamlandığı sıcaklıklar sır gelişiminden önce olmalıdır. Gazların uzaklaştırılmaması sır içerisinde hapsolmuş gaz kabarcıklarına sebebiyet verir ve ürünlerin yüzey kalitesini bozar. Bu aşamada da ısıtma hızlarına dikkat edilerek iğne deliği hatalarının önüne geçilmelidir [36-38].

Ön ısıtma bölgesinde gerçekleşen reaksiyonların tamamlanmasıyla kristal ve amorf fazların oluştuğu pişirim bölgesine geçilir.

950-1100°C: İlk sinterleme reaksiyonları bu sıcaklık aralığında başlar. Kristal ve amorf fazlar oluşur ve bünye küçülür. Isıtma işlemi devam ettikçe 950°C civarında spinel tipinde faz metakaolinden kristalleşir. Bazı araştırmacılar tarafından amorf SiO₂ ile oluşan bu fazın γ -Al₂O₃ spinel fazı olduğu belirtilir. 1000°C kadar da fazın gelişimi devam eder. Reaktif olan amorf silika ise ötektik oluşumunda etkilidir. Ötektik bölgede oluşan eriyiğin sıcaklığı K-feldispat için 990°C iken Na-feldispat için 1050°C'dir. Yaklaşık 1075°C civarında γ -Al₂O₃ spinel fazı müllit kristallerine dönüşür. 5-10 nm boyutunda γ -Al₂O₃ spinel kristallerine rastlanırken 10-30 nm boyutunda da birincil müllit kristalleri gözlemlenir. 2-2,5°C/dak bu aralık için uygun olan ısıtma hızıdır [36, 39].

1100-1230/1250°C: 1100-1200°C arasında spinel faz yok olur ve müllit kristalleri feldispat ve kil kalıntılarından uzayarak 0,5 μ m boyutlara ulaşır [38]. Maksimum pişirim sıcaklığına ulaşıldığında ise tüm çekme ve vitrifikasyon işlemleri tamamlanır. Feldispat eriyiğinden gelişen amorf faz, amorf fazın çevrelediği ve aynı zamanda kısmi olarak çözdüğü kristal faz ile birlikte son mikroyapı oluşur. Müllit fazı bünyenin mekanik mukavemeti üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bunun yanında kalıntı kuvars da bünyenin ısıl genleşme katsayısını belirler. Aynı bünye bileşimleri için kalıntı kuvars miktarı azaldıkça bünyenin ısıl genleşme katsayısı düşer [38]. Bünye ile sır arasındaki bağ oluşumu bu sıcaklık aralığında gerçekleşirken 2-2,5°C/dak ısıtma hızları uygulanır [36].

Maksimum tepe noktasına ulaşıldıktan ve nihai mikroyapıyı oluşturduktan sonra soğutma aşamasına geçilir. Soğutma işlemi ani soğutma, yavaş soğutma ve normal soğutma olmak üzere üç kademe gerçekleştirilir [36].

1230/1250-1200°C: Sır tabakasında hapsolmuş gazların tamamının uzaklaştırılabilmesi için bu aşama 0,17-0,26°C/dak gibi çok yavaş hızlarda geçilir [36].

1200-800°C: Hızlı soğutmanın gerçekleştiği aşamadır. Bünyede piropplastik deformasyon gözlenirken sırn parlaklığı da bu bölgede sağlanır. Hızlı soğutma ile yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalan sırda oluşabilecek devitrifikasyonun önüne geçilir. Soğutma 16,7°C/dak gibi hızlara ulaşabilir [36].

800-600°C: Bu aşamada, bir önceki aşamaya göre soğutma hızı yavaşlar. Amorf fazın katı hale geçtiği bu bölgede uygun görülen soğutma hızı 1,7-2,17°C/dak [36].

600-500°C: 573°C'de artık kuvars beta formundan alfa formuna dönüşür ve ani hacimsel küçülmeler gözlenir. Gelişmiş bünye esnek olmadığı için ani hacimsel değişimler ürünleri çatlatır. Dolayısıyla bu bölge 0,8°C/dak gibi düşük hızlarda geçilmelidir [36].

500-50°C: Sağlık gereçleri bünyelerinde kristobalit oluşumu gözlenmediği için bu aşama önlem alınmadan geçilebilir. 3,3-5°C/dak uygun görülen soğutma hızıdır. Ancak şamot kullanılan fine fire clay bünyelerinde % 8-10 arasında kristobalit bulunabilir. Bu durumda 250-180°C arası yavaş geçilmelidir ve soğutma hızı 0,8°C/dak'ya düşürülür [36].

2.2. Seramik Sağlık Gereçleri Bünyelerinin Sinterleme Mekanizması

Pişirim bölgesi için anlatılan tüm reaksiyonlar kimyasal difüzyon ve viskoz akışla kontrol edilir. Viskoz sinterleme prosesi, silikat oranı yüksek seramik sistemlerinde gözlenir [40]. Bu tip seramik malzemelerin pişirilmesi sırasında, camlaşma denen bir süreç gerçekleşir. Viskoz olan camsı faz, malzemedeki gözenekler arasında ilerleyerek yoğunlaşmayı sağlar. Aynı zamanda ergime noktası yüksek olan ve bünyede katı halde bulunan diğer bileşenlerle de tepkimeye girer [41]. Temelde bu sistemlerin viskoz sinterleme davranışından alkali ve toprak alkali oksitlerin kombinasyonu ile oluşan silikat bileşenleri sorumludur [40].

2.2.1. Viskoz sinterleme modeli

Bu sinterleme modelinde, sinterlenen parçacıkların ölçülebilir değerde viskozite (η) göstermesi gerekir. Genellikle kristal olmayan katılarda yüksek sıcaklıklarda uygulanan işlemin en tipik örnekleri cam küreler, porselenler ve sol-

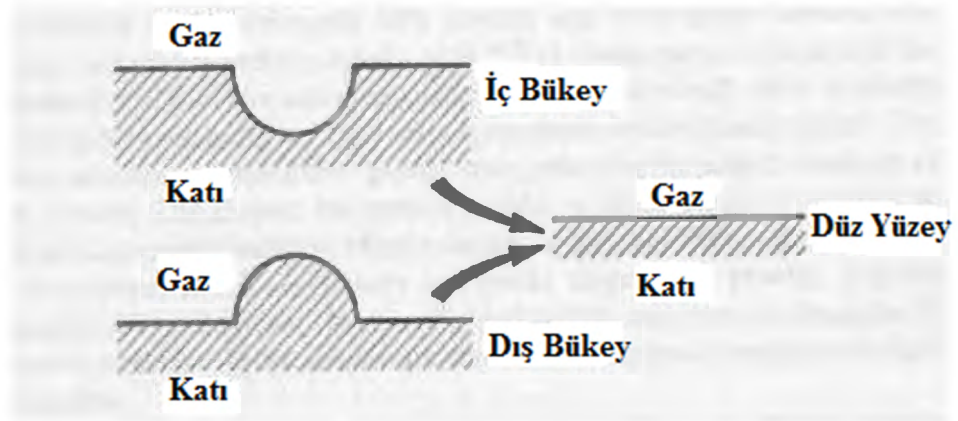
gel prosesindeki nano parçacıklardır. İki viskoz sıvı damlasının birleşim kinetikleri modellendiğinde (2.1) elde edilir [42]:

$$y^2 = \frac{3r\Gamma_{sv}t}{2\eta} \text{ ya da } y^2 = \alpha_1 t \quad (2.1)$$

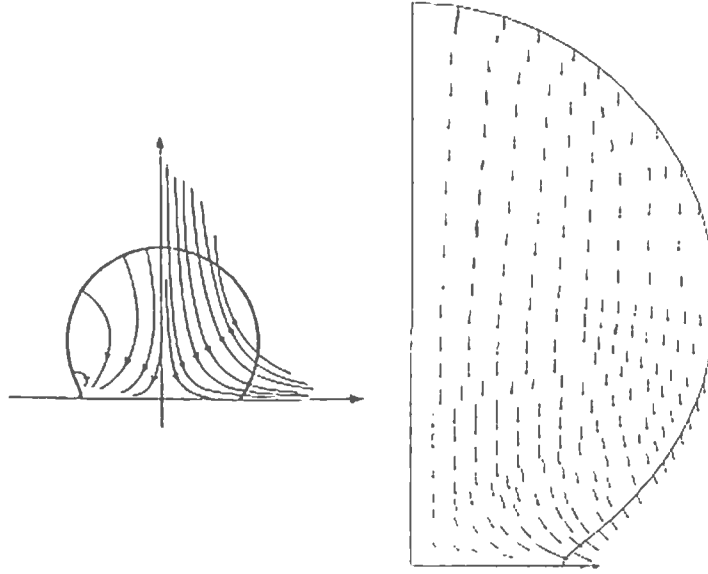
Eşitlik (2.1)'de r parçacık yarıçapını (m), Γ_{sv} katı-buhar yüzey enerjisini (J/m^2), t zamanı (s), α_1 sabiti, η viskozite katsayısını (Ns/m^2), y pozitif boyun yarıçapını (m) simgeler. Boyun eğriliği iki şekilde ifade edilir. $y > 0$ konveks yüzeyi ifade ederken, $y < 0$ konkav yüzeyi ifade eder [42]. $y = \infty$ ise düz yüzeyler için geçerlidir ve sinterleme aşamasında yüzey eğrilikleri elimine edilerek düz yüzeyler elde edilir. Hem konveks hem de konkav yüzeyler düz yüzey olma eğilimindedirler. Tanelerin birbirleriyle temas ettiği noktada negatif bir basınç oluşur ve bu da viskoz akışı tetikler. Şekil 2.6 iç ve dış bükey yüzeyler için eğrilik değişimini gösterirken şekil 2.7 ise viskoz akışta tanelerin yoğunlaşmasını şematize etmiştir [42-43]. Amorf malzemelerde tane sınırı yoktur, bu nedenle boyun oluşumu ve yoğunlaşma parçacıkların deformasyonu ile oluşan viskoz akışla sağlanır. Malzeme taşınımının ne yönde ve ne şekilde olduğu belirgin bir şekilde açıklanamaz. Kütleli bir akıştan söz edilebilir [44-45].

r sinterlenen kürelerin yarıçapı, y boyun yarıçapı, h de iki kürenin merkezleri arasındaki uzaklık olmak üzere elde edilen basit ilişki (2.2)'de verilmiştir [46].

$$h = \frac{y^2}{4r} \quad (2.2)$$



Şekil 2.6. Konveks ve konkav yüzeyler için eğrilik değişimi [43]



Şekil 2.7. Amorf parçacıkların viskoz akış ile yoğunlaşması [47,48]

Viskoz sinterlemede kürelerin merkezleri zamana bağlı olarak birbirine yaklaşır ve iki tane arasındaki alan zamanla doğru orantılı olarak artar. Yüzey gerilimi, viskozite ve parçacık boyutu prosesin hızını belirleyen en önemli parametrelerdir [49]. Merkezlerin birbirine yaklaşmasıyla çekme, aynı zamanda da yoğunlaşma meydana gelir. Eşitlik (2.4) küçülme miktarını göstermektedir [49]. ΔV ve ΔL sırasıyla hacimsel ve kütleli değişimi ifade eder.

$$\frac{h}{r} = \frac{3\Gamma_{sv}t}{8\pi r\eta} \quad (2.3)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma}{4\eta r}t \quad (2.4)$$

Sallam ve ark. [50] porselen bünyelerin sinterleme karakteristiklerini incelerken kütle taşınım mekanizmasını açıklayabilmek için deneysel çekme değerlerini, Kingery'nin sıvı faz sinterleme modelini temel olarak analiz etmiştir. Kingery'nin teorisine göre sıvı fazla sinterlenen bünyenin çekme kinetikleri 3 aşamaya ayrılmıştır. Birinci aşama, sıvı fazın oluşumundan sonra parçacıkların yeniden düzenlenmesiyle daha iyi paketlenme yoğunluğunun elde edildiği ve çekmenin gözlemlendiği bölümdür. İkinci aşamada da çekme görülür. Ancak bu çekmenin sebebi çözünme ve çökme veya faz sınır reaksiyonundan kaynaklanır.

Son aşamada ise gerçekleşen çekmenin nedeni yeniden kristallenme ve tane büyümesidir. Çekme hızı çok yavaştır. İlk aşama için çekme miktarı (2.4)'de verilmiştir. İkinci aşama için çekme miktarları, iki farklı mekanizma için (2.5)'de gösterilmiştir. Zamanın üstel değişimi için 1/2 ve 1/3 değerleri bulunmuştur. Bu değerler, sinterleme mekanizması ve sıcaklığıyla değişen yoğunlaşma dinamikleri için farklılaşmaktadır. Örneğin porselen kompozisyonları için 1150°C'ye kadar ikinci aşamadaki çekmeyi sınır fazı reaksiyonu kontrol eder (eğim=1/2). Yüksek sıcaklıklarda ise çözünme ve çökme mekanizması baskın olur. Bu beklenmeyen bir durum değildir. Çünkü porselen bünyelerin sinterlenmesi sırasında feldispat, kuvars ve kil düşük sıcaklıklarda cam oluşturmak için reaksiyona girecektir. Daha sonraki aşamayı bir çökme reaksiyonu olan birincil ve ikincil müllitlerin oluşumu izleyecektir [50].

$$\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/3} \text{ (çözünme çökme için)} \quad (2.5)$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/2} \text{ (faz sınırı reaksiyonu için)} \quad (2.6)$$

Örneğin 1000°C de $r=1\text{mm}$ olan soda kireç camı için $\Gamma_{sv}=0,4 \text{ J/m}^2$ ve $\eta=10^5 \text{ Pa.s}$ tipik değerlerdir. Verilen değerler için $(h/r)=0,0004t$ bulunur. Bu eşitlik, parçacıkların 4 dakika içinde yarıçaplarının % 10 kadar birbirlerine yaklaştıklarını gösterir. Malzemenin viskoz sinterlemeyle tam yoğunluğa ulaştığı süre t_d ile ifade edilir (2.7). Bu denklemden de anlaşılacağı üzere yoğunlaşma hızı üç önemli değişkene bağlıdır. Bunlar parçacık boyutu yüzey gerilimi ve viskozitedir. Viskozite sıcaklığa çok duyarlıdır ve sıcaklıkla ani değişimler gösterir. $n=n_0 \exp(Q/RT)$ eşitliğine üstel bağımlılığı vardır [49]. 10°C'lik sıcaklık farkı için viskozite 100 kata kadar değişebilir. Bunun için silikat bünyeler için viskozitenin önemi büyüktür [51].

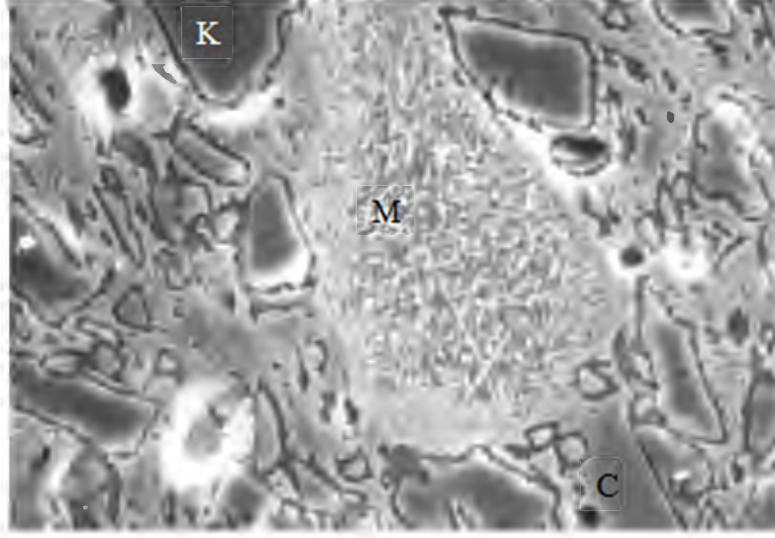
$$t_d = \frac{1.5r\eta}{\Gamma_{sv}} \quad (2.7)$$

Viskoz akış sinterlemesinde malzeme taşınımı için geliştirilen eşitlikler enerji denkliği üzerine oluşturulmuştur. Enerji denklemleriyle oluşturulan modeller

sinterleme kinetiklerinin açıklanmasında kullanılmaktadır [43-44]. Amorf malzemelerde sinterlemenin orta ve son aşamaları için geliştirilen modeller polikristal malzemelerden çok farklıdır. Tam yoğunluğa ulaşıncaya kadar sinterleme mekanizmasını tanımlayan tek bir modelden bahsedilemez. Sinterlemenin başlangıç aşaması için Frenkel modeli geliştirilirken ara ve son evreler için sırasıyla Scherer ve Machenzie-Shuttleworth (M-S) modelleri uygulanır. Frenkel iki kürenin sinterlenmesini yüzey alanındaki azalmaya bağlı olan enerji boşalmasını, viskoz akışa bağlı olan enerji dağılımına eşitleyerek analiz etmiştir [44, 52]. Sherer ve M-S tarafından da aynı yaklaşım kullanılmıştır. Silindirlerin kübik olarak düzenlenmesine dayanan Sherer modeli, düşük yoğunluktaki mikroyapılar için oldukça başarılıdır. M-S modeli ise küresel geometriye dayanır ve teorik yoğunluğun % 94'ünden büyük olduğu sistemlere çok daha uygundur [44].

2.2.2. Seramik sağlık gereçlerinde sinterleme sonrası oluşan mikroyapı

Pişirim sürecinde oluşan reaksiyonlar sonucunda müllit ve kuvars gibi kristal fazlarla birlikte bu fazları çevreleyen camsı faz, seramik sağlık gereçleri bünyelerinin nihai mikroyapısını oluşturur (Şekil 2.8) [39]. Saf kil ve kaolenden meydana gelen aspekt oranı düşük birincil müllitler ile feldispatın nüfus ettiği kil bölgelerinde veya kil-feldispat-kuvars karışımlarında oluşan aspekt oranı yüksek iğnemsiz müllit kristalleri seramik bünyelerin mukavemetini etkiler [53-55]. Artık kuvarsın mevcudiyetinin kaynağı doğrudan kuvars olabileceği gibi kil ve kaolen safsızlığı şeklinde de bünyeye kazandırılmış olabilir [25]. Kuvarsın geri dönüşümlü ve dönüşümsüz meydana getirdiği reaksiyonlar pişirim prosesinde büyük önem arz etmektedir. Seramik sağlık gereçleri mikroyapısının büyük bir bölümünü oluşturan camsı fazın viskozitesi ve miktarı, sinterleme hızında belirleyici rol oynamaktadır [46]. Camsı fazın viskozitesini ve miktarını, mevcut kuvarsın çözünme miktarını etkileyen parametrelerin belirlenmesi büyük ölçüde pişmiş bünyede oluşan camsı faz kompozisyonunun tespitiyle mümkün olabilmektedir [56]. Hem amorf fazın miktarı ve kompozisyonu hem de kristal fazların niceliği son ürünün teknik özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 2.8. Seramik sağlık gereçleri miroyapısı. K (kuvars), M (müllit), C (camsı faz) [39]

2.3. Kantitatif Faz Analizi

Kalitatif faz analizi herhangi bir numunedeki fazı veya fazları tespit etmek için kullanılır. Standart X-ışını kırınım örgüsünün kullanımı ile elde edilen faz tespitinin yanında, çoklu faz yapısına sahip numunelerde pik şiddetlerinin karşılaştırılması ile fazların göreceli karşılaştırılması yapılabilir. Kantitatif faz analizi ise birden fazla faza sahip numunelerde fazların miktarsal olarak tespit edilmesine imkân tanır. Kantitatif analiz ile tek fazlı sistemlerin kristal yapısı, kristal boyutu ve şekli hassas olarak belirlenebilir [57].

Bütün kantitatif faz analizi yöntemlerinde, incelenen numunenin X-ışını kırınım örgüsünde pik pozisyonlarının ve şiddetlerinin hassas ve kesin bir şekilde tespiti gerekir. Parçacık şekli veya kil yapısı gibi bazı analizler, tercihi yönlenmeye dayandırılırken birçok analiz için hem yapıyı hem de kompozisyonu doğru bir şekilde yansıtabilecek homojen ve ince tane boyutlu rasgele yönlenmiş toz numunelere ihtiyaç duyulur [57].

Kantitatif analiz yöntemlerinin başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için numune hazırlama aşamasının çok dikkatli yapılması gerekir. Deneysel hataların hemen tespit edilebilmesi için çalışılan numunenin bütün özellikleri çok iyi bilinmelidir. Bunun yanında yapılan hesaplamaların doğruluğu açısından elde edilen analiz çıktılarının net bilgiler vermesi önem teşkil eder. Çünkü kırınım örgüsünden elde edilen bilgiler, genellikle difraktometrenin sistematığına ve bilgi

toplama düzenine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Dolayısıyla pik şiddetlerinin oranlanmasını içeren kantitatif faz analiz yöntemleri uygulanmadan önce mutlaka bilinen standartlar ile kalibrasyonun yapılması gerekir. Özellikle kırınım örgüsünün modellendiği kantitatif faz analizi yöntemleri yoğun hesaplama gerektiren yöntemlerdir. Bu yüzden hesaplamalar için güçlü analitik yazılımlar kullanılır [57].

2.3.1. Şiddet hesaplamaları

Kırınım örgüsü, numuneye ait piklerin şiddet ve konumu hakkında bilgi verir. Pik pozisyonları kristal yapının bir göstergesidir. Pik şiddetleri ise, fazın kristal yapısındaki her bir düzlemden elde edilen toplam saçınımı yansıtır ve yapıdaki atomların dağılımına doğrudan bağlıdır. Böylece pik şiddetleri, hem faz yapısı hem de fazın kompozisyonuyla ilişkilidir. Tanımlanan kırınım şiddeti (2.8)'de verilmiştir [57-58].

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{I_0 \lambda^3}{64 \pi r} \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{M_{hkl}}{V_\alpha^2} |F_{(hkl)\alpha}|^2 \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_{hkl} \frac{v_\alpha}{\mu_s} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte;

$I_{(hkl)\alpha}$ = α fazındaki hkl düzleminde elde edilen kırınımın şiddeti

I_0 = gelen demetin şiddeti

r = numuneden detektöre olan uzaklık

λ = X-ışını dalga boyu

$(e^2 / mc^2)^2$ = elektron çapının karesi

μ_s = numunenin doğrusal absorpsiyon katsayısı

V_α = α fazının hacim fraksiyonu

M_{hkl} = α fazının hkl düzlemlerinden elde edilen kırınım çarpanı

v_α = α fazının birim hücre hacmi

$2\theta_m$ = monokromatorün kırınım açısı

$F_{(hkl)\alpha}$ = α fazının hkl düzlemlerinden elde edilen kırınımın yapı faktörü

Eşitlik (2.8) saf malzemeler için kullanılabilir. Özel durumlar için bu eşitlik yeniden düzenlenir. Örneğin iki fazlı bir sistem analiz edilmek istenildiğinde ($\alpha + \beta$) α veya β fazının pik şiddetleri üzerinde yoğunlaşılır ve eşitlik sadece o faza göre yeniden yazılır. Bu durumda “I”, “ I_α ” haline gelir ve seçilen α fazının şiddetini ifade eder. Eşitliğin sağ tarafı α fazının hacimsel oranını gösteren “ c_α ” ile çarpılır. Çarpım sonucunda elde edilecek olan şiddet saf α numunesinden daha düşük olup α ve β sisteminin doğrusal absorpsiyon katsayısını ifade eden “ μ_m ”, “ μ ” yerine kullanılır. Oluşturulan yeni eşitlikte, (2.9) “ c_α ” ve “ μ_m ” dışındaki bütün faktörler sabit ve α fazının miktarından bağımsızdır. K_1 değeri bilinmeyen bir sabittir. Çünkü genellikle I_0 değeri bilinmez [57-58].

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{K_1 c_\alpha}{\mu_m} \quad (2.9)$$

Eşitlik (2.9), α fazının hkl düzlemlerinden elde edilen pik şiddetini tanımlar. Homojen ve rastgele yönlenmiş tozlardan doğru şiddet ölçümleri alabilmek dışında temel problemi kütle absorpsiyon katsayısı oluşturur. Bu değer bilindiği takdirde hesaplamalar kolaylaşır. Ancak en büyük sorun kütle absorpsiyon katsayısının (μ / ρ)_s numunede bulunan faz bileşenlerinin miktarına bağlı olarak değişmesidir. Temelde, pik şiddeti kullanılarak yapılan kantitatif faz analizi yöntemlerinde, bu denklem çözülebilir hale getirilerek sorun giderilmeye çalışılmaktadır [57-58].

Kantitatif faz analizinin doğruluk ölçütünün yüksek olması pik şiddeti ölçümlerinin doğruluğu ile doğru orantılıdır. Çizelge 2.3’de toz numunelerde şiddeti etkileyen parametreler verilmiştir [57]. Buna göre;

Yapı duyarlı parametreler: Bu faktörler şiddet eşitliğindeki $K_{(hkl)\alpha}$ teriminde yer alır. Faktörlerden birçoğu kırınımı oluşturan numunenin iç özelliklerini yansıtır [57].

Cihaz duyarlı parametreler: X-ışını tüpünün gücüne bağlı olarak elde edilen x-ışınları şiddeti değişkenlik gösterir. Digital güç kaynaklarının kullanımıyla oldukça karmaşık devrelerle voltaj sapmalarının önüne geçilebilmektedir. Kullanım yoğunluğuna bağlı olarak zamanla x-ışını tüpünde kayıplar yaşanır ve bu durumun belirli periyodlarla kontrol edilmesi gerekir. Detektör ömrünün

kısalması ile de çok şiddetli pikler düşük şiddette gözükür. Belirli periyodlarda gerekli düzeltmelerin yapılması gerekir [57].

Çizelge 2.3. Pik şiddetini etkileyen parametreler [57]

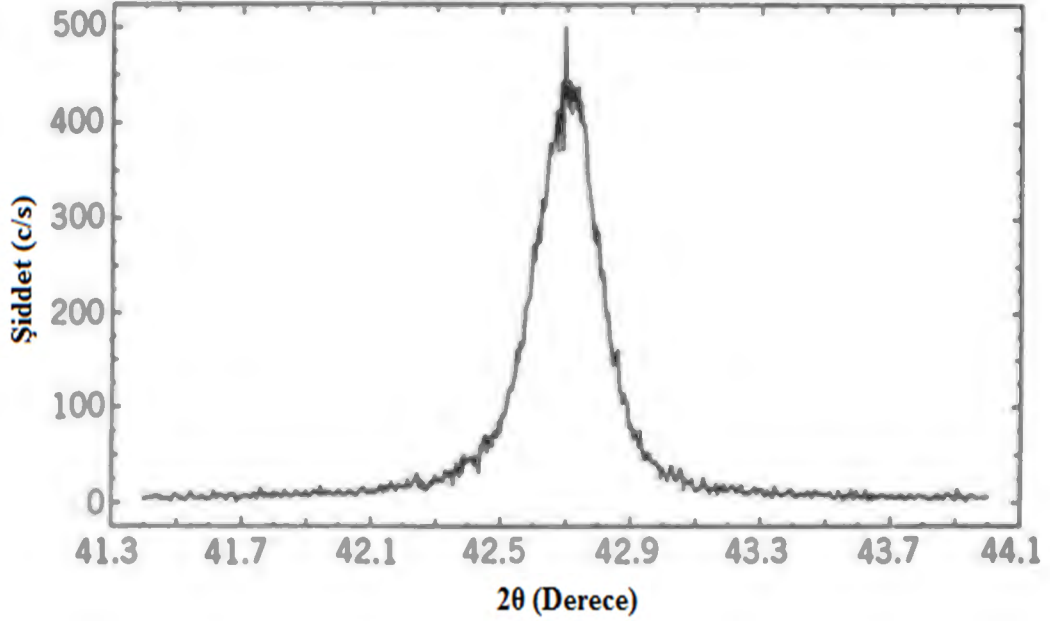
Faktör	Parametreler
1.Yapı Duyarlı	Atomik saçılma faktörü Yapı faktörü Polarizasyon Sıcaklık
2.Cihaz Duyarlı a-) Mutlak şiddet	X-ışını tüpünün ömrü Difraktometre verimliliği Voltaj Tüp açısı Yarık genişliği Eksenel sapma
b-) Bağıl şiddet	Dedektör ömrü Yarık açıklığında sapma
3.Numune Duyarlı	Mikroabsorpsiyon Kristal boyutu Kristallenme derecesi Kalıntı gerilimler Tane yönelmesi
4.Ölçüm Kaynaklı	Pik alanı ölçüm yöntemi Pik örtüşme derecesi Veri düzeltme derecesi

Numune duyarlı parametreler: Yeterince küçük tane boyutu, homojen tane boyut dağılımı ve yönelmemiş tanelerin mevcudiyeti hassas bir analiz için önem teşkil etmektedir [57].

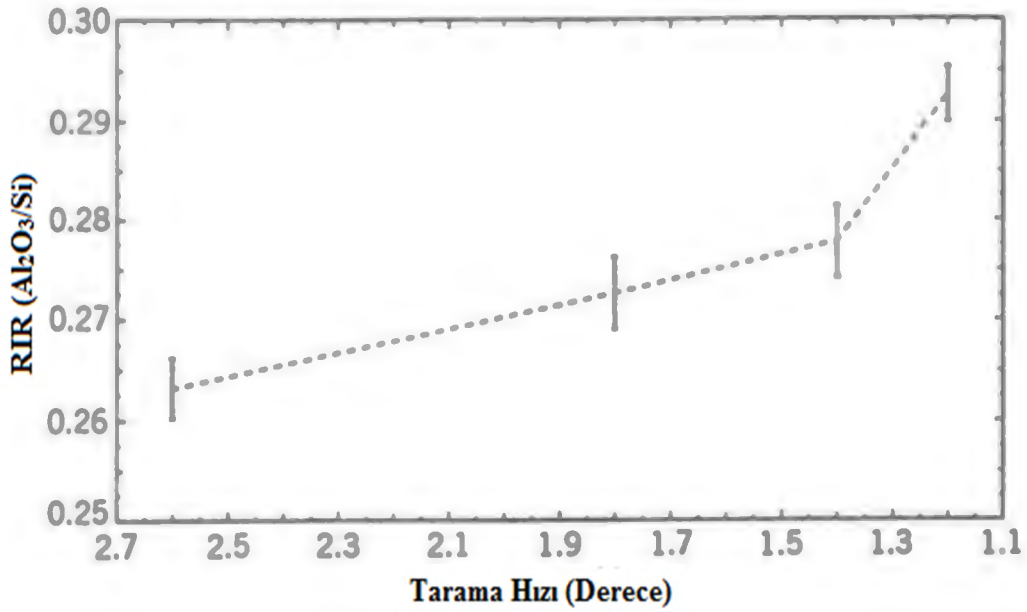
Ölçüm duyarlı parametreler: Arka plan ölçümü için 2θ noktalarının seçimi alan ölçümü ile belirlenen pik şiddetlerinin doğru hesaplanabilmesi için kritik bir öneme sahiptir. Şekilde de gösterildiği gibi arka planla ilişkili olarak pikin nerde başlayıp nerde bittiği, pik şiddetlerinin tespitinde büyük bir öneme sahiptir. Şekil 2.9'da (111) düzleminden elde edilen Si piki gösterilmiştir. Şekil 2.10'da ise aynı Si piki için tarama hızı ile RIR değişimi gösterilmiştir. Eşitlik (2.10)'da görüldüğü gibi RIR ölçümü üzerinde çalışılan pikin şiddeti ile seçilen bir standartın oranlanması ile elde edilir (bu örnekte standart olarak Al_2O_3 seçilmiştir). Tarama hızıyla birlikte arka plan üzerinde seçilen 2θ değerleri değişmektedir. Şekil incelendiğinde tarama hızıyla birlikte değişen arka plan ile aynı pike ait RIR

değerleri değişmektedir. Herhangi bir β fazı için kullanılan α standartı için RIR değerinin genel tanımlaması aşağıda verilmiştir. I şiddeti X ise ağırlıkça fraksiyonu göstermektedir [57].

$$RIR_{\alpha,\beta} = \left(\frac{I_{hkl\alpha}}{I_{hkl\beta}} \right) \left(\frac{X_{\beta}}{X_{\alpha}} \right) \quad (2.10)$$

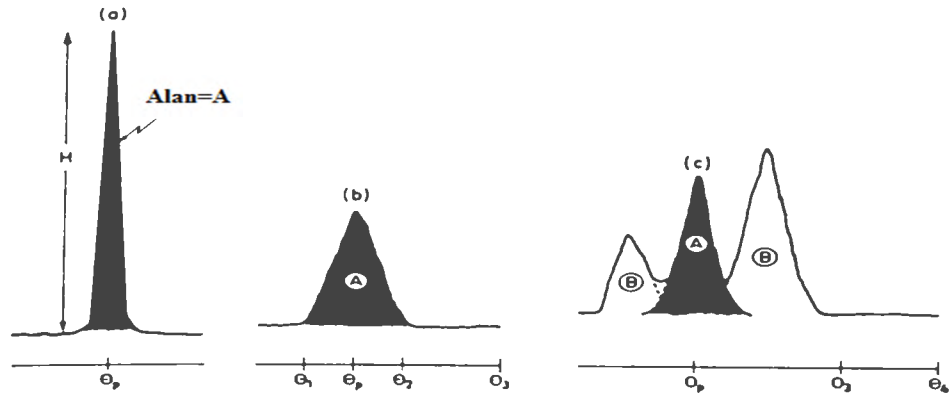


Şekil 2.9. Cr radyasyonu kullanılarak (111) düzleminde elde edilen Si pik şiddeti [57]



Şekil 2.10. (111) düzlemindeki Si pikinden elde edilen RIR değerlerinin tarama hızı ile değişimi [57]

Belirlenen pikin alanıyla pik yüksekliğinin orantılı olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Ancak pik genişlemesinin olduğu durumlarda bu ilişki bozulur. Tane boyutundan veya gerilimden kaynaklanan pik genişlemeleri pik alanın genişlemesine neden olur (Şekil 2.11b). Bu durumda genişleyen alanla birlikte olduğundan fazla miktarda faz ortaya çıkar. Bu yüzden gerekli düzeltmeler yapılmalıdır. Diğer önemli bir problem ise çakışan piklerin varlığıdır. Piklerin çakışmasıyla pik şiddetlerinin tespiti zorlaşmaktadır (Şekil 2.11c). Bu sorun iki yaklaşımı da beraberinde getirir. Bu durumda ya pik çakışması olmamış pikler seçilmeli ya da pik çakışması olmuş pikler ayrılmalıdır [57, 59].



Şekil 2.11. Kantitatif faz analizi ölçümleri için pik örnekleri [59]

2.3.2. Numune hazırlama

Başarılı bir kantitatif faz analizi için x-ışını demetine maruz kalacak numunenin homojen, yeterince küçük tane boyutuna sahip olması ve büyük ölçüde rastgele yönlendirilmiş tanelerden oluşmuş olması istenir. Tek fazlı sistemler için ± 1 'den düşük hatalı pik şiddetleri elde edebilmek için parçacık boyutu 0,5 ile 1 μm arasında olmalıdır. Pratikte bu tane boyut değerine ulaşmak zordur. Tek fazlı sistemlerde numunenin %100'ünü o faz oluşturmaktayken çoklu faz sistemlerinde her bir faz için bu oran düşecektir. Buna bağlı olarak da hata oranları ± 5 gibi değerlere yükselmektedir. Kristal boyutları büyük oranlarda değişen numunelerden de kesin sonuçlar elde etmek zorlaşmakta ve hata oranları artmaktadır [57, 60].

2.3.3. Kantitatif analiz yöntemleri

Çeşitli yöntemler, kantitatif faz analizi için pik şiddetlerini kullanır. Yöntemlerin birçoğu ikili karışımların kullanımı veya aynı kütle absorpsiyon katsayısını elde etmek için polimer ilavesi gibi farklı uygulamalar ile birbirinden farklılaşırlar. Çoğunlukla yöntemler, bilinen bir standartta belirli miktarlarda belirlenmek istenen faza eklenmesi ve şiddetlerinin oranlanmasına dayanır [57-58].

2.3.3.1. Absorpsiyon-kırınım yöntemi

Analizi yapılan numunedeki miktarı belirlenmek istenen faz ve o fazın saf hali için yazılan eşitlikler birbirlerine oranlanır ve (2.11)'deki absorpsiyon-kırınım metodunun temel eşitliği oluşturulur [57-58].

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\alpha}^0} = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\alpha} X_{\alpha} \quad (2.11)$$

I^0 miktarı belirlenmek istenen fazın saf halini gösterir. Birçok malzeme için karışımın kütle absorpsiyon katsayısı belirlenemeyen bir parametre olarak kalır. Saf haldeki faz ile karışımda bulunan faz izokimyasal polimorf oldukları için kütle absorpsiyon katsayıları aynıdır. Bu durumda denklem, (2.12)'deki halini alır [57-58].

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\alpha}^0} = X_{\alpha} \quad (2.12)$$

Karışım içindeki fazın kütle absorpsiyon katsayısına ihtiyaç duyulmadan saf fazın kütle absorpsiyon katsayısı ile ikili karışımlar için özel olarak düzenlenen (2.13)'de verilmiştir [57-58].

$$X_{\alpha} = \frac{\left(\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\alpha}^0}\right)\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\alpha}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\alpha} - \left(\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\alpha}^0}\right)\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\alpha} - \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\beta}\right]} \quad (2.13)$$

H.P tarafından formüle edilen bu denklem Klug eşitliği olarak bilinir. Doğruluğunu kontrol etmek için her bir saf faz için hesaplamalar bağımsız olarak yapıp sonuçlar karşılaştırılabilir [57-58].

Absorpsiyon-kırınım metodu için kütle absorpsiyon katsayısının bilinmesi gerekir. Birçok farklı yöntem ile bu değer saptanabilir ve hesaplamalarda kullanılabilir. Teorikte bu mümkün iken gerçekte ölçümdeki hata payı çok yüksektir [57-58].

Kütle absorpsiyon katsayısı büyük oranda atomik saçınım faktörünün fonksiyonudur. Eğer numunenin bulk kimyası bilinirse atomik saçınım faktöründen karışım içinde bulunan fazın kütle absorpsiyon katsayısı tespit edilebilir [57-58].

2.3.3.2. Standart ilavesi yöntemi

α fazı içeren bilinmeyen bir karışıma belirli miktarlarda bilinen bir β standart eklenerek yeni bir karışım oluşturulur. Herbir karışım analiz edilir ve elde edilen kırınım örgüleri kantitatif analiz için kullanılır. Geliştirilen bu yöntem, x-ışını floresansı ile yapılan elementel analiz için yaygın bir şekilde kullanılır. Uzun numune hazırlama aşaması ve düşük miktardaki fazlar için hata oranının yüksek olması nedeniyle x-ışını kırınımı için çok sık kullanılmayan bir yöntemdir [58].

2.3.3.3. Dış standart yöntemi

α ve β fazlarından oluşan karışımın kütle absorpsiyon katsayısı (2.14)'de verildiği gibi ifade edilir. "w" ağırlıkça oranı, "p" ise yoğunluğu gösterir. Karışımın birim hacmi düşünüldüğünde ağırlık " ρ_m " olur. Bu durumda α fazının ağırlığı " $\rho_m w_\alpha$ " ve hacmi " $\rho_m w_\alpha / \rho_\alpha$ " halini alır. " $\rho_m w_\alpha / \rho_\alpha$ " aynı zamanda " c_α " ifadesine eşittir. Aynı durum " c_β " için de yazılıp (2.14) yeniden düzenlenirse (2.15) meydana gelir [58].

$$\left(\frac{\mu_m}{\rho_m}\right) = w_\alpha \left(\frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha}\right) + w_\beta \left(\frac{\mu_\beta}{\rho_\beta}\right) \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \mu_m &= c_\alpha \mu_\alpha + c_\beta \mu_\beta = c_\alpha \mu_\alpha + (1 - c_\alpha) \mu_\beta \\ &= c_\alpha (\mu_\alpha - \mu_\beta) + \mu_\beta; \\ I_\alpha &= \frac{K_1 c_\alpha}{c_\alpha (\mu_\alpha - \mu_\beta) + \mu_\beta} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.15) eşitliğinden bir fazın şiddetinin o fazın hacimsel oranına ve her iki fazın da doğrusal absorpsiyon katsayısına bağlı olduğu görülmektedir [58].

Karışımın birim ağırlığı düşünülürken α ve β fazlarının hacmi sırasıyla “ w_α/ρ_α ”, “ w_β/ρ_β ” olur ve (2.15) ağırlıkça yeniden düzenlenir [58];

$$\begin{aligned} c_\alpha &= \frac{w_\alpha/\rho_\alpha}{w_\alpha/\rho_\alpha + w_\beta/\rho_\beta} \\ &= \frac{w_\alpha/\rho_\alpha}{w_\alpha(1/\rho_\alpha - 1/\rho_\beta) + 1/\rho_\beta} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Eşitlik (2.15) ve (2.16) birleştirilirse [58];

$$I_\alpha = \frac{K_1 w_\alpha}{\rho_\alpha [w_\alpha(\mu_\alpha/\rho_\alpha - \mu_\beta/\rho_\beta) + \mu_\beta/\rho_\beta]} \quad (2.17)$$

Saf α fazı için $c_\alpha=1$ dir [58];

$$I_{\alpha p} = \frac{K_1}{\mu_\alpha} \quad (2.18)$$

İki eşitlik birbirine oranlanırsa bilinmeyen K_1 sabiti yok olur ve aşağıdaki eşitlik elde edilir [58];

$$\frac{I_\alpha}{I_{\alpha p}} = \frac{w_\alpha(\mu_\alpha/\rho_\alpha)}{w_\alpha(\mu_\alpha/\rho_\alpha - \mu_\beta/\rho_\beta) + \mu_\beta/\rho_\beta} \quad (2.19)$$

Eşitlik (2.19) görüldüğü gibi dış standart yöntemi, karışımı oluşturan fazların kütle absorpsiyon katsayılarının bilindiği ikili faz karışımları için kantitatif faz analizine imkan tanır. Eğer absorpsiyon katsayıları bilinmiyorsa belirlenen oranlarda hazırlanan karışımlar ile kalibrasyon eğrileri çizilebilir. Her iki durumda da saf α fazının standart olarak kullanılabilmesi gerekmektedir. I_α ve $I_{\alpha p}$ için yapılan tüm ölçümler aynı koşullarda gerçekleşmelidir [58].

Genellikle $I_\alpha/I_{\alpha p}$ şiddet oranlarının w_α ile değişimi doğrusal değildir. Bu durum kütle absorpsiyon katsayılarının farkından kaynaklanır. Absorpsiyon katsayıları birbirine yakın olduğunda değişim doğrusalken, değerler arasındaki fark arttıkça değişim de doğrusallıktan uzaklaşmaktadır. Açıkça görüldüğü gibi karışım içerisindeki bir fazın şiddet değerleri karışımda bulunan diğer fazın absorpsiyon katsayısından etkilenmektedir [58].

2.3.3.4. İç standart yöntemi

X-ışını kırınım örgüsü kullanılarak yapılan kantitatif faz analizinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. İç standart yönteminde miktarı belirlenmek istenen faz bilinen oranlarda başka bir malzeme ile karıştırılır. Bu fazın pik şiddetleri ile karıştırılan malzemenin pik şiddetleri mukayese edilmek suretiyle kantitatif analiz yapılır. İç standart yönteminin kısıtlayıcı yönü sadece toz numunelere uygulanabilmesidir [58].

A, B, C... fazlarından oluşan bir numunede A fazının miktarını belirleyebilmek için bilinen oranlarda numune ile yine bilinen oranlarda bir S standart malzemesi karıştırılarak yeni bir karışım numunesi elde edilir. “ c_A ” başlangıçtaki numunede bulunan A fazının hacimsel oranı iken “ c'_A ” ve “ c_S ” yeni oluşturulan karışımdaki A fazının ve S standart malzemesinin hacimsel oranlarıdır. Yeni oluşturulan karışımdaki A fazının ve S malzemesinin şiddetini veren (2.20)'de gösterilmiştir. Eşitlik (2.9) ile benzer eşitlik olduğu görülmektedir. Standart olarak eklenen S malzemesi A fazının ağırlık oranını değiştirdiğinden şiddet daha düşük bulunacaktır [58].

$$I_S = \frac{K_4 c_S}{\mu_m}$$
$$I_A = \frac{K_3 c'_A}{\mu_m} \quad (2.20)$$

İki eşitlik birbirine oranlanırsa [58];

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{K_3 c'_A}{K_4 c_S} \quad (2.21)$$

Eşitlik (2.21) incelendiği takdirde A fazının ve S standart malzemesinin şiddet oranının, karışımın doğrusal absorpsiyon katsayısından bağımsız hale geldiği görülmektedir. Çünkü karışımın absorpsiyon katsayısı I_A ve I_S değerlerini aynı oranda etkilemektedir. Bu durumda (I_A/I_S) değeri üzerinde bir etkisi yoktur [58].

Eşitlik (2.16) numune sayısı arttırılarak yeniden yazılırsa [58];

$$c'_A = \frac{w'_A/\rho_A}{w'_A/\rho_A + w'_B/\rho_B + w'_C/\rho_C + \dots + w_S/\rho_S} \quad (2.22)$$

Aynı ifade c_s içinde yazılıp birbirine oranlanırsa [58];

$$\frac{c'_A}{c_S} = \frac{w'_A \rho_A}{\rho_A w_S} \quad (2.23)$$

Elde edilen (2.21)'de yerine yazılıp tekrar düzenlenirse [58];

$$\frac{I_A}{I_S} = K_5 w'_A \quad (2.24)$$

Başlangıç numunesindeki A fazının ağırlık oranı ile yeni oluşturulan karışımdaki numunenin ağırlık oranı arasındaki ilişki (2.25)'de gösterilmiştir. Verilen ifade (2.24)'de yerine yazılırsa ve bütün hazırlanan karışımlar için w_S değeri sabit tutulursa elde edilen son denklem, (2.26)'de verildiği gibi olacaktır [58].

$$w'_A = w_A(1 - w_S) \quad (2.25)$$

$$\frac{I_A}{I_S} = K_6 w_A \quad (2.26)$$

A fazının pik şiddetinin S standart malzemesinin pik şiddetine oranı, başlangıçtaki A fazının miktarı ile doğrusal bir ilişki içerisindedir. Sabit miktarda standart ile bilinen miktarlarda A karıştırılmak suretiyle oluşturulan bir dizi karışım numunesi ile kalibrasyon doğrusu çizilir. Kalibrasyon doğrusu elde edildikten sonra I_A/I_S değerinin ölçülmesiyle başlangıçtaki A fazının miktarı elde edilmiş olacaktır [58].

Güvenilir sonuç elde edilebilmesi için bütün ölçümlerin aynı deneysel parametrelerle yapılması gerekir. Başlangıç aşamasında yapılan küçük hataların sonuca büyük tesiri olacaktır. Numunelerin parçacık boyut dağılımı dar ve parçacık boyutu küçük olmalıdır. Parçacık boyutunun değişkenlik gösterdiği karışım numunelerinde maksimum şiddet, kompozisyondan bağımsız olarak farklılık göstererek sonuçlarda hataya sebebiyet verecektir [58].

2.3.3.5. Doğrudan karşılaştırma yöntemi

Bu yöntemde dış standart yönteminde olduğu gibi miktarını belirlemek istediğimiz fazın saf haline ihtiyaç duyulmaz. Her fazı bilinen miktarlarda saf olarak elde etmek güçtür. Dolayısıyla dış standart yöntemi bu malzemelere

uygulanamaz. Doğrudan karşılaştırma yönteminde ise referans piki için karışımda bulunan diğer bir faz kullanılır. Metalurjinin yoğun ilgi alanına giren bir metottur. Averbach ve Cohen tarafından geliştirilmiştir. Polikristal agregaların kantitatif tespitinin yanında sertleştirilmiş çeliğin yapısındaki artık östenit miktarının belirlenmesinde sıklıkla başvurulan bir tekniktir [58].

2.3.3.6. RIR yöntemi

Daha önce verilen bilgilerin ışığında iç standart yöntemi α ve β fazı ile ifade edilirse (2.27) elde edilir [58].

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} = k \frac{X_\alpha}{X_\beta} \quad (2.27)$$

α tespit edilmek istenen fazı gösterirken β eklenen standart fazı gösterir. k ise kalibrasyon sabiti olarak da ifade edilir [57].

$$X_\beta \left(\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} \right) \text{ vs. } X_\alpha \quad (2.28)$$

İç standart için kullanılan denklem göz önünde bulundurularak bu iki ifade için çizilecek olan doğrudan k eğimi elde edilir. β fazı olarak korundum kullanılıp 50:50 oranında α fazı ile karıştırılarak elde edilen k değerleri ICDD PDF (powder diffraction file) olarak yayınlanır. İki faz için de $I_{(hkl)}$ % 100 pikleri ifade eder. PDF kartında, korundum ve α fazının 50:50 karışımı için elde edilen RIR (reference intensity ratio) değerleri I/I_c olarak tanımlanmıştır. İdeal olarak kantitatif saptamalar için pratik bir kaynaktır. Ancak gerçekte kantitatif analiz için I/I_c değerlerini kullanmak, tercihli yönlenme, karıştırmadaki homojensizlikler ve kristallenme derecelerindeki farklılıklardan dolayı yetersiz kalır. Korundum kırınım örgüsünden farklı piklerin kullanımıyla bu tip problemlerin önüne geçilmeye çalışılır. Ayrıca yayınlanmış RIR değerleri yerine deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin kullanılması daha güvenilir sonuçlar verir [57].

Genelleştirilmiş RIR yöntemi: Gerçek uygulamalarda referans şiddet oranları (RIR) yöntemi herhangi bir referans fazın herhangi bir piki için tanımlanabilir. I/I_c analizi yapılmak istenen faz ile korundumun % 100 şiddetteki pikleri kullanılarak

özelleştirilmiş bir RIR değeridir. RIR yönteminin en genel hali (2.29)'daki gibidir [57, 61].

$$RIR_{\alpha,\beta} = \left(\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)'\beta}} \right) \left(\frac{I_{(hkl)'\beta}^{rel}}{I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \right) \left(\frac{X_{\beta}}{X_{\alpha}} \right) \quad (2.29)$$

I^{rel} kullanılan piklerin bağıl şiddetlerini gösterir. Eğer iki fazında % 100'lük pikleri kullanıldıysa bu oran 1'dir. RIR değerleri herhangi bir faz için herhangi bir standart kullanılarak deneysel olarak tespit edilebilir. Al_2O_3 (korundum) ve SiO_2 (quartz) yaygın olarak kullanılan iç standartlardır. ZnO açık pik pozisyonları ile en iyi standartlar arasındadır. Aynı fazlarda farklı pikler için hesaplanan RIR değerleriyle kantitatif faz analizinin doğruluğu kontrol edilebilir [57, 61].

RIR metodu farklı malzemeler için farklı standartlarla gerçekleştirilebilir. Önemli olan aynı laboratuvarında deney koşullarının değişmemiş olmasıdır. Standart seçerken standart piklerin ölçümü yapılacak olan fazın pikleri ile çakışmamasına dikkat edilmesi gerekir [57].

RIR yöntemi ile kantitatif analizi: Eşitlik (2.29)'un düzenlenmesiyle (2.30) elde edilir [57, 61].

$$X_{\alpha} = \left(\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)'\beta}} \right) \left(\frac{I_{(hkl)'\beta}^{rel}}{I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \right) \left(\frac{X_{\beta}}{RIR_{\alpha,\beta}} \right) \quad (2.30)$$

RIR değerleri iç standart doğrusunun eğiminden veya diğer RIR değerlerinin oranlamasıyla elde edilir [57,61].

$$RIR_{\alpha,\beta} = \frac{RIR_{\alpha,\gamma}}{RIR_{\beta,\gamma}} \quad (2.31)$$

Her iki faz için de I/I_c dahil herhangi bir RIR değeri yukarıdaki eşitlik için kullanılabilir. RIR değerleri ve bağıl şiddet değerleri deneysel olarak tespit edilirse daha güvenilir sonuçlar elde edilir. Bu yöntemle her bir faz bütünden bağımsız olarak tespit edildiği için belirlenemeyen fazların ve camsı fazın tayinine imkân tanır [57].

Normalize edilmiş RIR yöntemi: Eğer bir karışımdaki tüm fazlar biliniyorsa ve bu fazların RIR değerleri de belli ise fazların fraksiyon toplamları 1'e eşittir

[57,62]. N ağırlık fraksiyonuna sahip sistemlerin geneli için yazılan denklik (2.32)'de verilmiştir [57].

$$X_{\alpha} = \frac{I_{(hkl)\alpha}}{RIR_{\alpha} I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \left[\frac{1}{\sum_{j=1}^{\# phases} \left(\frac{I_{(hkl)'j}}{RIR_j I_{(hkl)'j}^{rel}} \right)} \right] \quad (2.32)$$

Normalize RIR yöntemi olarak da bilinen bu metotta iç standart kullanmadan kantitatif hesaplamalara imkan tanır. Açıkça görüldüğü gibi bilinmeyen bir fazın veya camsı fazın varlığında bu yöntem kullanılamaz [57].

2.3.3.7. Tüm kırınım örgüsünün analizi

Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler ve gelişen hesaplama teknikleriyle kırınım örgüsü üzerine çalışanlar birkaç pikin şiddeti ile ilgilenmek yerine tüm kırınım örgüsü ile çalışmaya başlamışlardır. Tüm örgü analizinde hem cihaz hem de numune kaynaklı etkilerin hepsi gözlenebilir. En basit yaklaşımla iç standart ile veya iç standart olmadan ilk önce mevcut fazların hepsi tespit edilir. Tespit edilen fazların temel yapı bilgileri girilir ve sonra bilgisayarda elde edilen deneysel verilerle en uygun olan modellemeler yapılır [57].

Rietveld yöntemi nötron toz kırınımını kullanarak kristal yapıları belirginleştirmeye çalışır. Yöntem, kırınım örgüsünde bulunan fazların kristal yapılarının bilgisini gerektirir. Kırınım örgüsündeki herhangi bir pik kullanılarak yapılan kantitatif faz analizine göre tüm kırınım örgüsünün incelenmesi ile yapılan kantitatif analizler daha doğru ve kesin sonuçlar verir. Rietveld yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları aşağıda sıralanmıştır [57];

- Deneysel sabiteler ve fazlardaki bilinmeyenler arasındaki fark en aza indirilir.
- Analiz için saf faz kullanımına gereksinim duyulmaz.
- Çakışan pikler ve kırınım örgüsü başarılı bir şekilde kullanılır.
- Bütün kristolografik yönler için tercihli yönlenme ortalama değerdedir.
- Birkaç pik seçilerek yapılan analizlere göre daha kesin sonuç verir.

2.3.4. Eğimler oranı yöntemi

Hem uygulama kolaylığı hem de çalışılan sisteme uygunluğundan dolayı artık kuvars ve müllit gibi seramik sağlık gereçleri bünyelerinde oluşan kristal fazların miktarının belirlenmesi için eğimler oranı yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, iç standart yöntemiyle benzerlik gösterir. Miktarı belirlenmek istenen faz, birden fazla fazın bulunduğu bir sistemde yer alabilir. Sistem kristal ve amorf fazları birlikte içerebilir. İç standart yönteminde olduğu gibi sistem içindeki fazların dışında başka bir faz standart olarak seçilir. Yüksek kristal simetriye sahip olması ve diğer fazların pikleriyle çakışmayan sadece birkaç tane pik içermesi, standarttan istenen en önemli özelliklerdir. Eğimler oranı yöntemi de sadece toz numunelere uygulanabilir ve kaçınılması gereken en önemli durumlardan bir tanesi toz numunelerde meydana gelebilecek yönlenme olayıdır. Ayrıca standart olarak kullanılacak malzemenin kütle absorpsiyon katsayısının, analiz yapılacak fazların kütle absorpsiyon katsayısına yakın olması, daha kesin sonuç alınması açısından önem teşkil etmektedir. Standardın kütle absorpsiyon katsayısının yüksek olması, karışımdaki diğer fazların pik şiddetlerini düşüreceği gibi düşük olması durumunda da doğru ölçüme imkân tanımayabilir [63, 64].

X-ışını ölçümleri için numune hazırlanırken, rastgele seçilen miktarlarda karışım ile uygun miktarda standart hassas bir biçimde tartılır. W_{Aj} analiz yapılacak sistemin (karışım) ağırlığı, W_{sj} ise standardın ağırlığıdır.

Herhangi bir j numunesinin “i” fazının “e” düzlemlerinden elde edilecek şiddetin eşitliği, (2.33)’de verilmiştir. W_{ij} , “j” numunesindeki “i” fazının ağırlığını ifade etmektedir [63].

$$I_{eij} = \frac{K_{ei}}{\rho_i} \left(\frac{W_{ij}}{W_{Aj} + W_{sj}} \right) \frac{1}{\mu_j^*} \quad (2.33)$$

Eşitlik (2.33) incelendiğinde (2.20)’ye benzediği görülmektedir. Uygulamadaki tek fark iç standart yönteminde verilen hacimsel ve ağırlıkça oranlar, bu eşitlikte ağırlık olarak verilmiştir. Aynı eşitlik “j” numunesindeki “s” standartı için de yazılıp (I_{hsj}) birbirine oranlanırsa (2.34) elde edilecektir [63]. Bu sayede şiddetlerin oranı “j” numunesinin absorpsiyon katsayısından (μ_j^*) bağımsız hale gelmiştir.

$$\frac{I_{eij}}{I_{hsj}} = \frac{K_{ei}\rho_s W_{ij}}{\rho_i K_{hs} W_{sj}} \quad (2.34)$$

Analizi yapılan karışımın ağırlığı ve hazırlanan “j” numunesindeki “i” fazının ağırlığı arasındaki ilişki verilmiştir. Buna göre (2.34) tekrar düzenlenirse eğimler yönteminin temel eşitliği elde edilecektir [63]. $(M_{eih})_{analiz}$ oluşturulan sabiti göstermektedir.

$$W_{ij} = W_{Aj} x_{iA}$$

$$\left(\frac{I_{eij}}{I_{hsj}}\right)_{analiz} = (M_{eih})_{analiz} \left(\frac{W_{Aj}}{W_{sj}}\right)$$

$$(M_{eih})_{analiz} = \frac{K_{ei}\rho_s}{\rho_i K_{hs}} x_{iA} \quad (2.35)$$

Eşitlik (2.35), rastgele seçilen miktarlarda karışım (W_{Aj}) ile uygun miktarda standartın (W_{sj}) karıştırılarak x-ışını analizi için çok sayıda farklı “j” numunesinin hazırlanabileceğini göstermektedir. Hazırlanan her bir numunenin şiddet oranlarına karşı ağırlık oranları grafikte işaretlenirse orijin noktasından geçen bir doğru elde edilir [63].

Karışımında bulunan her bir faz için farklı eğimlere sahip doğrular bulunur. Eşitlik (2.35) düşünüldüğünde doğrunun eğimini “ $(M_{eih})_{analiz}$ ” sabiti verir. Eğim faza, fazın ve standartın seçilen pikine ve fazın karışımındaki miktarına bağlı olarak farklılık gösterir [63].

Kantitatif analizi tamamlayabilmek için referans malzemeye ihtiyaç duyulur. Referans malzeme analizi yapılmak istenen fazın saf hali veya saflık miktarı bilinen bir karışımı olabilir. Referans malzemesindeki “i” fazının ağırlık oranı x_{iR} olsun bu durumda (2.36) yazılabilir. Aynı şekilde bu eşitlikten de rastgele seçilen miktarlarda referans malzemesi (W_{Rj}) ile uygun miktarda standartın (W_{sj}) eklenmesiyle çok sayıda farklı x-ışını numuneleri elde edilir. Şiddet oranlarına karşılık ağırlık oranları grafikte işaretlenirse tekrar orijinden geçen referans doğrusu elde edilir [63].

$$(M_{eih})_{referans} = \frac{K_{ei}\rho_s}{\rho_i K_{hs}} x_{iR} \quad (2.36)$$

$$\left(\frac{I_{eij}}{I_{hsj}}\right)_{referans} = (M_{eih})_{referans} \left(\frac{W_{Rj}}{W_{sj}}\right) \quad (2.37)$$

Referans doğrusunun eğimini de “ $(M_{eih})_{referans}$ ” sabiti verir. Bu durumda başlangıçtaki analiz doğrusunun eğimi referans doğrusunun eğimine oranlanırsa faz karışımındaki “i” fazının ağırlıkça oranı (x_{iA}) tespit edilmiş olur [63].

$$x_{iA} = \left(\frac{(M_{eih})_{analiz}}{(M_{eih})_{referans}}\right) x_{iR} \quad (2.38)$$

Eğer referans malzemesi saf olursa bu durumda $x_{iR}=1$ olacaktır. Dolayısıyla referans malzemesinin saf olması ve ya saflığı bilinen bir karışım içinde olması doğru sonuç eldesi için önem kazanmaktadır [63].

2.4. Literatür Bilgisi

Literatür incelendiği takdirde, sağlık gereçleri ve porselen ürünlerin sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi için yapılan çalışmalar; plastik olmayan hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi, alternatif ergitici kullanılması ve alkali oranının değiştirilmesi temeline dayanır.

2.4.1. Alternatif ergitici çalışmaları

Yüksek ergiticilik potansiyeline sahip olan lityumun, seramik bünyelerdeki kullanımı giderek artış göstermektedir. Oldukça reaktif olan lityum diğer alkalilere göre en yüksek iyonik potansiyele sahip olan elementtir. Ergime sıcaklıkları, metalik yapıdaki lityum için 180,5°C, lityum karbonat için 720°C ve spodumen için 1420°C’dir. Ancak iyon mobilitesi yüksek olan lityumun, diğer alkaliler ile daha düşük sıcaklıklarda oluşturduğu ötektikler yoğunlaşma kinetiğini arttırmaktadır [65]. Tulyaganov ve ark. [66] yaptığı çalışmada lityum oksitin geleneksel porselen bünyelerdeki etkisi incelenmiştir. İki tür porselen reçetesi hazırlanmıştır. Birincisinde % 1 ile % 7 aralığında artan lityum karbonat (Li_2CO_3) oranlarında 7 ayrı reçete hazırlanmıştır. İkincisinde ise lityum kaynağı olarak lityum içerikli doğal kayalar kullanılmış, A ve B olmak üzere hazırlanan kompozisyonlara göre ürünler pişirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde % 1, % 2 ve % 3 (L1, L2, L3) lityum karbonat içerikli reçetelerin standart reçeteye göre daha

düşük sıcaklıkta sinterlendiği görülmüştür. Ayrıca % 6 ve %7 lityum karbonat içeren reçetelerde de maksimum yoğunluğun gerçekleştiği sıcaklıklarda düşüş yaşanmıştır. Bunun yanında A ve B bünyeleri 970°C sıcaklıkta sinterlenmeye başlarken standart bünye, 1080°C'de küçülmeye başlamıştır. İkinci reçeteye göre pişirilen ürünlerde, 100-120°C daha düşük sıcaklıkta pişirim sağlanmıştır. Yapılan çalışmada lityum karbonat miktarının da ağırlıkça % 1,5 oranını geçmemesi gerektiği vurgulanmıştır. Karbonat yapısının bozunumuyla açığa çıkan gaz sırda ve bünyede hatalara sebebiyet verebilmektedir [66]. Dolayısıyla kullanım miktarı sınırlı kalmaktadır.

Cowan ve ark. [67] yaptığı çalışmada ise seramik sağlık gereçleri bünyesinde ergitici olarak bir başka lityum kaynağı olan spodumen kullanılmıştır. Spodumen bir alümina silikattır ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ve yüksek ergitici özelliğinden dolayı geleneksel birçok seramik sektöründe kullanılırlar. Çalışma sonucunda spodumen içeren bünyelerin, normal feldispat içeren bünyeler kadar kararlı oldukları, daha düşük sıcaklıkta sinterlendikleri ve fazladan elektrolit gerektirmedikleri belirtilmiştir. Bunun yanında nefelin siyanit-spodumen ikili sistemi ile spodumen-talk-nefelin siyanit üçlü sistemleri de denenmiştir. Feldispat-spodumen veya nefelin siyanit-spodumen oranının en etkili olduğu değer 70:30 olarak bulunmuştur. Nefelin siyanit-spodumen birleşiminin, feldispat-spodumen birleşiminden daha etkili olduğu ve spodumen-talk-nefelin siyanit üçlü sistemleri ile hazırlanan numunelerin en düşük sıcaklıkta sinterlenen bünyeler oldukları ifade edilmiştir.

Cook'un [68] yaptığı çalışmada ise bünyede B_2O_3 kullanılarak camsı fazın viskozitesinin ve sinterleme sıcaklığını düşürülmesi hedeflenmiştir. Geleneksel seramiklerde B_2O_3 genellikle firit tabanlı seramik sırlarda kullanılır. Suda çözünme özelliğinden dolayı firit haline getirildikten sonra sır bileşeni içine girer. Bünyelerde kullanımı ise yaygın değildir. Katı miktarına bağlı olarak bünyede % 0,125-0,8 arasında borat olarak veya bor içeren firitler halinde kullanılır. Firit haline getirilmesinin en önemli nedeni kil reolojisi üzerindeki olumsuz etkilerden korunmaktır. Na, Ca ve Mg gibi katyonlar kil partiküllerinin elektriksel çift tabakasını sıkıştırdıkları için flokulasyona sebep olurlar. Bu çalışmada ise B_2O_3 kaynağı olarak Optibot TG (borakstan elde edilen borik asit) kullanılmıştır.

Sisteme ilave katyon sağlamadığı için çamur reolojisinde değişikliğe sebebiyet vermediği belirtilmiştir. Düşük miktarda Optibor ilavesiyle sinterleme sıcaklığında 20–25°C düşüş olduğu, % 10 daha düşük pişirim çevrimi sağlandığı, ham mukavemet ve ürün beyazlıklarının arttığı rapor edilmiştir. Sinterleme sıcaklıklarının yanında bu ilavelerin sinterleme aralığını da genişlettiği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir.

Lynch ve Allen [69] yaptıkları çalışmada nefelin siyanit-talk karışımını ergitici olarak vitrifiye bünyelerinde kullanmışlardır. Nefelin siyanit son yıllarda ergitici olarak feldispatın yerini almaya başlamıştır. Nefelin siyanit, bünyede vitrifikasyon sıcaklığını düşürmekte ve daha geniş vitrifikasyon aralığı sağlamaktadır. Koenig [70] tarafından daha önce yapılan çalışmada, % 50 nefelin siyanit-% 50 talk karışımı ile pişirilen bünyelerin 1140°C’de % 0 su emmeye ulaştığı bildirilmiştir. Aynı oranlardaki karışım potasyum feldispat ile denendiğinde ise 1250°C’de vitrifikasyon gerçekleştiği görülmüştür. Lynch ve Allen’ın [69] çalışmasında ise nefelin siyanit % 85’e çıkarıldığında su emmenin 1080°C’de % 0 olduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak % 85 nefelin siyanit % 15 talk içeren kompozisyonun en düşük deformasyon sıcaklığına sahip olduğu ve diğerlerine göre 60°C daha düşük sıcaklıklarda sinterlendiği vurgulanmıştır.

Pirofillit $H_2Al_2(SiO_3)_4$ teorik formülünü sahip hidrate olmuş bir alumina silikattır. Birçok fiziksel özellikleri açısından talka çok benzer. Talk hammaddesinden daha sert olup yüksek sıcaklıklarda akışkan bir durum almaz. Mukhopadhyay ve ark. [71] yaptığı çalışmada pirofillit hammaddesinin çekmeye, poroziteye, termal genleşmeye ve yoğunlaşmaya etkisi incelenmiştir. Altı kompozisyon hazırlanmış ve 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C’de pişirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde 1200°C’ye kadar pişirilen ürünlerde pirofillit miktarı arttıkça pişme küçülmesinin arttığı görülmüştür. Bu sıcaklıktan sonra ise ters bir etkinin olduğu görülmüştür. Açık poroziteler incelendiğinde 1250°C’de % 4,75’den % 0,16’ya keskin bir düşüş yapmış ve % 15 kadar da sabit kaldığı görülmüştür. Sıcaklıkla birlikte porozitenin azalması porselen bünyeler için daha fazla camsı fazın oluştuğunu göstermektedir. Yapılan çalışma sonucunda optimum şartların % 15 pirofillit kullanımıyla sağlandığı rapor edilmiştir.

Bir başka çalışmada seramik sağlık gereçleri bünyelerinde geri dönüşüm camlarının ergitici olarak kullanımı sonrasında sinterleme sıcaklığının 50°C düştüğü rapor edilmiştir. Toplam ergitici miktarı % 16 civarında kullanılmıştır. Bunun % 8'i nefelin siyanit, %8'i de geri dönüşüm camı olarak ayarlanmıştır. Toplam ergitici miktarının % 15 nefelin siyanit olduğu sisteme göre karşılaştırıldığında ise 50°C'lik düşüşün % 16'lık (% 8 nefelin siyanit, % 8 cam) sistemde yaşandığı görülmüştür. Ancak bu tür cam bileşenler çamurda reolojik özellikleri olumsuz etkilediği için döküm prosesinde kararlılığı sağlamayı zorlaştırmaktadır [72].

2.4.2. Özsüz hammaddelerin tane boyutu

Sinterleme hızının belirlenmesindeki en büyük etkenlerden birisi de tane boyutudur. Tane boyutu azaldıkça sinterleme hızı artmaktadır. Bu noktada plastik olmayan hammaddelerin tane boyutu önem kazanmaktadır. G.Stathis ve ark. [25] sağlık gereçleri porselenlerinin eğilme mukavemetinin ve fiziksel özelliklerinin kuvars miktarı, tane boyutu, sinterleme zamanı ve sıcaklığı ile değişimini gösteren çalışması bu durumu açıkça ifade etmektedir. Çalışma incelendiğinde açık porozite için etkin olan faktörlerin kuvars tane boyut dağılımı ve sinterleme sıcaklığı olduğu görülmektedir. Kuvars tane boyut dağılımı tek başına açık porozite üzerine etkinin % 95'ini açıklamaktadır. Kapalı porozite için de benzer durum söz konusudur. Kuvars tane boyutunun düşmesi daha yoğun bir bünyenin oluşumunu sağlamaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada Stathis ve arkadaşları 5 µm'den küçük tane boyutuna sahip kuvars tanelerini içeren bünyelerin ortalama 20-30 µm tane boyutuna sahip bünyelere göre 25-30°C düşük sıcaklıkta sinterlenebildiğini tespit etmişlerdir. Bunun yanında optimum quartz tane boyutunu 5-20 µm olarak belirlemişler ve bu sonuçlara göre eğilme mukavemetinin % 20-30 arasında arttığını göstermişlerdir.

Carty ve Pintonun [73] yaptığı çalışmada kuvars tane boyutunun mukavemet üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 26 µm kritik kuvars boyutu olarak belirlenmiştir. Maksimum mukavemet 26 µm'de sağlanırken bu değer üzerine çıkıldığında mukavemetin düştüğü görülmüştür. Azalan tane boyutuyla deformasyonun da azaldığı ifade edilmiştir. Bunun sebebi

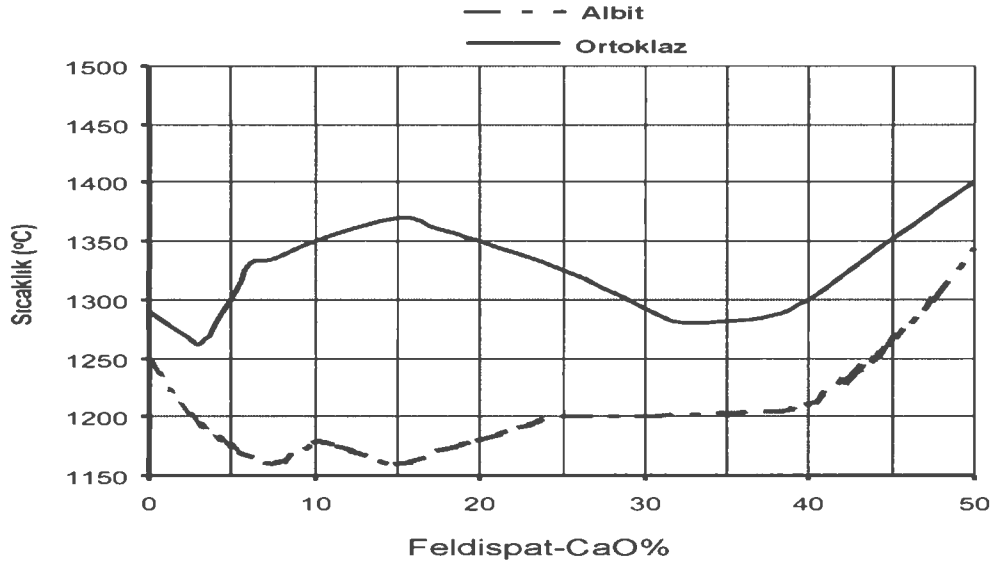
de şu şekilde açıklanmıştır: artan sıcaklıkla ilk oluşan camsı faz alkali açısından zengin olduğu için viskozitesi düşüktür ve deformasyon eğilimi yüksektir. Bu yüzden daha sinterlemenin başlangıcında önemli oranda deformasyon görülmektedir. Bu cam içerisinde silika çözüldükçe viskozite artmakta ve deformasyon azalmaktadır. Eğer silikanın tane boyutu düşükse, camsı fazla daha kolay reaksiyona girmekte ve camsı fazın viskozitesini arttırmaktadır.

2.4.3. Alkali dengesi

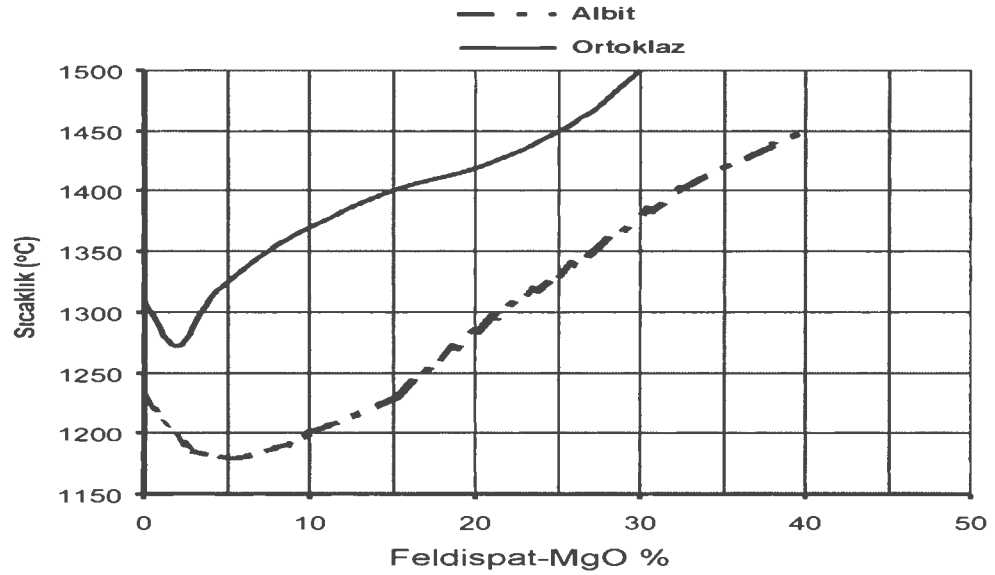
Alkali dengesi sağlanarak gerek porselen gerekse sağlık gereçleri bünyelerinde sinterleme kinetiklerinin artırılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Alkali dengesi üzerine yapılan bu çalışmalarda çoğunlukla $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı üzerinde durulmuştur. Yoğunlaşma hızı, farklı alkali miktarlarına ve oranlarına göre değişkenlik göstermektedir. Oluşan amorf fazın kompozisyonu ve viskozitesi çeşitli feldispatlar ile ayarlanmaktadır [74-77].

Saf potasyum feldpat 1150°C 'de ergime sıcaklığı ile karakterize edilir. Saf sodyum ise 1118°C 'de erir ve potasyum feldispatla kıyasla viskozitesi daha düşük camsı faz oluşturur ve daha dar bir yoğunlaşma aralığına sahiptir. Potasyum feldispat ile oluşan daha viskoz camsı faz piroplastik deformasyonu çok fazla arttırmadan sinterlenmeye olanak tanır. Bu durum özellikle ısı dağılımının homojen olmadığı endüstriyel fırınların bazı bölümleri için büyük avantaj sağlamaktadır. Özellikle ısı homojensizliğinden kaynaklanan vitrifikasyon farklılıkları bu sayede en aza indirilir. Bunun yanında yüksek viskozite kuvarsın çözünme prosesini etkilediğinden potasyum feldispatın ergitici olarak kullanıldığı durumda çözünen kuvars miktarı daha az olacaktır. Müllit oluşumu da yapıda kalan artık kuvars miktarı ile doğru orantılı olduğundan yüksek miktarda potasyum içeren kompozisyonlarda müllit miktarı daha fazla olacaktır. Ancak sodyum camsı fazının sağladığı düşük viskozite ile bünyelerin daha düşük sıcaklıklarda pişirilmesi sağlanabilmektedir. Dolayısıyla potasyum ve sodyum feldispat dengesinin kurulması önem arz etmektedir [74-78]. Bunun yanında sadece Na/K dengesinden bahsetmek hatalı olur. Toprak alkali oksitlerinde oluşan camsı fazın viskozitesi üzerine etkisi büyüktür. Genel olarak incelendiğinde toprak alkalilerin ilavesi sinterleme sıcaklığını düşürmektedir. Ancak hem CaO

hem de MgO için bu durum değişkenlik gösterir ve belirli bir sıcaklığa kadar sinterleme sıcaklığını düşürürken daha sonra artışa sebebiyet vermektedir [74, 76]. Şekil 2.12 ve şekil 2.13 CaO ve MgO toprak alkalilerinin ergime sıcaklığı üzerine etkisini göstermektedir. Bu kritik değerleri yakalamak yoğunlaşma kinetiklerinin arttırılması açısından büyük önem arz etmektedir.



Şekil 2.12. Feldispat CaO karışımının pirooskopik dayanım eğrisi [79]



Şekil 2.13. Feldispat MgO karışımının pirooskopik dayanım eğrisi [79]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sinterleme süresince oluşan camlı fazın viskozitesi, seramik sağlık gereçleri bünyelerinin sinterleme kinetiği üzerinde belirleyici rol oynar [49]. Dolayısıyla sinterleme hızını arttırmak için düşük sıcaklıklarda camlı faz oluşumunu sağlayan kompozisyonların geliştirilmesi gerekir. Bu çalışmada, öncelikle kantitatif faz analizi tekniklerinden biri olan eğimler oranı yöntemi kullanılarak standart bünye mikroyapısında bulunan artık kuvars, müllit ve camlı fazın miktarı tespit edilmiştir. Camlı faz miktarı ile birlikte standart bünyenin camlı faz kompozisyonu belirlenmiş ve düşük sıcaklıkta gelişen yeni camlı faz kompozisyonlarının geliştirilmesi için temel alınmıştır. Sonra uygun görülen camlı faz reçetelerinden bünye reçeteleri hazırlanmıştır. Hem camlı faz hem de bünye kompozisyonları için oksit mol oranları ve seger hesaplamaları sonucunda elde edilen seger değerleri kullanılmıştır.

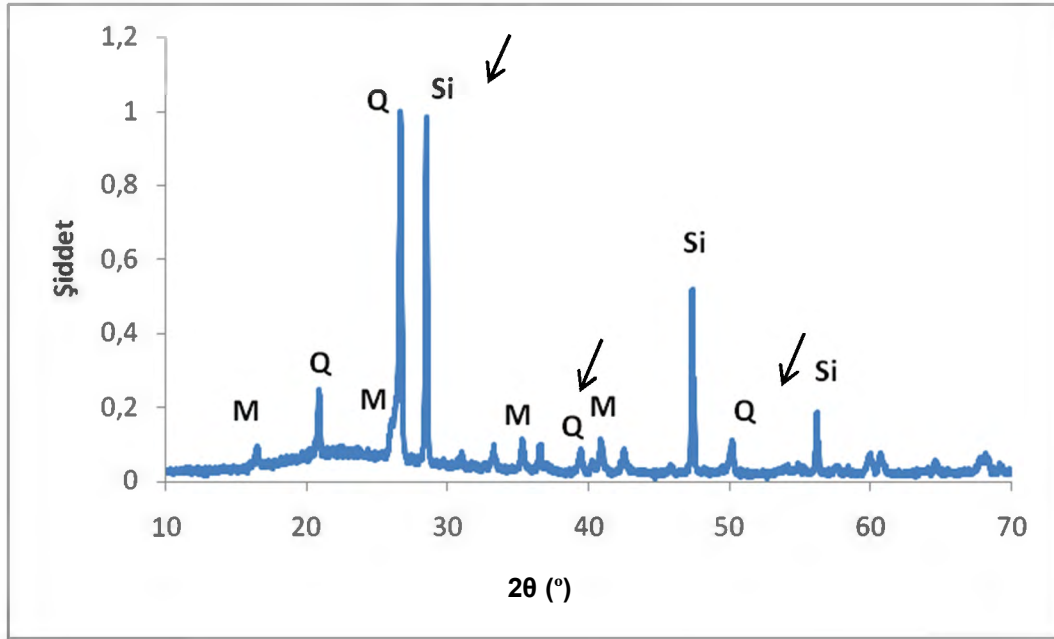
3.1. Kantitatif Faz Analizi Çalışmaları

Eğimler oranı yöntemi, seramik sağlık gereçleri bünyesinde oluşan artık kuvars ve müllit gibi kristal fazların tespiti için kullanılmıştır. Bölüm 2.3.4'de anlatılan esaslar temel alınarak hem kuvars hem de müllit, standart bir malzeme ile karıştırılarak referans doğrusu hazırlanmıştır. Aynı şekilde faz miktarları tespit edilecek bünyeye standart malzeme eklenerek analiz doğrusu elde edilmiştir. Standart için $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiNO_3 ve Si malzemeleri incelenmiş gerek pik şiddetleri gerekse pik sayıları ve konumları gereği en uygun standart malzemenin saf Si tozu olduğu görülmüştür. Referans malzemeleri için de yüksek saflıkta kuvars ve müllit kullanılmıştır.

Tüm x-ışını kırınım ölçümleri, monokromatik CuK_α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) x-ışınını kullanan Rigaku Rint 2200 cihazında aynı çekim şartlarında gerçekleştirilmiştir. 40 kv gerilim ve 30 mA akım uygulanmıştır. Tarama hızı 20 için 1 %/dk ve slit açıklıkları 0,3 mm olarak ayarlanmıştır.

3.1.1. Kuvars fazının kantitatif olarak tespiti

Referans doğrusu için yüksek saflıkta (% 99) kuvars, 4 farklı oranda Si standart malzemesi ile karıştırılmıştır. Referans malzemesi olarak analizi yapılacak olan fazın saf hali kullanıldığı gibi oranı bilinen bir karışımla da kullanılabilir. Karışımın tane boyut dağılımının dar ve tane boyutunun küçük olmasına dikkat edilmiştir. Kuvars 63µm'lik elekten elenmiş ve elek altında kalanlara Si eklenerek 5 dakika agat havanda karıştırılmıştır. Bu işlem 4 farklı kompozisyon için de tekrarlanmıştır. Her bir kompozisyon için x-ışınları çekimleri, belirlenen şartlarda 3 tekrardan oluşmak üzere analiz edilmiştir. Elde edilen x-ışını kırınım örgüsünden Si ve kuvars için uygun pikler seçilmiştir. Seçilen pikler şekil 3.1'de, oluşturulan kompozisyonlar çizelge 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kuvars, müllit ve Si için kullanılan pikler (Q; Kuvars, M; Müllit)

Çizelge 3.1. Kuvars referans doğrusu için hazırlanan karışımlar

Ağırlık (gr)		Ağırlık Oranı
Kuvars	Si	Kuvars/Si
0,8	0,2	4,00
0,6	0,4	1,50
0,4	0,6	0,67
0,2	0,8	0,25

Analiz doğrusu için faz miktarları tespit edilecek bünye ile silisyum üç farklı oranda karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımların ağırlık oranları çizelge 3.2’de verilmiştir. Hem kuvars hem de müllit analiz doğruları için aynı karışımlar kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Analiz doğrusu için hazırlanan karışımlar

Ağırlık (gr)		Ağırlık Oranı
Bünye	Si	Bünye/Si
0,95	0,05	19
0,925	0,075	12,33
0,9	0,1	9

3.1.2. Müllit fazının kantitatif olarak tespiti

Yüksek saflıkta müllit 63 µm’lik elekten elenerek yine agat havanda silisyum ile 5 dakika karıştırılmıştır. Referans doğrusu için üç farklı kompozisyon hazırlanmıştır (Çizelge 3.3). Aynı analiz şartlarında x-ışını kırınım cihazında (Rigaku Rint 2200) ölçümler en az 3 kez tekrarlanmıştır. Bu sayede değişkenlik en aza indirilmiştir.

Çizelge 3.3. Müllit referans doğrusu için oluşturulan karışımlar

Ağırlık (gr)		Ağırlık Oranı
Müllit	Si	Müllit/Si
0,95	0,05	19
0,925	0,075	12,33
0,9	0,1	9

3.2. Camsı Faz Çalışmaları

Eğimler oranı yöntemiyle hesaplanan faz miktarları ve bazı kabuller kullanılarak camsı fazın kompozisyonu belirlenmiştir. Dolayısıyla analizi yapılacak olan bünyede oluşan müllit fazının $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ formunda olduğu ve camsı faz yapısına tüm alkali ve toprak alkali oksitlerin katıldığı varsayımı benimsenmiştir [56,74].

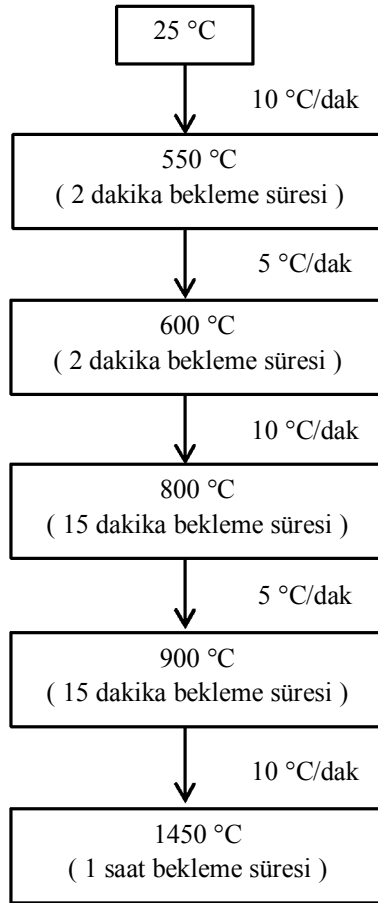
Standart seramik sağlık gereçleri bünyesinin amorf faz kompozisyonu hesaplanmış ve bu hesaplamalar temel alınarak daha düşük sıcaklıkta camsı faz oluşturan yeni camsı faz reçeteleri geliştirilmiştir. Mevcut reçete ve yeni camsı faz reçetelerinin oluşturulmasında kullanılan hammaddeler Serel Seramik ve Ticaret A.Ş firmasından temin edilmiştir. Kimyasal analizleri Rigaku ZSX Primus marka x-ışınları floresans spektrometresi (XRF) ile yapılan hammaddelerden standart reçetenin kimyasal analizi hesaplanmıştır. Miktarı saptanan kristal fazlardan (kuvars ve müllit) gelen alümina ve silisyum oksit değerleri, kimyasal analizde bulunan alümina ve silisyum oksit miktarından çıkarılarak camsı faz kompozisyonunun kimyasal analizi elde edilmiştir.

Camsı faz kompozisyonlarını oluşturmak için kullanılan hammaddelerin tane boyutları halkalı öğütücü ile düşürülerek, 150 μm 'lik elekten elenen hammaddeler reçetelere göre belirlenen miktarlarda tartılarak homojenleştirme için karıştırılmıştır. 100 gr olarak hazırlanan karışımlar alümina krozelere yerleştirilerek Prothem PLF 150/9 marka cam ergitme fırınında şekil 3.2'de verilen ısıtma rejimi ile ergitilmiştir. Tepe sıcaklığında (1450°C) 1 saat bekletilen kompozisyonlar oda sıcaklığındaki suya atılmak suretiyle ani soğutmaya maruz bırakılarak cam haline getirilmiştir. Oluşturulan cam yapılar krozelerden

ayıklanmış ve halkalı kırıcılarla tane boyutu 63 µm'nin altına düşürülerek karakterize edilmiştir.

3.2.1. Oluşturulan camsı yapıların karakterizasyonu

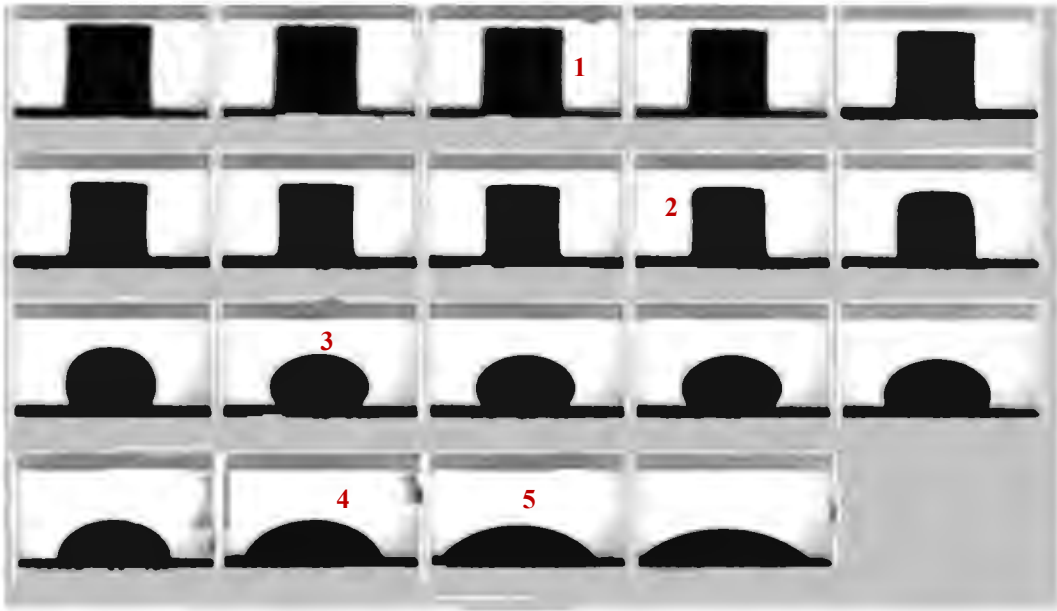
Oluşturulan camsı faz yapıların yumuşama, tam küre, yarı küre ve ergitme sıcaklıkları ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobu ile tespit edilmiştir. 63 µm altına öğütülen kompozisyonlar, 2x3 mm boyutlarında preslenen silindirik numuneler halinde alümina altlık üzerinde ısı mikroskobu cihazına yerleştirilmiş ve oda sıcaklığından 800°C'ye 50°C/dak, 800°C'den 1300°C'ye 10°C/dak ısıtma hızı ile ısıtılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Camsı faz kompozisyonlarına uygulanan ergitme rejimi

Şekil 3.3'de ısı mikroskobunda sıcaklık artışıyla numunede meydana gelen şekil değişikliği gösterilmiştir. Numune (1) konumuna geldiğinde başlangıç çekme değerleri gözlenir. Numune boyutunun % 5 oranında azaldığı değer

sinterleme başlangıç noktası olarak belirlenirken bu sıcaklık değerinde numune şekli değişmeden sadece boyutu azalır. (2) konumunda numunenin köşelerinin yuvarlaklaştığı görülmektedir. Şekil değişiminin gerçekleştiği bu sıcaklık değeri yumuşama noktası olarak adlandırılır. Küre noktasına (3) gelindiğinde numune tamamen sıvı fazdan oluşur ve şekil yüzey gerilimi tarafından kontrol edilir. Yarı küre noktasında (4) numunenin yarıçapı ile yüksekliği birbirine eşittir ve alümina altlık ile yaptığı temas açısı 90°'dir. Son olarak temas açısının arttığı ve numune yüksekliğinin çapından küçük olduğu (5) konumu ise ergime noktasını gösterir [74, 80].



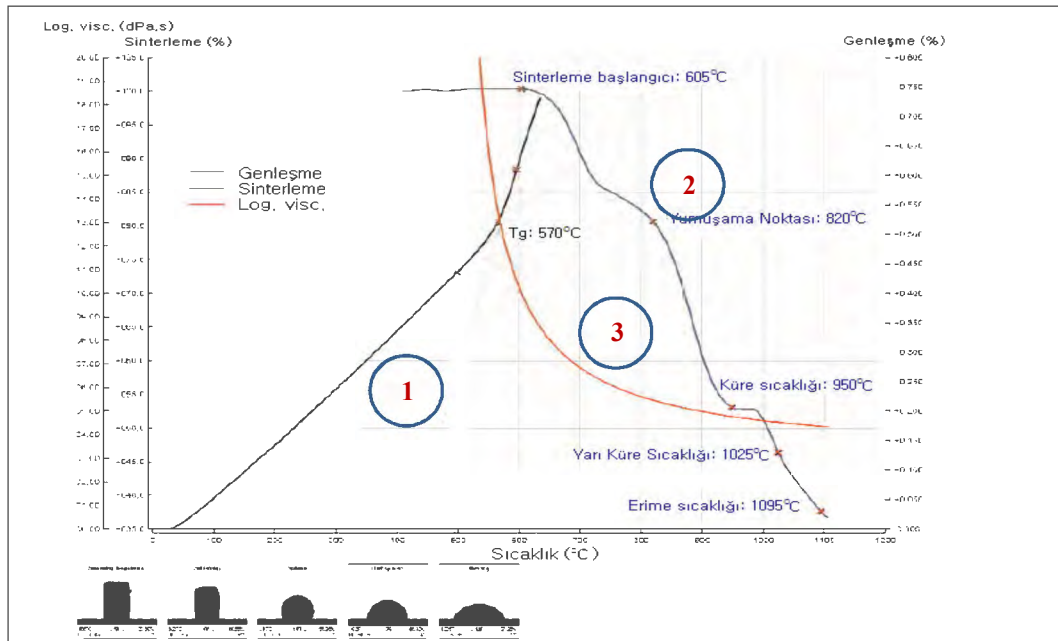
Şekil 3.3. Isı mikroskobunda sıcaklıkla birlikte numunede meydana gelen şekil değişikliği [80]

Amorf faz yapılarının camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel ısı analiz (DTA) ile belirlenmiştir. 63 µm altına öğütülen kompozisyonlar, Netzsch STA 409 PC marka DTA cihazında 1300°C'ye 10°C/dak ısıtma hızıyla analiz edilmiştir.

Isı mikroskobundan elde edilen veriler ve DTA cihazından tespit edilen camsı geçiş sıcaklığıyla birlikte Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) eşitliği kullanılarak viskozite sıcaklık ilişkisi ısı mikroskobu yardımıyla belirlenmiştir. Hesaplamalarda kullanılan temel VFT denklemi, (3.1)'de verilmiştir [81].

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (3.1)$$

A, B ve T_0 parametreleri, bilinen üç sıcaklık-viskozite (T, η) değerinin eşitliğe uygulanması ile belirlenir. Hesaplamalar, camların birkaç karakteristik noktasındaki viskozitelerin sabit olduğu varsayımına dayanır. Karakteristik noktalarda önerilen viskozite değerleri; DTA cihazından elde edilen cam geçiş sıcaklığı için viskozite (η) 10^{13} dPa.s, ısı mikroskobundan elde edilen sinterleme başlangıç sıcaklığı için 10^{10} dPa.s ve son olarak yine ısı mikroskobundan elde edilen yarı küre sıcaklığı için $10^{4.55}$ dPa.s'dir. Dolayısıyla denklem sistemleri çözülüp VFT eşitliği uygulanarak tüm sıcaklık aralıklarındaki viskoziteler hesaplanabilir. Yapılan çalışmalarda cam geçiş sıcaklığı için DTA kullanılmıştır. Bunun yanında genleşme testi de uygulanarak cam geçiş sıcaklıkları tespit edilebilir. Şekil 3.4'de herhangi bir firit kompozisyonu için sıcaklık ile viskozitenin değişimine örnek gösterilmiştir. (1) numaralı eğri, optik dilatometre ile elde edilen genleşme eğrisini vermektedir. Dilatometrik eğriye uygulanan tanjant metodu ile cam geçiş sıcaklığı 570 °C olarak belirlenmiştir. (2) numaralı eğri ise ısı mikroskobu sonucunda firit için karakteristik noktaları göstermektedir. Kırmızı ile gösterilen (3) eğri ise VHT eşitliği kullanılarak hesaplanan viskozite eğrisini vermektedir [81].

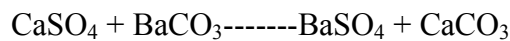
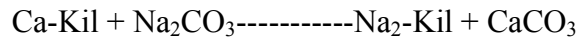


Şekil 3.4. Herhangi bir firit kompozisyonu için viskozitenin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi [81]

Bu yöntemle analiz edilen cam, firit ya da sırların amorf yapılarını korumaları ve kristal oluşumu göstermemeleri gerekir. Hızlı ısıtma rejimlerinde kristal oluşumuna fırsat verilmezken yavaş ısıtma uygulandığı zaman amorf yapının kristal yapıya dönüşümü gerçekleşebilir. Birçok laboratuvar ölçekli fırında hızlı ısıtma çevrimlerine ulaşamazken ısı mikroskobu ile endüstriyel boyuttaki hızlı ısıtma çevrimlerine ulaşılabilir. Dolayısıyla bu yöntem ile yapılacak olan analizler için büyük avantaj sağlamaktadır [81-82].

3.3. Bünye Çalışmaları

Standart camsı faz kompozisyonundan daha düşük sıcaklıkta amorf yapı oluşturan yeni camsı faz reçeteleri belirlenmiştir. Reçetelerdeki alkali ve toprak alkali oksitlerin mol değerleri göz önünde bulundurularak bünye kompozisyonları hesaplanmıştır. Bünyeler, sağlık gereçleri üretim aşaması dikkate alınarak hazırlanmıştır. Çamur, toplam 1000 gr hammadde üzerinden oluşturulmuştur. Reçeteye göre tartılan özsüz hammaddeler, 1 litre hacimli porselen öğütme haznesinde tane boyutu standart bünye çamuru ile aynı olana kadar öğütülmüştür. Tane boyutu ölçümleri, Malvern Hydro 2000G markalı lazerli tane boyut dağılımı cihazında gerçekleştirilmiştir. Kil ve kaolenlerin yüzeylerine adsorplanmış +2 ve daha yüksek değeriğe sahip katyonlar ve çözünen tuzların varlığı çamurun reolojik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Sistemde tuzların kontrol edilemediği durumlarda, zayıf paketlenme, yüksek döküm hızı ve düşük mukavemet görülmektedir [16]. Bunun yanında sülfatların da meydana getirebileceği olumsuz etkilerden korunmak için değirmene soda (Na_2CO_3) ve BaCO_3 ilave edilmiştir. İki katkının çamura ne yönde etki ettiği bir örnek ile ifade edilmiştir. Buna göre kil yüzeyine tutunmuş +2 değerlikli Ca ve kalsiyum sülfat reaksiyonları sonucunda suda çözünmeyen bazik tuz olarak çöktürülür.



Özlu hammaddeler ise değirmen fazına girmeden sadece açıcı yardımıyla suda açılmış ve özsüzler ile karıştırılarak çamur oluşturulmuştur. İstenilen döküm özelliklerinin kazandırılabilmesi için viskozite, litre ağırlığı ve tiksotropi değerleri uygun aralığa gelinceye kadar çamura deflokulant ilavesi yapılmıştır (Çizelge

3.4). Deflokulant olarak elektrostatik etkiye sahip Na_2SiO_3 kullanılmıştır. Hazırlanan çamur 1 gün yaşlandırıldıktan sonra alçı kalıplara dökülerek küçülme plakaları, deformasyon ve mukavemet çubukları hazırlanmıştır. 1 gün laboratuvar ortamında bekletilen şekillendirilmiş numuneler $100-110^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki etüvde 5 saat süreyle kurutulmuştur. Öncelikle kurutulan deformasyon çubukları iki ayak üzerine yerleştirilerek farklı sıcaklıklarda pişirilmiştir. Tepe sıcaklığına kadar $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı uygulanmış tepe noktasında ise 15 dakika bekleme süresi uygulanmıştır. Bütün laboratuvar pişirimlerinde aynı fırın rejimi tatbik edilmiştir.

Çizelge 3.4. Hazırlanan çamurun fiziksel özellikleri

Litre Ağırlığı (gr/lt)	1800-1805
1.Viskozite ($^\circ$)	300-320
2.Viskozite ($^\circ$)	200-215
Tiksotropi ($^\circ$)	100-105

3.3.1. Uygulanan deney ve analizler

3.3.1.1. Hammaddelere uygulanan analizler

Camsı faz kompozisyonlarını oluşturmak için Serel Seramik A.Ş'den temin edilen hammaddeler, bünye çalışmalarında da kullanılmıştır. X-ışınları flouresans spektrometrisi (XRF), X-ışınları kırınım (XRD) yöntemi, termal analiz ve tane boyutu ölçümleri yapılmıştır.

Hammaddelerin kantitatif olarak kimyasal analizi için XRF (Rigaku ZSX Primus) kullanılırken XRD (Rigaku Rint 2200) ile mineralojik analizleri gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım ölçümlerinde, monokromatik CuK_α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) ışını kullanılmıştır. 40 kv gerilim, 30 mA akım, tarama hızı 2θ için $2^\circ/\text{dak}$ ve slit açıklıkları 0,3 mm olarak ayarlanmıştır. Termal analiz yöntemleriyle de (TG ve DTA), sıcaklık değişimine maruz bırakılan hammaddelerde meydana gelen termodinamik değişiklikler ve ağırlık değişimleri tesbit edilerek hammaddelerde meydana gelen reaksiyonlar ve reaksiyon sıcaklıkları saptanmıştır. Bu sayede hammaddelerin kimyasal yapısı ve içeriği analiz edilmiştir (Netzsch STA 409 PC)

[83]. Hammadde tane boyutu ve dağılımı, lazer difraksiyonu yöntemini kullanan tane boyut cihazı ile ölçülmüştür (Malvern Hydro 2000G).

3.3.1.2. Çamura uygulanan analizler

Litre ağırlığı, kullanılan çamurun yoğunluğunu belirlemek için yapılmıştır. Ölçümde kullanılan kabin darası alınmış çamur 1250devir/dak ile 3 dakika karıştırılmıştır. 1000 ml'lik çamur alınarak tekrar tartılmış ve aradaki fark alınarak g/lt cinsinden çamur yoğunluğu elde edilmiştir. Ölçümler için piknometre kullanılmıştır.

Viskozite ölçümlerinde Gallenkamp viskozimetresi ve Fordcup kullanılmıştır. Gallenkamp vizkometresinde sıvı içindeki silindirin saat yönünün tersine 360° döndürülmesi esasına dayanır. Akışkanlık, göstergenin bir tur (360°) döndükten sonra durduğu pozisyondaki derecenin ölçüsüdür. Viskozite arttıkça dönmeye karşı direnç artacak ve dönme daha az olacağından okunan değer azalacaktır. Dolayısıyla vizkozite ile gallenkamp değeri ters orantılı olarak değişir. Tikotropi ise aynı çamurun 6 dakika bekletilmesi sonucunda yeniden ölçülmesiyle elde edilen ikinci değer ve ilk okunan değer arasındaki fark olarak belirlenmiştir. Fordcup, akış süresine dayanan bir viskozimetre çeşididir. 4 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış 100 ml hacme sahip hazneye doldurulan çamurun haznedeki tamamen boşaldığı toplam süre ölçülerek viskozite tayin edilmiştir. Yapılan çalışmalarda toplam akış süresi 65-75 saniye olacak şekilde çamurların viskoziteleri ayarlanmıştır.

Kalınlık alma testinde döküme hazır hale gelmiş çamur, 80 mm çapında 150 mm yüksekliğinde alçı çanaklara dökülmüştür. 60 ve 90 dakika bekletildikten sonra fazla çamur boşaltılmış belirli bir kalınlık almış döküm 1 saat bekletildikten sonra kalıplardan çıkartılmıştır. 5 farklı yerinden kumpas yardımıyla kalınlıkları ölçülmüş ve ortalaması alınmıştır.

3.3.1.3. Döküm sonrasında hazırlanan numunelere uygulanan analizler

Bu aşamadaki analizler, hem ham bünyelere hem de pişmiş bünyelere yapılan testleri içermektedir.

Döküm yöntemiyle alçı kalıpta şekillendirilen 7x3 cm ebatlarındaki küçülme plakası bilinen bir mesafede (l_1) işaretlenerek 1 gün ortamda bekletilmiş 100-110°C'lik etüvde ise 5 saat kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra daha önce işaretlenmiş aralık tekrar ölçülmüştür (l_2). Parçalar pişirildikten sonra ise mesafe (l_3) olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, % kuru ve % toplu küçülme olarak (3.2) ve (3.3)'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kuru Küçülme} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Kuru Küçülme} = \frac{l_1 - l_3}{l_1} \times 100 \quad (3.3)$$

Su emme deneyi için de 7x3 cm boyutlarındaki küçülme plakaları kullanılmıştır. Test edilecek olan kuru parçalar tartılmış (m_1) su emme kazanına yerleştirilmiştir. Yüzeyinde 2 cm'den fazla olacak şekilde su ile doldurularak 4 saat kaynatılmıştır. Kaynama süresinin bitiminden sonra da 20 saat kazan içinde soğumaya bırakılmıştır. Süre bitiminde çıkartılan parçaların yüzeyindeki su temiz ve nemli bir bez ile kurulanmış ve tartılmıştır (m_2). % Su emme değeri (3.4)'de verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su emme} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (3.4)$$

Çamurun kuru ve pişmiş mukavemeti Gabbrielli CR/5 markalı cihaz kullanılarak üç nokta eğme yöntemi ile ölçülmüştür. Bu deney için 250x20x10 mm boyutlarında çubuklar dökülmüştür. Kuru mukavemet için 1 gün ortamda bekletilmiş ve 100°C'deki etüvde 5 saat süreyle nemi giderilmiş kuru ham bünyeler kullanılırken pişmiş mukavemet için belirlenen sıcaklıklarda sinterleme gerçekleştirildikten sonra deney tekrarlanmıştır. Ölçümler cihaz tarafından otomatik yapılırken esas alınan denklem, (3.5)'de verilmiştir. P ; ortalama kırma kuvvetini (N), l ; destek aralığını(cm), b ; çubuk genişliğini(cm), h ; çubuk kalınlığını(cm), 9,81(m/s²) yer çekimi ivmesini ifade eder.

$$\text{Mukavemet} = \frac{3xPx l}{2xbxh^2x9,81} \quad (3.5)$$

Pişmiş bünyelerin doğrusal ısıl genişleme katsayıları Netesh DIL 402 PC marka dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. 5x5x50 mm boyutlarına sahip test numuneleri cihaza yerleştirilerek 10°C/dak ısıtma hızıyla 700°C'ye kadar ısıtılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

Denemeler sonucunda uygun görülen bünyelerin mikro yapıları Zeiss Supra 50vp markalı taramalı elektron mikroskopuyla yapılmıştır. Pişmiş mukavemet test numunelerinden kesilen parçalar, Struers TegraPoll-25 otomatik parlatma cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. Parlatılan yüzeyler, Sputter Coater marka kaplama cihazıyla altın-paladyum karışımı ince bir tabakayla kaplanmıştır. Bünyelerin yoğunlaşma derecesi, por boyut ve dağılımları parlatılmış yüzeyler aracılığıyla incelenmiştir. Bunun yanında pişmiş mukavemet test numunelerinden kırılan parçalar kırık yüzey incelemeleri için kullanılmıştır. Kırık yüzeyler, parlatma işlemine tabi tutulmadan 30 saniye süreyle % 5'lik HF (hidro florik asit) solüsyonuna batırılarak dağlanmıştır. Dağlandıktan sonra aynı şekilde kaplanan kırık yüzeylerden, fazların oluşumu ve dağılımı analiz edilmiştir. Ayrıca oluşan kristallerin ve camsı faz kompozisyonunun kimyasal bileşiminin tespiti için EDX (Enerji Dağılımlı Spektrometre) analizi de uygulanmıştır. Hazırlanan numunelerden elde edilen görüntüler, ikincil elektron dedektörü kullanılarak 20kV gerilimde elde edilmiştir.

3.3.1.4. Sinterleme ve deformasyon davranışlarının karakterizasyonu

Çalışmalara standart bünye ve camsı faz kompozisyonlarından geliştirilen bünyelerin pişme davranışları analiz edilerek başlanmıştır. 1x4x26 cm boyutlarındaki deformasyon çubukları iki destek arasına yerleştirilmiştir (Şekil 3.5). Sıcaklıkla çubuklarda meydana gelen eğilme mm cinsinden ölçülmüş ve sıcaklık deformasyon grafikleri oluşturulmuştur. Aynı sıcaklık değerleri için numunelerin su emme değerleri de hesaplanmış deformasyon grafikleri ile karşılaştırılarak numunelerin sinterleme davranışları belirlenmiştir.

Standart bünye reçetesi ile hazırlanan bünyelerden daha düşük sıcaklıkta sinterlenen yeni bünye reçeteleri seçilmiştir. Seçilen bünyeler için Misura Flex 3.32-ODHT-HSM marka fleksimetre cihazında deformasyon ölçümleri yapılmıştır. 85 mm uzunluğunda, 5 mm kalınlığında hazırlanan kare prizma

şeklindeki numunelere uygulanan fırın rejimi; oda sıcaklığından 650°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızı, 650°C'den 1000°C'ye kadar 5°C/dak ısıtma hızı, 650°C'den tepe sıcaklığına kadar ise 3°C/dak ısıtma hızı ve tepe noktasında 40 dakika bekleme süresi olarak belirlenmiştir. Tepe sıcaklıkları, deformasyon ve su emme değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişim gösterdiği grafiklerden tespit edilmiştir. Bunun yanında deformasyon ölçümleri kullanılarak bünyede oluşan camsı fazların viskoziteleri de hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Deformasyon ölçümü için test düzeneği

Bünyelerin sinterlenmesi sırasında sıcaklıkla değişen camsı faz kompozisyonunun viskozite tayini biraz daha karmaşıktır. Bununla beraber iki destek arasına yerleştirilen test numunesinin deformasyon hızı ölçülerek dolaylı da olsa bünyelerin viskozitesi tespit edilebilir. Herhangi bir yük uygulanmadan sıcaklık etkisiyle kendi ağırlığı altında bünyelerin deforme olma eğilimleri piroplastik deformasyon olarak adlandırılır. Viskozitenin hesaplanabileceği numune deformasyonunu veren denklem, (3.6)'da verilmiştir. Eşitlikte y_{max} maksimum deformasyonu, ρ yoğunluğu, g yerçekimi ivmesini, L destekler arası mesafeyi, E elastik modülüsü, h numune kalınlığını ifade etmektedir.

$$y_{max} = \frac{5\rho g L^4}{32Eh^2} \quad (3.6)$$

Eğer numunede meydana gelen deformasyon viskoz akıştan kaynaklanıyorsa, zamanla artış gösterir. Böylece deformasyon hızı viskozitenin fonksiyonu olarak değişir. Küçük deformasyon değerleri için elastik modülüs (E), viskoziteyle (η), deformasyon (y) ise deformasyon hızı (\dot{y}) ile yer değiştirebilir. Dolayısıyla sadece numunenin merkezindeki maksimum deformasyon değeri dikkate alınırsa (3.7) elde edilir ve viskozite hesabı için kullanılır.

$$\dot{y}_{max} = \frac{5\rho g L^4}{32\eta h^2} \quad (3.7)$$

Yoğunluk (ρ) değerinin belirlenmesi diğer parametrelere göre daha zordur. Sinterleme sırasında gerek ateş kaybı gerekse yoğunlaşma prosesi ile birlikte özkütle sürekli değişir. Ortam sıcaklığından pişirim sıcaklığına kadar değişen yoğunluğun hesaplanabilmesi için her sıcaklık aralığındaki boyutsal değişimlerin tespit edildiği sinterleme eğrisinin elde edilmesi gerekir. Ateş kaybının ve boyutsal değişimlerin bilinmesi ile doğru yoğunluk değerlerine ulaşılabilir. Porselen veya porselen karo gibi seramik bünyelerin pişirim sıcaklıklarında ulaşabilecekleri yoğunluk değerleri çok dar bir aralıkta değişir. Buna rağmen küçük kompozisyon farklılıklarına sahip aynı boyuttaki test numunelerinin deformasyon değerleri, yoğunluktaki değişimler dikkate alınmasa bile önemli bilgiler sunmaktadır. Deformasyon değerleri viskoziteye dönüştürülmeden doğrudan deformasyon eğrileri kullanılarak da karşılaştırılabilir.

Dolaylı metotlar, viskozimetre ile yapılan doğrudan viskozite ölçümleri kadar kesin sonuç vermezler. Fakat gerek camsı faz oluşturularak Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) yönteminin kullanımıyla gerekse bünyenin deformasyon hızıyla yapılan viskozite hesapları oluşan şartların yorumlanabilmesi açısından gerçekliğe yakın bakış açısı sunmaktadır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Hammadde Karakterizasyonu

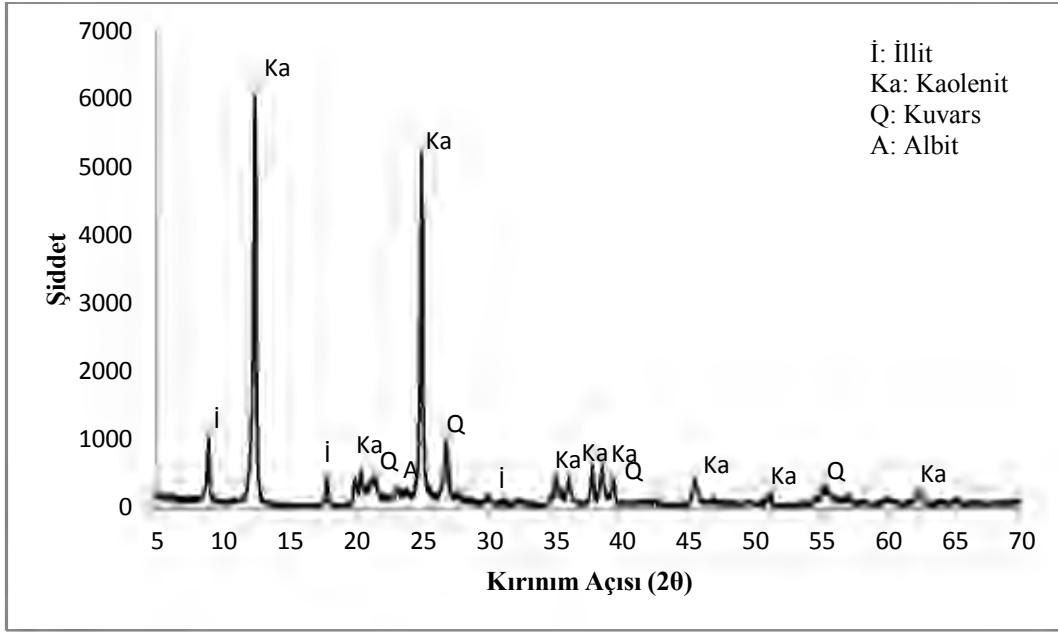
Hammadde özellikleri, seramik sağlık gereçleri üretim sürecinin her aşamasında etkisi bulunan temel bir değişkendir. Hammadde içindeki minerallerin ve safsızlıkların bileşimi, organik maddeler, değişebilir iyonlar, çözünebilir tuzlar, yapı ve tane boyutu genellikle hammadde özelliklerini kontrol eden faktörlerdir. Öncelikle hem camsı faz reçetelerinin hem de bünye reçetelerinin kimyasal hesaplamalarının yapılabilmesi için hammaddelerin kimyasal analizleri yapılmıştır (Çizelge 4.1). XRD ile de hammaddeler, mineralojik olarak analiz edilmiştir. Termal analiz yöntemleriyle de ısı işlem sırasında meydana gelen reaksiyonlar ve ağırlık kayıpları belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Hammaddelerin kimyasal analizleri

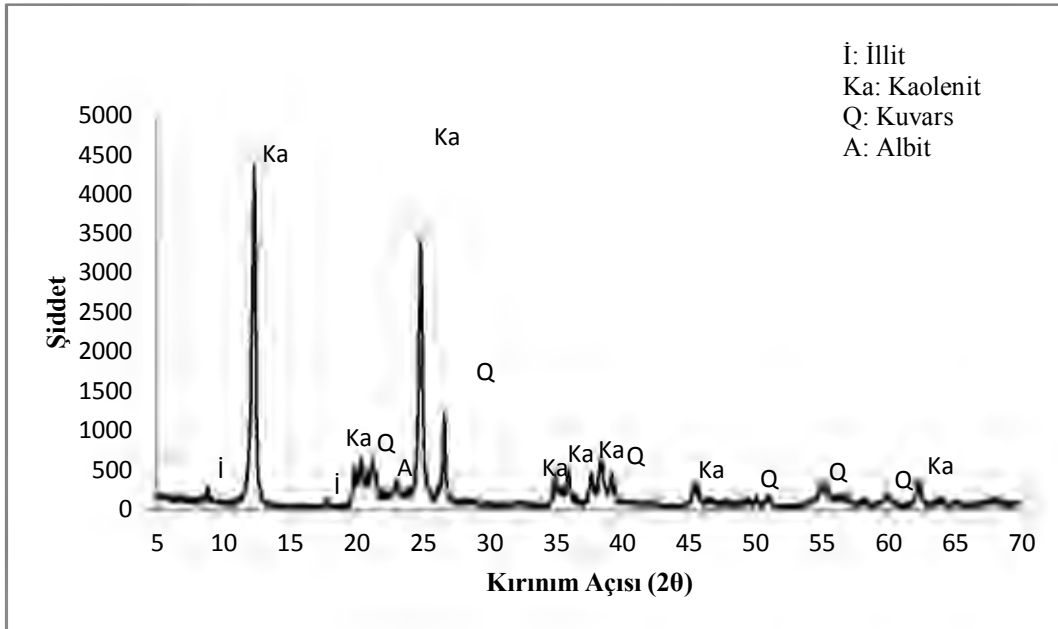
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	K.K
Na-feldispat	68,72	18,38	0,11	0,22	0,59	0,08	11,01	0,29	-	0,38
Silis Kumu	90,71	6,06	0,29	0,19	0,03	0,04	0,1	0,25	-	2,37
CC-31	47,23	36,08	0,87	0,07	0,06	0,32	0,59	2,81	-	11,9
San 90	57,91	25,48	1,16	1,55	0,15	0,34	0,33	2,29	-	10,6
K-feldispat	66,62	17,58	0,13	0,02	0,23	0,03	3,11	11,9	-	0,29
Esk. Kili	9,42	1,58	0,62	0,06	2,16	41,81	0,42	0,18	-	43,4
Spodumen	65,2	25,2	0,15	0,05	0,21	0,1	0,34	0,57	7,5	-
K-2	49,31	35,47	0,84	0,28	0,19	0,15	0,1	0,81	-	12,7
M-6	54,03	28,54	2,04	1,26	0,46	0,55	0,23	2,56	-	10,2
Dolomit	0,23	-	0,09	-	38,88	18,23	-	-	-	42,5

Şekil 4.1-4.10'da kullanılan hammaddelerin, X-ışını analiz sonuçları görülmektedir. Çizelge 4.2'de hammaddelerin faz analiz sonuçları, kil ve kaolenin tane boyutu ve fiziksel özellikleri verilmektedir. Hammaddelerin fiziksel özellikleri laboratuvar koşullarında tespit edilmiştir. Çamur içerisinde yüzey alanının %95'ini oluşturan kil ve kaolenlerin tane boyutları, yarı mamulün fiziksel

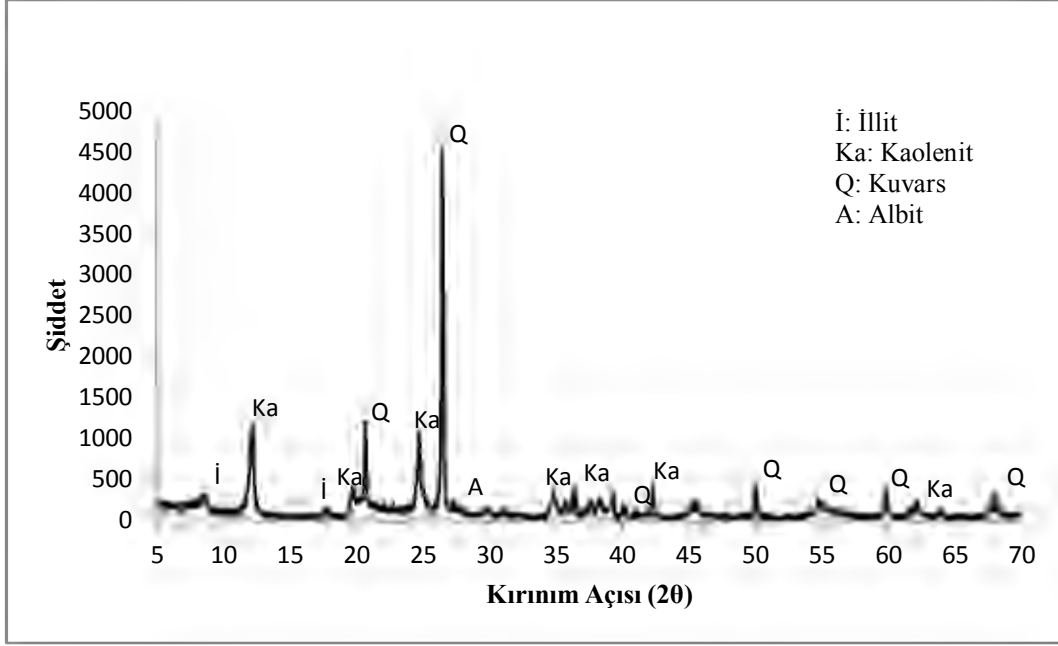
özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir [12]. Malvern Hydro 2000G marka ve modelli lazerli tane boyut dağılım cihazından elde edilen analizler incelendiğinde M-6 ve San 90 killerin CC-31 ve K-2 kaolenlerinden daha düşük tane boyutuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla plastiklik derecesi yüksek olan bu killerin kuru mukavemetleri de kaolen hammaddelerinden daha yüksektir.



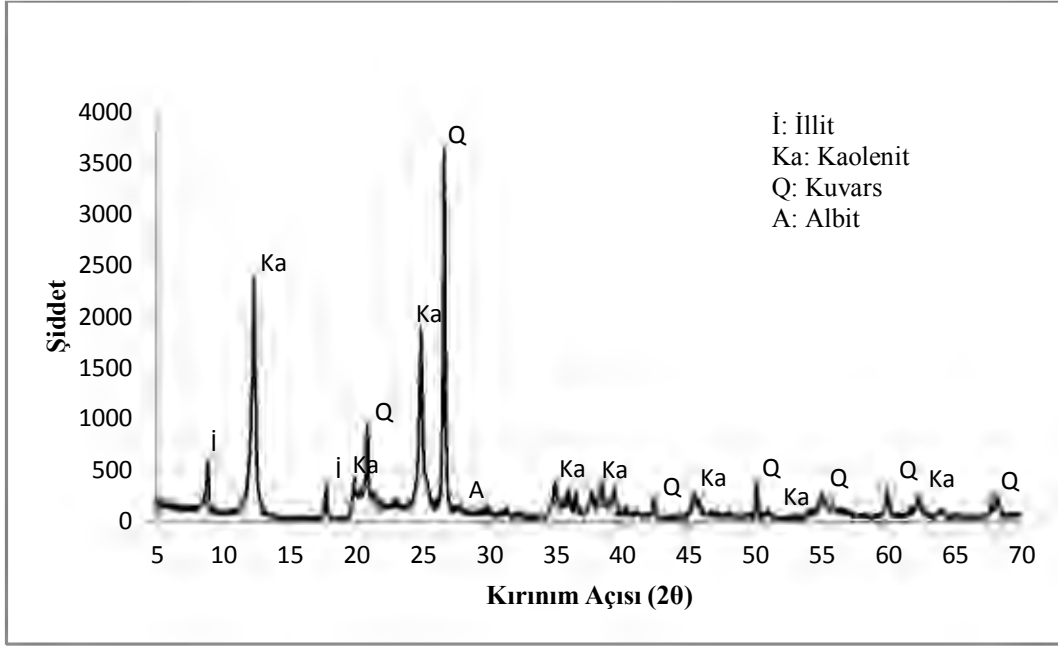
Şekil 4.1. CC-31 kaolenine ait X-ışını analizi



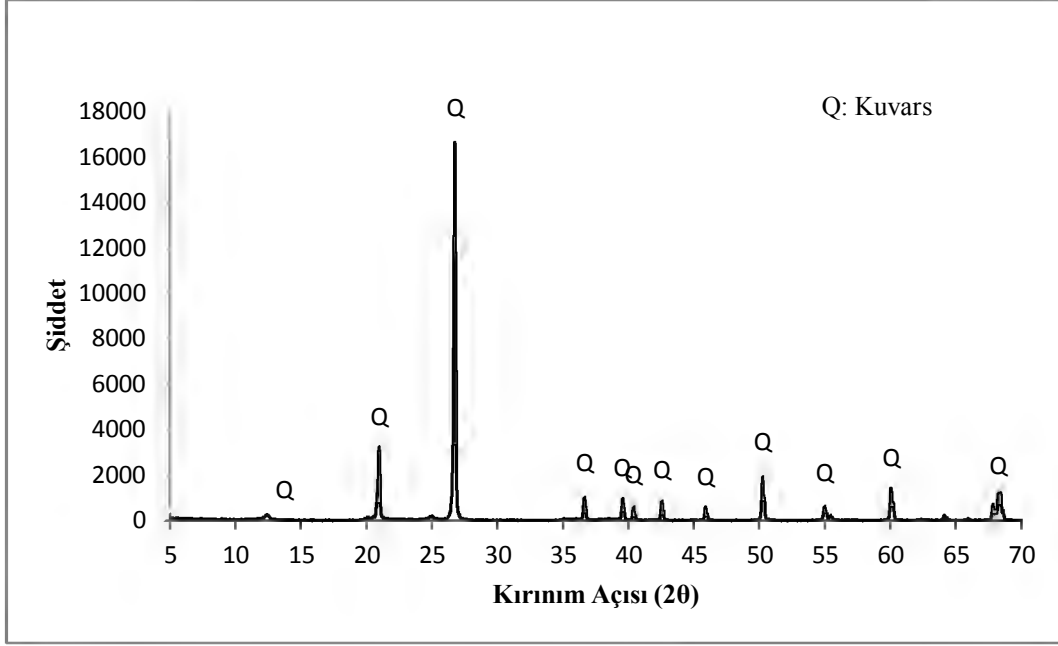
Şekil 4.2. K-2 kaolenine ait X-ışını analizi



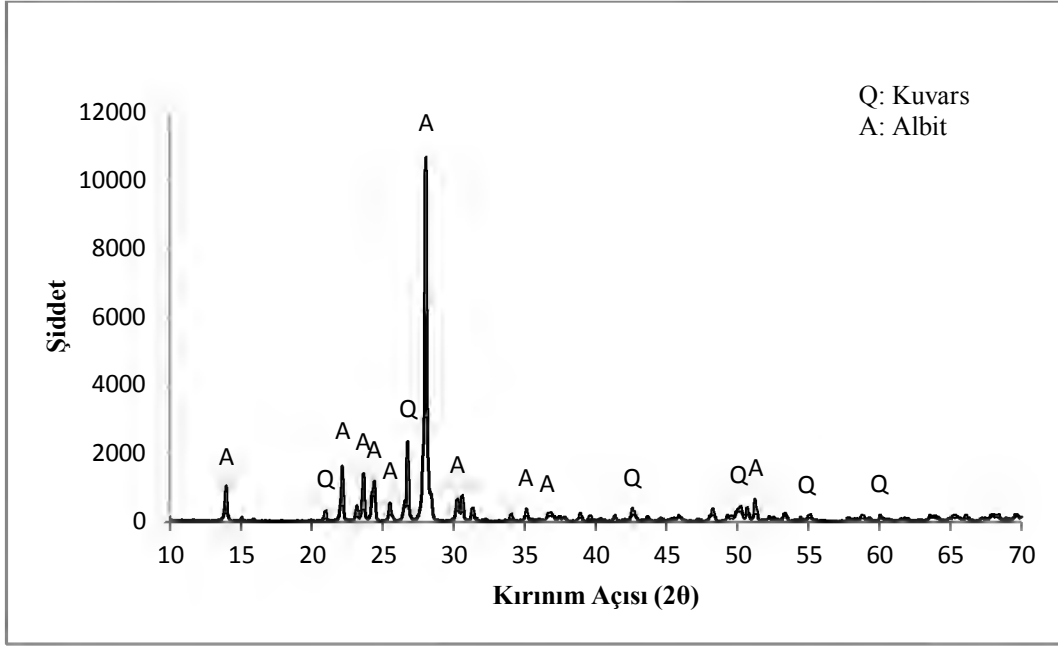
Şekil 4.3. San 90 kiline ait X-ışını analizi



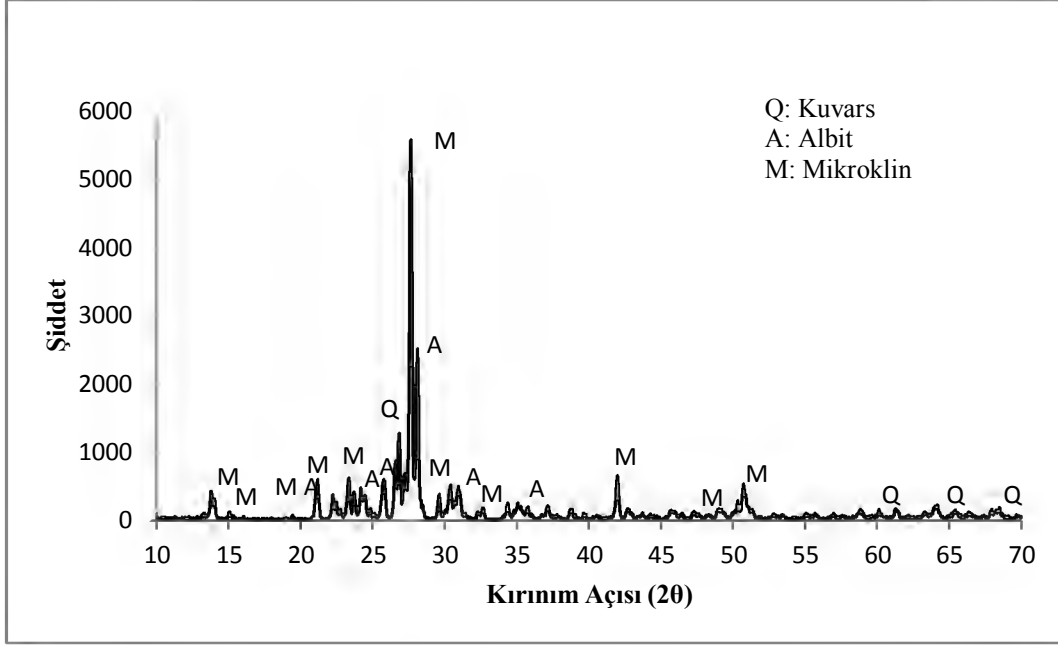
Şekil 4.4. M-6 kiline ait X-ışını analizi



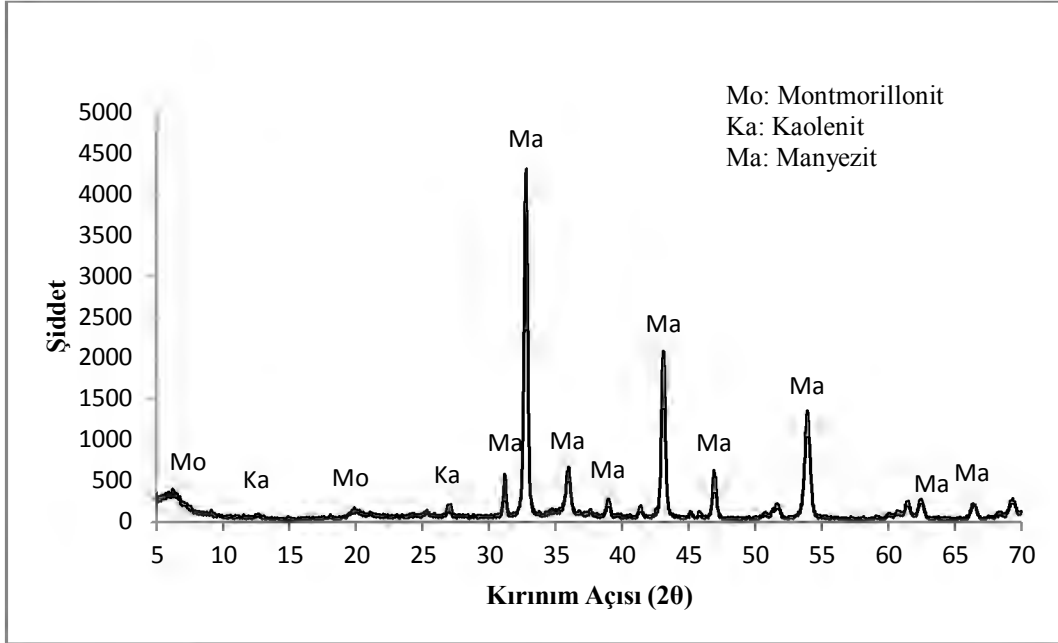
Şekil 4.5. Silis kumuna ait X-ışını analizi



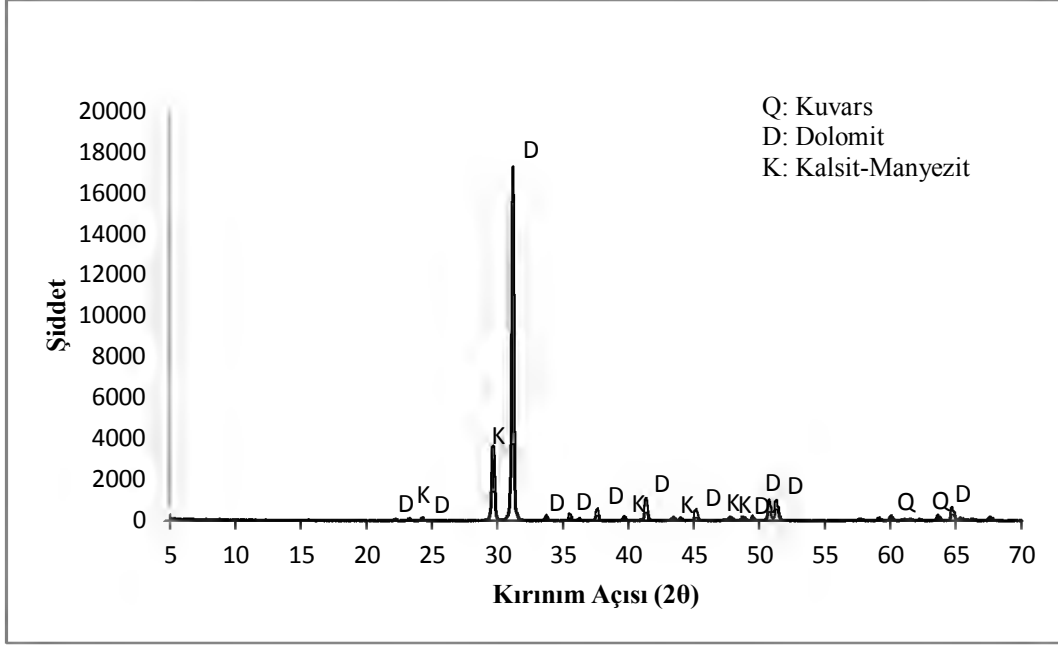
Şekil 4.6. Na-feldispata ait X-ışını analizi



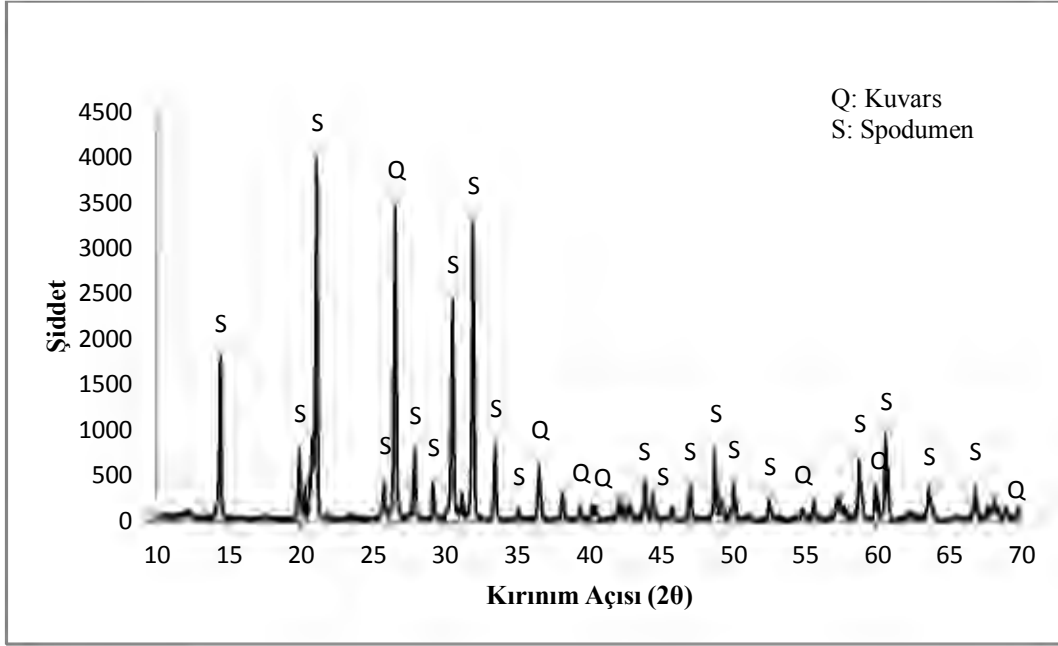
Şekil 4.7. K-feldspata ait X-ışını analizi



Şekil 4.8. Bozulmuş manyezite (Eskişehir kili) ait X-ışını analizi



Şekil 4.9. Dolomite ait X-ışını analizi



Şekil 4.10. Spodumene ait X-ışını analizi

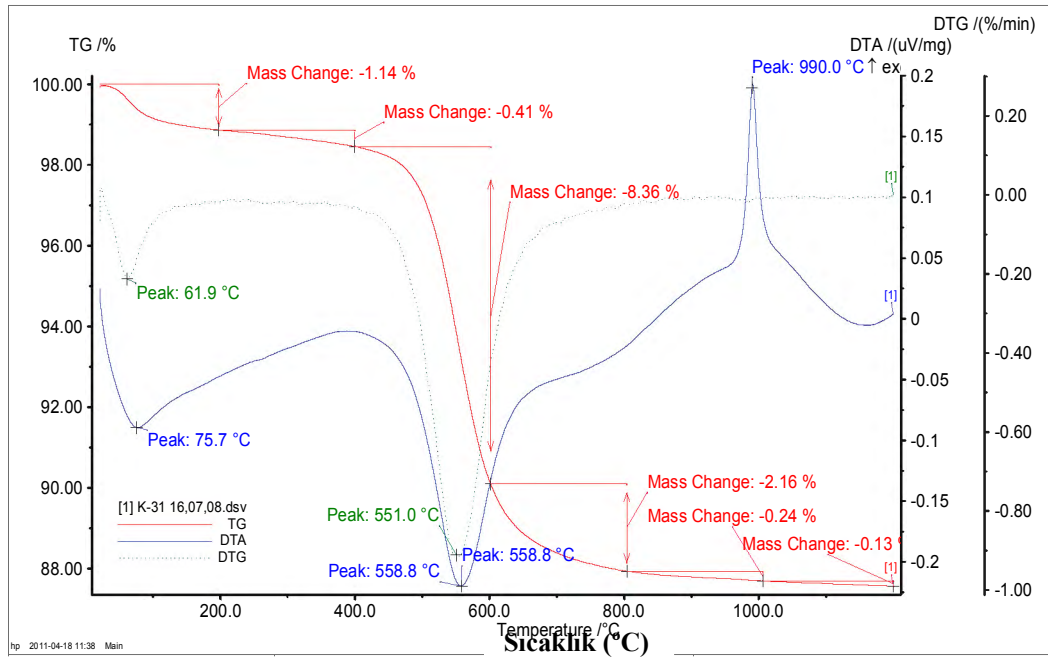
Çizelge 4.2. Hammadde özellikleri

	Mevcut Fazlar	Tane Boyut Dağılımı (%)		Fiziksel Özellik	
		< 45 µm	< 20 µm		
M-6	İllit Kaolenit Kuvars Albit	< 45 µm	99,18	Ham Mukavemet (kg/cm ²)	72
		< 20 µm	96,29	Kuru Küçülme (%)	5,4
		< 10 µm	65,29	Su Emme (%) (1200°C)	4,6
		< 5 µm	51,17	Toplam Küçülme (%) (1200°C)	10,8
		< 2 µm	16,89	Deformasyon (mm) (1200°C)	11
CC-31	İllit Kaolenit Kuvars Albit	< 45 µm	99,05	Ham Mukavemet (kg/cm ²)	17
		< 20 µm	94,68	Kuru Küçülme (%)	3,2
		< 10 µm	74,41	Su Emme (%) (1200°C)	7,2
		< 5 µm	45,83	Toplam Küçülme (%) (1200°C)	8,2
		< 2 µm	11,02	Deformasyon (mm) (1200°C)	15
San 90	İllit Kaolenit Kuvars Albit	< 45 µm	99,72	Ham Mukavemet (kg/cm ²)	81
		< 20 µm	96,39	Kuru Küçülme (%)	4,8
		< 10 µm	81,93	Su Emme (%) (1200°C)	5,2
		< 5 µm	58,87	Toplam Küçülme (%) (1200°C)	10,1
		< 2 µm	22,75	Deformasyon (mm) (1200°C)	9
K-2	İllit Kaolenit Kuvars Albit	< 45 µm	98,80	Ham Mukavemet (kg/cm ²)	14
		< 20 µm	95,18	Kuru Küçülme (%)	2,9
		< 10 µm	79,48	Su Emme (%) (1200°C)	6,1
		< 5 µm	50,31	Toplam Küçülme (%) (1200°C)	8,9
		< 2 µm	13,22	Deformasyon (mm) (1200°C)	16
Na-feldispat	Kuvars Albit				
K-feldispat	Kuvars Albit Mikroclin				
Silis Kumu	Kuvars				
Esk. Kili	Montmorillo nit Kaolenit Manyezit				
Dolomit	Kuvars Dolomit Kalsit- Manyezit				
Spodumen	Kuvars Spodumen				

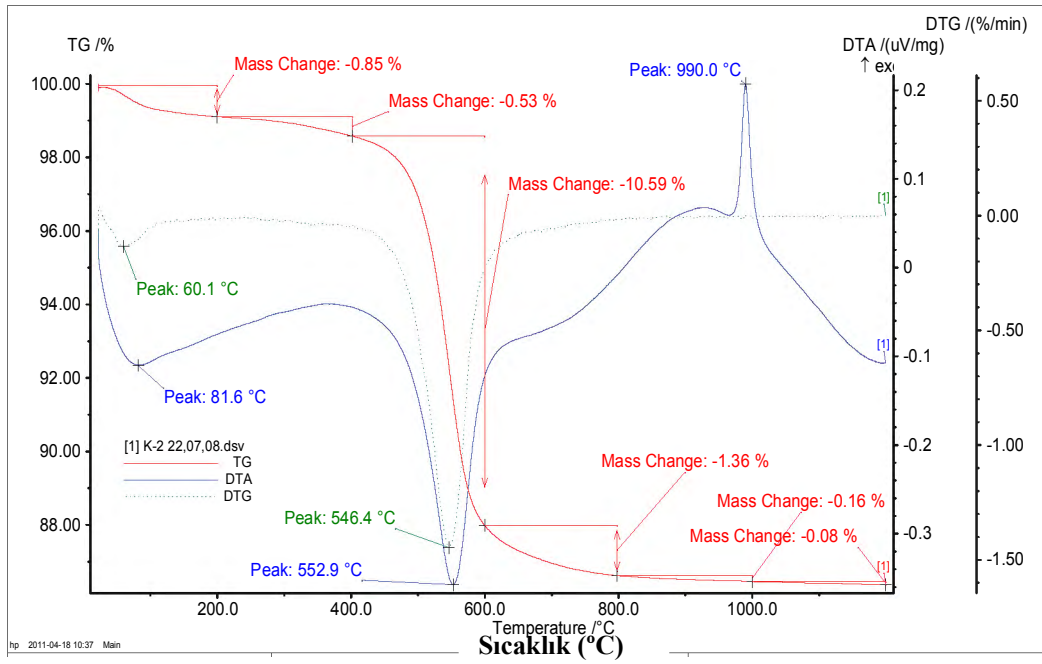
Kil mineralinin diferansiyel ısı analiz eğrileri incelendiğinde genel olarak üç noktada endotermik pik verdiği görülür. İlk endotermik pik düşük sıcaklıklarda atmosferik suyun uzaklaşması ile elde edilir. Kil veya kaolende bulunan mineral çeşidine, değişebilir kation miktarına, kation tipine (tek veya çift değerlikli) ve kil parçacıklarını çevreleyen nem içeriğine göre bu pikin görülme aralığı 50°C ile 240°C arasında değişir. Kaolinit, ünitelerinin düzensiz dizilimleri sonucu tabakalar arasına giren suyu 105°C’de, illit ise tabakaları arasında bulunan suyu 100°C’de kaybeder [84, 85]. 3 tabakalı kil yapıları genellikle düşük sıcaklık endotermik pikine sahiptirler. Bunların içinde nem hassasiyeti yüksek olan montmorillonit en şiddetli pik oluşumunu gösterir. Ancak mika yapısına sahip olan üç tabakalı muskovit ise ilk düşük sıcaklık endotermik pikini göstermez. İkinci endotermik pik ise kilden kile değişmekle birlikte orta sıcaklıklarda gözlenir. Oktahedra tabakalarındaki hidroksil grupların kaybolmasıyla oluşan bu pik, kaolinit grupları için 450°C ile 600°C arasında görülür. 3 tabakalı killerden düzenli istif yapısına sahip bentonitlerde ise bu sıcaklık aralığı 575°C-700°C’dir. İstif yapısının düzensiz olduğu montmorillonit yapısında ise 100 °C daha düşük sıcaklıkta pik oluşumu başlar. İllit yapıları da hidroksil gruplarını, montmorillonite benzer aralıklarda kaybeder. Son endotermik pik ise yüksek sıcaklıklarda gözlenir. Son kil mineral latisinin bozulması ve hidroksil gruplarının kaybolmasıyla az miktarda suyun uzaklaşması sonucunda oluşur. Kaolinit gruplarında çok küçük oluşan bu pik, spinel fazının meydana getirdiği ekzotermik pik ile kesintiye uğrar. Dolayısıyla kaolinit için gözlenmesi zor olan bu pik, montmorillonit ve illit gibi üç tabakalı yapılarda daha belirgin oluşumlar gösterir. DTA eğrisinde 575°C civarında gözlenen endotermik pik ise α - β kuvars dönüşümünden kaynaklanır. Bu dönüşüm kil minerallerinin yapısal değişiklikleriyle ilişkili değildir [84, 85].

Killerle birlikte bulunan karbonat minerallerinin de sıcaklık yükseldikçe bozunumu gerçekleşir. Su içermeyen karbonatlar, CO₂ ortamında düşük sıcaklıklarda kademeli olarak Zn, Fe, Mn, Mg, ve Ca sırasıyla endotermik reaksiyonlarla ayrışırlar. Kalsitin bozunma sıcaklığı CO₂ gazının kısmi basıncına çok duyarlıdır. CO₂ gazının yokluğunda ayrışma, 500°C civarında başlar. CO₂ gazının bulunduğu ortamda ise reaksiyonun başlaması 900°C’ye kadar

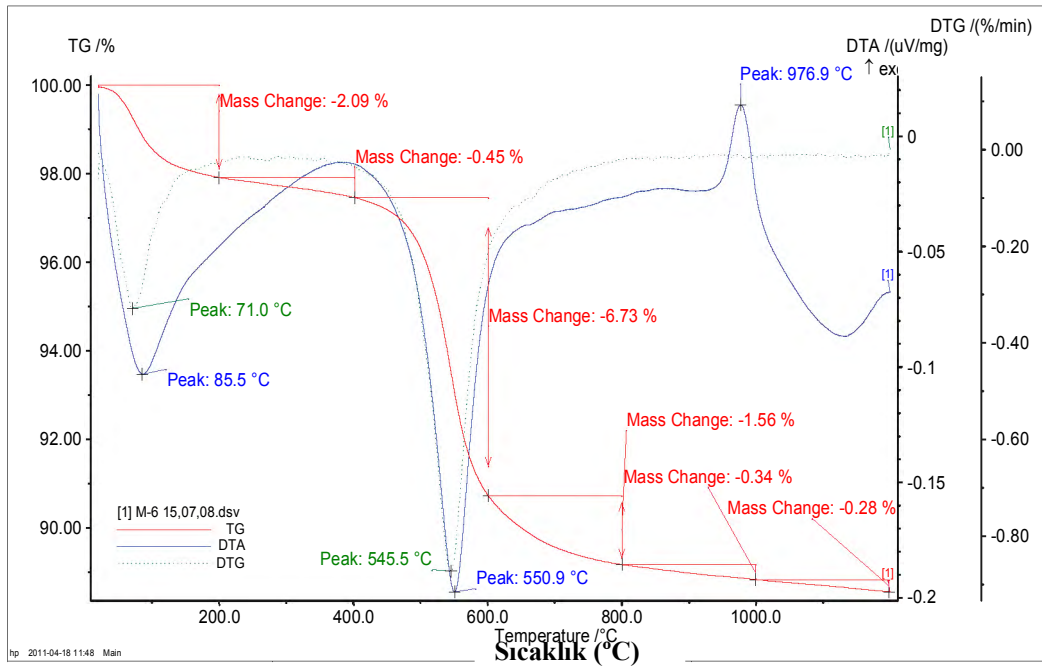
ertelenebilir. Diğer karbonatlar için ise bu hassasiyet kalsit kadar güçlü değildir. Manyezit için bozunum sıcaklığı safsızlıklara da bağlı olarak 680° ile 700°C arasında değişmektedir. Dolomit ise magnezyum ve kalsiyum karbonat yapılarının birlikte bulunduğu minerallerdir. $MgCO_3/CaCO_3$ oranıyla birlikte ayrışma sıcaklıkları değişse de iki önemli tepe oluşumu gösterir. İlk tepe noktası $MgCO_3$ ayrışımı sırasında oluşur. Bu reaksiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi manyezit bozunumu sırasında gerekli olan enerjiden yüksektir. Dolayısıyla $MgCO_3$ bozunumu, dolomitte manyezite göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Dolomitin farklı sıcaklıklarda gerçekleşen iki kademeli ayrışımının son kademesini ise $CaCO_3$ bozunumu oluşturur [85]. XRD analizleri de göz önünde bulundurularak tüm hammaddelerin ısıl analizleri Netzsch STA 409 PC marka ve modellenmiş cihazda yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 4.3’de özetlenmiştir. Şekil 4.11-4.19 arasında hammaddelere ait TG-DTA eğrileri verilmiştir.



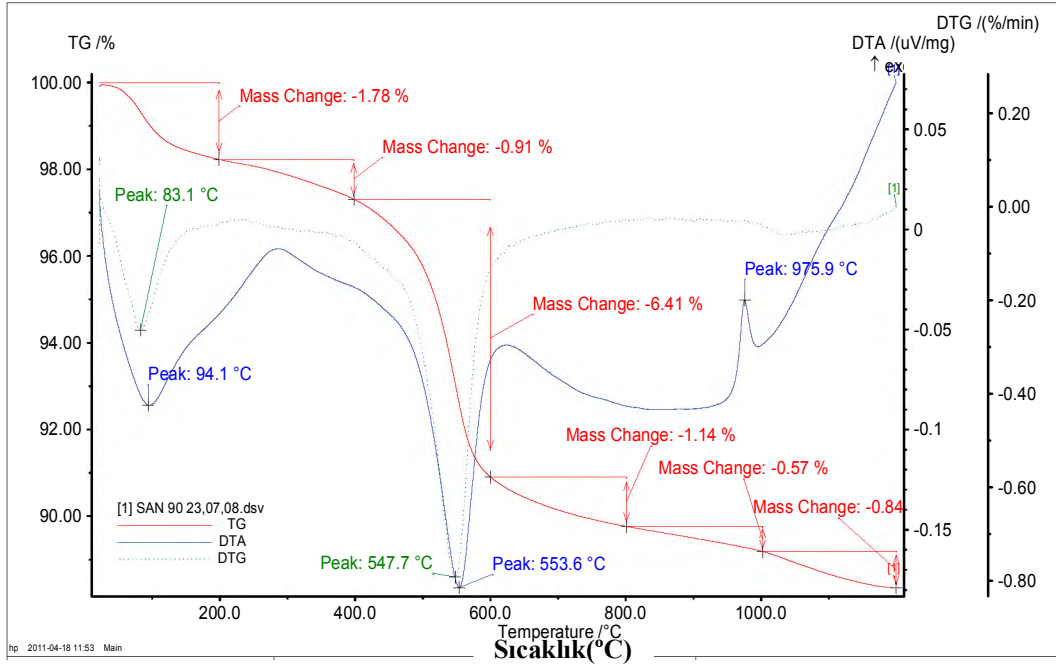
Şekil 4.11. CC-31 kaolenine ait TG-DTA eğrisi



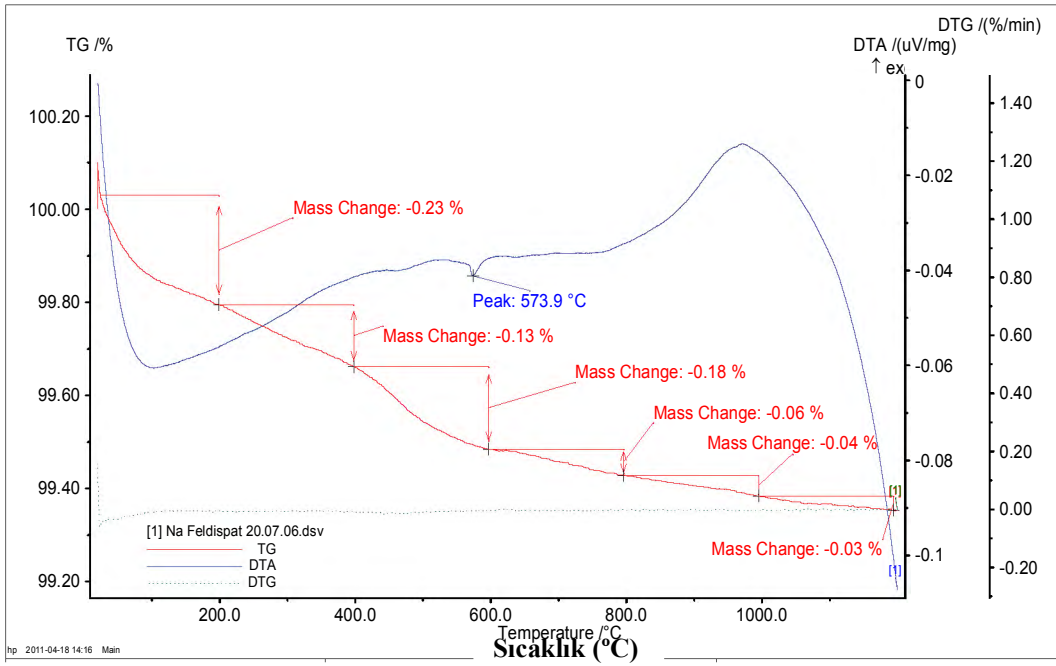
Şekil 4.12. K-2 kaolenine ait TG-DTA eğrisi



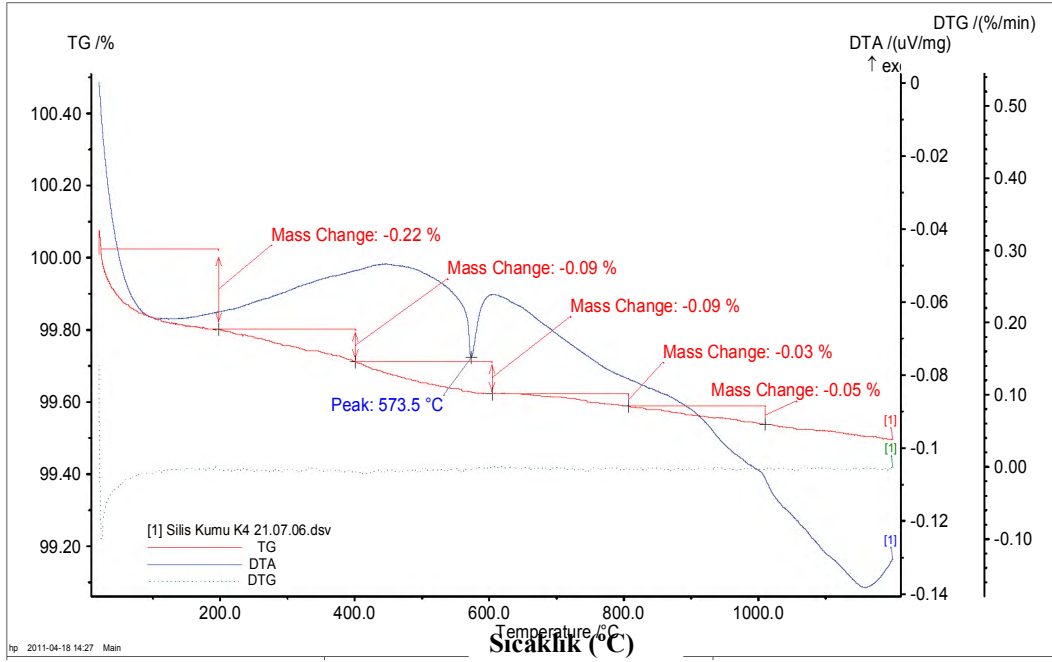
Şekil 4.13. M-6 kiline ait TG-DTA eğrisi



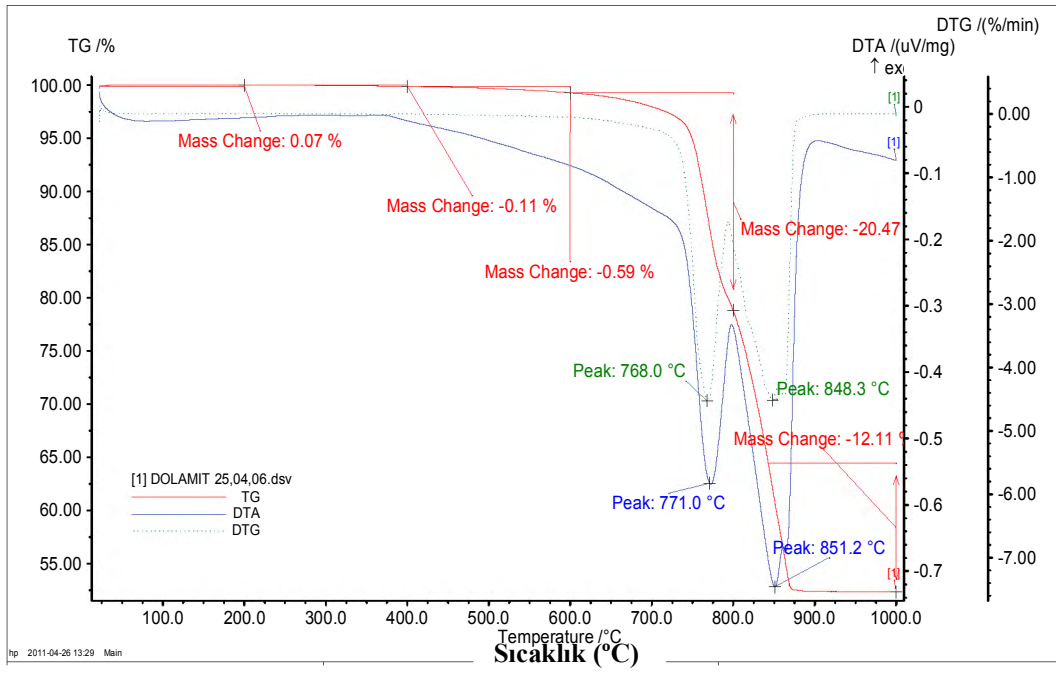
Şekil 4.14. San 90 kiline ait TG-DTA eğrisi



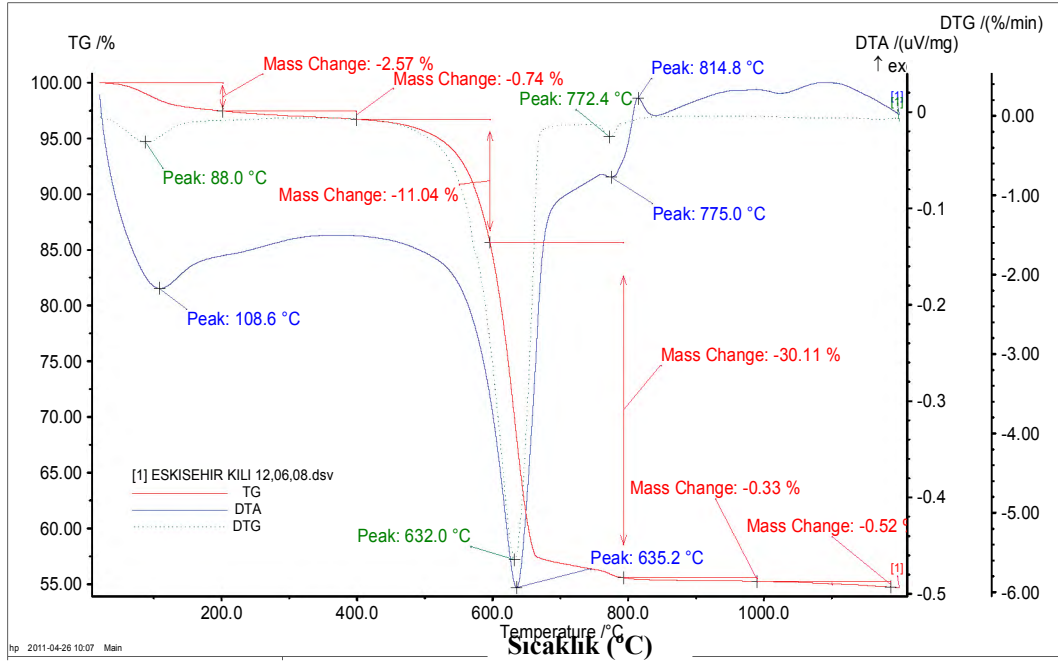
Şekil 4.15. Na-feldispat'a ait TG-DTA eğrisi



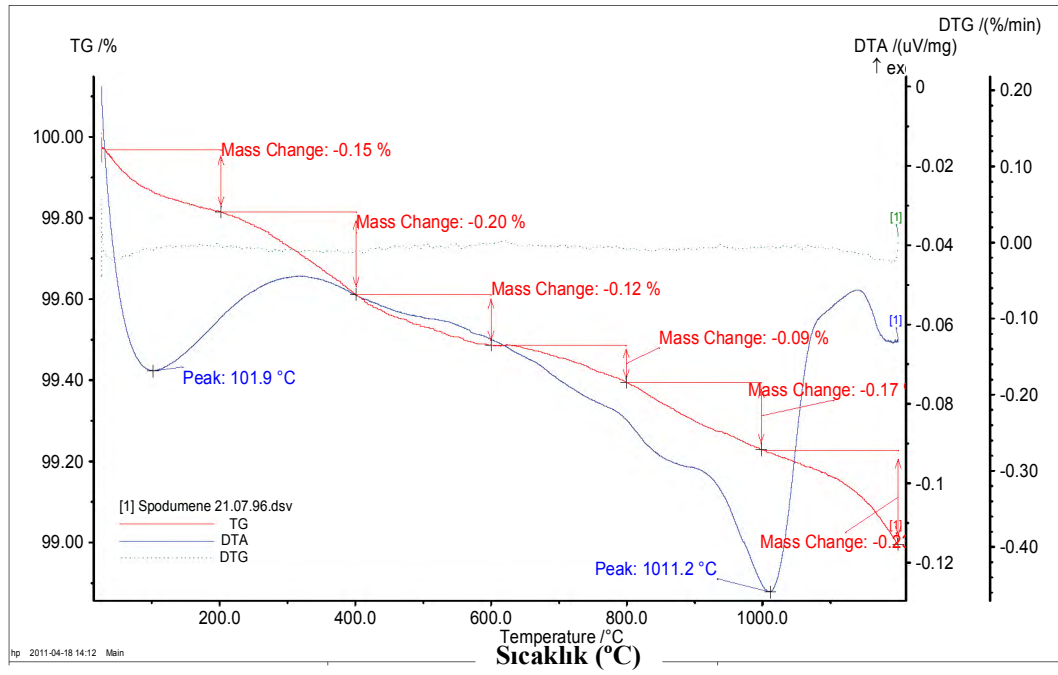
Şekil 4.16. Silis kumuna ait TG-DTA eğrisi



Şekil 4.17. Dolomite ait TG-DTA eğrisi



Şekil 4.18. Bozulmuş manyezite (Eskişehir kili) ait TG-DTA eğrisi



Şekil 4.19. Spodumene ait TG-DTA eğrisi

Çizelge 3.3. Hammaddelerin ısı analiz sonuçları

	Endotermik Pik	Ekzotermik Pik
CC-31	75,7 °C Fiziksel su kaybı 558,8 °C İllit ve Kaolenit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması (oktahedra tabakasındaki hidroksil grupların uzaklaşması)	990 °C spinel faz oluşumu
K-2	81,6 °C Fiziksel su kaybı 552,9 °C İllit ve kaolenit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması	990 °C spinel faz oluşumu
M-6	85,5 °C Fiziksel su kaybı 550,9 °C İllit ve kaolenit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması	976,9 °C spinel faz oluşumu
San 90	94,1 °C Fiziksel su kaybı 553,6 °C İllit ve kaolenit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması	975,9 °C spinel faz oluşumu
Na-feldispat	573,9 °C α - β kuvars dönüşümü	
K-feldispat	574,1 °C α - β kuvars dönüşümü	
Silis Kumu	573,5 °C α - β kuvars dönüşümü	
Dolomit	771 °C MgCO ₃ bozunumu 851,2 °C CaCO ₃ bozunumu	
Esk. Kili	108,6 °C Fiziksel su kaybı 635,2 °C MgCO ₃ bozunumu 775 °C Montmorillonit yapısındaki kristal suyun uzaklaşması	814,8 °C MgSiO ₂ veya Mg-Al silikat kristalizasyonu
Spodumen	1011,2 °C α - β spodumen dönüşümü	

4.2. Seramik Sağlık Gereçleri Mikroyapısında Bulunan Fazların Kantitatif Analizi

Seramik sağlık gereçleri bünyesinde oluşan fazların miktarsal karakterizasyonu oldukça zordur. Hem kimyasal homojensizlik hem de oluşan kristal fazların boyutsal farklılıkları, kantitatif analizleri güçleştirmektedir. Bu konuda yapılan sınırlı sayıda çalışmanın içerisinde Diella ve ark. [86] yaptığı

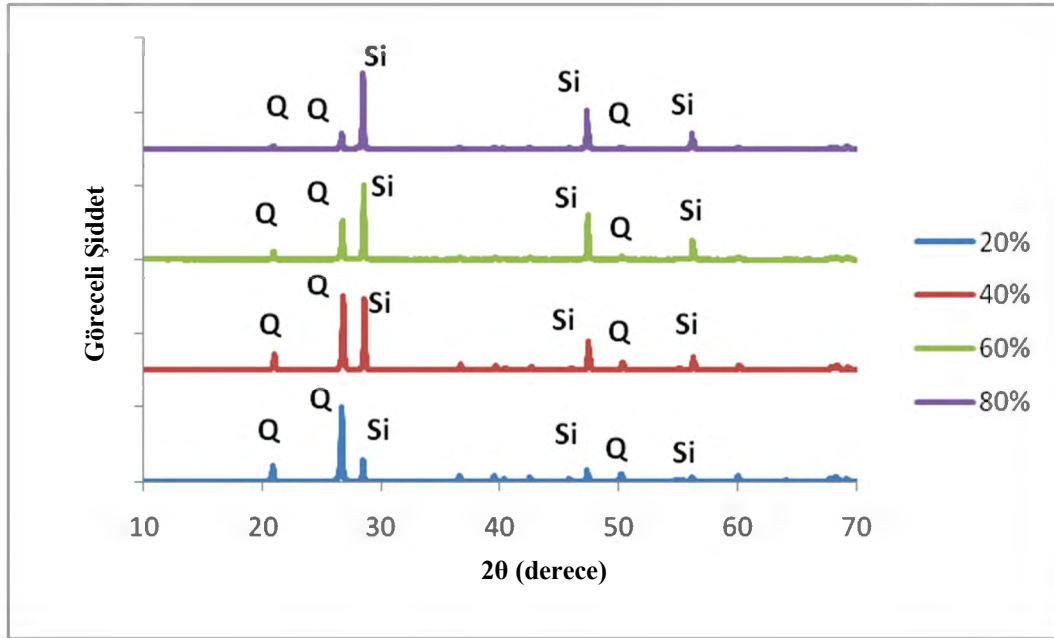
çalışma önemli bir kaynak oluşturmaktadır. Yaptıkları çalışmada sağlık gereçleri mikroyapısı, optik mikroskop, elemental haritalama, görüntü işleme (image processing) ve x-ışını kırınım yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Amorf faz ve porların miktar ve dağılımları için optik mikroskop kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskopundan elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri ile artık kuvarsın hem morfolojik hem de miktarsal analizleri yapılmıştır (image processing). Elementel haritalama ile ise kompozisyon homojensizliğinden kaynaklanan bölgesel farklılıklar ve boyutları çok küçük olan müllit kristallerinin tespiti için çalışılmıştır. Bu sayede birinci ve ikinci müllitler ayırt edilebilmiştir. Bu yöntemlerle elde ettikleri kantitatif sonuçlar, x-ışını kırınım örgüsü ile bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. X-ışını kırınım örgüsü ile yaptıkları analizlerin sonucunda camsı faz, kuvars ve müllit için sırasıyla % 61,6, % 18,6 ve % 19,8 değerleri bulunmuştur. X-ışını analiz yöntemi için tüm kırınım örgüsünün analizini içeren Rietveld analizini kullanmışlardır [86].

Bu çalışmada ise, kantitatif faz analizi için x-ışınlarının tüm kırınım örgüsü yerine belirli teta derecelerindeki seçilmiş pik şiddetlerini temel alan eğimler oranı yöntemi uygulanmıştır. Yöntemin teorisi bölüm 2.3.4'de detaylı olarak verilmiştir. Analizler sonucunda camsı faz, kuvars ve müllit fazlarının miktarı sırasıyla % 59,1, % 22,1 ve % 18,8 olarak hesaplanmıştır. Belirlenen miktarlar Diella ve ark. [86] buldukları sonuçlar ile oldukça yakındır. Analiz değerlerindeki farklılık, hammaddelerin kimyasal bileşiminin ve numunelerin sinterleme sıcaklıklarının farklı olması ile açıklanabilir. Diella ve ark. çalışmalarında incelenen numunenin pişirim sıcaklığı 1245°C iken yapılan çalışmada 1200°C'dir. Dolayısıyla bu durum daha fazla kuvars çözünürlüğüne ve müllit oluşumuna imkân tanımıştır. Seramik sağlık gereçleri mikroyapısında %60'dan fazla camsı faz oluşmakla birlikte bu değer kimyasal kompozisyon, kuvars tane boyutu, ergitici tipi, ısıtma hızı ve pişirim sıcaklığı ile farklılık gösterebilmektedir [86].

4.2.1. Kuvars fazının kantitatif olarak belirlenmesi

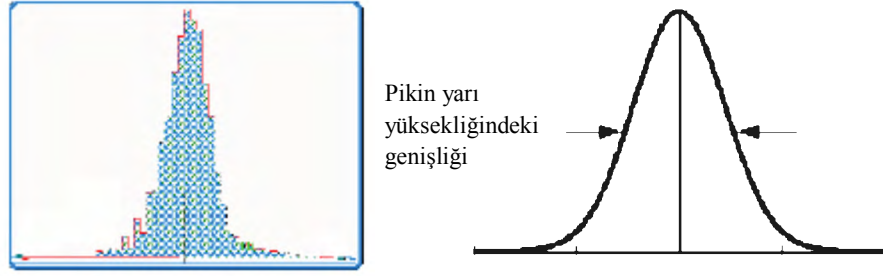
Kuvarsın referans karışımlarını elde etmek için % 99 saflıkta kuvars, silisyum (Si) ile ağırlıkça % 20-80 değişen oranlarda agat havanda karıştırılmış ve 1°/dak tarama hızı ile XRD analizi yapılmıştır. X-ışınları analiz sonucu şekil

4.20° de görülmektedir. Faz miktarlarına bağlı olarak şiddetlerin değişkenliği açıkça görülmektedir. Si miktarı arttıkça silisyum pikinin şiddeti artmakta buna karşı kuvarsin pik şiddeti düşmektedir. Si, yaklaşık 28°, 48° ve 56° olmak üzere üç farklı teta (θ) değerinde pik vermektedir. Yapılan hesaplamalarda yaklaşık 28° en şiddetli Si piki kullanılmıştır. Kuvars için en şiddetli pik 26° civarındadır. Ancak hesaplamalar için bu pik temel alınmamıştır. Bünye-Si karışımı incelendiğinde mevcut pikin amorf fazın bulunduğu bölgede olduğu görülmektedir (Şekil 3.1). Bu durum pik şiddetinin azalmasına sebebiyet verebilmektedir. Dolayısıyla bu pik yerine diğer piklerle de etkileşimi bulunmayan yaklaşık 50°deki kuvars piki seçilmiştir.



Şekil 4.20. Kuvars-Si karışımlarının x-ışınları analizi

Seçilen Si ve kuvars pikleri için 4 farklı karışımdan elde edilen şiddet değerleri oranlanmıştır (Çizelge 4.4). Sadece pik yüksekliği pik şiddeti için güvenilir sonuç vermediğinden, pik şiddetleri için pik alanları hesaplanmıştır. Pik yüksekliği pik şiddeti olarak kabul edilmemiştir. Pikin şekli, sıcaklık, polarizasyon, absorpsiyon, parçacık boyutu ve tercihli yönlenme ile değişebilmektedir. Bu faktörlerin etkisiyle şekli değişebilecek olan pik için alan hesabının yapılması daha doğru sonuç alınabilmesi açısından önemlidir [64]. Dolayısıyla yapılan çalışmalarda piklerin alanları, pikin yarı yüksekliğindeki genişliği ile yüksekliğinin çarpılması suretiyle elde edilmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Pik alanı ve pikin yarı yüksekliğindeki genişliği [57]

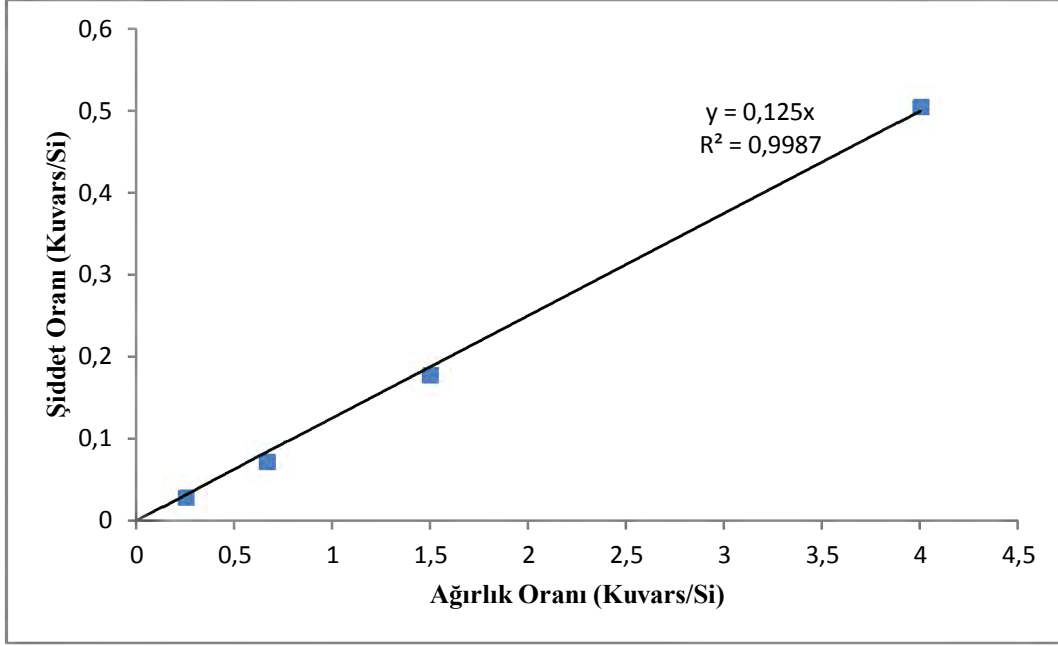
Çizelge 4.4. Kuvars referans doğrusu için şiddet oranları

Ağırlık (gr)		Ağırlık Oranı	Şiddet Oranları
Kuvars	Si	Kuvars/Si	Kuvars/Si
0,8	0,2	4,00	0,51
0,6	0,4	1,50	0,18
0,4	0,6	0,67	0,07
0,2	0,8	0,25	0,03

Hem kuvars hem de Si için seçilen piklerden elde edilen şiddet oranlarının ağırlık oranlarına karşı değişimi, şekil 4.22’de verilen referans doğrusunu oluşturmuştur. Doğru, (2.37)’de verilen denkliği ifade etmektedir [63]. Bu durumda doğrunun eğiminden $(M_{eih})_{referans}=0,125$ bulunmuştur.

$$\left(\frac{I_{eij}}{I_{hsj}}\right)_{referans} = (M_{eih})_{referans} \left(\frac{W_{Rj}}{W_{sj}}\right)$$

$$(M_{eih})_{referans} = 0,125$$



Şekil 4.22. Kuvars için referans doğrusu

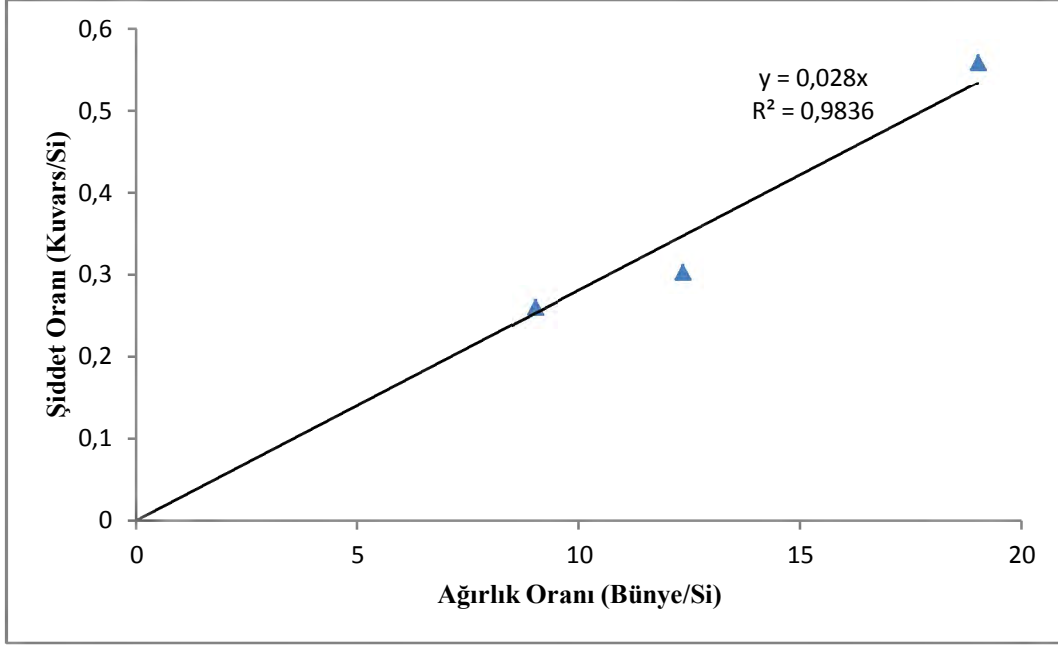
Analiz doğrusu için ise analizi yapılacak bünye ve Si karışımlarında seçilen piklerin şiddetleri oranlanmıştır (Çizelge 4.5). Şekil 4.23’de ağırlık oranlarına karşı şiddet oranlarının değişimini gösteren analiz doğrusu verilmiştir. Analiz doğrusu ise (2.35)’de verilen denkliği ifade etmektedir [63]. Bu durumda grafik eğiminden $(M_{eih})_{analiz} = 0,028$ olarak bulunmuştur.

$$\left(\frac{I_{eij}}{I_{hsj}}\right)_{analiz} = (M_{eih})_{analiz} \left(\frac{W_{Aj}}{W_{sj}}\right)$$

$$(M_{eih})_{analiz} = 0,028$$

Çizelge 4.5. Kuvars analiz doğrusu için şiddet oranları

Ağırlık (gr)		Ağırlık Oranı	Şiddet Oranı
Bünye	Si	Bünye/Si	Kuvars/Si
0,95	0,05	19	0,56
0,925	0,075	12,33	0,30
0,9	0,1	9	0,26



Şekil 4.23. Kuvars için analiz doğrusu

Eşitlik (2.38) kullanılarak % 99 saflıkta referans kuvars için bünyedeki kuvars miktarı hesaplanmıştır [63]. Bu durumda seramik sağlık gereçleri kompozisyonundan elde edilen bünyede % 22,1 artık kuvars bulunmuştur.

$$x_{iA} = \left(\frac{(M_{eihS})_{analiz}}{(M_{eihS})_{referans}} \right) x_{iR}$$

$$x_{iA} = \left(\frac{0,028}{0,125} \right) 0,99$$

$$= 0,221$$

Hem elde edilen sonucun hem de referans doğrusunun güvenilirliğini test etmek için % 75 Si ile % 25 kuvars karışımı aynı koşullarda hazırlanmış ve aynı çekim şartlarında analiz edilmiştir. Referans doğrusu kullanılarak, yapılan hesaplamalar ışığında Si ve kuvars için sırasıyla % 75,47 ve % 24,53 değerleri bulunmuştur. Karışım için kullanılan oranlar ile hesaplanan değerlerin birbirine yakınlığı analiz doğrusunun güvenilirliğini göstermektedir. Bunun yanında diğer bir doğrulama işlemi için Maud kantitatif faz analizi programı kullanılmıştır. Maud programı kullanılarak yapılan hesaplamada ise kuvars % 22,48 ± 0,19

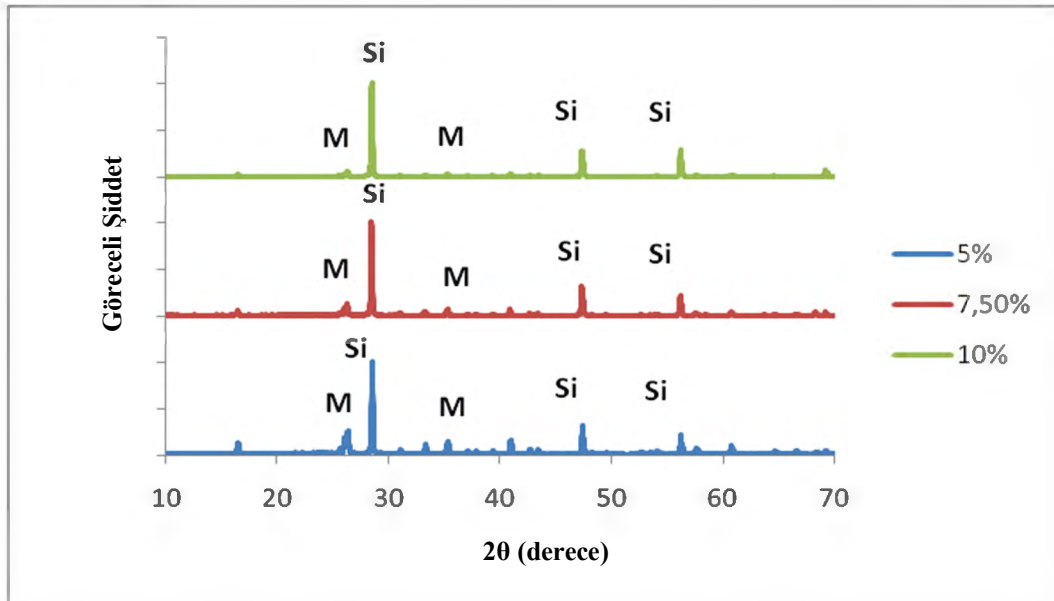
bulunmuştur. Dolayısıyla eğimler oranı yöntemiyle hesaplanan değere çok yakın bir değer elde edilmiştir.

4.2.2. Müllit fazının kantitatif olarak belirlenmesi

Saf müllitin ağırlıkça % 5-10 arasında silisyum ile karıştırılması ile hazırlanan karışımın x-ışınları analiz sonuçlarına göre seçilen pikler için elde edilen şiddet oranları çizelge 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.24'de ise karışımlar sonucunda elde edilen x-ışını analiz sonucu görülmektedir. Si miktarının artmasıyla Si şiddetleri artarken müllit piklerinin şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Si için 28 derece civarındaki en yüksek şiddetli pik kullanılırken müllit için hem camsı bölgeden uzak hem de diğer fazlarla etkileşimi en az olduğu görülen yaklaşık 35 derecedeki pik kullanılmıştır (Şekil 3.1).

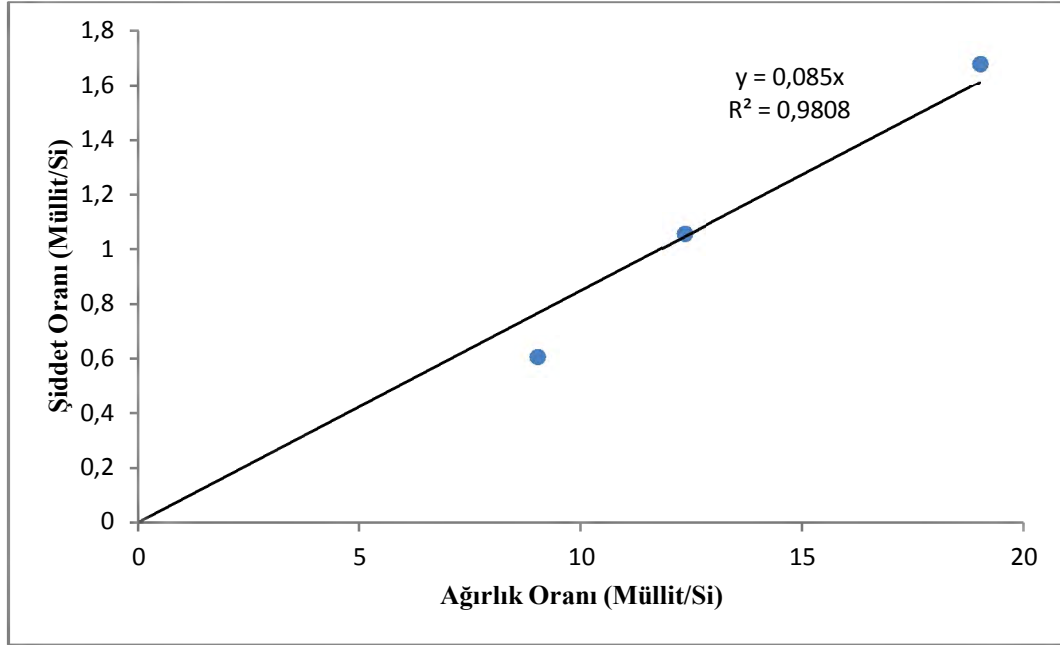
Çizelge 4.6. Müllit referans doğrusu için şiddet oranları

Ağırlık (gr)		Ağırlık Oranı	Şiddet Oranı
Müllit	Si	Müllit/Si	Müllit/Si
0,95	0,05	19	1,68
0,925	0,075	12,33	1,06
0,9	0,1	9	0,61



Şekil 4.24. Saf müllit Si karışımları

Ağırlık oranlarına karşı şiddet oranlarının değişimini gösteren müllit referans doğrusu şekil 4.25’de verilmiştir. Doğrunun eğiminden müllit için $(M_{eihs})_{referans} = 0,085$ bulunmuştur [63].

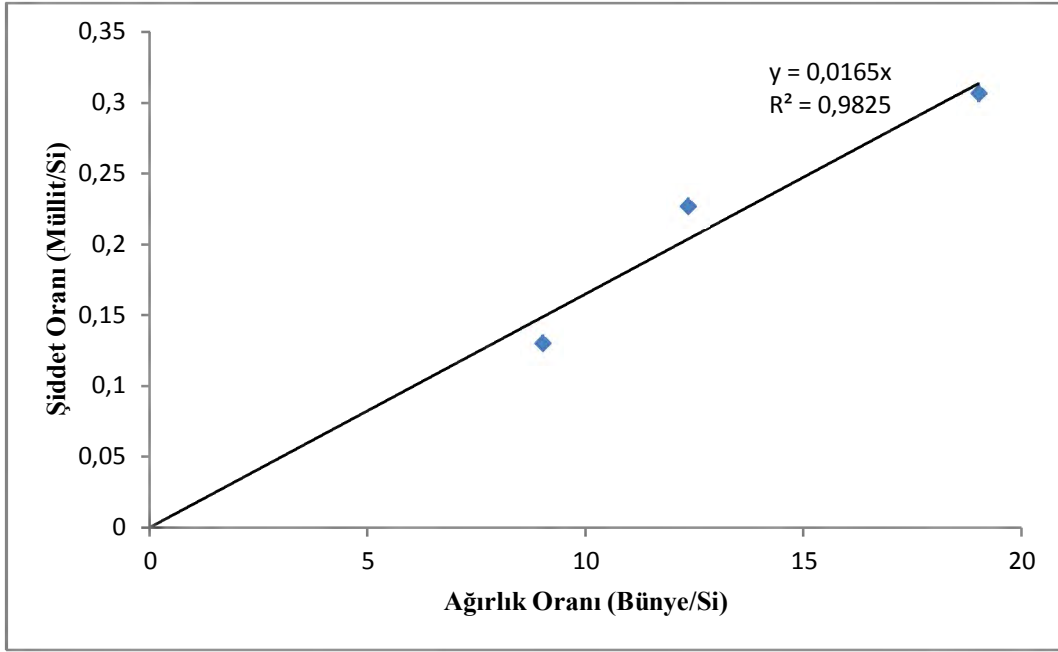


Şekil 4.25. Müllit için referans doğrusu

Bünye ve silisyum karışımlarında seçilen pikler için şiddet değerleri oranlanmış (Çizelge 4.7) ve müllit için analiz doğrusu oluşturulmuştur. Yapılan hesaplamalarda yine şiddet için pik alanları hesaplanmıştır. Şekil 4.26’da analizi yapılan bünye için müllit analiz doğrusu gösterilmiştir. Gerek müllit gerekse kuvars için hazırlanan referans ve analiz doğrularının regresyon değerlerinin yüksek ve 1’e yakın olması, deneysel verilerin doğru denklemini güçlü oranda açıkladığını göstermektedir.

Çizelge 4.7. Müllit için analiz doğrusu

Ağırlık (gr)		Ağırlık Oranı	Şiddet oranı
Bünye	Si	Bünye/Si	Müllit/Si
0,95	0,05	19	0,31
0,925	0,075	12,33	0,27
0,9	0,1	9	0,13



Şekil 4.26. Müllit için analiz doğrusu

Doğrunun eğiminden yine müllit için $(M_{eihS})_{analiz} = 0,016$ olarak bulunmuştur. Eşitlik (2.36) kullanılarak saf müllit referansı için bünyedeki müllit miktarı % 18,8 bulunmuştur [63].

$$x_{iA} = \left(\frac{(M_{eihS})_{analiz}}{(M_{eihS})_{referans}} \right) x_{iR}$$

$$x_{iA} = \left(\frac{0,016}{0,085} \right) 1$$

$$= 0,188$$

Müllit referans doğrusunun güvenilirliğini test etmek için de % 75 Si ile % 25 müllit karışımı aynı koşullarda hazırlanarak aynı çekim şartlarında analiz edilmiştir. Müllit referans doğrusu kullanılarak Si ve müllit değerleri sırasıyla % 74,38 ve % 25,62 olarak tespit edilmiştir. Hem kuvars hem de müllit için oluşturulan referans ve analiz doğrularında korelasyon katsayısı 1'e çok yakındır. Korelasyon katsayısı iki özellik arasındaki ilişkinin anlamlılığını ölçer. Bu durumda sadece bir değişken (ağırlık oranı) olduğu düşünüldüğünde şiddet oranı ile ağırlık oranı arasındaki doğrusal ilişkinin kuvvetli olduğu anlaşılmaktadır. Maud kantitatif faz analizi programı kullanılarak yapılan hesaplamalarda ise

müllit $20,46 \pm 0,26$ olarak bulunmuştur. Eğimler oranı ile belirlenen miktara yakındır. Ancak kuvars ile karşılaştırıldığında sapmanın biraz daha fazla olduğu görülmektedir. Kuvars ve müllit fazlarının mikroyapıdaki konumları göz önünde bulundurulduğunda silikaca zengin cam matriks içine gömülen farklı boyutlardaki müllit kristallerinin tespiti zorlaşmaktadır. Kuvars ise bu amorf yapı tarafından çevrelenmiştir [86]. Dolayısıyla ölçüm sistemlerindeki hassasiyet nazarında müllit miktarları farklılık gösterebilmektedir.

Sonuç olarak eğimler oranı yöntemi ile analizi yapılan standart sağlık gereci bünyesinde camsı faz % 59,1 olarak tespit edilmiştir. Maud programında ise bu değer $57,06 \pm 0,91$ olarak bulunmuştur. Sonuçların birbirine yakınlığı sağlık gereçleri bünyeleri için eğimler oranı yönteminin uygulanabilirliğini kanıtlamaktadır.

4.3. Camsı Faz Çalışmaları

Seramik sağlık gereçleri bünyesinde oluşan alümina silikat camların ve eriyiklerinin özellikleri kimyasal kompozisyon ile kontrol edilebilir [87-91]. Bilhassa viskozite, yoğunlaşma kinetikleri açısından büyük önem arz ettiği için üzerinde durulacak olan özelliktir. Bu bölümdeki çalışmalar kapsamında standart camsı faz kompozisyonundan yola çıkılarak düşük sıcaklıklarda camsı fazın olduğu yeni kompozisyonlar üzerinde çalışılmıştır. Bu nedenle öncelikle standart olarak kabul edilen sağlık gereçleri bünyesinin camsı faz kimyasal kompozisyonu tespit edilmiştir. Camsı faz çalışmaları, temelde iki grup altında toplanabilir. Birinci grup çalışmalarda, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ miktarı sabit tutularak $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ parametreleri üzerinde değişiklik yapılmıştır. Öncelikle $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı üzerinde çalışılmış ve diğer değişkenler ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve toplam alkali miktarı) sabit tutularak sadece sodyum ve potasyum oksitinin etkisinin incelenmesi için beş farklı oranda kompozisyon geliştirilmiştir. Bir sonraki aşamada toplam alkali miktarı sabit tutularak sadece $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ değeri üzerinde oynama yapılmış ve dört farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ değeri belirlenmiştir. Her bir değer için yine daha önce belirlenen beş farklı $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı kullanılmıştır. Toplamda hazırlanan 25 reçete ısı mikroskobu ile incelenmiş, camsı fazların ergime noktaları ve viskozitelerine göre uygun kompozisyonlar

seçilmiştir. Son aşamada ise seçilen bu reçeteler üzerinden çalışmalara devam edilmiştir. Toplam alkali miktarının ve toprak alkaliler arasında MgO/CaO oranının değiştirilmesinin camsı fazların ergime davranışına nasıl bir etkide bulunduğu irdelenmiştir. İkinci grup camsı faz çalışmalarında ise SiO₂+Al₂O₃ toplamının cam oluşum sıcaklıkları ve viskozitesi üzerine etkisi araştırılmıştır.

4.3.1. Birinci grup camsı faz çalışmaları

Birinci grup camsı faz çalışmaları kapsamında Na₂O/K₂O, Na₂O+K₂O, SiO₂/Al₂O₃ ve MgO/CaO parametreleri göz önünde bulundurularak hazırlanan tüm kompozisyonlar çizelge 4.8 de gösterilmektedir.

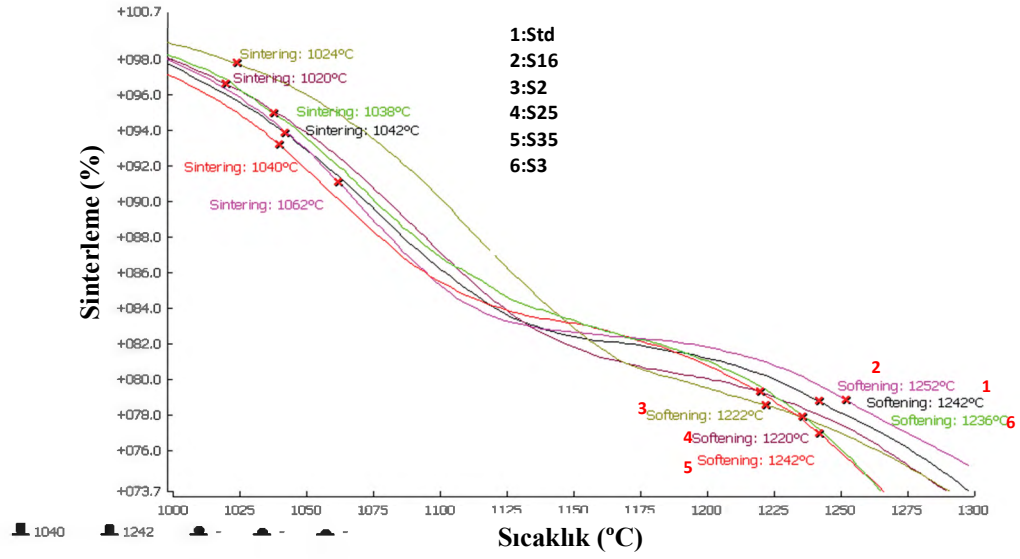
Çizelge 4.8. Birinci grup camsı faz çalışmaları

Na ₂ O+K ₂ O	CaO+MgO	Na ₂ O/K ₂ O						SiO ₂ / Al ₂ O ₃
		1,67	2,04	2,45	3,01	3,54	4,27	
0,8	0,2	S16	S2	S25	S3	S35	Std	7,0
		S16	S2	S25	S3	S35	-	7,5
		S16	S2	S25	S3	S35	-	6,5
		S16	S2	S25	S3	S35	-	6,0
		S16	S2	S25	S3	S35	-	5,5
		S16	S2	S25	S3	S35	-	5,5
0,7	CaO/MgO	0,5	-	-	S03-05	-	-	-
		1	-	-	S03-1	-	-	-
		1,5	-	-	S03-15	-	-	-
0,6	CaO/MgO	0,5	-	-	S04-05	-	-	-
		1	-	-	S04-1	-	-	-
		1,5	-	-	S04-15	-	-	-
0,5	CaO/MgO	0,5	-	-	S05-05	-	-	-
		1	-	-	S05-1	-	-	-
		1,5	-	-	S05-15	-	-	-

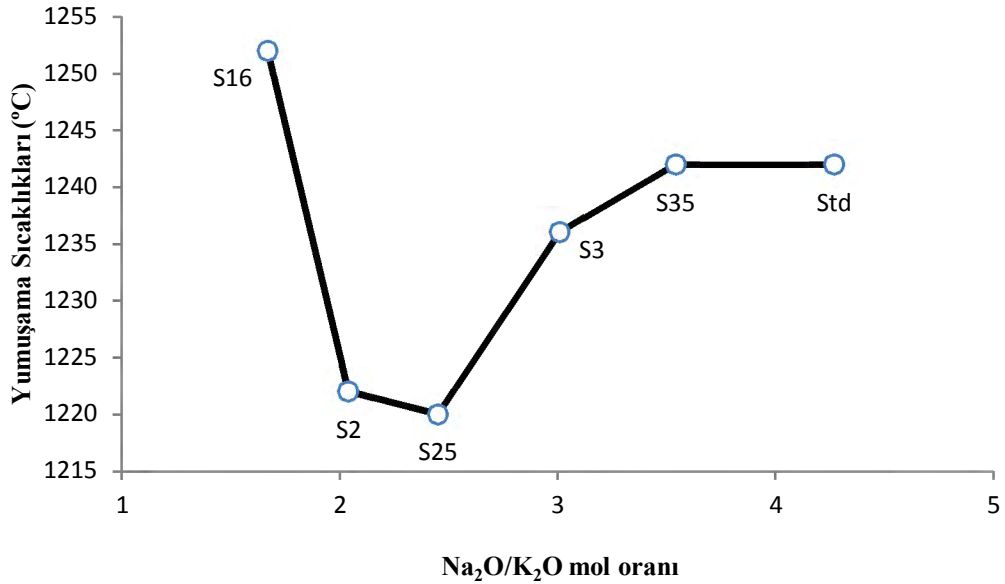
4.3.1.1. Na₂O/K₂O oranı

Öncelikle standart camsı faz kompozisyonundaki seger değerleri dikkate alınarak Na₂O+K₂O, SiO₂/Al₂O₃ ve MgO/CaO parametreleri sabit tutulmuş sadece Na₂O/K₂O oranı üzerinde değişiklik yapılmıştır. Şekil 4.27’de S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin ısıl analiz sonuçları standart camsı faz

kompozisyonun ısı analiz sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Şekil 4.28'de ise değişen Na₂O/K₂O oranına bağlı olarak yumuşama sıcaklıkları verilmiştir. Yumuşama noktası, sıvı fazın yüzey geriliminden dolayı numune şeklinin belirgin bir şekilde değiştiği ve sıvı fazın numune yüzeyinde görüldüğü sıcaklık değeridir [74]. Dolayısıyla çalışmalarda yumuşama noktası, cam fazın ilk oluştuğu sıcaklık olarak kabul edilmiştir.

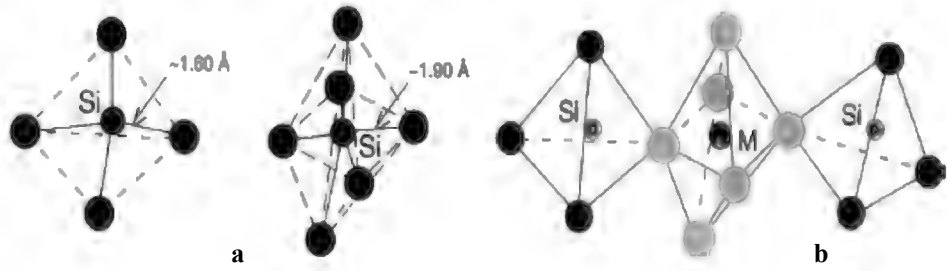


Şekil 4.27. Std, S16, S2, S25, S3 ve S35 camı faz kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizleri



Şekil 4.28. Std, S16, S2, S25, S3 ve S35 camı faz kompozisyonlarında Na₂O/K₂O mol oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi

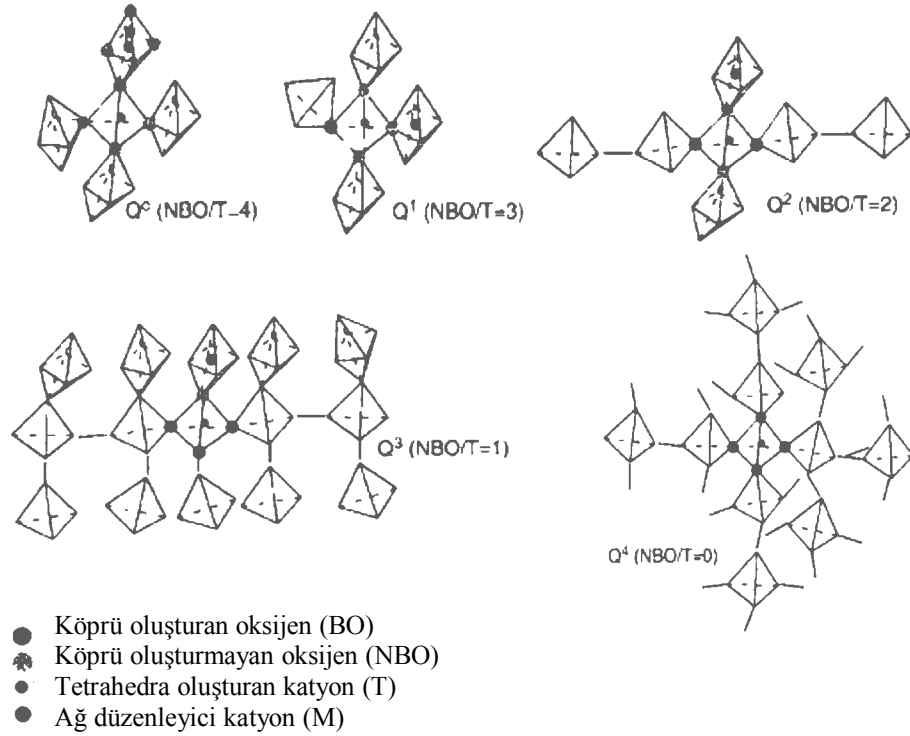
Cam fazın oluşmaya başladığı sıcaklık değerlerinin, farklı Na₂O/K₂O oranları ile değişme eğiliminde olduğu görülmektedir. Seramik sağlık gereçlerinde oluşan camsı faz silikat yapıdadır. Silikat formlar temelde iyonik karakterli olup bir anyonun (oksijen) farklı boyutlarda ve elektrik yüklerinde katyonlar ile bağ yapmasına dayanır. Oksijen, silikatların temel bileşenidir. O⁻² anyonunun iyonik yarıçapı birçok katyonun yarıçapından fazladır. Örneğin saf SiO₂ yapısı için oksijen iyonunun kapladığı alan katyonun yaklaşık 100 katıdır. Temelde silikat yapılarını tanımlamak katyonların oksijen arasındaki boşluklara nasıl yerleştiğini açıklamakla eşdeğerdir. Bu şekilde oksijen kordinasyonlu polihedralar oluşur. Bütün şartların eşit olduğu düşünüldüğünde atom yarıçapı küçük (r) ve elektrik yükü yüksek (Z) katyonlar, oksijen ile daha kolay bağ oluştururlar. Küçük yarıçapa ve yüksek elektrik yüke (+4) sahip Si bu elementler içerisinde en etkili olanıdır. Düşük basınç altında optimum kordinasyona, Si-O arasındaki bağ mesafesinin 1,60 Å olduğu SiO₄ tetrahedralarıyla ulaşılır. Yüksek basınç altında ise SiO₄ yerine Si-O arasındaki bağ mesafesinin 1,90 Å olduğu SiO₆ oktahedrası oluşur (Şekil 4.29a). Oksijen kordinasyonlu polihedraların oluşumuyla diğer katyonlar, düşük basınçta SiO₄ tetrahedraları yada yüksek basınçta SiO₆ oktahedraları ile oksijen paylaşırlar (Şekil 4.29b) [91].



Şekil 4.29. (a) SiO₄ ve SiO₆ yapıları (b) Si katyonunun oksijen kordinasyonlu tetrahedraları ile diğer katyonun (M) oktahedronu arasındaki bağlantı [91]

Si⁺⁴ iyonunun oksijen ile oluşturduğu tetrahedra anyonik ağı, oksijenlerin birbiri ile bağlanma çeşitliliğine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Örneğin saf silika yapısında SiO₄ tetrahedraları, her bir oksijenin iki tetrahedrayı birbirine bağlamak için köprü görevi gördüğü üç boyutlu bir ağ oluşturur. Diğer yandan olivin yapısında ise bütün oksijenlerin köprü görevi görmediği birbirinden bağımsız SiO₄ tetrahedraları oluşur. İki uç örnek arasında Si başına köprü

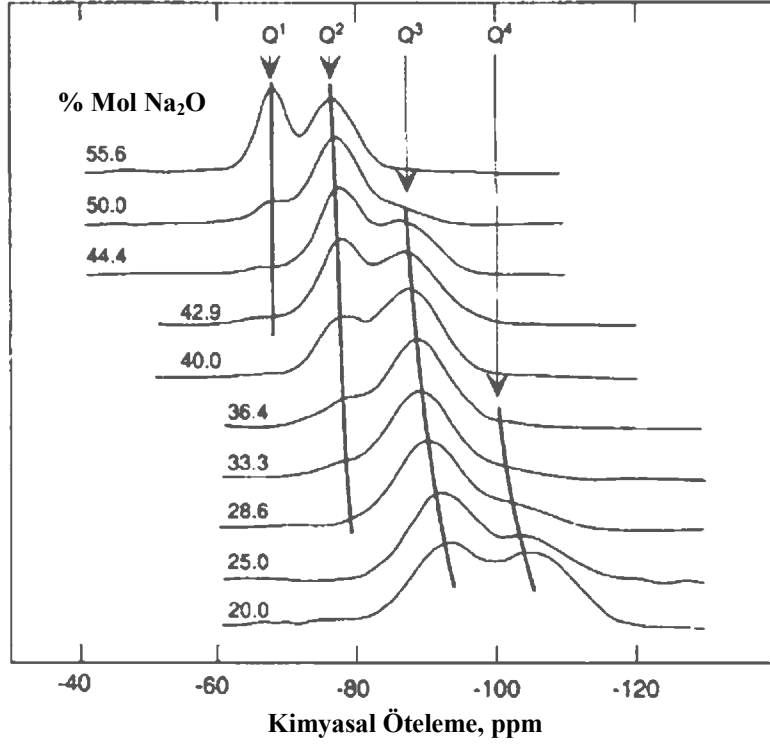
oluşturmayan oksijen sayısı 0 dan 4'e yükselir. Dolayısıyla gerek köprü oluşturan gerekse köprü oluşturmayan oksijenlerin varlığı, farklı bağlanmalar gösteren silikat ağların yapısını karakterize etmek için önemlidir. Şekil 4.30'da Q^n olarak tanımlanan bu yapılarda n köprü oluşturan oksijen sayısını ifade eder. Silikat yapılar için SiO_2 ağ yapıcı oksit sınıfındadır. Köprü oluşturmayan oksijenler ile bağ yapan alkali ve toprak alkali oksitler ise ağ düzenleyici oksit sınıfına girerler. Dolayısıyla oluşan silikat yapılarının bağlanış şekilleri de kompozisyonla yakın ilişkilidir [91].



Şekil 4.30. Q^n yapısal birimlerinde silikat tetrahedraları ve metal oksit polihedralarının bağlanışları [91]

Na_2O ve K_2O gibi alkali oksitler de silika yapısındaki köprü oluşturmamanın oksijenler ile bağ kurarak oksijen bağlantılarında kopukluk oluştururlar. $\equiv Si-O-Si \equiv$ bağı, $\equiv Si-O-(Na, K)$ ve $(Na, K)-O-Si \equiv$ olarak yeniden düzenlenir. Bu durumda elektrostatik denge sağlanmış olmasına rağmen yapıda sürekli oksijen köprüleri oluşmayacağı için süreksizlikler oluşur. Oluşan süreksizlikler ise silikat yapının viskozitesinde düşüğe sebebiyet verir [92-93]. Alkali/Si oranına bağlı olarak değişen Q^n yapılarının dağılımı, bu süreksiz grupların boyutu, miktarı ve çeşitliliğinin belirlenmesinde önemli bir yer tutar [91]. Şekil 4.31'de Na_2O-

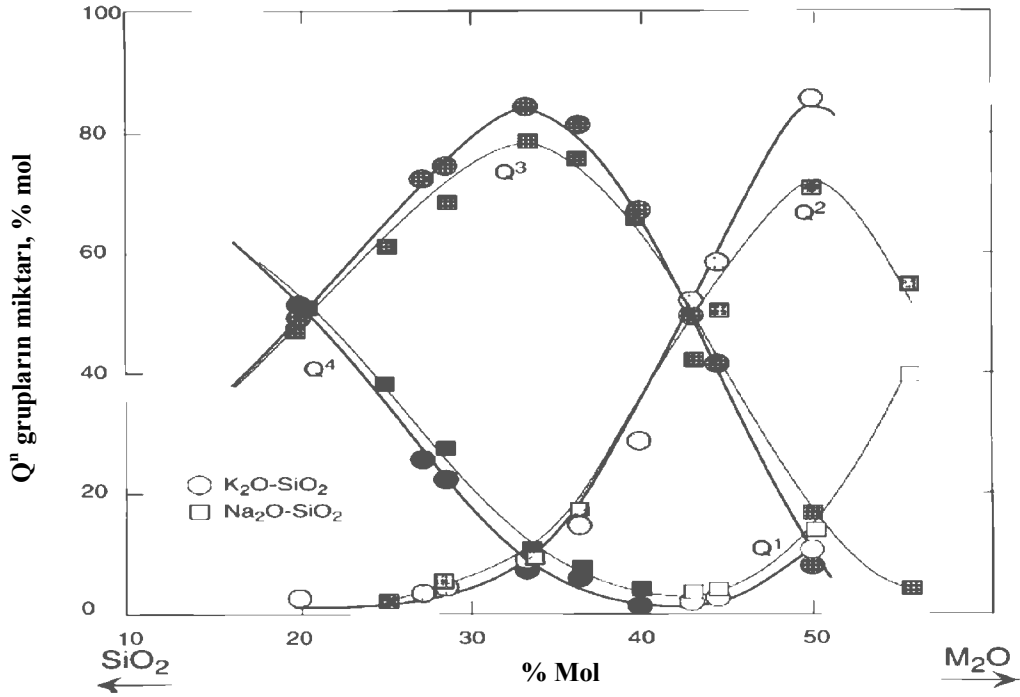
SiO₂ camındaki Si atomunun NMR spektroskopisi verilmiştir [94]. Köprü oluşturan oksijenlerin sayısı azaldıkça (n değeri arttıkça) Si çekirdekleri çevresindeki perdelenme kademeli olarak düşer ve kimyasal öteleme (chemical shift) azalır. Na₂O oksit miktarı arttıkça Q⁴ sürekli tetrahedra silika yapıları azalır ve köprü oluşturmeyen oksijen sayılarının artmasıyla Q³, Q² ve Q¹ yapıları oluşmaya başlar [95].



Şekil 4.31. Na₂O-SiO₂ camındaki Si-NMR spektresi [94]

Na₂O ve K₂O oksit için Qⁿ gruplarının miktarı ve dağılımı da farklılık gösterir. Alkali/Si oranının sabit olduğu durumda, iyonizasyon potansiyeli yüksek olan alkali metal (Na⁺) için Q³ gruplarının miktarı, iyonizasyon potansiyeli daha düşük olan alkali metalden (K⁺) daha azdır. Diğer bir ifadeyle aynı mol oranı için K₂O, Na₂O'a nazaran daha fazla köprü oluşturmeyen oksijen meydana getirir (Şekil 4.32) [94,95]. Q³ gruplarının azalmasıyla hem Na₂O hem de K₂O oksit silikat camları için Q² ve Q⁴ miktarları artmaktadır. Bu durum, Stebbins'in kurmuş olduğu Qⁿ eşitliğini birebir ifade etmektedir ve denklemin sağa doğru kaydığını göstermektedir (4.1) [95,96].

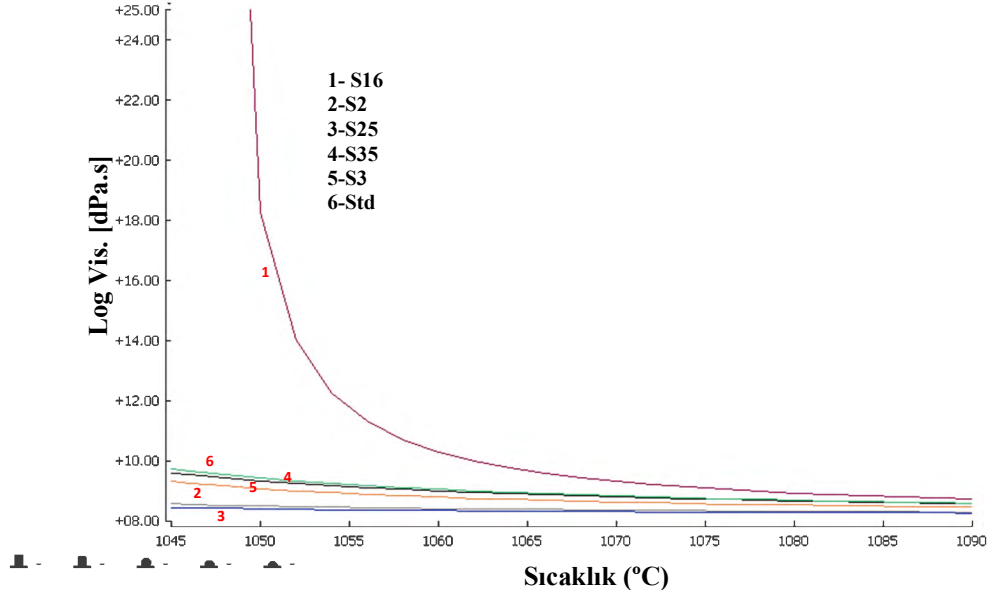




Şekil 4.32. K_2O-SiO_2 ve Na_2O-SiO_2 camlarında kompozisyona bağlı olarak Q^1 , Q^2 , Q^3 ve Q^4 miktarının değişimi [94].

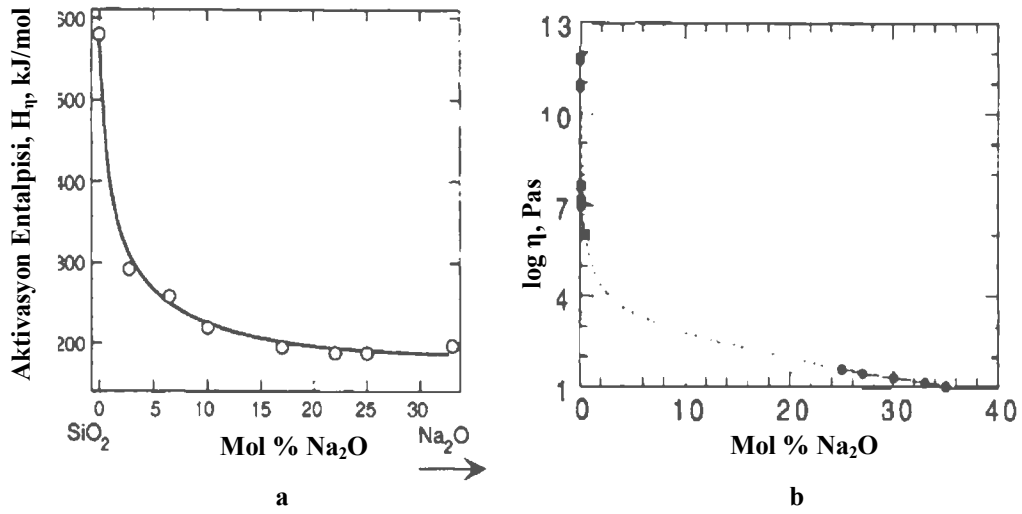
Std, S16, S2, S25, S3 ve S35 kompozisyonları incelendiğinde K_2O ilavesi ile yumuşama sıcaklıklarının düştüğü ve belirli bir değerden sonra tekrar yükseldiği görülmektedir (Şekil 4.28). Sıcaklık artışıyla viskozitenin değişimi incelendiğinde ise yine en düşük viskozite değerleri, yumuşama sıcaklıklarının en düşük olduğu kompozisyonlarda elde edilmiştir (Şekil 4.33). K_2O oksit ilavesinin en fazla olduğu S16 reçetesinden elde edilen camın hem yumuşama sıcaklığının hem de viskozitesinin en yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür. Na_2O oksit miktarının fazla olduğu reçetelerde de yumuşama sıcaklığı ve viskozite artışı olmuştur. Ancak hem camsı fazın oluşmaya başladığı sıcaklık hem de viskozite değerleri, K_2O oksitin fazla olduğu reçetelerde ulaşılan değerlerden düşüktür. K_2O oksit, Na_2O oksite göre daha fazla köprü oluşturmeyen oksijen meydana getirmesine rağmen viskozite değerlerinin daha yüksek olması, viskozite için tek değişkenin bağlanmamış oksijen köprüleri olmadığını göstermektedir [97]. Shen ve Green'nin [97] Na_2O/K_2O oranının silikat camların özellikleri üzerine etkisini incelediği çalışmasında da K_2O miktarıyla bağlanmamış oksijen köprülerinin

sayısının arttığı ancak viskozite değerlerinin beklenildiği gibi bağlanmamış oksijen miktarıyla ilişkili olarak düşmediği belirtilmiştir.



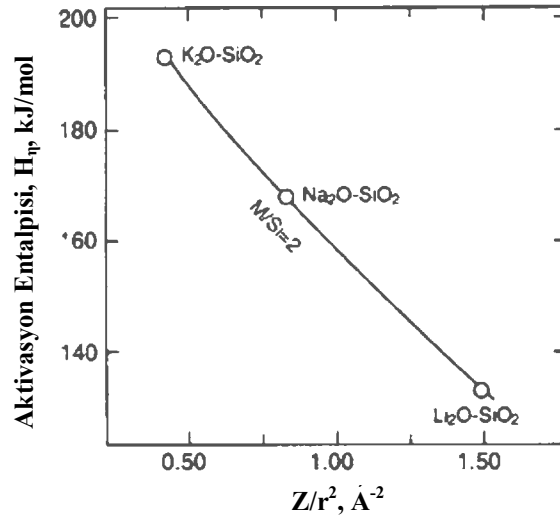
Şekil 4.33. Std, S16, S2, S25, S3 ve S35 kompozisyonlarından elde edilen camların sıcaklık viskozite değişimi

Bağ kuvvetleri, silikat camların akış özelliklerini etkileyen diğer önemli bir parametredir. Oksijen bağlarının kırılarak viskoz akışın başlaması için gerekli minimum enerji aktivasyon entalpisi olarak tanımlanmaktadır. Şekil 4.34’de Na₂O oksit miktarı ile Na₂O-SiO₂ ikili sisteminde oluşan eriyiğin viskozitesi ve viskoz akışın aktivasyon entalpi değişimi gösterilmiştir [98]. Saf SiO₂ için aktivasyon entalpisi 600 kJ/mol iken (Si-O bağ enerjisiyle aynı) Na₂O ilavesiyle bu değer hızlıca düşmektedir. Viskoz akışın başlaması için gereken enerjinin azalmasına paralel olarak silikat yapının viskozitesi de düşme eğilimindedir. İyonizasyon potansiyeli (Z/r^2 ; Z yük, r yarıçap) yüksek olan alkali metallerin aktivasyon entalpileri daha düşüktür (Şekil 4.35). Dolayısıyla Na₂O içeren silikat sistemin viskozitesi, K₂O-SiO₂ sisteminden daha düşük olacaktır [98]. Sonuç olarak Si-O-Si bağlarının kırılması ve alkali oksijen bağlarının oluşumu, cam geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda camın viskoz akış kontrolünü etkilemektedir.



Şekil 4.34. (a) Na_2O-SiO_2 ikili sisteminde Na_2O oksit miktarıyla aktivasyon entalpisinin değişimi [99]

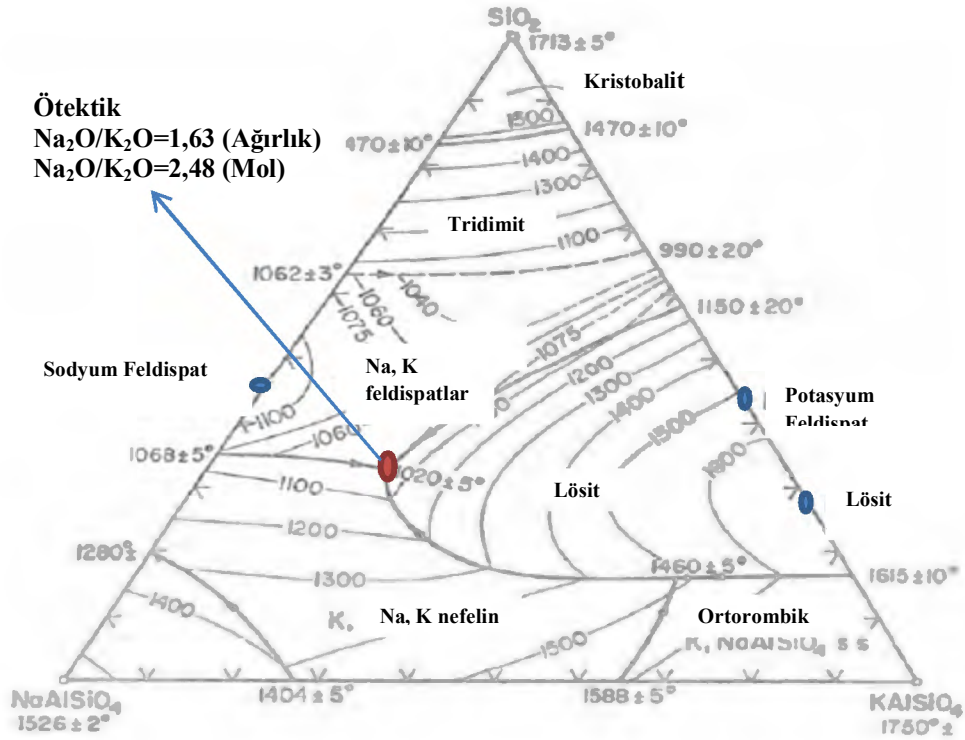
(b) Na_2O-SiO_2 ikili sisteminde Na_2O oksit miktarıyla viskozitenin değişimi [99]



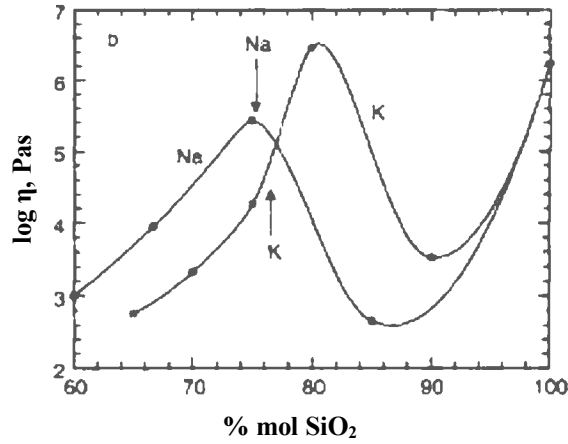
Şekil 4.35. Aktivasyon entalpisinin iyonizasyon potansiyeliyle değişimi [99]

Yüksek miktarda Na_2O oksit ve K_2O oksit içeren S35 ve S16 kompozisyonlarında hem yumuşama sıcaklıklarının hem de viskozitenin yükseldiği tespit edilmiştir. Bunun yanında S2 ve S25 kompozisyonları ile en düşük yumuşama noktalarına ve viskozite değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 4.36'da $SiO_2-NaAlSiO_4-KAlSiO_4$ üçlü denge diyagramı incelendiğinde 2,04 ve 2,47 Na_2O/K_2O mol oranları içeren S2 ve S25 reçetelerinin ötektik noktasındaki Na_2O/K_2O mol oranına çok yakın olduğu görülmektedir [76]. Tüm diğer koşullar eşit olduğunda (sıcaklık, basınç) ötektik nokta, vitrifikasyonun en kolay olduğu

noktadır. Çünkü ilk sıvı oluşumunun gözlemlendiği (sıcaklık artışında) ötektik sıcaklığında viskozite kristalizasyonun başlamasına engel olabilecek düzeyde yüksektir. Viskoziteyi arttıran herhangi bir faktör cam oluşumunu kolaylaştırmaktadır [87]. Na₂O ve K₂O oksitinin silika ile yaptıkları ötektik kompozisyonların viskoziteleri karşılaştırıldığında Na₂O-SiO₂ sisteminde en yüksek viskozite değerine ulaşılan nokta ötektik noktasiyla eşdeğerdir. Şekil 4.37'de belirtilen oklar, ötektik kompozisyonlardaki viskozite değerlerini göstermektedir. K₂O-SiO₂ sisteminde ise maksimum viskozitenin elde edildiği kompozisyon, ötektik noktadan farklıdır. Ayrıca K₂O-SiO₂ sisteminde gözlenen maksimum viskozite değeri, Na₂O-SiO₂ sisteminden yüksektir [87].



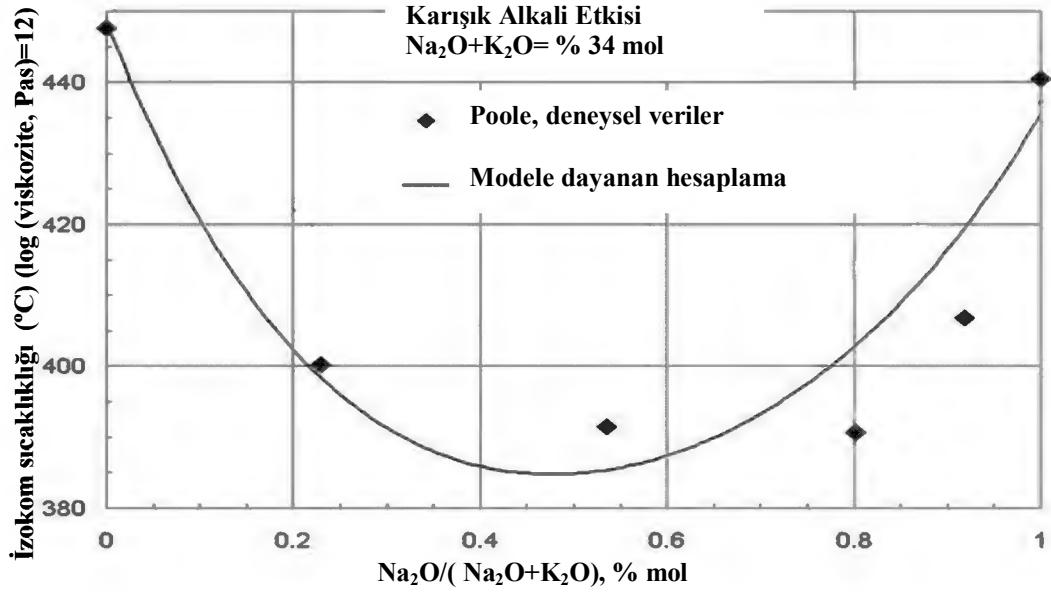
Şekil 4.36. SiO₂-NaAlSiO₄-KAlSiO₄ üçlü denge diyagramı [76]



Şekil 4.37. Na₂O-SiO₂ ve K₂O-SiO₂ sistemlerinde kompozisyon ile viskozite değişimi [99]

Na₂O ve K₂O oksitinin birlikte kullanılmasıyla cam fazının oluşmaya başladığı sıcaklık ve viskozite değerleri, Na₂O veya K₂O oksitten herhangi birinin artan oranda kullanıldığı kompozisyonlardan elde edilen değerlerden daha düşüktür. Ötektik noktalarda hazırlanan S2 ve S25 için saptanan veriler de bu durumu doğrulamaktadır. Oksitlerin birlikte gösterdikleri bu etki, karışık alkali etkisi olarak adlandırılmaktadır. İkili metal oksit silikat ve alümina silikat camlarında sisteme ikinci bir oksit eklenmesi, elektriksel iletkenlik ve viskozite gibi bazı özelliklerin doğrusallıktan sapmasına yol açar. Farklı iyonizasyon potansiyeline sahip katyonların sisteme girmesiyle enerji dengesi sağlanmamış atom pozisyonlarının varlığı azalır [95, 100]. Şekil 4.38’de yapılan bir çalışmada toplam alkali oranı içindeki Na₂O miktarının değişimiyle log(viskozite, Pas)=12 noktasındaki izokom sıcaklıklarının değişimi gösterilmiştir [101]. Fluegel’in [101] istatistiksel modelleme kullanarak viskozite hesabı yaptığı bu çalışmasında, Poole ve Gensamer’ın [102] oksit bileşenlerinin silikat camlarının viskozitesi üzerine etkisini incelediği çalışmasından elde edilen veriler kullanılmıştır. Toplam alkali miktarı sabit tutularak Na₂O/K₂O oksit oranının değişimiyle aynı viskozite değerlerine farklı sıcaklıklarda ulaşıldığı görülmektedir. X eksenindeki değerin sıfır olduğu (tamamen K₂O oksit etkisinde) noktada ulaşılan izokom sıcaklık değeri, x=1 olduğunda (tamamen Na₂O oksit etkisinde) elde edilen değerden daha büyüktür. İzokom sıcaklıkları, sabit viskozite için saptanan sıcaklık değerleridir. Dolayısıyla sabit sıcaklıklarda x=0 için belirlenen viskozite, x=1’den daha büyük olacaktır. S16 ve S35 kompozisyonları için elde edilen bulgularla örtüşmektedir.

Bunun yanında Na₂O oksit ve K₂O oksitin birlikte kullanıldığı kompozisyonlarda sıcaklık değerleri hızla düşmektedir. Kritik bir Na₂O/K₂O oksit dengesi sağlandıktan sonra ise tekrar artış göstermektedir [101]. S2 ve S25 reçetelerinde kullanılan oranlarla da benzer minimum yumuşama sıcaklığı ve viskozite değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.28 ve Şekil 4.33).



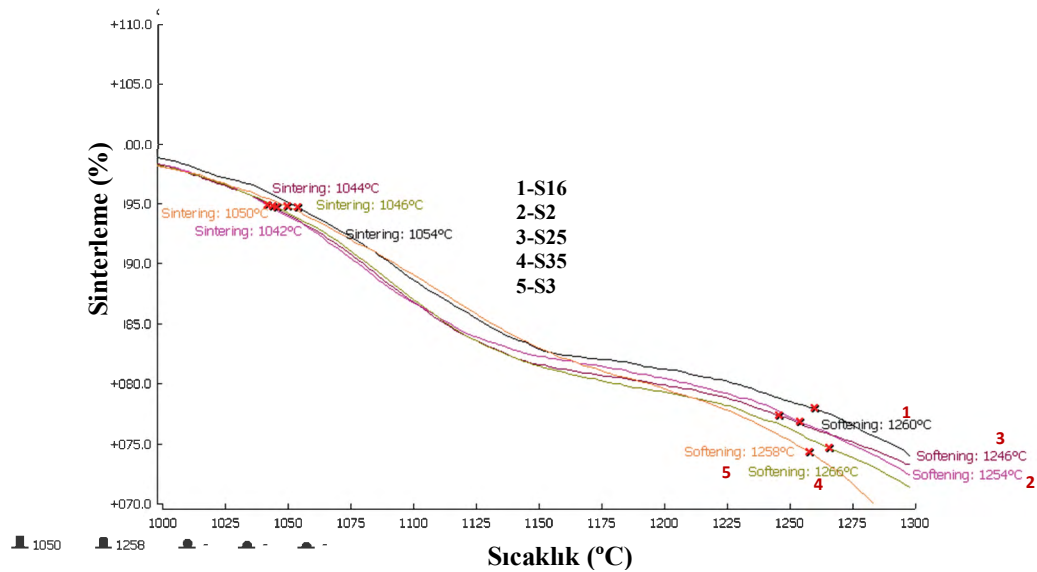
Şekil 4.38. Karışık alkali etkisi ile izokom sıcaklıklarının değişimi [101]

4.3.1.2. SiO₂/Al₂O₃ oranı

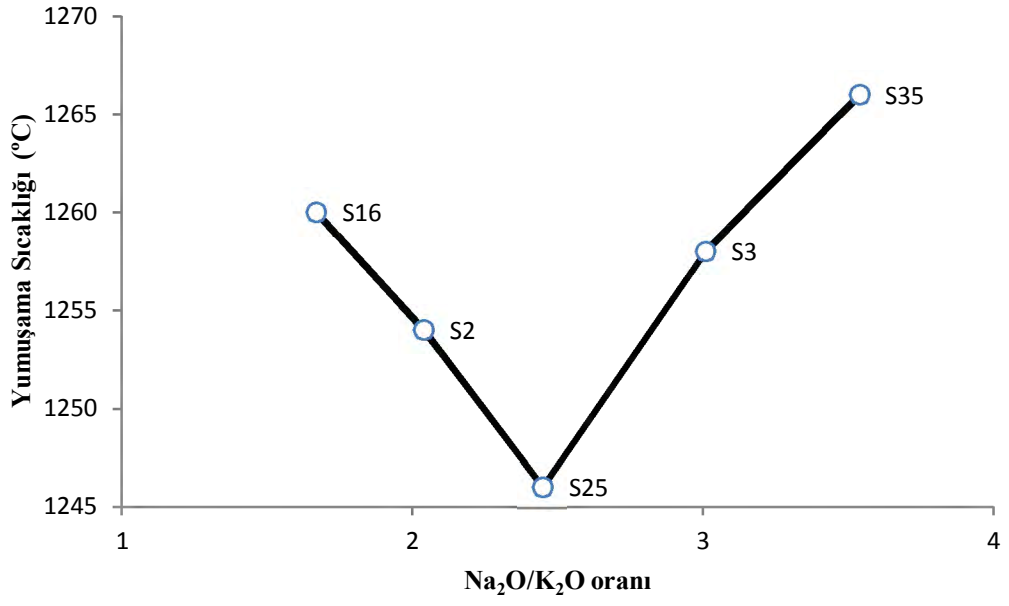
Çalışmaların bu bölümünde toplam alkali miktarı sabit tutularak SiO₂/Al₂O₃ oranı değiştirilerek reçeteler hazırlanmıştır. Her bir SiO₂/Al₂O₃ değeri için daha önce tespit edilen beş farklı Na₂O/K₂O oranı kullanılmıştır (Çizelge 4.8). Standart reçetenin SiO₂/Al₂O₃ oranı 7 iken hazırlanan reçetelerde bu değer 7,5-5,5 arasında değiştirilerek SiO₂/Al₂O₃ oranının etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.39'da SiO₂/Al₂O₃ oranı 7,5 olarak hazırlanan kompozisyonlara ait ısı mikroskobu sonuçları verilmiştir. Oluşan alümina silikat yapıdaki camlara Al₂O₃, şartlı cam yapıcı oksit olarak katılır. Al⁺³ iyonu Si⁺⁴ iyonunun yerini alarak AlO₄ tetrahedralarını oluştururken sistemde yük dengesizliği ortaya çıkar. Yük dengesini sağlayan katyonlar, bir alkali metal olabileceği gibi iki komşu AlO₄ tetrahedraları arasında paylaşılan bir toprak alkali iyon da olabilmektedir [93]. Eğer Al tetrahedral koordinasyonu sonucunda oluşan yük dengesizliğini

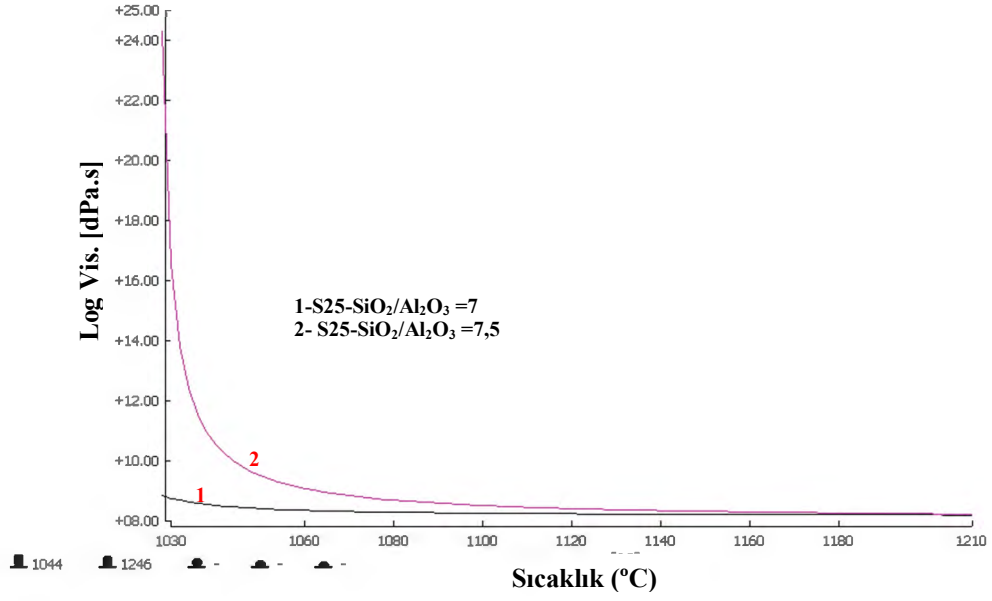
sağlayacak alkali veya toprak alkali iyondan fazlası yapıda bulunuyorsa, sistem peralkalin (peralkaline) olarak adlandırılır. Bunun yanında tam olarak yük dengesizliğini karşılayacak kadar alkali veya toprak alkali varlığında meta-alümina (meta-aluminous) ve eksikliğinde ise per-alümina (per-aluminous) tanımlaması yapılır [98]. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının artışıyla benzer şekilde S25 reçetesinde en düşük yumuşama sıcaklığına ulaşılırken bu değerden itibaren sıcaklık artışı gözlenmiştir (Şekil 4.40). Ancak cam fazın ilk oluşmaya başladığı sıcaklık ve viskozite değerleri, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 7 olduğu reçetelerden daha yüksektir (Şekil 4.41). Al_2O_3 oksite karşı SiO_2 miktarının artışı, yumuşama sıcaklıklarının ve viskozitenin artmasına sebep olmuştur. Silikat ve alüminasilikat camların viskoziteleri, bağ yapısıyla yakından ilişkilidir. Bağ uzunlukları ve kuvvetleri sadece sıcaklık ve basınç faktörleri etkisi altında değişmez. Büyük ölçüde tetrahedra koordinasyonlu katyonların (T) varlığından etkilenir. Silikat yapılarda Si-O bağ uzunluğu yaklaşık 1,60 Å iken alüminasilikat yapılarda oluşan AlO_4 tetrahedralarındaki Al-O bağ uzunluğu yaklaşık 1,71 Å boyutundadır. Al^{+3} miktarının artması bağ uzunluklarının artmasına ve paralel olarak bağ kuvvetinin düşmesine neden olmaktadır (Şekil 4.42) [98]. Bağlanmayı azaltan bu değişiklikler viskoziteyi düşürür. Dolayısıyla SiO_2 miktarının artışıyla bağ kuvvetlerinin artması, viskoziteyi arttırmıştır.



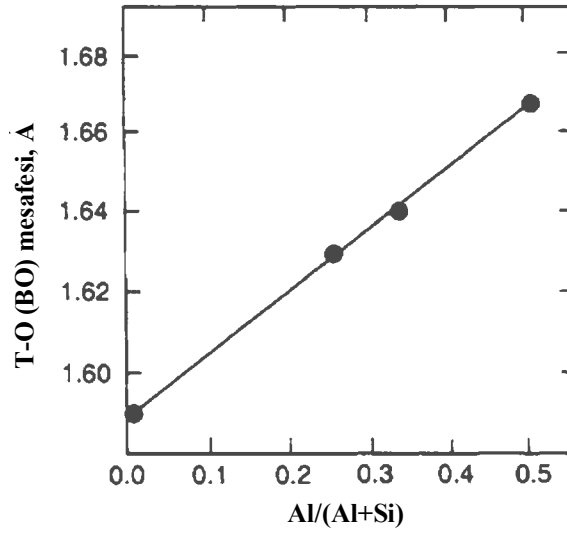
Şekil 4.39. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 7,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin ısı mikroskobu sonuçları



Şekil 4.40. SiO₂/Al₂O₃ oranı 7,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin Na₂O/K₂O oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi

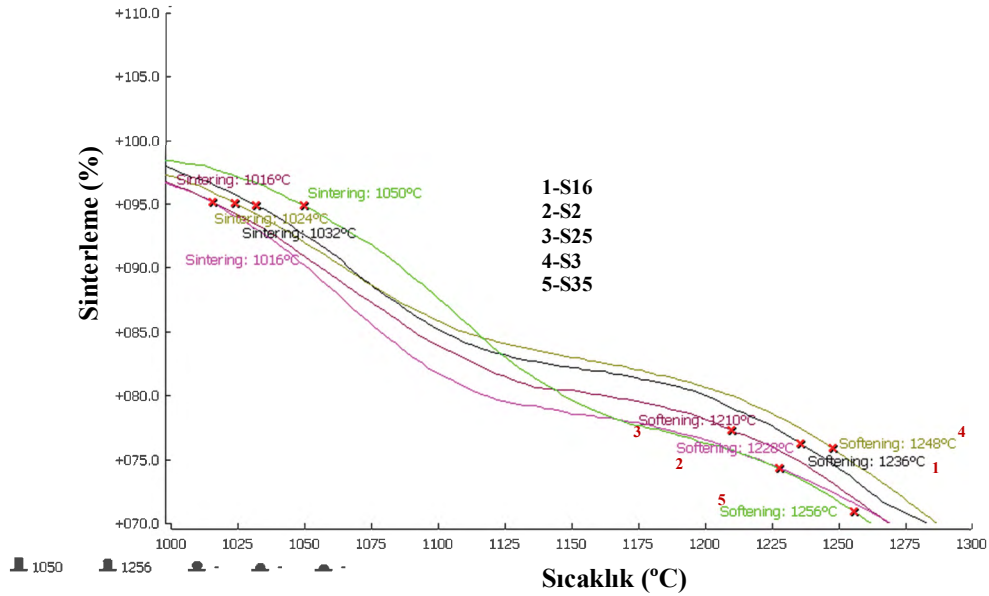


Şekil 4.41. SiO₂/Al₂O₃ oranı 7 ve 7,5 olan S25 reçetelerinin sıcaklıkla viskozite değişimi

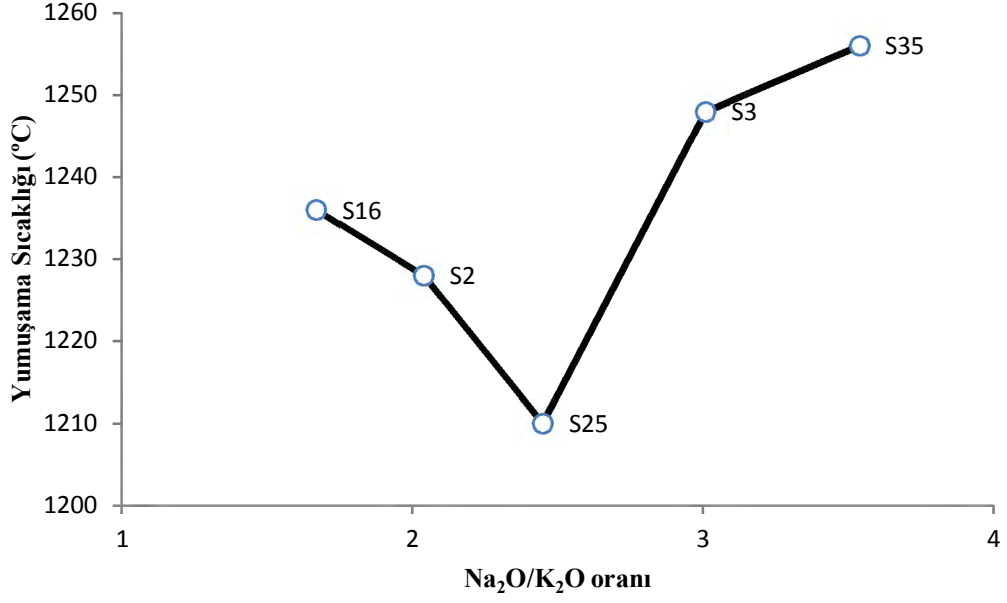


Şekil 4.42. T- Köprü oluşturan oksijen (BO) mesafe değişimi [103]

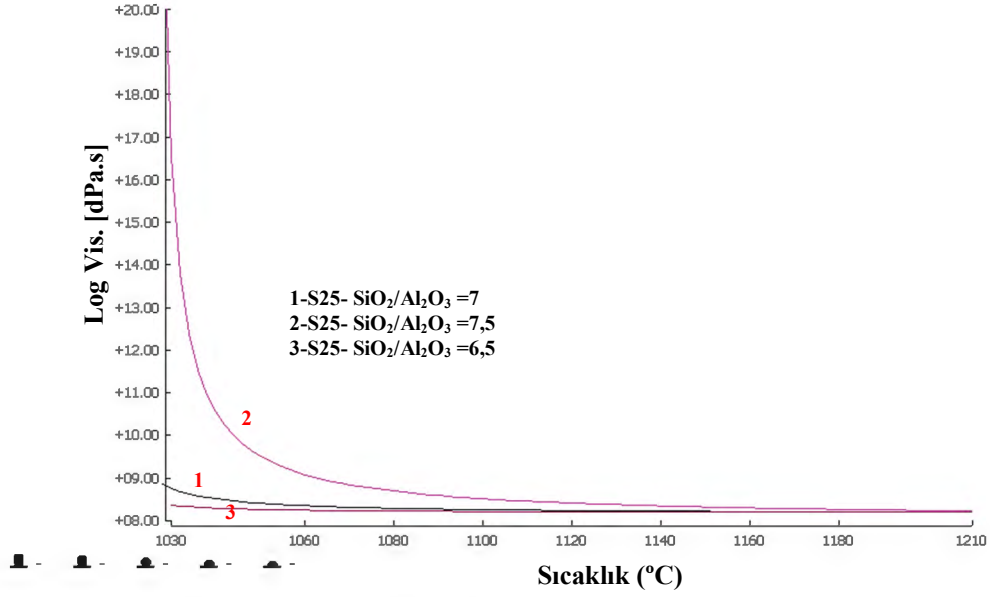
SiO₂/Al₂O₃ oranının 6,5 olduğu kompozisyonlarda daha düşük yumuşama noktaları elde edilirken (Şekil 4.43 ve Şekil 4.44), S25 kompozisyonunun viskozitesinin de SiO₂/Al₂O₃ oranının 7 ve 7,5 olduğu reçetelerden daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 4.45). SiO₂'ya karşı Al₂O₃'ün artması daha önce de değinildiği gibi bağ kuvvetinin düşmesine ve bağlanmanın azalmasıyla birlikte viskozite değerlerinin de düşüş göstermesine neden olmuştur.



Şekil 4.43. SiO₂/Al₂O₃ oranı 6,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin ısı mikroskobu sonuçları



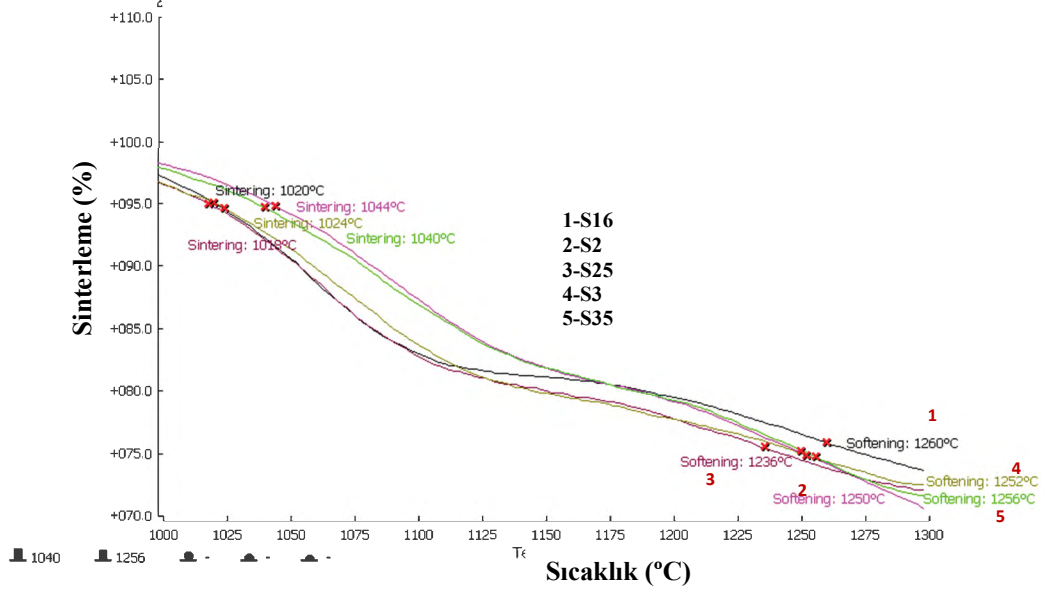
Şekil 4.44. SiO₂/Al₂O₃ oranı 6,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin Na₂O/K₂O oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi



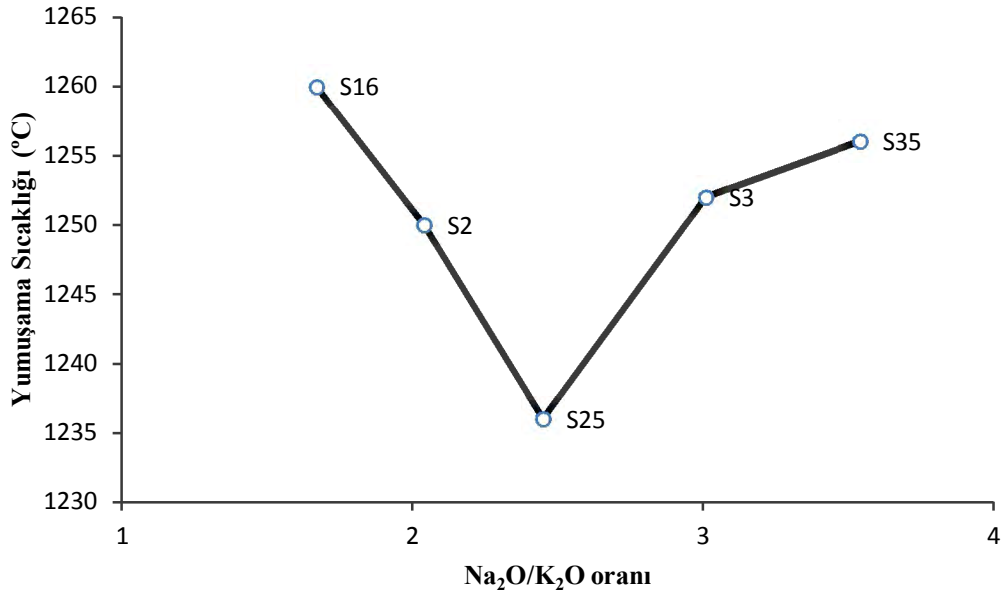
Şekil 4.45. SiO₂/Al₂O₃ oranı 7,5, 7 ve 6,5 olan S25 reçetelerinin sıcaklıkla viskozite değişimi

SiO₂/Al₂O₃ oranının 6 ve 5,5 olduğu kompozisyonlar için ısı mikroskobu sonuçları sırasıyla şekil 4.46 ve şekil 4.47'de, Na₂O/K₂O oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi de şekil 4.48 ve şekil 4.49'da verilmiştir. Al₂O₃ miktarının artması, yumuşama sıcaklıklarının ve viskozitenin artmasına neden

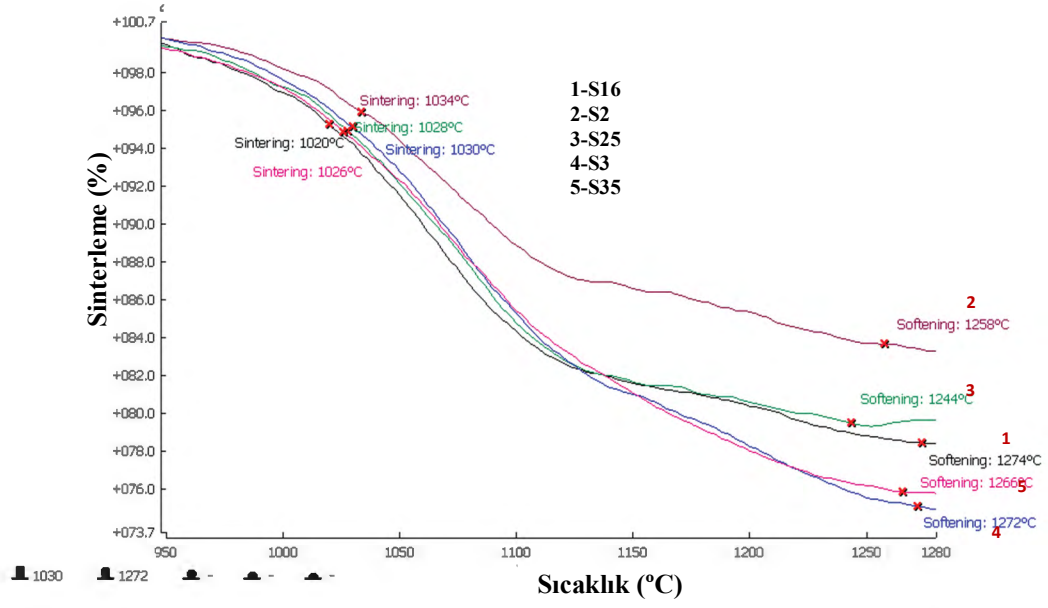
olmuştur. Tüm $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarındaki S25 kompozisyonlarının sıcaklık viskozite değişimleri şekil 4.50’de verilmiştir.



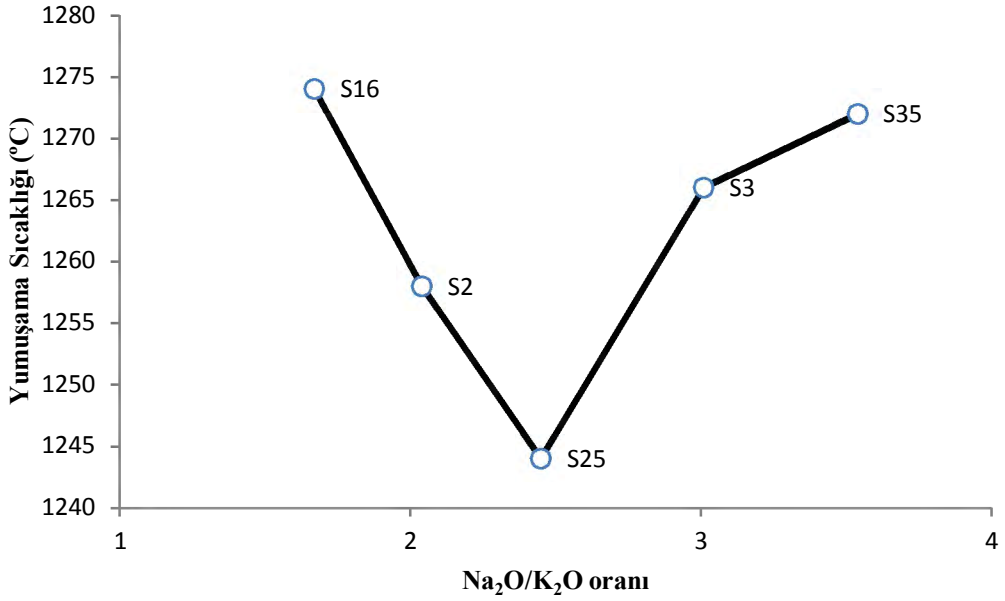
Şekil 4.46. SiO₂/Al₂O₃ oranı 6 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin ısı mikroskobu sonuçları



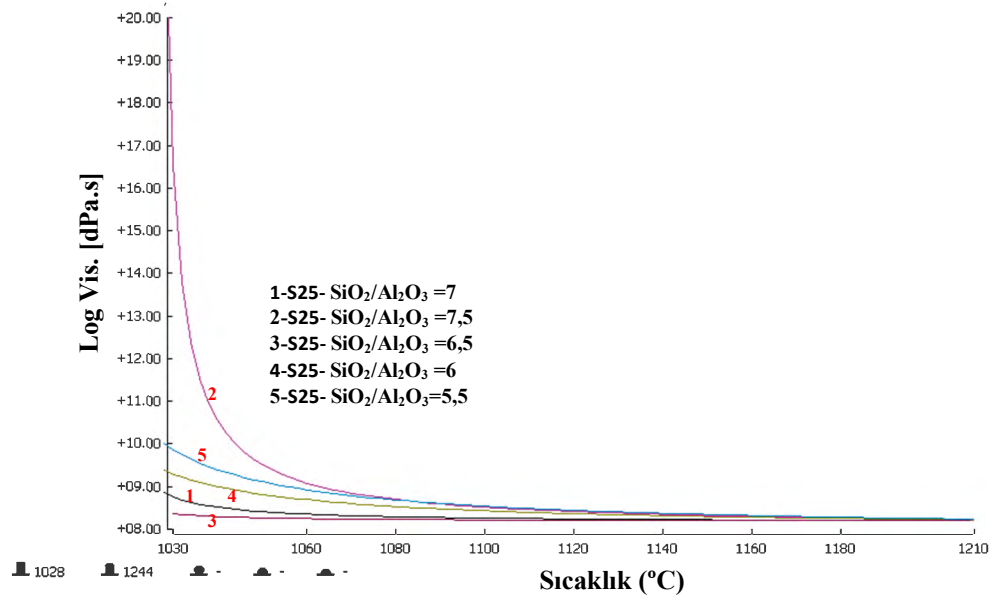
Şekil 4.47. SiO₂/Al₂O₃ oranı 6 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin Na₂O/K₂O oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi



Şekil 4.48. SiO₂/Al₂O₃ oranı 5,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin ısı mikroskobu sonuçları



Şekil 4.49. SiO₂/Al₂O₃ oranı 5,5 olan S16, S2, S25, S3 ve S35 reçetelerinin Na₂O/K₂O oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi

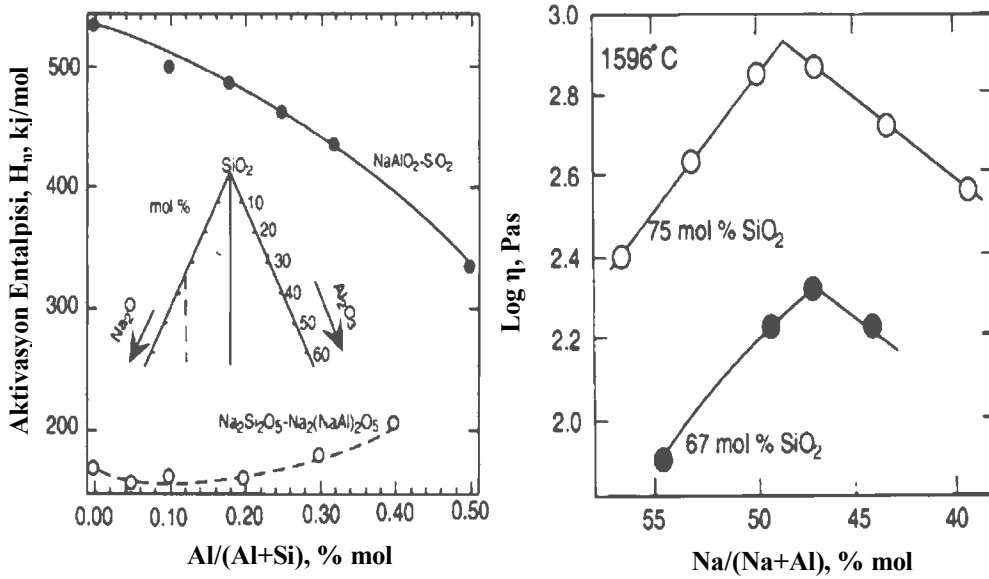


Şekil 4.50. SiO₂/Al₂O₃ oranı 7,5, 7, 6,5, 6 ve 5,5 olan S25 reçetelerinin sıcaklıkla viskozite değişimi

Al₂O₃ miktarının daha fazla artması ile yumuşama sıcaklıkları ve viskozitenin tekrar yükseldiği görülmüştür (şekil 4.51). Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonlarının yer değiştirmesiyle oluşan yük dengesizliği alkali veya toprak alkali iyonlar ile dengelenmektedir. Bunun yanında bu iyonlar köprü oluşturmeyen oksijenler ile bağ kurarak silika yapısında kırılmalar oluşturup viskoziteyi düşürücü rol oynamaktadır. Al₂O₃ miktarının artması ile ağ düzenleyici iyonlar, yük dengesini sağlamak için kullanılır. Ağ düzenleyici iyon sayısının azalmasıyla ise viskozite artar [104, 105]. Al₂O₃ miktarının belirli bir seviyeden sonra daha fazla artması yapıdaki ağ düzenleyici iyonların etkisinin azalmasına yol açmaktadır.

Yapının peralkalin veya meta-alümina olması durumunda Al₂O₃ miktarı, sisteme farklı etkilerde bulunur. Şekil 4.51a incelendiğinde meta-alümina sisteminde sabit alkali miktarında artan Al/(Al+Si) oranında aktivasyon enerjisinin düştüğü görülmektedir [98]. Bu durumda artan Al⁺³ miktarıyla viskoz akış kolaylaşmaktadır. Meta-alümina yapısında Al⁺³ ve Si⁺⁴ yük dengesizliğini dengeleyebilecek kadar iyon yapıda bulunduğu için Al₂O₃ miktarının artması veya azalması bağ kuvvetini etkilemektedir (sabit alkali miktarı için). Peralkalin sistemi için ise durum meta-alüminaya göre farklıdır. Al/(Al+Si) oranının artması parabolik bir etki göstermektedir. Bir miktar düşen aktivasyon entalpisi belirli bir

seviyeden sonra tekrar artmaktadır. Entalpi, öncelikle meta-alüminada görüldüğü gibi bağ kuvvetinin azalmasıyla düşüş yaşar. Al_2O_3 miktarının daha fazla artması halinde ise ortamda bulunan fazla katyonlar, yük dengeleyici olarak AlO_4 tetrahedralarına bağlanır ve ağ düzenleyici etkileri azalır. Dolayısıyla aktivasyon enerjisi ve viskozite artış gösterir. Sabit alkali miktarında bu değişimler gözlenirken alkali miktarının değişimiyle de sistem meta-alüminadan peralkaliye veya per-alüminaya dönüşebilir (Şekil 4.51b) [98]. Toplam SiO_2 miktarının sabit olduğu durumda yapıda alümina miktarı arttıkça meta-alümina noktasına kadar (yaklaşık $x=0,5$) viskozitenin arttığı görülmektedir (Şekil 4.51b). Meta-alümina noktasında yüksek SiO_2 miktarındaki viskozite, düşük SiO_2 miktarına göre daha fazladır. Meta-alümina kompozisyonundan per-alümina bölgesine doğru ise viskozite hızla düşmektedir [98].



Şekil 4.51. (a) $NaAlO_2-SiO_2$ sisteminde $Al/(Al+Si)$ oranına bağlı olarak viskoz akış entalpisinin değişim [106,107]

(b) $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde sabit SiO_2 miktarında $Na/(Na+Si)$ oranına bağlı olarak viskozite değişimi [107]

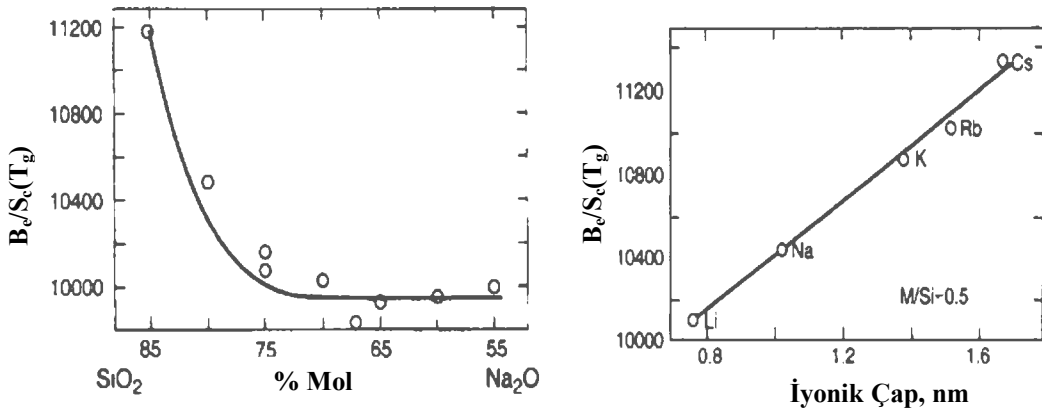
Mysen ve Richet bağ kuvveti ve potansiyel enerji bariyerinin viskoz akışla ilişkisini (4.2)'den yola çıkarak açıklamışlardır [98]. B_e Gibbs serbest enerji ile orantılı sabiti, S_c atomik dizilimden kaynaklanan entropiyi, T_g cam geçiş sıcaklığını, z^* cam geçiş sıcaklığında yeniden düzenlenen en küçük birimin

boyutunu ve $\Delta\mu$ Gibbs serbest enerji bariyerini ifade etmektedir [98]. Eşitlik (4.3)'de ise viskozite eşitliği verilmiştir [98].

$$B_e/S_c(T_g) = z^* \Delta\mu/k \quad (4.2)$$

$$\log \eta = A_e + B_e/TS_c \quad (4.3)$$

İkili alkali silikat sistemler için alkali miktarının artması ile $B_e/S_c(T_g)$ değerinin hızlı bir şekilde düştüğü belirtilmiş ve Toplis'in [108] $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ikili silikat sistemi için yaptığı çalışma örnek gösterilmiştir [98]. Şekil 4.52a'da $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ sistemi için $B_e/S_c(T_g)$ değerinin değişimi verilmiştir [98]. % 30 mol değerinden küçük alkali içeriğinde, Na_2O miktarı ile $\Delta\mu$ ve z^* faktörlerinin değişiminin ters orantılı olduğu görülmektedir. Sabit alkali miktarında ise bu iki değişkenin, alkali iyonunun atomik çapıyla doğru orantılı değiştiği bildirilmiştir (Şekil 4.52b) [98]. İki değişken arasındaki baskın faktörün enerji bariyeri olduğu ifade edilmiştir. Si-O bağından daha düşük bağ kuvvetine sahip alkali-oksijen bağları $\Delta\mu$ değerini düşürmektedir. Alkali katyonların iyonik çapı büyüdükçe enerji bariyerini aşmak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır [98]. Dolayısıyla iyonik çap arttıkça $B_e/S_c(T_g)$ değeri ve viskozite artmaktadır.



Şekil 4.52. (a) Alkali miktarı ile $B_e/S_c(T_g)$ değerinin değişimi [108] (b) İyonik çap ile $B_e/S_c(T_g)$ değerinin değişimi [108]

Benzer çalışma yine Toplis tarafından $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ camları için yapılmıştır [98]. $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ oranının değişimiyle $B_e/S_c(T_g)$ değerinin alkali silikatlarda olduğu gibi negatif korelasyon gösterdiği bulunmuştur. Sistemde alümina miktarı arttıkça $\Delta\mu$ enerji bariyerinin düştüğü belirtilmiştir [98]. Mysen ve Richet ise bu düşüşün sebebini, Al-O bağ kuvvetinin Si-O oksijen bağ

kuvvetinden daha düşük olmasına bağlamıştır. Böylece enerji bariyerinin azalmasıyla viskoz akışın da düşeceği belirtilmiştir [98].

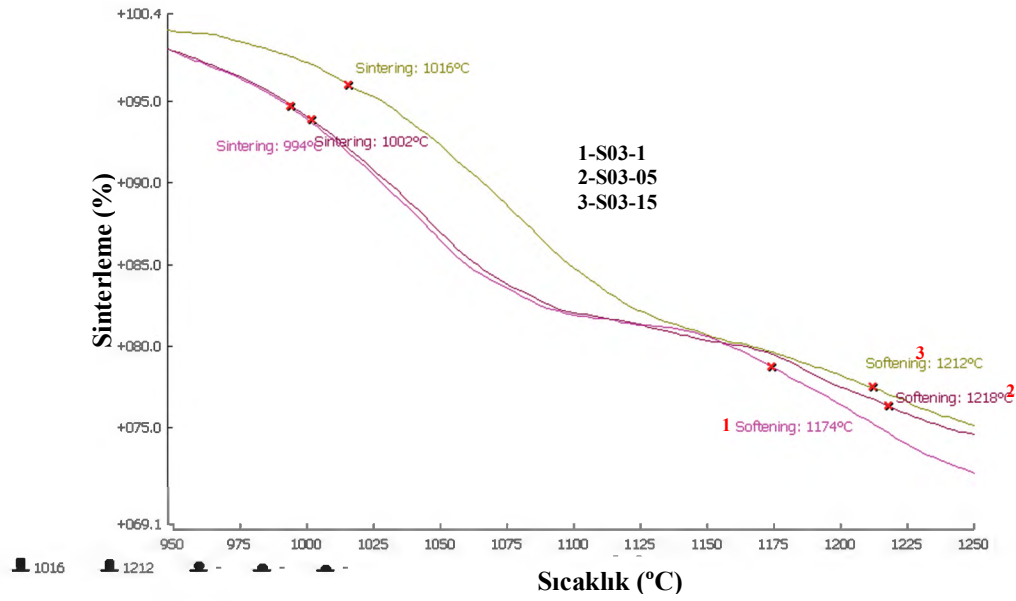
4.3.1.3. Toplam alkali miktarı ve CaO/MgO oranı

Bu bölümdeki çalışmalarda toprak alkali oksitlerin, cam kompozisyonların yumuşama ve viskozite değerlerine etkisi incelenmiştir. Toprak alkali oksitler de alkali oksitler gibi yapıda ağ düzenleyici rol üstlenirler ve köprü oluşturmeyen oksijen ile bağ kurarlar. +2 değerliğe sahip bu katyonların yapıya girmesiyle $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bağı $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ olarak yeniden düzenlenir. Alkali metal oksitlerden farklı olarak M^{+2} katyonlar, boşluklara girerek köprüyü tamamlar [93]. Bu etkileri dolayısıyla viskozite üzerindeki etkileri, alkali oksitler kadar güçlü değildir. Viskozite üzerine etkileri için $\text{MgO}<\text{CaO}<\text{K}_2\text{O}<\text{Na}_2\text{O}<\text{Li}_2\text{O}$ sıralaması yapılabilir. Sıralama, cam kompozisyonuna bağlı olarak biraz değişiklik gösterse de temelde atomik kütlesi yüksek olan toprak alkali oksitlerin, atomik kütlesi düşük olanlara göre viskoziteyi daha fazla düşürdüğü görülmektedir. Bu durum alkali oksitler için ise tamamen terstir [101].

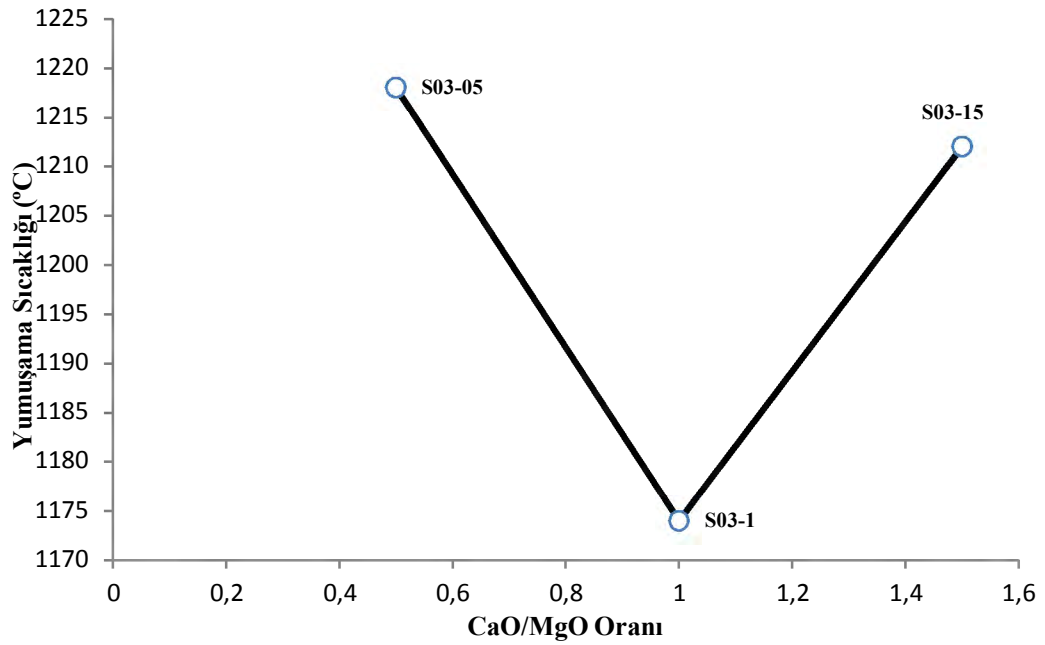
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranında 2-2,5 aralığı, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranında ise 6,5-7 aralığı uygun kompozisyon değerleri olarak belirlenmiştir. Bu değerler sabit tutularak toplam alkali miktarı ve toprak alkali oksitler arasındaki oran (CaO/MgO) tespit edilmeye çalışılmıştır. Üç farklı toplam alkali oranında çalışmalar yapılmıştır. Standart reçetenin seger hesabındaki toplam alkali miktarı 0,8 iken 0,7, 0,6 ve 0,5 değerlerinde denemeler yapılmıştır. Çizelge 4.8 de her bir alkali toplamı için üç farklı (CaO/MgO) oranında hazırlanan reçeteler gösterilmektedir.

Şekil 4.53'de ise toplam alkali oksit miktarının 0,7 olduğu kompozisyonların ısı analiz sonuçları verilmiştir. Toplam toprak alkali miktarının artırılması (toplam alkali miktarının düşürülmesi) ile CaO/MgO oranının 1 olduğu kompozisyonda en düşük yumuşama sıcaklığına ulaşılmıştır (Şekil 4.54). Alkali oksitlerde olduğu gibi toprak alkali oksitler arasında da kritik bir değer aralığı olduğu görülmektedir. MgO veya CaO oksitin fazla olduğu kompozisyonlara göre birlikte dengeli bir oranda bulunduğu reçetelerde ilk sıvı oluşum sıcaklıkları daha düşüktür. Viskozite ölçümleri için de aynı değişimler tespit edilmiştir. CaO/MgO oranının 0,5 ve 1,5 olduğu kompozisyonların

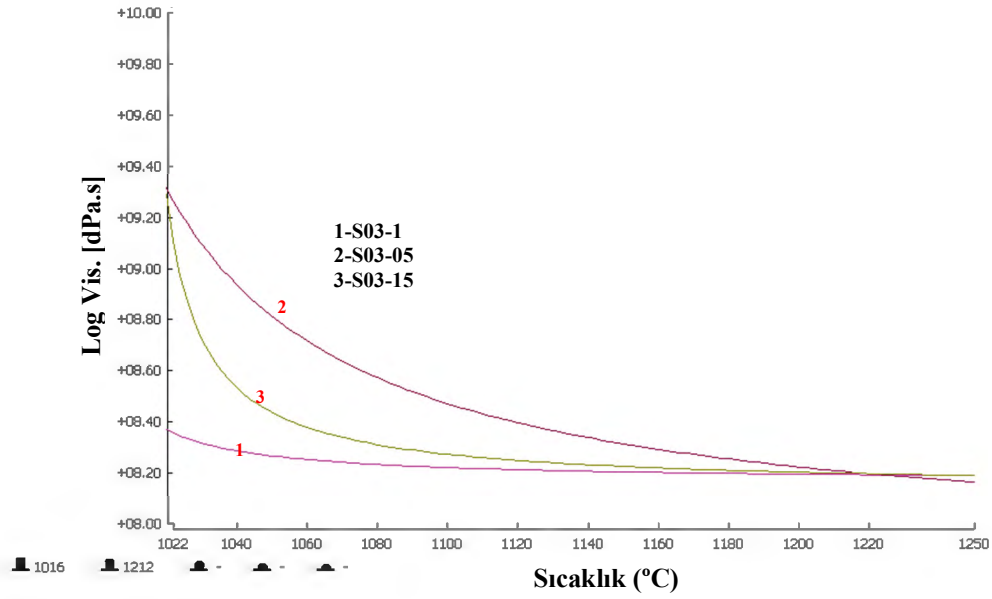
viskozite değerleri, CaO/MgO oranı 1 iken elde edilen değerlerden daha büyüktür. (Şekil 4.55). Bunun yanında CaO'ın yüksek miktarda bulunduğu reçeteden elde edilen camın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesi, yüksek miktarda MgO içeren kompozisyondan daha düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.53. S03-05, S03-1 ve S03-15 kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizleri

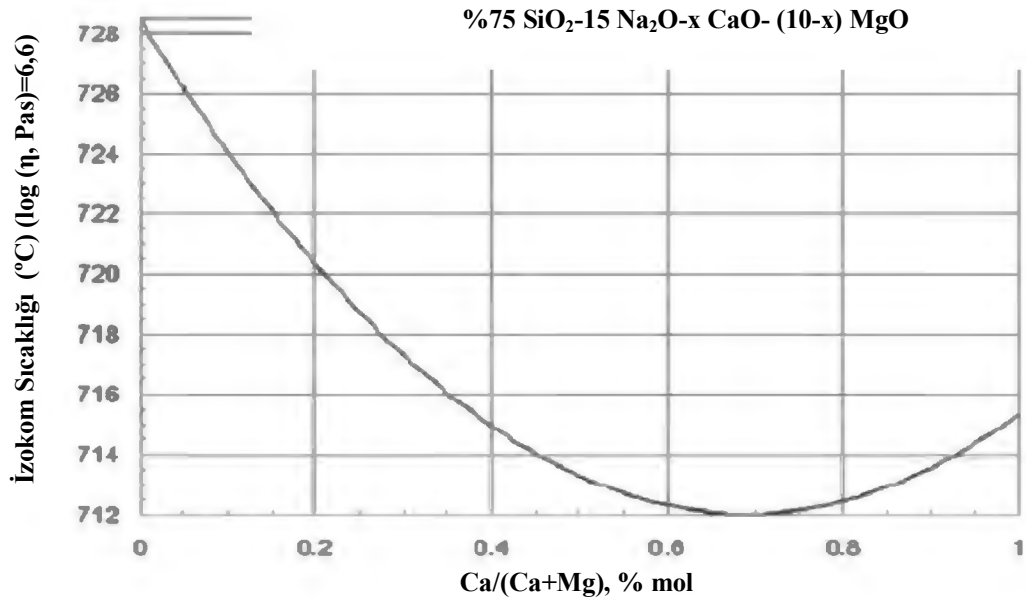


Şekil 4.54. S03-05, S03-1 ve S03-15 kompozisyonlarının CaO/MgO oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi



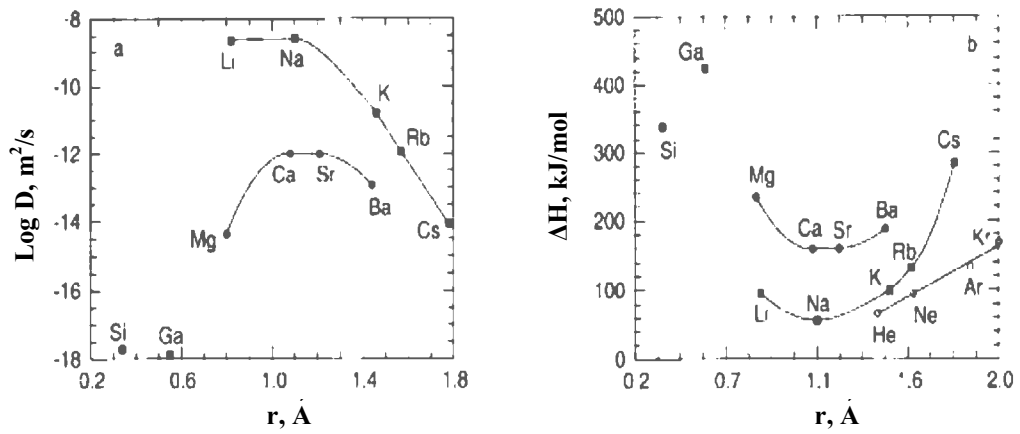
Şekil 4.55. S03-05, S03-1 ve S03-15 kompozisyonlarının sıcaklık viskozite değişimleri

Alkali oksitlerde olduğu gibi toprak alkali oksitler için de kompozisyon viskozite ilişkisinin doğrusal olmadığı görülmüştür. Karışık toprak alkali etkisinin gözlemlendiği sistemde CaO/MgO oranının artmasıyla viskozite düşmekte ve minimum bir değer yakaladıktan sonra tekrar artmaktadır. Şekil 4.56 gösterilen karışık toprak alkali etkisi ile elde edilen bulgular örtüşmektedir [101].

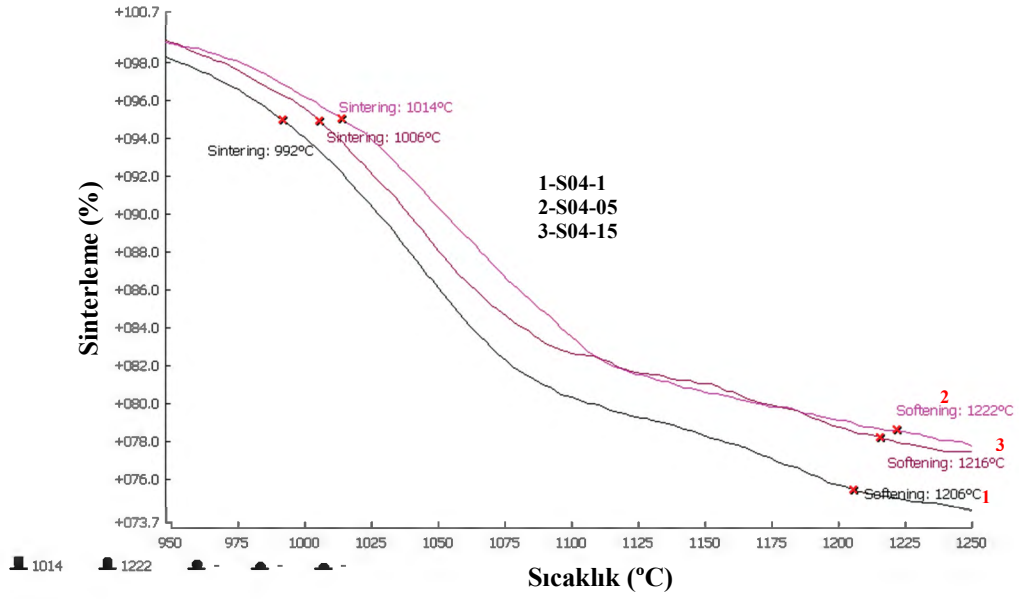


Şekil 4.56. %75 SiO₂-15 Na₂O-x CaO- (10-x) MgO sisteminde karışık toprak alkali etkisi [101]

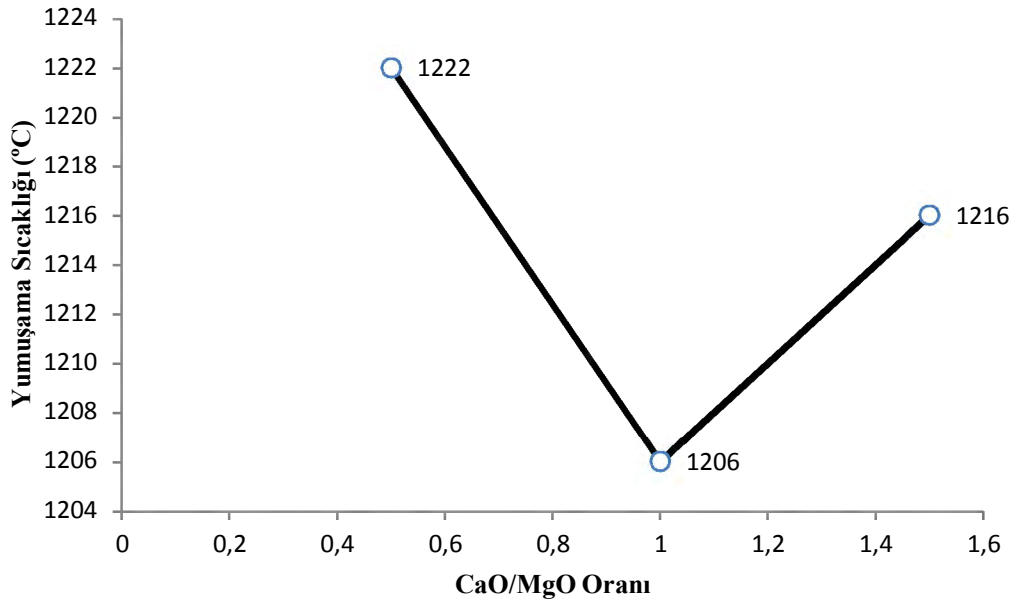
Bölüm 4.3.1.1’de belirtildiği gibi aktivasyon enerjisi, viskoz akışı etkileyen önemli bir parametredir. Toprak alkali katyonlar arasında iyon çapı büyük olan Ca^{+2} iyonunun difüzyon katsayısı Mg^{+2} iyonundan daha yüksek ve difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi ise daha düşüktür (Şekil 4.57). Dolayısıyla ikili metal oksit silika sistemleri karşılaştırıldığında CaO içeren sistemler, MgO içeren sistemlerden daha düşük viskoziteye sahiptir. Alkali ve toprak alkali oksitler karşılaştırıldığında ise alkalilerin toprak alkalilerden daha yüksek aktivasyon katsayısına ve düşük enerjiye sahip oldukları görülmektedir. M–O bağ kuvveti daha büyük olan toprak alkali oksitlerin viskoziteleri alkali oksit sistemlerine göre daha yüksektir [109]. Toplam alkali miktarının 0,6 olduğu reçeteler için ise yumuşama sıcaklıklarının artmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.58). En düşük yumuşama noktasına ve viskoziteye yine CaO/MgO oranının 1 olduğu S04-1 kompozisyonunda ulaşılmıştır (Şekil 4.59 ve Şekil 4.60). Yüksek CaO içeren S04-15 numunesinin viskozitesi, yüksek MgO içeren S04-05 numunesinden daha düşük olup literatür bilgileriyle paralellik göstermektedir.



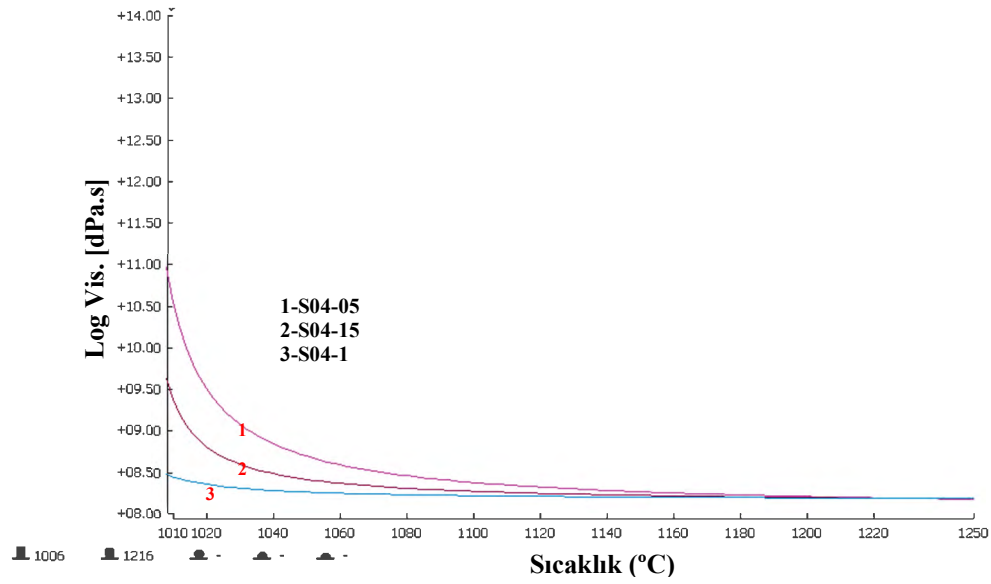
Şekil 4.57. (a) 1000°C deki iyonların aktivasyon katsayısı (b) difüzyon için aktivasyon enerjileri [110]



Şekil 4.58. S04-05, S04-1 ve S04-15 kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizleri

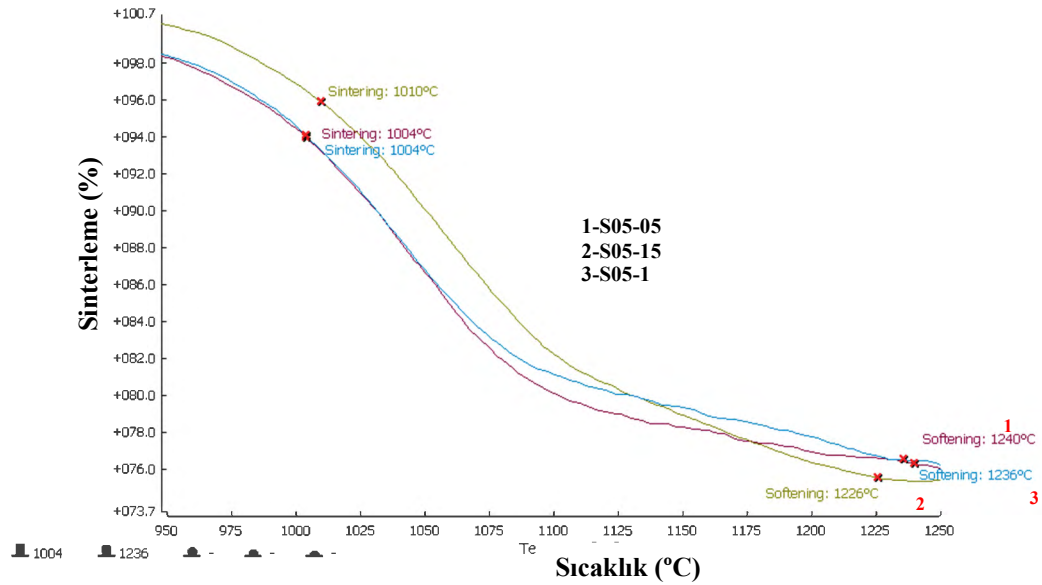


Şekil 4.59. S04-05, S04-1 ve S04-15 kompozisyonlarının CaO/MgO oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi

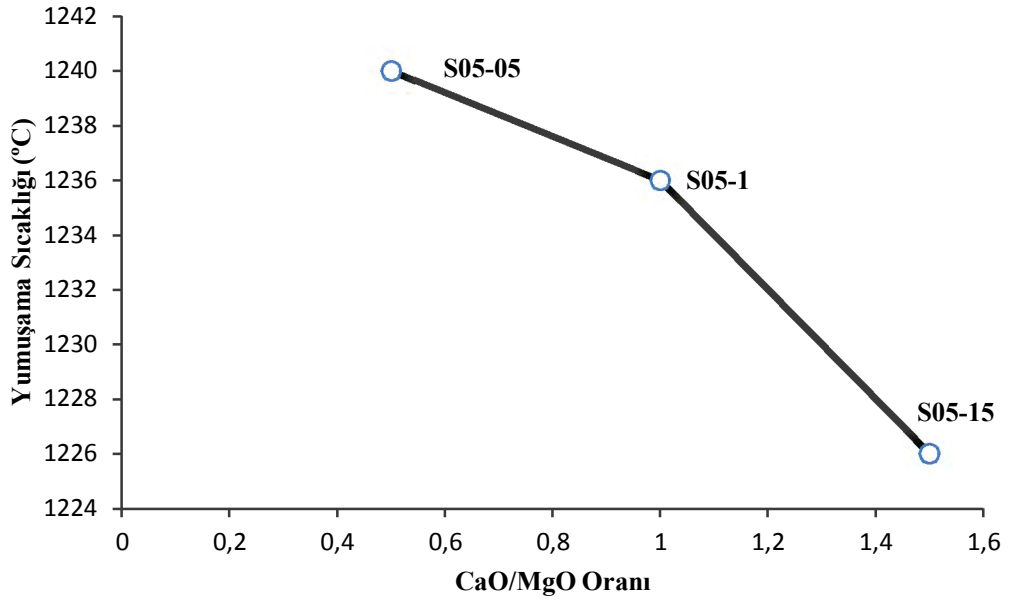


Şekil 4.60. S04-05, S04-1 ve S04-15 kompozisyonlarının sıcaklık viskozite değişimleri

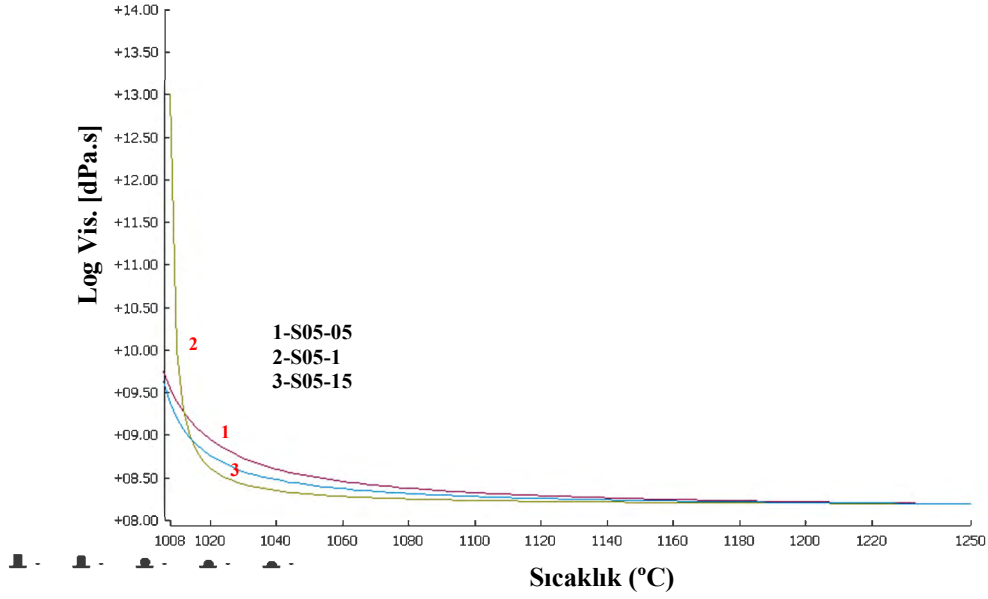
Alkali miktarının daha fazla düşürülmesi sonucunda (0,5) yumuşama sıcaklıklarının artmaya devam ettiği görülmüştür (Şekil 4.61). Ancak diğer iki gruptan (0,6 ve 0,7) farklı olarak bu grup içerisinde en düşük yumuşama ve viskozite sıcaklığına CaO/MgO oranının 1,5 olduğu reçeteden elde edilen numunelerde ulaşılmıştır (Şekil 4.62 ve Şekil 4.63).



Şekil 4.61. S04-05, S04-1 ve S04-15 kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizleri



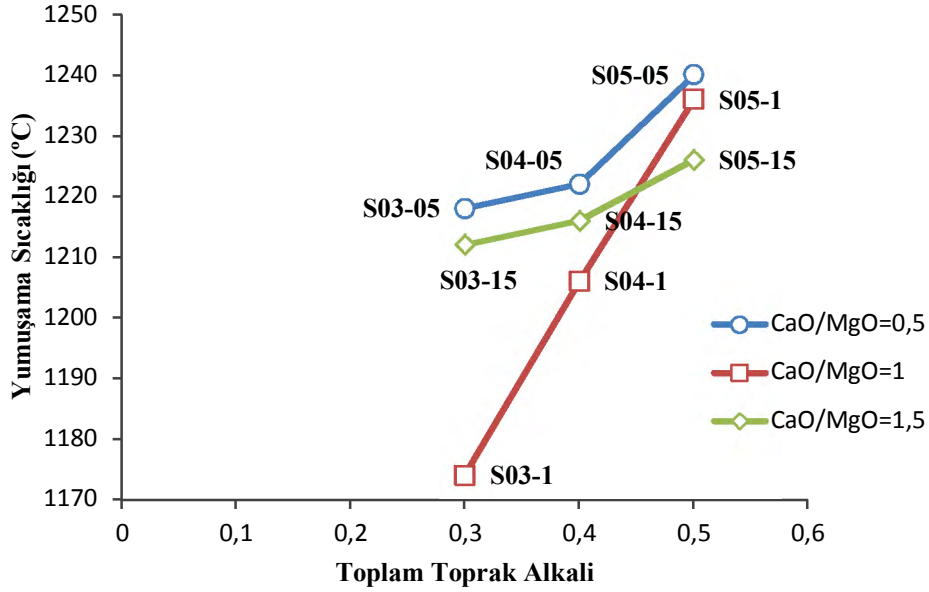
Şekil 4.62. S05-05, S05-1 ve S05-15 kompozisyonlarının CaO/MgO oranı ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi



Şekil 4.63. S05-05, S05-1 ve S05-15 kompozisyonlarının sıcaklık viskozite değişimleri

SiO₂/Al₂O₃ oranının 6,5 olduğu S25 reçetesinden elde edilen yumuşama sıcaklığı 1210°C iken bu reçeteden yola çıkılarak toprak alkali miktarı ve CaO/MgO oranının değiştirilmesiyle elde edilen S03-1 kompozisyonundan elde edilen numunede 1174°C yumuşama sıcaklığı tespit edilmiştir (Şekil 4.64). Toprak alkali miktarının daha fazla artışı ise yumuşama sıcaklıklarının ve

viskozitenin artışına sebebiyet vermiştir. Karışık alkali ve toprak alkali etkisi ile toprak alkali oksitlerin bir miktar artması yapıda kırılmaları arttırmış, ilk sıvı oluşum sıcaklığının ve viskozitenin düşmesini sağlamıştır. Ancak toprak alkali oksitlerin daha fazla artmasıyla (alkali oksitlerin azalmasıyla) daha kuvvetli bağ oluşturan toprak alkaliler, alkali oksitlerin yerini almış ve bağ mukavemeti artan ağ örgüsünün viskozitesi de yükselmiştir.



Şekil 4.64. Farklı CaO/MgO oranları için toprak alkali miktarının artması ile yumuşama sıcaklıklarının değişimi

Yumuşama sıcaklıklarındaki değişim, MgO miktarının fazla olduğu camlarda daha keskin gerçekleşirken CaO miktarının fazla olduğu camlarda daha yavaş artış göstermiştir. Literatürde karışık alkali ve toprak alkali etkisinin bulunduğu durumlarda iyon difüzyonlarının ve difüzyon aktivasyon enerjilerinin iyon boyutlarıyla değişeceği bildirilmiştir. Alkali ve toprak alkali iyon boyutlarının birbirine yaklaşması ile toprak alkali iyonların difüzyon katsayılarının artacağı ve difüzyon aktivasyon enerjilerinin paralel olarak düşeceği belirtilmiştir [74]. Nitekim yapılan çalışmalarda da daha fazla CaO içeren reçetelerden elde edilen camların yumuşama sıcaklıkları, MgO içeren camlardan daha düşük bulunmuştur. Ca iyon boyutu, Mg iyon boyutundan fazla ve Na iyonuna ise çok yakındır (Şekil 4.57). Na iyonunun potasyuma göre daha fazla bulunduğu sistemde Mg ile Ca iyonunun yer değiştirmesi iyon boyutlarını birbirine yakınlaştırmış ve difüzyon aktivasyon enerjisini düşürmüştür. Bu durum

alkali ve toprak alkali oksitlerin 1:1 oranında kullanıldığı kompozisyonlarda daha net gözlemlenmektedir.

4.3.2. İkinci grup camı faz çalışmaları

$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının sabit tutulduğu birinci grup camı faz çalışmaları sonucunda, en düşük yumuşama sıcaklığı ve viskozite değerlerine şu kompozisyon aralığında ulaşılmıştır (S03-1);

- $2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 2,5$
- $0,7 < \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} < 0,8$
- $6,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 7$
- $\text{CaO}/\text{MgO} \sim 1$
- $0,2 < \text{CaO}+\text{MgO} < 0,3$

İkinci grup camı faz çalışmalarında sadece $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarı değiştirilmiştir. Birinci grup camı faz çalışmalarında $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ toplamı 9 civarında iken 5 farklı değerde denemeler yapılmıştır (Çizelge 4.9).

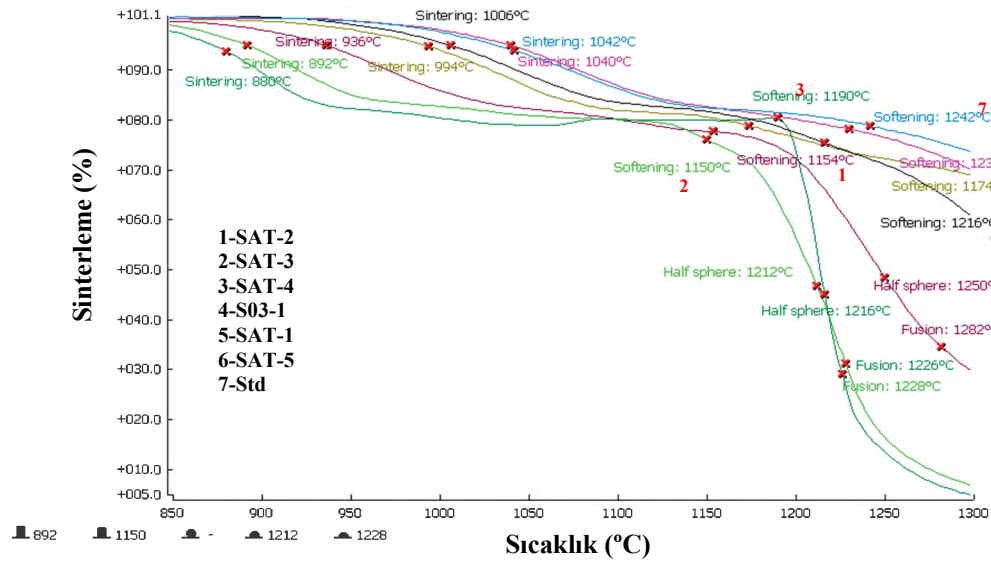
Çizelge 4.9. İkinci grup camı faz çalışmaları

Kompozisyon	$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$
Std	9,18
S03-1	9,18
SAT-1	10
SAT-2	5,72
SAT-3	4,09
SAT-4	3,61
SAT-5	2,96

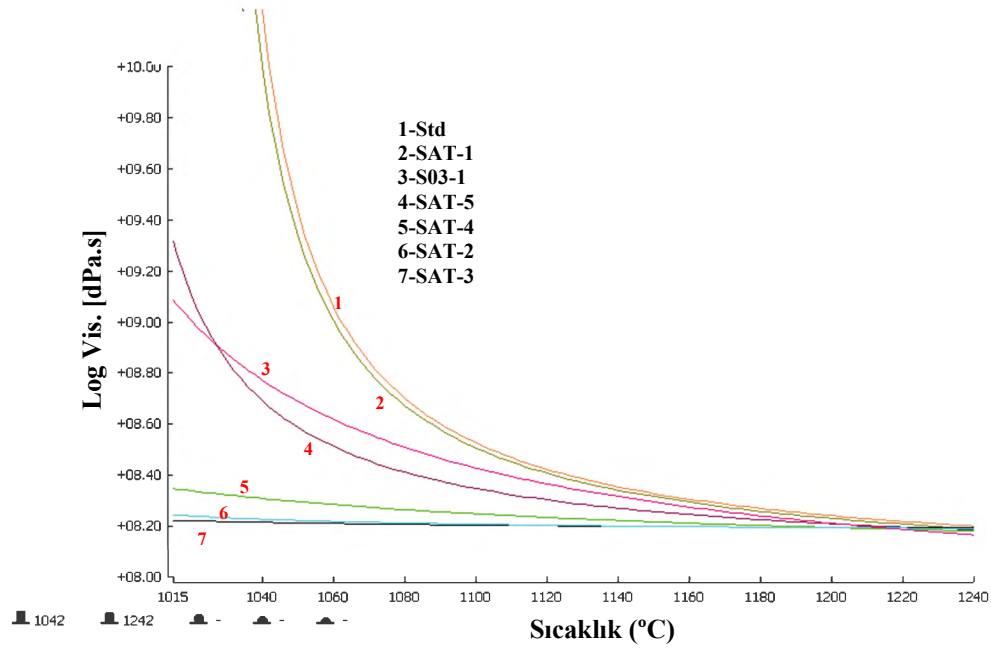
Şekil 4.65 ve şekil 4.66’da farklı $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarlarına ait sırasıyla ısı mikroskobu sonuçları ve sıcaklık viskozite değişimleri verilmiştir. $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının arttırıldığı SAT-1 kompozisyonundan elde edilen camın yumuşama sıcaklığı ve viskozitesinin S03-1 reçetesinden elde edilen cama göre artış gösterdiği tespit edilmiştir. $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının düşürüldüğü SAT-2 kompozisyonuna göre hazırlanan camlarda ise yumuşama noktasına 1154°C ’de ulaşılmış yarı küre ve ergime noktaları da tespit edilebilmiştir. SAT-3 ve SAT-4 kompozisyonlarından elde edilen numunelerde de yarı küre ve ergime noktalarına

ulaşmıştır. $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının daha fazla düştüğü SAT-3 kompozisyonu, kırılma noktasını oluşturmuştur. Bu değerden sonra yumuşama sıcaklıkları ve viskozite tekrar artmıştır (Bölüm 4.3.1.2). Daha öncede belirtildiği gibi alümina silikat yapıların viskoziteleri bağ yapılarıyla yakından ilişkilidir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı sabit tutularak $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ arttırılması daha fazla SiO_2 katkısı ile ağ yapısı güçlendirmiş ve viskoziteyi arttırmıştır. Tersine Al_2O_3 'e karşı SiO_2 'nin daha fazla azalması ise viskoziteyi düşürmüştür (Bölüm 4.3.1.2). SAT-2 ve SAT-3 kompozisyonlarından elde edilen camların viskoziteleri birbirine çok yakın ve diğer reçetelerden daha düşüktür. SAT-4 numunelerinin viskozitesi ise S03-1 camlarına çok yakındır. $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının daha fazla artması ile viskozite değerlerinin de arttığı görülmüştür.

Birinci grup camsı faz çalışmaları sonucunda elde edilen S03-1 kompozisyonunun yanında ikinci grup camsı faz çalışmaları ile S03-1 kompozisyonuna yakın viskozite değerinde SAT-4 ve daha düşük viskoziteye sahip SAT-2 ve SAT-3 kompozisyonları elde edilmiştir.



Şekil 4.65. Std, S03-1, SAT-1, SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 kompozisyonlarının ısı mikroskobu sonuçları



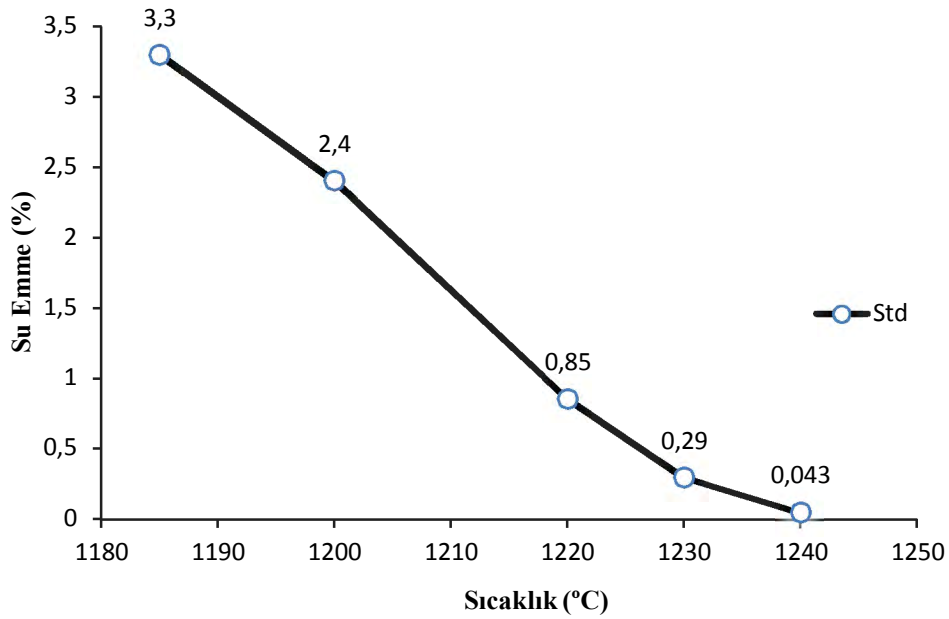
Şekil 4.66. Std, S03-1, SAT-1, SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 kompozisyonlarının sıcaklık viskozite değişimleri

4.4. Bünye Çalışmaları

Seramik sağlık gereçleri bünyesinde sinterleme mekanizması viskoz akış ile kontrol edilmektedir. Viskozite, sinterleme hızını belirleyen etkin parametrelerden biridir. Viskoz sinterleme sırasında viskoziteye bağlı olarak parçacık merkezlerinin birbirine yaklaşma hızı değişmekte ve bu değişim doğrudan yoğunlaşma hızını etkilemektedir [44]. Hem birinci hem de ikinci grup camlı faz çalışmaları neticesinde standart camlı faz kompozisyonundan daha düşük yumuşama sıcaklığına ve viskoziteye sahip S03-1, SAT-1, SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 camlı faz kompozisyonları temel alınarak bünye reçeteleri hazırlanmıştır. Çalışmalara standart reçetenin yoğunlaşma ve deformasyon davranışları tespit edilerek başlanmıştır.

Şekil 4.67 ve şekil 4.68’de standart reçeteye göre hazırlanan numunelerin sırasıyla sıcaklık ile su emme ve deformasyon değerlerinin değişimi gösterilmektedir. Çizelge 4.10’da ise standart reçeteye göre hazırlanıp pişirilen numunelerin fiziksel özellikleri verilmektedir. Sağlık gereçleri standardına göre su emme değeri % 0,5’in altında olmalıdır. Yapılan çalışmalarda ise % 0,2-0,3 aralığına göre değerlendirmeler yapılmıştır. Standart reçeteye göre hazırlanan numunelerin 1230°C’da pişirildiği ve 1240°C’de % 0,043 su emme değerine

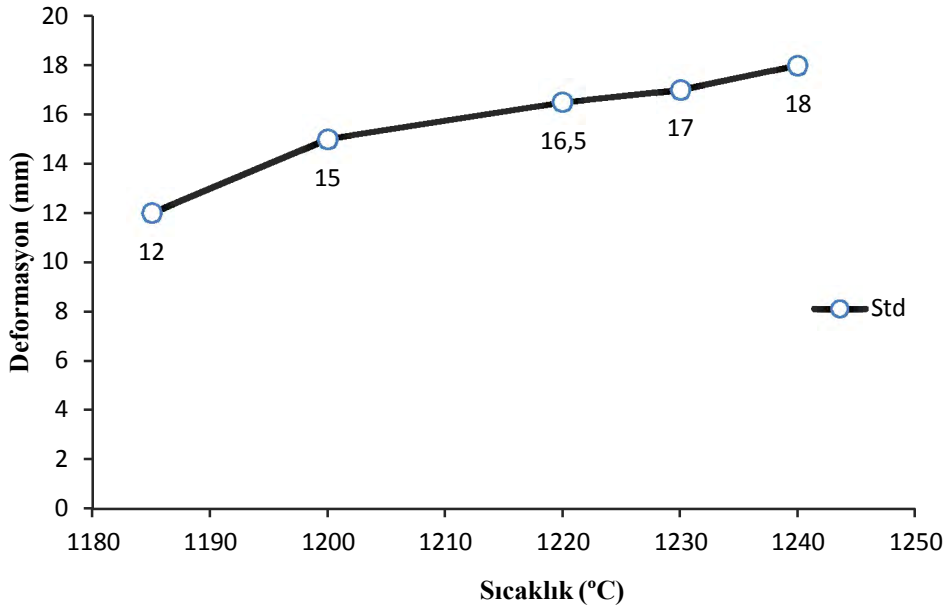
ulaştığı gözlenmiştir. Deformasyon değerleri 1230°C’de 17 mm iken 1240°C’de 18 mm’dir. Sıcaklık artışı ile deformasyon değerleri, dar bir aralıkta değişim göstermektedir. Piroplastik deformasyon, pişirim sırasında sıcaklık artışı ile beraber malzemenin yer çekimi etkisinde kendi ağırlığı altında eğilmesidir. Büyük ve karmaşık şekilli seramik sağlık gereçleri ürünleri için deformasyon davranışının belirli sınırlar dâhilinde tutulması büyük önem arz etmektedir. Deformasyon davranışları üzerinde camsı faz viskozitesinin etkisi büyüktür. Yüksek sıcaklıkla birlikte viskozitenin fazla düşüş göstermesi bünyelerin daha fazla deforme olmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.67. Standart reçeteye göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı su emme değişimi

Çizelge 4.10. Standart reçeteye göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri

Pişirim sıcaklığı 1230°C	Std
Kuru Küçülme (%)	2,47
Pişme Küçülmesi (%)	7,78
Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	30
Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	539

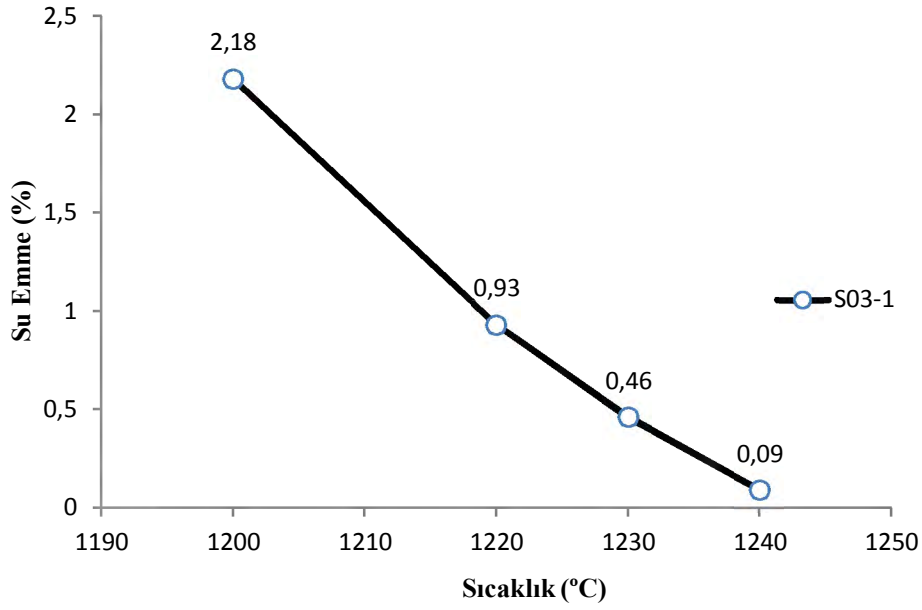


Şekil 4.68. Standart reçeteye göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı deformasyon değişimi

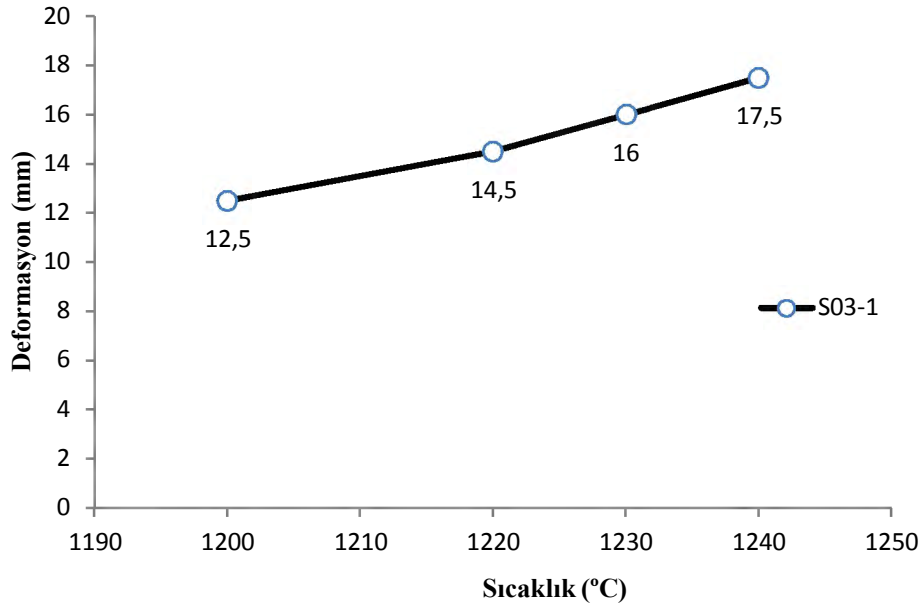
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının değişmediği birinci grup camı faz çalışmaları sonucunda elde edilen S03-1 reçetesine göre hazırlanıp pişirilen numunelerin değişen sıcaklık ile yoğunlaşma ve deformasyon davranışları sırasıyla şekil 4.69 ve şekil 4.70’de, numunelerin fiziksel özellikleri ise çizelge 4.11’de verilmektedir. S03-1 kompozisyonuna göre hazırlanan camların viskozitesi standart reçeteye göre hazırlanan camlardan daha düşük olmasına rağmen bünyelerin yoğunlaşma davranışlarında önemli bir iyileşme sağlanamamıştır. 1235°C’de pişirilebilen bünyelerin standart ile benzerlik göstererek 1240°C’de sıfır su emme değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde sıcaklık ile deformasyon değerlerinin değişimi ve numunelerin fiziksel özellikleri de farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.11. S03-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri

Piştirim sıcaklığı 1235°C	Std
Kuru Küçülme (%)	2,26
Pişme Küçülmesi (%)	7,93
Kuru Mukavemet (kg/cm^2)	28,3
Pişme Mukavemeti (kg/cm^2)	528

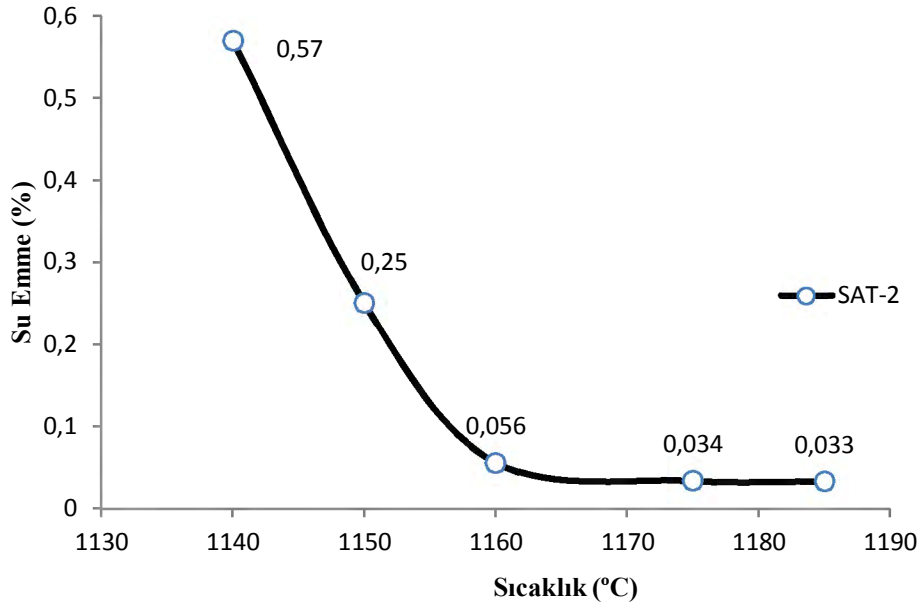


Şekil 4.69. S03-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı su emme değişimi

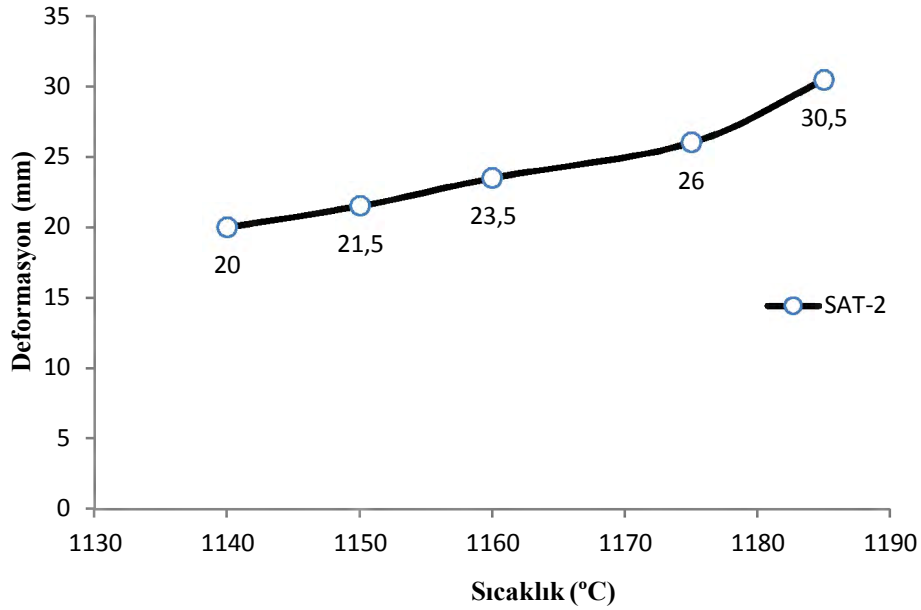


Şekil 4.70. S03-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı deformasyon değişimi

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının değiştirildiği ikinci grup camı faz çalışmalarından en düşük viskoziteye sahip SAT-2 ve SAT-3 kompozisyonlarından hazırlanan ve pişirilen bünyeler, daha düşük yoğunlaşma davranışı göstermektedir (Şekil 4.71 ve Şekil 4.73). Sıcaklık ile deformasyon değişimi ise sırasıyla Şekil 4.72 ve Şekil 4.74'de gösterilmektedir.



Şekil 4.71. SAT-2 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı su emme değişimi



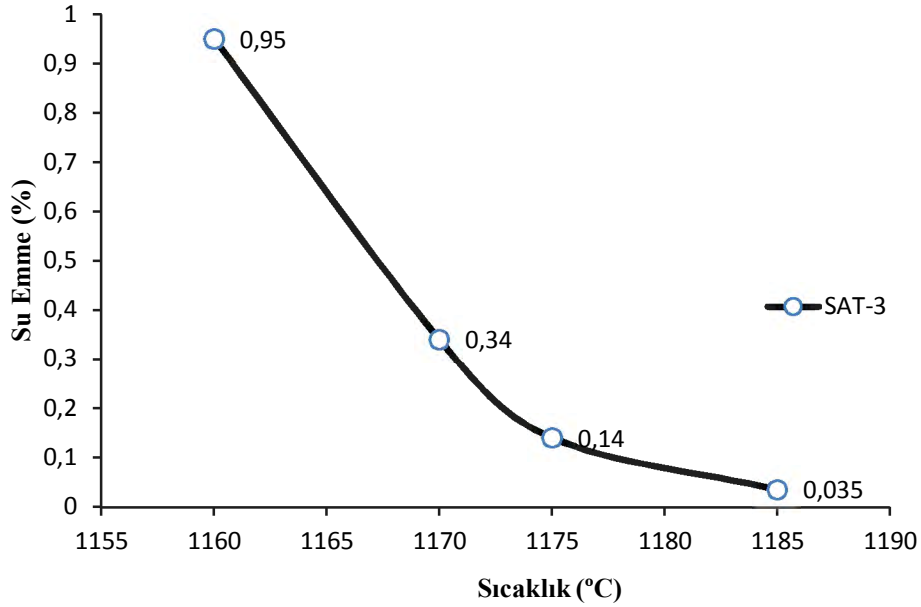
Şekil 4.72. SAT-2 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklığa bağlı deformasyon değişimi

SAT-2 kompozisyonuna göre hazırlanan bünyenin 1150°C'de pişirilebildiği görülmüştür. Standart reçeteye göre 80°C daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşan bünyelerin deformasyon davranışı incelendiğinde ise standart bünyeye göre deformasyon 4,5 mm daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.72). Düşük viskozite, bünyenin daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşmasına imkan tanırken standart bünyeye göre daha fazla deforme olmasına neden olmuştur. Bünyenin

özsüz hammadde içeriğinin artmasına bağlı olarak da kuru küçülme azalmış ve pişme küçülmesi artmıştır. Buna mukabil kuru ve pişme mukavemeti azalmıştır (Çizelge 4.12).

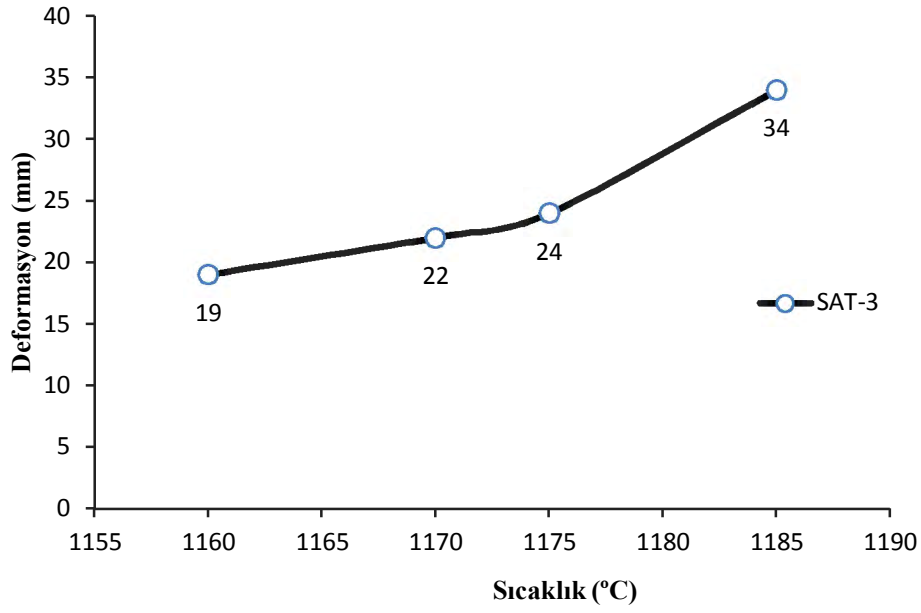
Çizelge 4.12. SAT-2 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri

Piştirim sıcaklığı 1150°C	Std
Kuru Küçülme (%)	1,74
Pişme Küçülmesi (%)	9,53
Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	19
Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	398,3



Şekil 4.73. SAT-3 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile su emme değişimi

SAT-3 kompozisyonu 1170-1175°C aralığında yoğunlaşma göstermiştir (Şekil 4.73). Aynı sıcaklık aralığındaki deformasyon ise 22-24 mm aralığında değişmektedir. SAT-3 ve SAT-2 cam viskoziteleri birbirine çok yakın olmasına rağmen SAT-3 reçetesine göre hazırlanan bünyelerin sıcaklık artışı ile deformasyon değişimlerinin daha geniş aralıkta olduğu tespit edilmiştir. 1175°C’de 24 mm olan deformasyon 10°C sıcaklık artışıyla 34 mm olmaktadır. Bu derece ani değişimler ısı homojenliğinin sağlanamadığı koşullarda olumsuz sonuçlar meydana getirebilmektedir. Fiziksel özellikler SAT-2 kompozisyonuna göre hazırlanan bünyeler ile benzerlik göstermektedir (Çizelge 4.13).

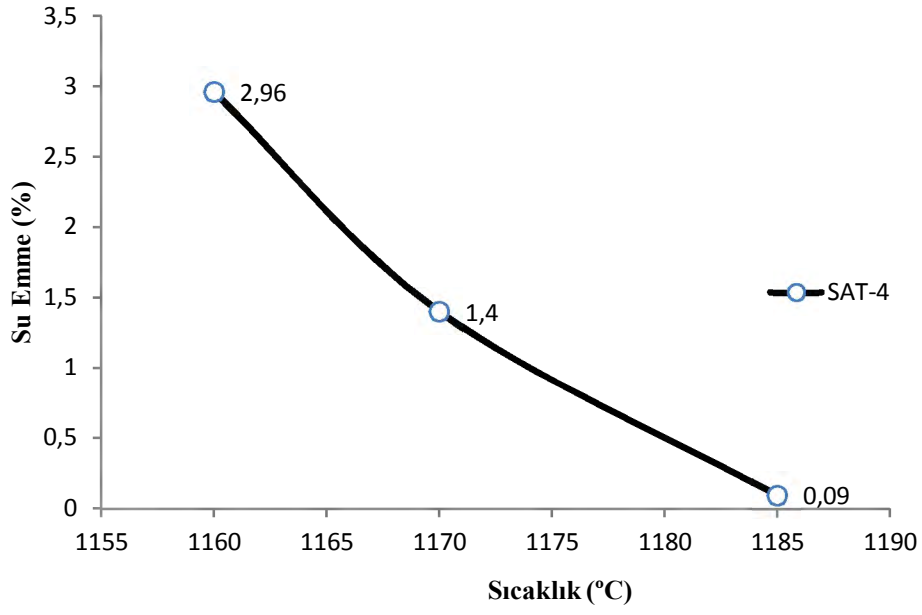


Şekil 4.74. SAT-3 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile deformasyon değişimi

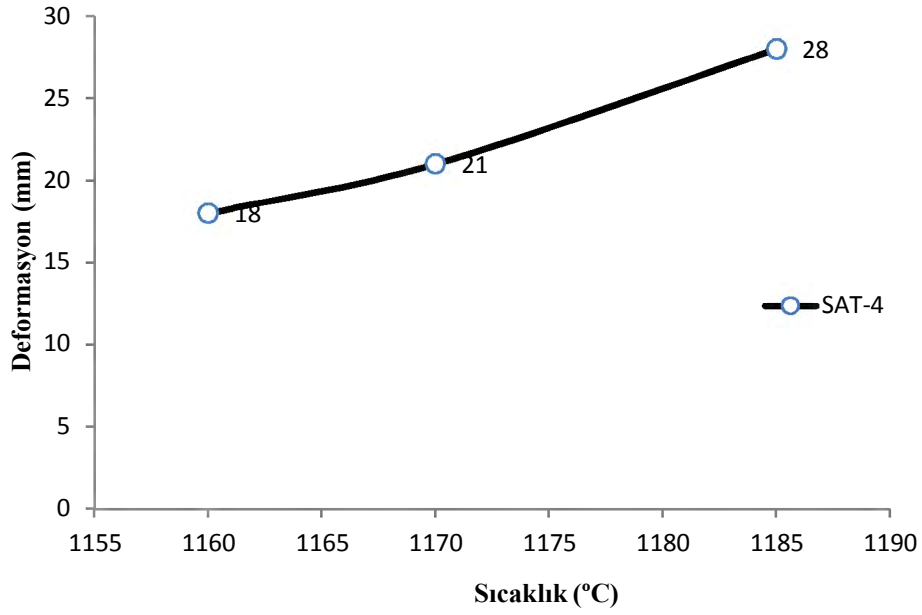
Çizelge 4.13. SAT-3 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri

Piştirim sıcaklığı 1170°C	Std
Kuru Küçülme (%)	1,53
Pişme Küçülmesi (%)	9,86
Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	17,3
Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	334,6

SAT-4 kompozisyonuna göre hazırlanıp pişirilen numunelerin sıcaklık artışı ile su emme ve deformasyon davranışları sırasıyla şekil 4.75 ve şekil 4.76'da verilmektedir. 1180-1185°C aralığında yoğunlaşan bünyelerin bu aralıktaki deformasyon değeri 25-28 mm arasında değişmektedir. SAT-4 numunelerinin deformasyon değişimi, SAT-3 kompozisyonlarında olduğu gibi geniş bir aralıktadır. Bünyeye ait fiziksel özellikler ise çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.75. SAT-4 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile su emme değişimi



Şekil 4.76. SAT-4 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile deformasyon değişimi

Çizelge 4.14. SAT-4 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri

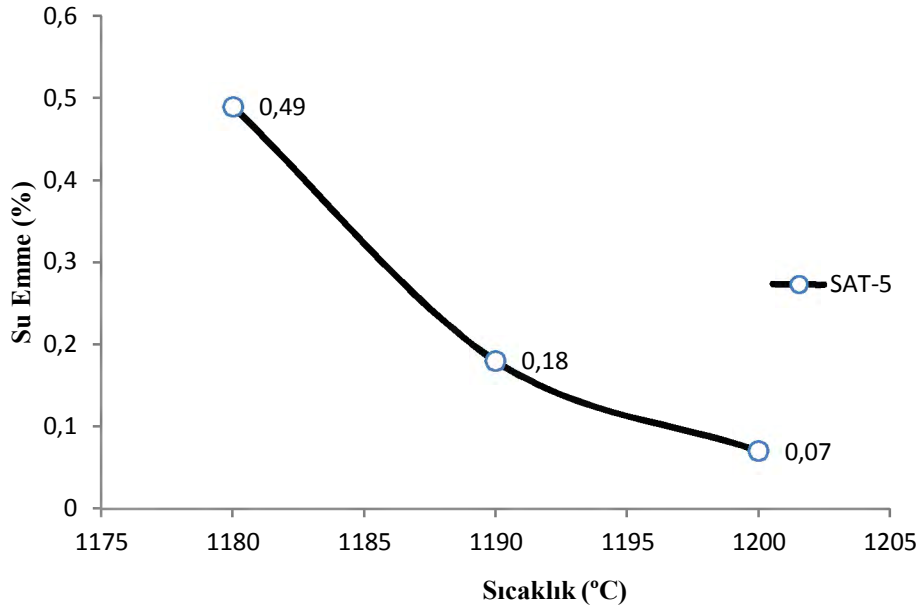
Piştirim sıcaklığı 1180°C	Std
Kuru Küçülme (%)	1,15
Pişme Küçülmesi (%)	8,98
Kuru Mukavemet (kg/cm²)	13
Pişme Mukavemeti (kg/cm²)	324,4

SiO₂+Al₂O₃ miktarının en düşük miktarda bulunduğu SAT-5 kompozisyonu 1185-1190°C aralığında yoğunlaşırken bu sıcaklık aralığında deformasyon 26-28 mm aralığındadır (Şekil 4.77 ve Şekil 4.78). 1190°C'dan 1200°C'ye 10°C'lik sıcaklık artışı, ani deformasyon değişimine yol açmıştır. SAT-5 reçetesine göre hazırlanan bünyenin fiziksel özellikleri ise çizelge 4.15'de verilmiştir.

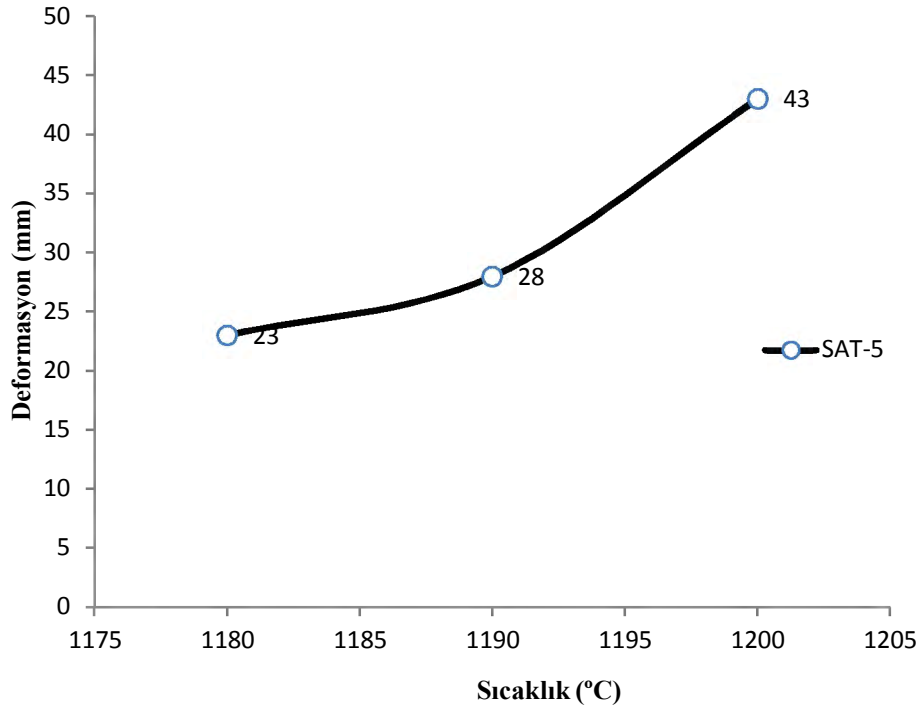
SiO₂+Al₂O₃ miktarının düşürüldüğü ve daha düşük viskoziteye sahip SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 bünyelerinin daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaştıkları görülmüştür. Sadece SiO₂+Al₂O₃ miktarının değişmediği S03-1 bünyesi için belirgin bir fark oluşmamıştır. SAT-5 bünyesindeki viskozite değişiminin diğer üç bünyeye göre daha geniş aralıkta olması yüksek sıcaklıklardaki ani deformasyon artışını açıklamaktadır. En düşük viskoziteye sahip SAT-2 kompozisyonunda ise en düşük yoğunlaşma sıcaklığı elde edilmiştir. Deformasyon davranışları incelendiğinde ise diğer bünyelerden daha dar bir aralıkta değişim gösterdiği tespit edilmiştir. İlk sıvı oluşumunun düşük sıcaklıklarda başlaması ve diğer bünyelere göre (SAT-3 ve SAT-4) daha yüksek sıcaklıklarda ergime davranışı sergilemesi (Şekil 4.65 ve Şekil 4.66) daha geniş bir sıcaklık aralığı oluşturmuştur. Dolayısıyla hem yoğunlaşma hem de deformasyon davranışları diğer bünyelere göre daha iyi sonuç vermiştir.

Çizelge 4.15. SAT-5 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri

Piştirim sıcaklığı 1190°C	Std
Kuru Küçülme (%)	1,21
Pişme Küçülmesi (%)	9,13
Kuru Mukavemet (kg/cm²)	12,2
Pişme Mukavemeti (kg/cm²)	311,7



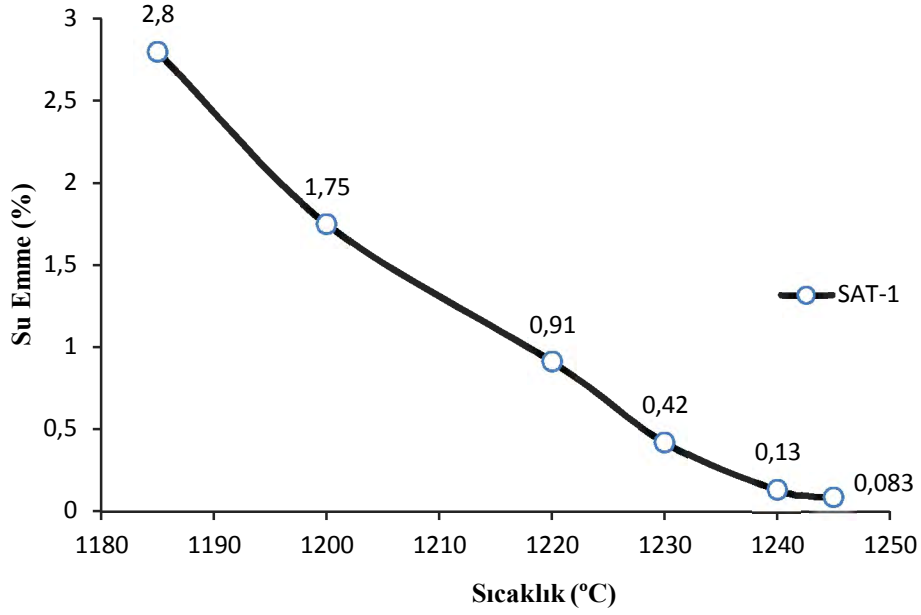
Şekil 4.77. SAT-5 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile su emme değişimi



Şekil 4.78. SAT-5 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile deformasyon değişimi

Bünyenin yoğunlaşma davranışları viskozite ile paralellik gösterirken deformasyon eğilimlerinin aynı doğrultuda olmadığı görülmüştür. Viskozitenin yükseldiği SAT-4 ve SAT-5 gibi reçetelerde deformasyon da artış göstermiştir. $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ toplamının düşük miktarlarda olduğu bu bünyelerde deformasyona karşı direnç azalmıştır. Bunun yanında $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının en yüksek seviyede

olduğu SAT-1 reğetesini ile deformasyon azalmış ve yoğunlaşma sıcaklıkları standart bünyesinin yoğunlaşma sıcaklıklarına yaklaşmıştır (şekil 4.79 ve şekil 4.80).

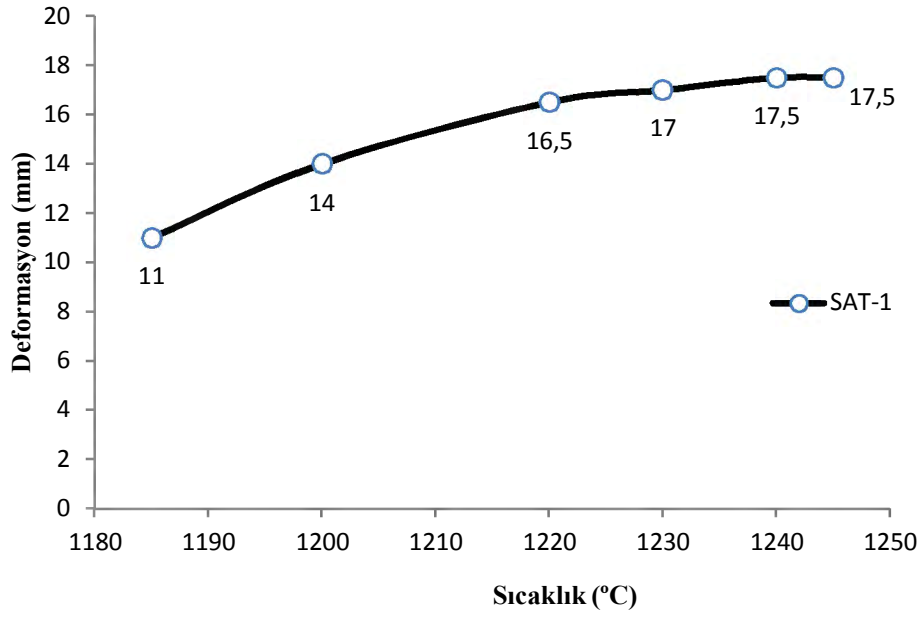


şekil 4.79. SAT-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile su emme değişimi

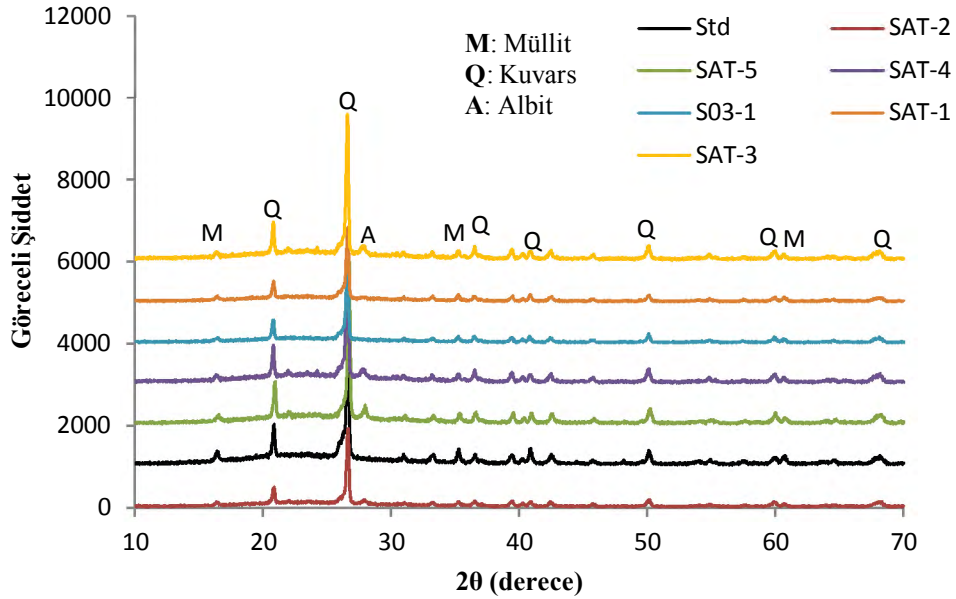
Çizelge 4.16’da SAT-1 bünyesinin fiziksel özellikleri verilmiştir. Standart ve S03-1 kompozisyonlarıyla benzer davranışlar sergilemektedir. Tüm bünye reçetelerine ait XRD analizi şekil 4.81’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.16. SAT-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin fiziksel özellikleri

Pişirim sıcaklığı 1240°C	Std
Kuru Küçülme (%)	2,03
Pişme Küçülmesi (%)	8,07
Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	28
Pişme Mukavemeti (kg/cm ²)	542



Şekil 4.80. SAT-1 reçetesine göre hazırlanan numunelerin sıcaklık ile deformasyon değişimi



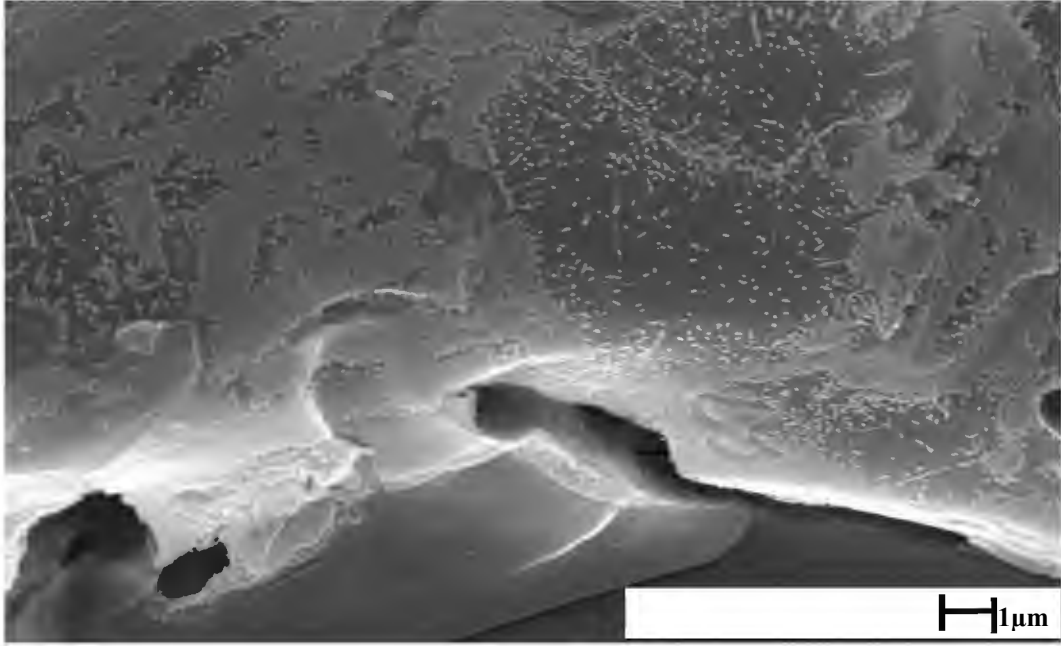
Şekil 4.81. Std, S03-1, SAT-1, SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 bünyelerinin XRD analiz sonuçları

XRD analiz sonuçları incelendiğinde, standart reçete ile benzer özellik gösteren S03-1 ve SAT-1 numuneleri için oluşan fazlar standart bünye ile aynıdır. Düşük sıcaklıkta pişme eğilimleri gösteren SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 bünyelerinde ise farklı olarak kalıntı albite rastlanmıştır. En düşük yoğunlaşma sıcaklığının elde edildiği SAT-2 bünyesinde saptanan albit pikinin şiddeti ise

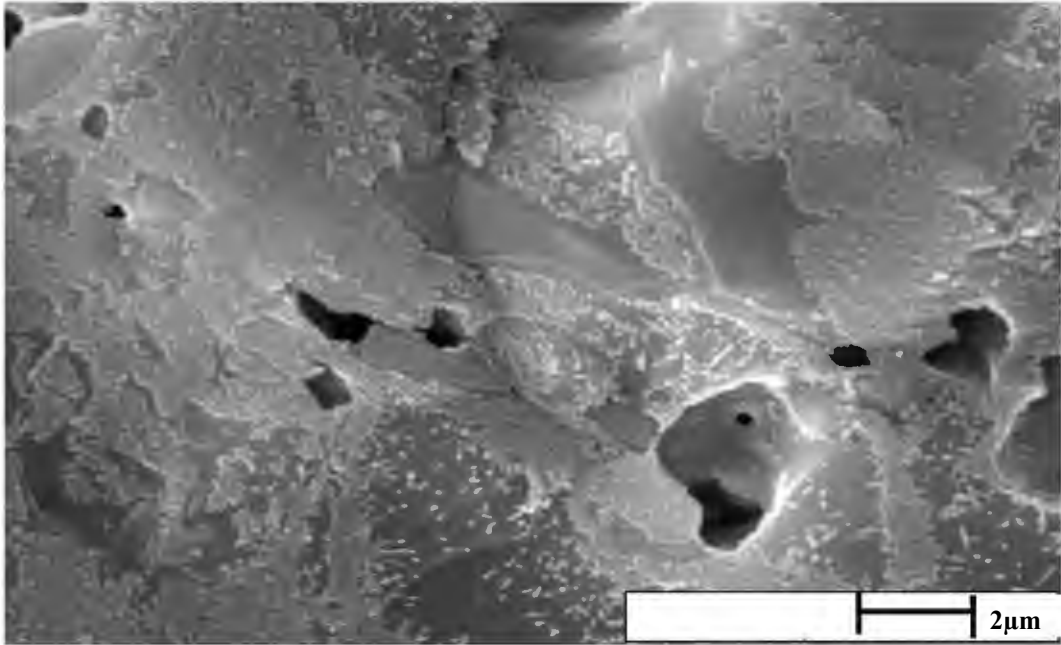
diğer bünyelerden daha düşüktür. $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ toplamının azaldığı kompozisyonlardan oluşturulan bünyelerde cam faz miktarının düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 4.17). En düşük $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ toplamına sahip SAT-5 bünyelerinde bulunan kalıntı albit miktarı, düşük sıcaklıkta yoğunlaşan diğer bünyelerden yüksektir. Bunun yanında cam faz miktarı da düşüktür. En düşük yoğunlaşma sıcaklığının elde edildiği SAT-2 ve SAT-3 bünyelerinde ise amorf faz oluşumu daha fazladır. Dolayısıyla düşük viskozitede daha fazla miktarda camsı fazın oluşumu bu iki bünyenin diğer bünyelere kıyasla daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesini sağlamıştır. Daha düşük viskozitede camsı faz içermelerine rağmen daha az deformasyon eğiliminde olmaları ise daha fazla müllit kristali oluşumuyla açıklanabilir. Porte ve ark. [111] yaptığı çalışmada piropplastik deformasyonu, malzemenin yüksek sıcaklıkta gösterdiği sürünme davranışıyla açıklanmıştır. Vitrifiye bünyede oluşan cam fazın farklı bölgelerinden alınan sonuçlara göre viskoelastik davranışlardan kaynaklanan gerilimlerin her bir alan için farklı olduğu ve farklı sürünme davranışlarına neden olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca sürünmeyi kontrol eden faktörün sıvı fazın kompozisyonundan çok kristal fazların hacim fraksiyonu olduğu belirtilmiştir. Kristal faz miktarının arttığı bünyelerde viskozitede artış göstermiş ve deformasyon azalmıştır. Benzer şekilde kristal faz miktarının arttığı SAT-2 ve SAT-3 bünyelerinde de deformasyon azalmıştır. En düşük deformasyon değerine sahip ve sıcaklıkla daha dar deformasyon değişim aralığı gösteren bünye, en fazla müllit kristalleri içeren SAT-2 bünyesi olmuştur. Şekil 4.82 ve şekil 4.83’de sırasıyla SAT-3 ve SAT-2 mikroyapıları verilmektedir. Her iki bünye için yoğun olarak gelişen birincil müllitlerin yanında daha az miktarda aspekt oranı yüksek ikincil müllitler gözlenmiştir.

Çizelge 4.17. SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 bünyeleri için kantitatif faz analizi

	Albit	Müllit	Kuvars	Amorf Faz
SAT-2	2,33 ± 0,09	13,726 ± 0,129	23,44 ± 0,143	60,494 ± 1,167
SAT-3	3,427 ± 0,232	12,047 ± 0,305	24,984 ± 0,322	59,539 ± 0,886
SAT-4	3,65 ± 0,16	11,202 ± 0,196	27,848 ± 0,244	57,29 ± 2,64
SAT-5	6,236 ± 1,017	11,015 ± 0,778	25,688 ± 0,41	57,058 ± 1,591



Şekil 4.82. SAT-3 mikroyapısı



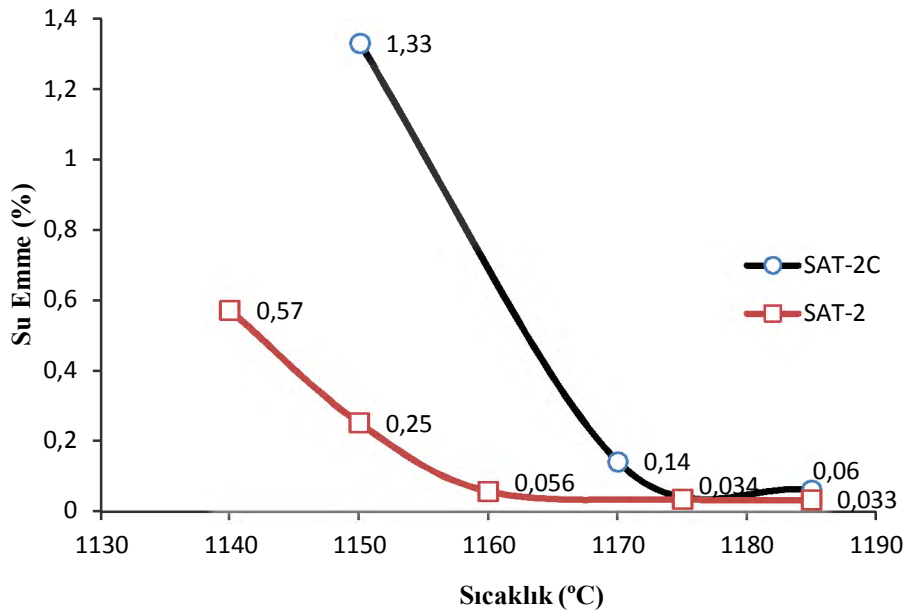
Şekil 4.83. SAT-2 mikroyapısı

4.4.1. Toprak alkali ve alkali oksitlerin bünyeye etkisi

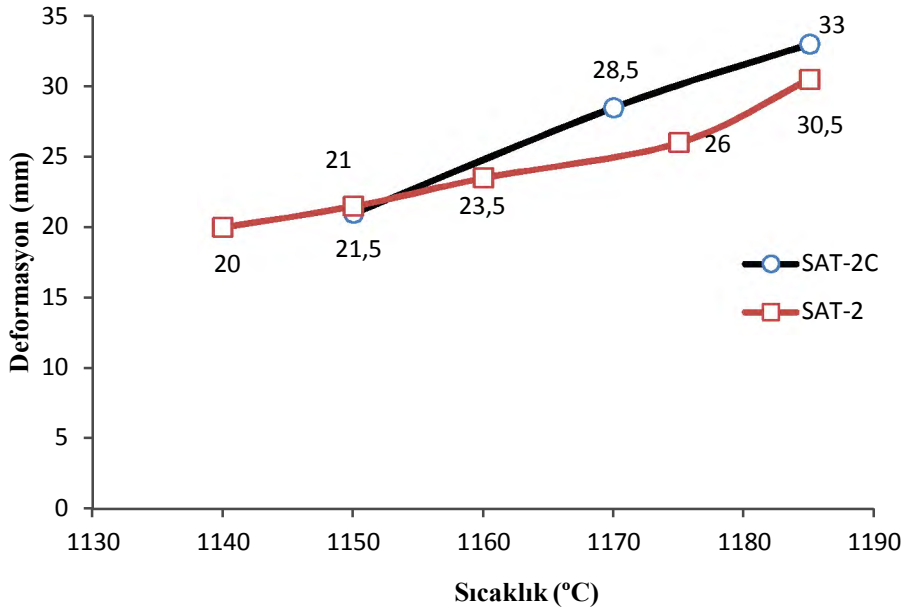
Düşük viskoziteye sahip camsı faz kompozisyonlarından bünye reçeteleri oluşturularak yoğunlaşma ve deformasyon davranışları incelenmiştir. 1150°C’de pişirilen SAT-2 bünyesi, diğer bünyelere nazaran daha dar aralıklarda deformasyon değişimi göstermektedir. Ancak yoğunlaştığı sıcaklık aralığındaki

deformasyon değerleri kabul edilen ölçüler dâhilinde olmasına rağmen (<25 mm) standart bünyeden yüksektir. Bu bölümdeki çalışmalarda SAT-2 kompozisyonu referans alınmış ve iyileştirme bünye üzerinden yapılmıştır.

SAT-2 bünye kompozisyonunda toplam alkali miktarı, alkali oksitlerin oranı, $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ gibi parametreler sabit tutularak sadece toprak alkalilerin toplam toprak alkali miktarı da sabit kalacak şekilde miktarları değiştirilmiştir. MgO toprak alkalisinin yerine CaO'in ve CaO toprak alkalisinin yerine MgO'in kullanıldığı iki reçete hazırlanmıştır. MgO miktarının fazla olduğu kompozisyon SAT-2M, CaO miktarının fazla olduğu reçete ise SAT-2C olarak kodlanmıştır. SAT-2C kompozisyonuna göre hazırlanıp pişirilen numuneler, SAT-2 bünyelerine göre daha yüksek sıcaklıkta yoğunlaşmıştır. 1165-1170°C aralığında pişirilebilen bünyelerin deformasyon değerleri 27-28,5 mm aralığında değişmektedir (Şekil 4.84 ve Şekil 4.85).



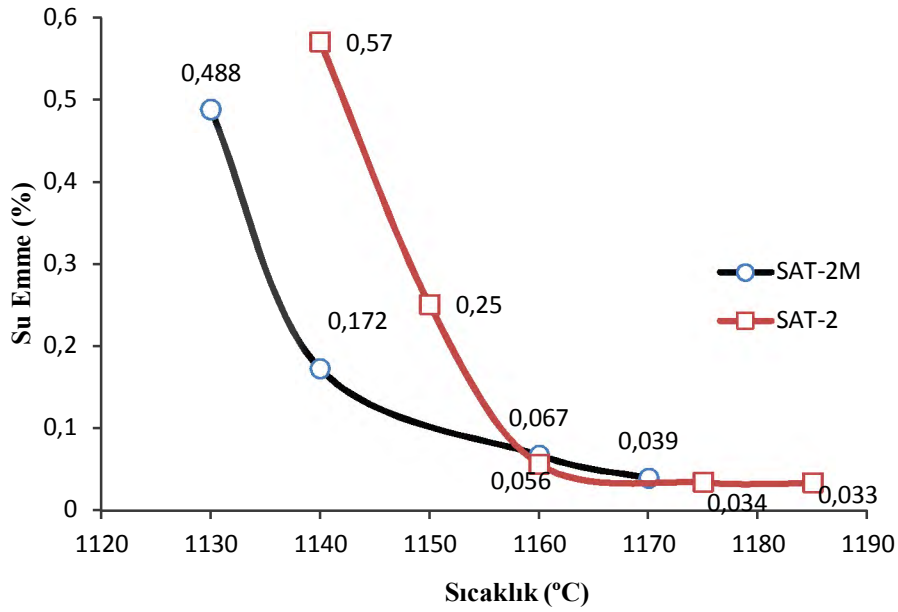
Şekil 4.84. SAT-2 ve SAT-2C reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi



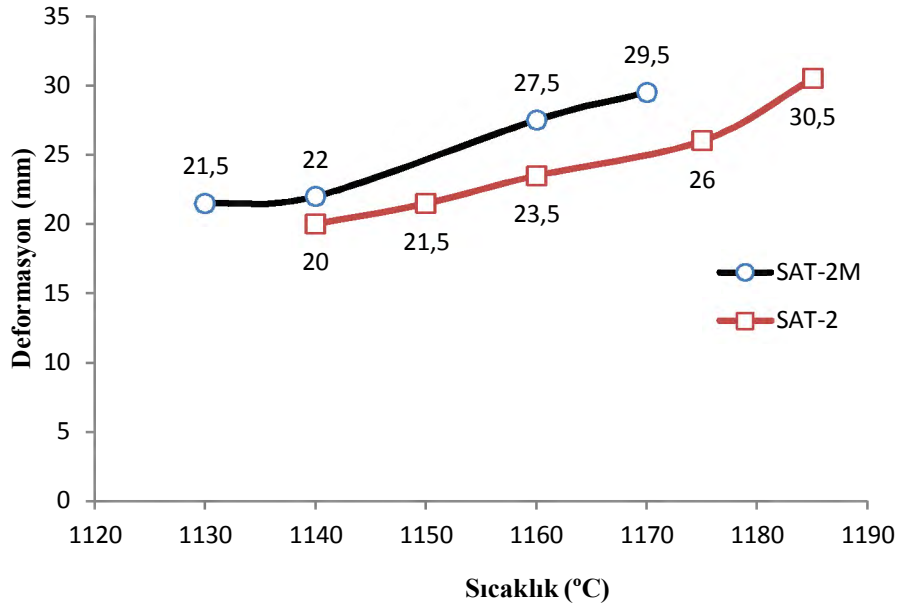
Şekil 4.85. SAT-2 ve SAT-2C reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi

Şekil 4.86 ve şekil 4.87’de SAT-2M numunelerinin sırasıyla su emme ve deformasyon davranışları verilmektedir. MgO içeriğinin fazla olduğu bünyelerde yoğunlaşma 1140°C’de gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıktaki deformasyon değeri ise 22 mm’dir. Camsı faz çalışmalarında CaO viskoziteyi MgO’ye göre daha fazla düşürürken bünye üzerinde aynı etkiyi göstermemiştir. MgO’in CaO ile yer değişimi yoğunlaşma sıcaklıklarını arttırmıştır. Bunun yanında CaO’in MgO ile yer değiştirilmesi pişirim sıcaklıklarını SAT-2 kompozisyonuna göre 10-15°C düşürmüştür. CaO bünyenin yoğunlaşma davranışlarını olumsuz yönde etkilemiştir. Kil içerikli seramik bünyelerde alkali (Na, K) ve özellikle toprak alkali (Mg, Ca) ergiticilerinin davranışları farklı olabilmektedir. Pişmiş bünyelerde alkali oksitler daha çok 1000°C civarında sıvı faz oluşumunu tetiklerken toprak alkali oksitler 850°C’de başlayan reaksiyonlar ile yüksek sıcaklıklarda yeni bileşikler oluşturma eğiliminde olduklarından vitrifikasyonu sınırlandırabilirler [112]. CaO’in bileşik oluşturma eğilimi MgO’dan daha fazladır. Şekil 4.88’de alkali ve toprak alkali oksitler için cam oluşum bölgeleri gösterilmiştir [104]. Şartlı cam yapıcı oksit olan Al_2O_3 , cam oluşumunu geliştirmektedir. Metal katyon çeşidine göre alümina silikat camlarının oluşum aralıkları değişmektedir. Al içermeyen ikili metal oksit-silika eriyiklerinin cam

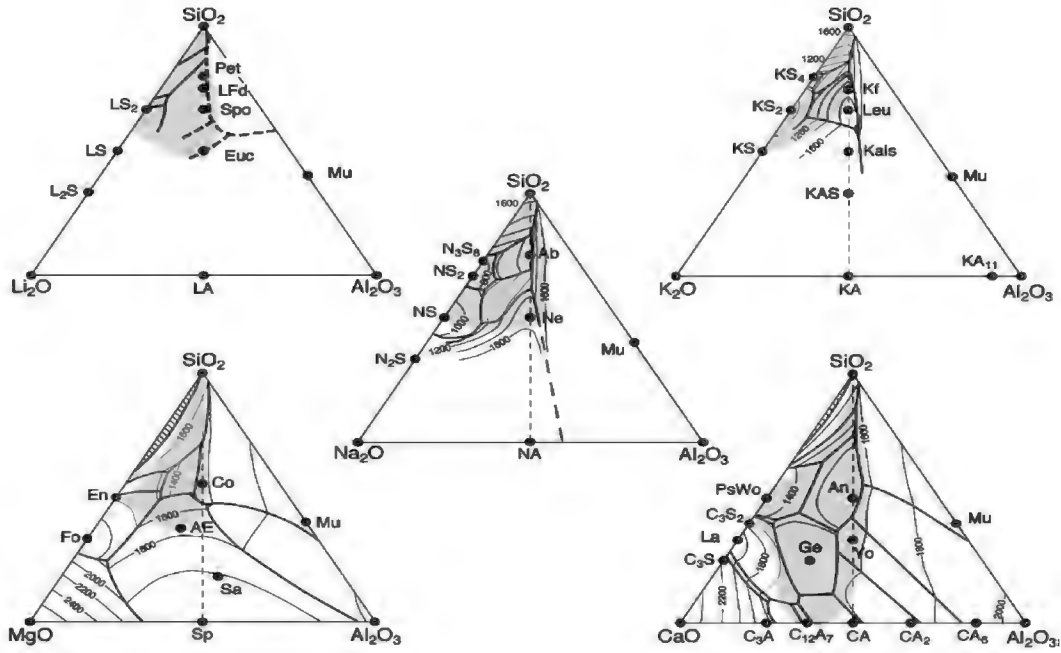
oluşturma aralığı alkali oksitlerde toprak alkalilere göre daha geniştir. CaO sistemi incelendiğinde diğer alkali oksitler ve MgO'e göre daha geniş kompozisyon aralığında cam oluşturabilmektedir. Ancak diğer sistemlerle karşılaştırıldığında CaO-SiO₂ ve CaO-Al₂O₃ ikili sistemlerinde oluşan eriyikten kristalleşebilecek kararlı birçok bileşik meydana getirebilmektedir [104]. Dolayısıyla bu durum vitrifikasyonu sınırlandırabilmektedir. Magnezyumca zengin SAT-2M bünyesi daha reaktif davranmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda da MgO'in daha düşük viskozitede daha fazla miktarda sıvı faz oluşturarak yoğunlaşma sıcaklıklarını düşürdüğü belirtilmiştir [113, 114]. Yoğunlaştığı sıcaklık için (1140°C) 22 mm olan deformasyon değeri, SAT-2 bünyesinin deformasyon miktarına yakındır. Bununla birlikte sıcaklık yükseldikçe deformasyon hızı SAT-2 bünyesine göre azalmaktadır.



Şekil 4.86. SAT-2 ve SAT-2M reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi



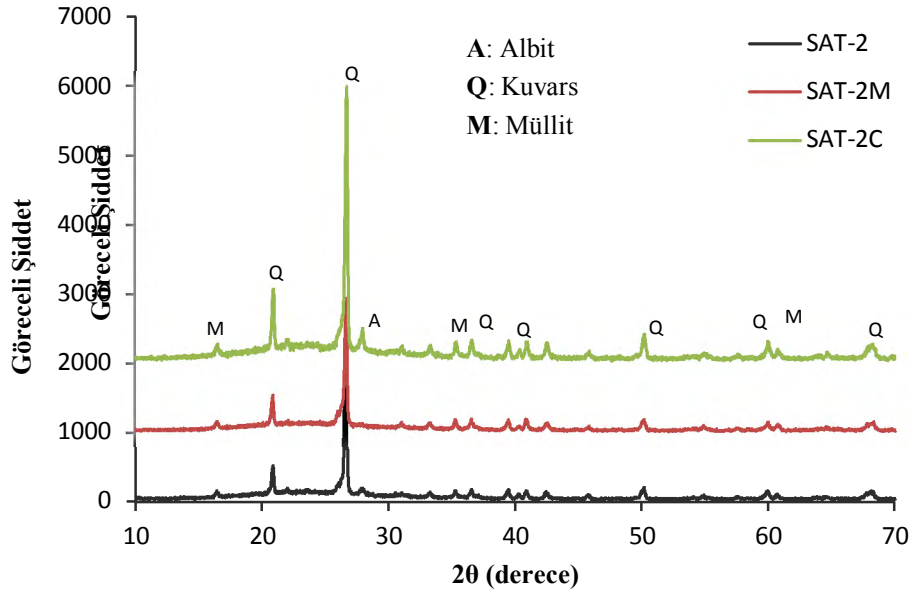
Şekil 4.87. SAT-2 ve SAT-2M reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi



Şekil 4.88. Alümina silikat sistemlerinde cam oluşum bölgeleri [104]

Şekil 4.89’da SAT-2, SAT-2M ve SAT-2C bünyelerine ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Pişirim sonrasında ergimeden kalan albit SAT-2M bünyesinde gözlenmezken, SAT-2C bünyesinde tespit edilen pik şiddeti SAT-2’den daha yüksektir. Magnezyum miktarı yüksek bünye daha reaktif

davranmaktadır. Fazla miktarda kalsiyum içeren bünyede ise hem pişirim sıcaklıkları hem de kalıntı albit miktarı artmaktadır.

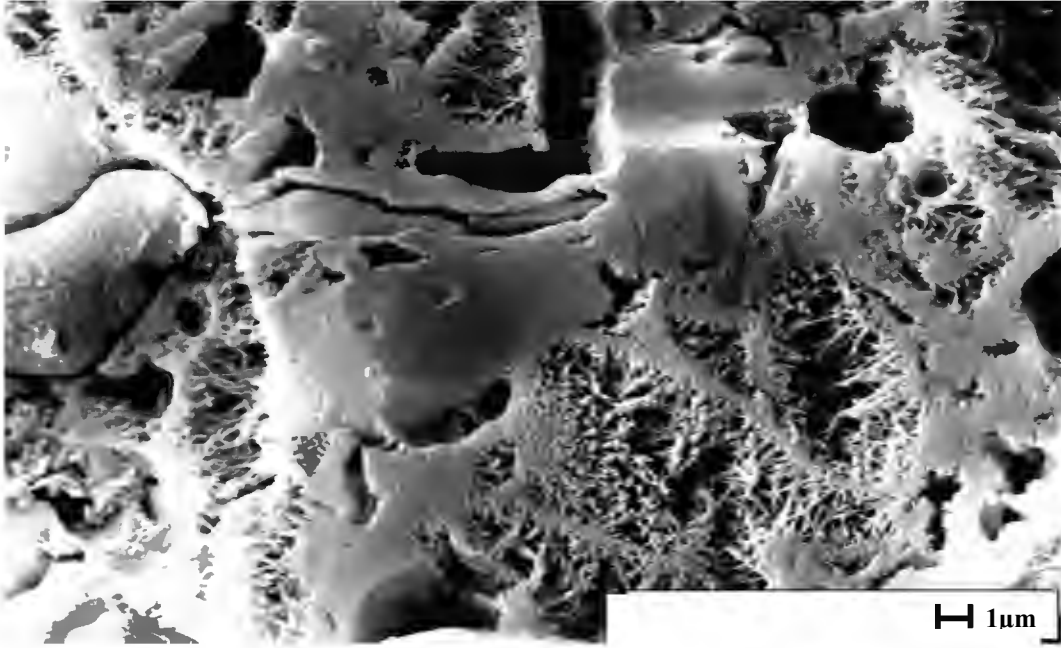


Şekil 4.89. SAT-2, SAT-2M ve SAT-2C reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi

SAT-2M bünyesinde kalıntı albitlerin çözünmesinin yanında SAT-2 bünyesine göre müllit faz miktarının da arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.18). Kantitatif faz analizleri Maud programı kullanılarak yapılmıştır. Dolayısıyla daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşan SAT-2M bünyesinin deformasyon değişim aralığı SAT-2 bünyesine göre daha da daralmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi kristal faz miktarının artması yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça deformasyon eğilimini azaltmaktadır. Şekil 4.90'da SAT-2M bünyesinin mikroyapısı incelendiğinde müllit kristallerinin SAT-2 bünyesinde mevcut müllit kristallerine göre aspekt oranlarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.83). Literatürde kristal faz miktarının yanında şeklinin de piroplastik deformasyonu etkilediği belirtilmiştir [115]. Ferreira ve ark. [116] yaptığı bir çalışmada müllit kristal şekillerinin piroplastik deformasyon üzerindeki etkisi vurgulanmış ve aspekt oranı azalan müllit kristallerinin piroplastik deformasyonu arttırdığı ifade edilmiştir. Bu sebeple hem müllit miktarının hem de aspekt oranının artması SAT-2M bünyesinin deformasyon eğilimini azaltmıştır.

Çizelge 4.18. SAT-2 ve SAT-2M bünyelerine ait kantitatif faz analizi

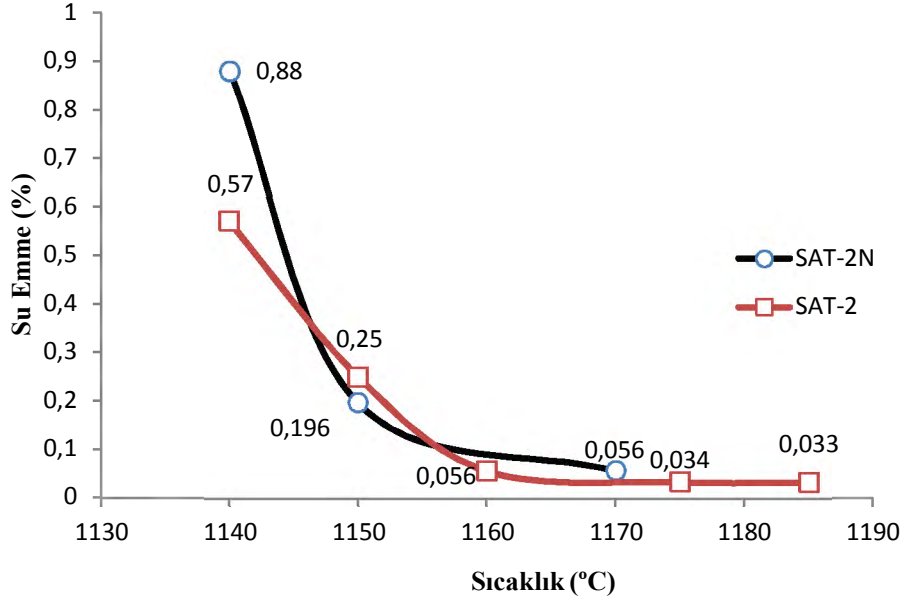
	Albit	Müllit	Kuvars	Amorf Faz
SAT-2	2,33 ± 0,09	13,726 ± 0,129	23,44 ± 0,143	60,494 ± 1,167
SAT-2M	-	16,936 ± 0,346	24,481 ± 0,245	58,581 ± 1,91



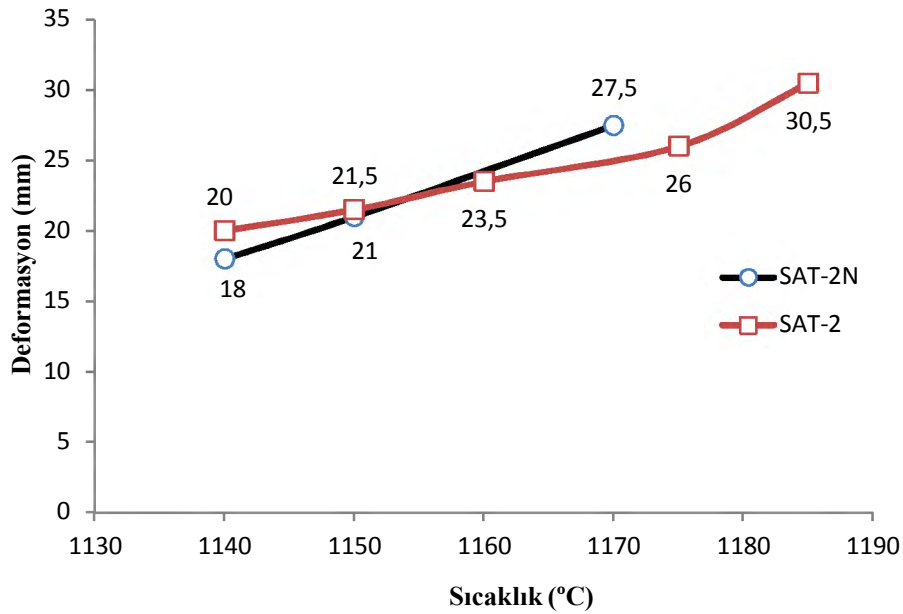
Şekil 4.90. SAT-2M mikroyapısı

Alkali oksit çalışmaları için aktivitesi daha düşük olan K_2O , aktivitesi daha yüksek olan Na_2O ile yer değiştirilmiş SAT-2 ve SAT-2M reçeteleri temel alınarak sırasıyla SAT-2N ve SAT-2MM kodlu iki yeni kompozisyon geliştirilmiştir. Reçetelerden K-feldispat çıkarılmış ve bu sayede reçete maliyetlerinin de düşürülmesi amaçlanmıştır. SAT-2N reçetesine göre hazırlanıp pişirilen numunelere ait su emme ve deformasyon davranışları sırasıyla şekil 4.91 ve şekil 4.92’de verilmektedir. SAT-2 bünyesi $1150^\circ C$ ’de yoğunlaşırken Na_2O miktarı yüksek olan SAT-2N bünyesi de hemen hemen aynı sıcaklıkta pişirilmiştir. Tüm alkali dengesinin sağlanarak hazırlandığı camsı faz kompozisyonunda Na_2O camsı faz viskozitesini düşürmüştür. Düşük camsı faz varlığında SAT-2 bünyesi, standart bünyeye göre yaklaşık $80^\circ C$ daha düşük sıcaklıkta sinterlenmiştir. Aktivitesi daha yüksek Na_2O ’in K_2O ile yer değiştirmesi alkalice doygun sistem üzerinde büyük bir değişiklik meydana getirmemiştir. Deformasyon davranışları için de herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Aynı

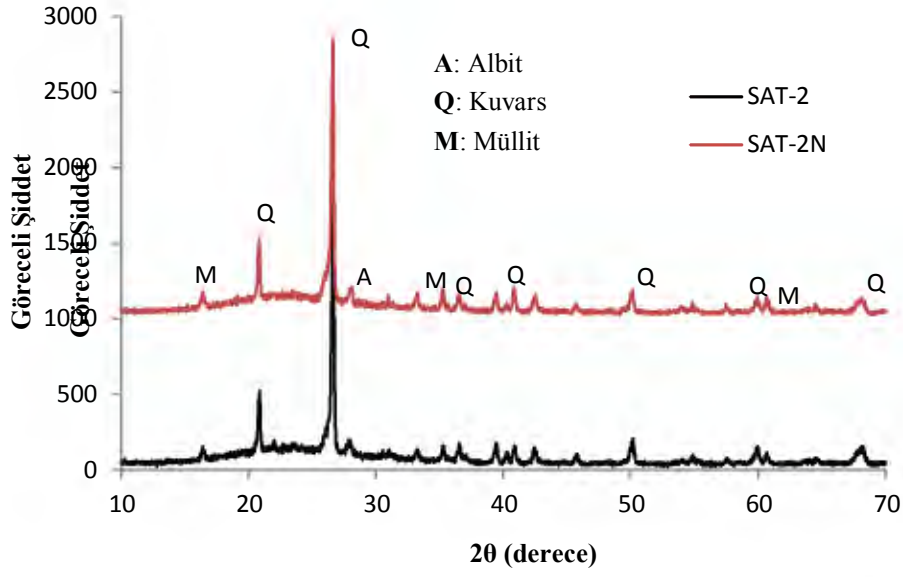
sıcaklıkta yoğunlaşan iki bünyenin de deformasyon değerleri birbirine çok yakındır. Şekil 4.93’de ise iki bünyeye ait XRD sonucu gösterilmektedir. Sodyum alkalice zengin olan bünyenin mineralojik analizinde kalıntı albit tespit edilmiştir.



Şekil 4.91. SAT-2 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi

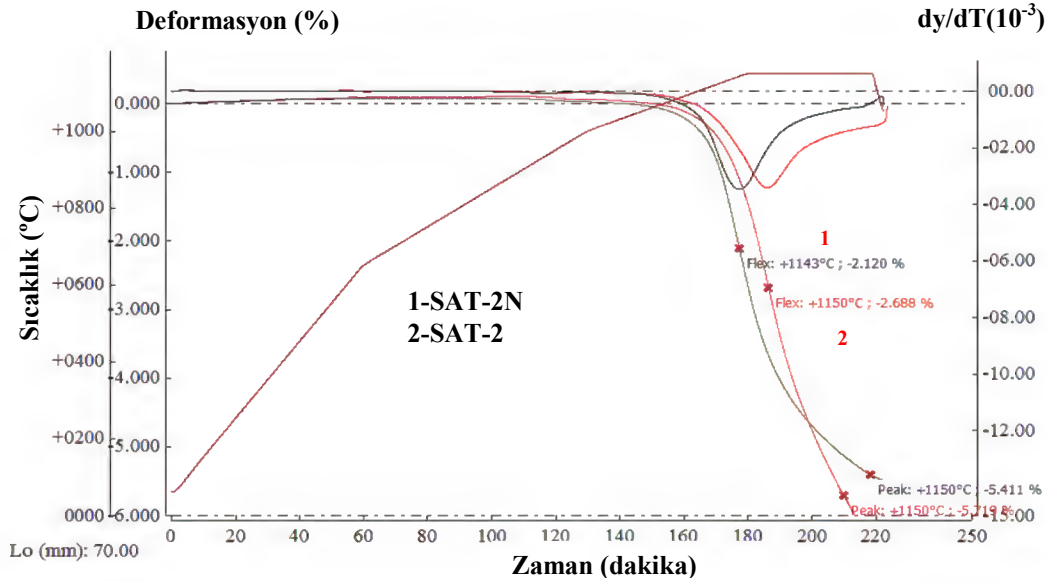


Şekil 4.92. SAT-2 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi



Şekil 4.93. SAT-2 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi

Şekil 4.94’de SAT-2 ve SAT-2N bünyelerinin deformasyon değişimi gösterilmiştir. İlk aşamada sodyum miktarı yüksek olan bünye (SAT-2N) daha düşük viskozitesinden dolayı daha fazla deforme olmaktadır. Belirli bir sıcaklık dengeye ulaştıktan sonra ise deformasyon eğilimi SAT-2 bünyesine göre daha azdır. Deformasyon davranışlarında belirgin farklar görülmediği gibi faz miktarları da birbirine çok yakındır (Çizelge 4.19).

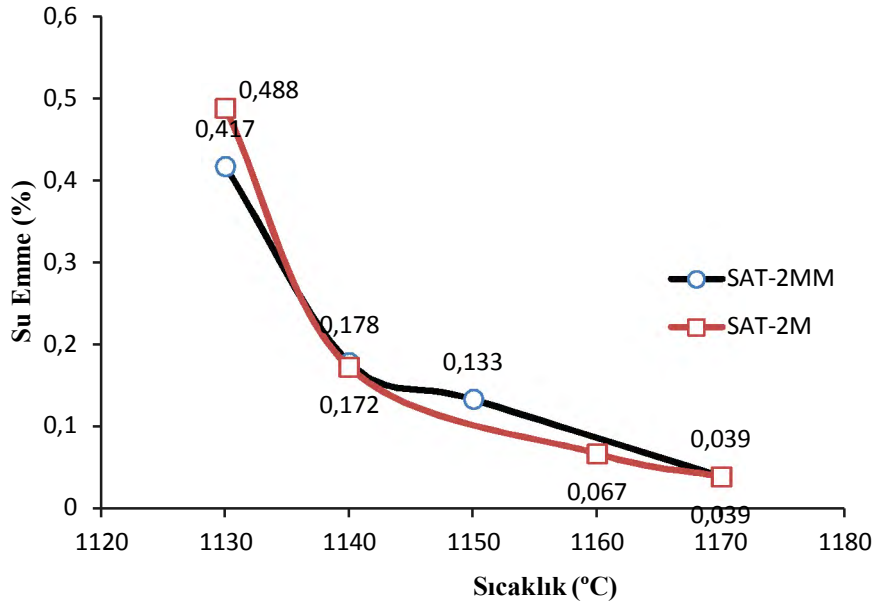


Şekil 4.94. SAT-2 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin deformasyon davranışı

Çizelge 4.19. SAT-2 ve SAT-2N bünyelerine ait kantitatif faz analizi

	Albit	Müllit	Kuvars	Amorf Faz
SAT-2	2,33 ± 0,09	13,726 ± 0,129	23,44 ± 0,143	60,494 ± 1,167
SAT-2N	1,84 ± 0,128	14,127 ± 0,167	22,680 ± 0,170	61,392 ± 2,359

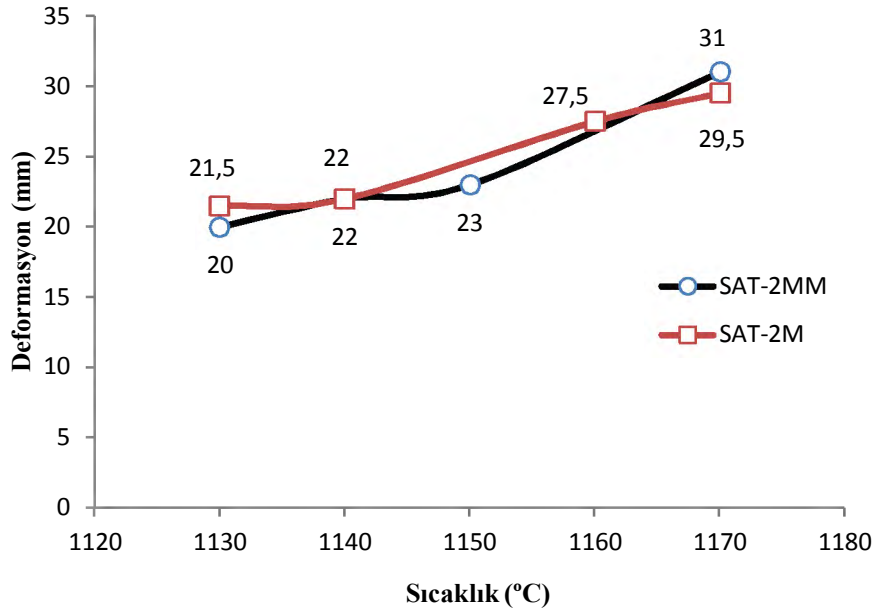
MgO ve Na₂O miktarı yüksek SAT-2MM kompozisyonuna göre hazırlanıp pişirilen numunelerin sıcaklık artışı ile su emme ve deformasyon değişimleri sırasıyla şekil 4.95 ve şekil 4.96’da verilmiştir. SAT-2N bünyesinde olduğu gibi hem yoğunlaşma hem de deformasyon davranışlarında önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. SAT-2M bünyesinde olduğu gibi SAT-2MM bünyesinde de sinterleme sonrasında mikroyapıda kalıntı albite rastlanmamıştır (Şekil 4.97 ve Çizelge 4.20).



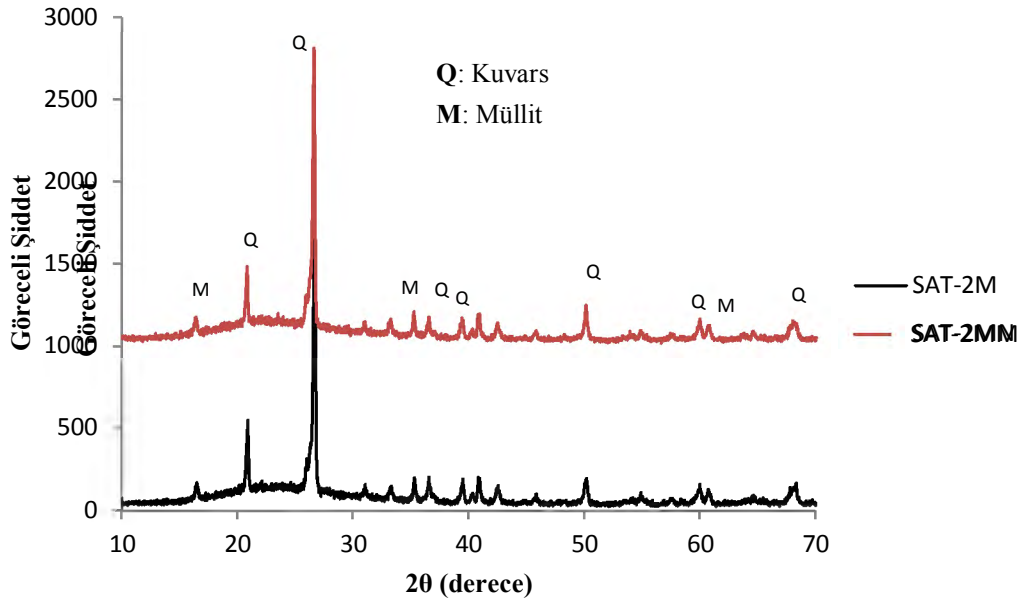
Şekil 4.95. SAT-2M ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi

Çizelge 4.20. SAT-2M ve SAT-2MM bünyelerine ait kantitatif faz analizi

	Albit	Müllit	Kuvars	Amorf Faz
SAT-2M	-	16,936 ± 0,346	24,481 ± 0,245	58,581 ± 1,91
SAT-2MM	-	17,03 ± 0,22	22,55 ± 0,16	60,41 ± 0,61



Şekil 4.96. SAT-2M ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi

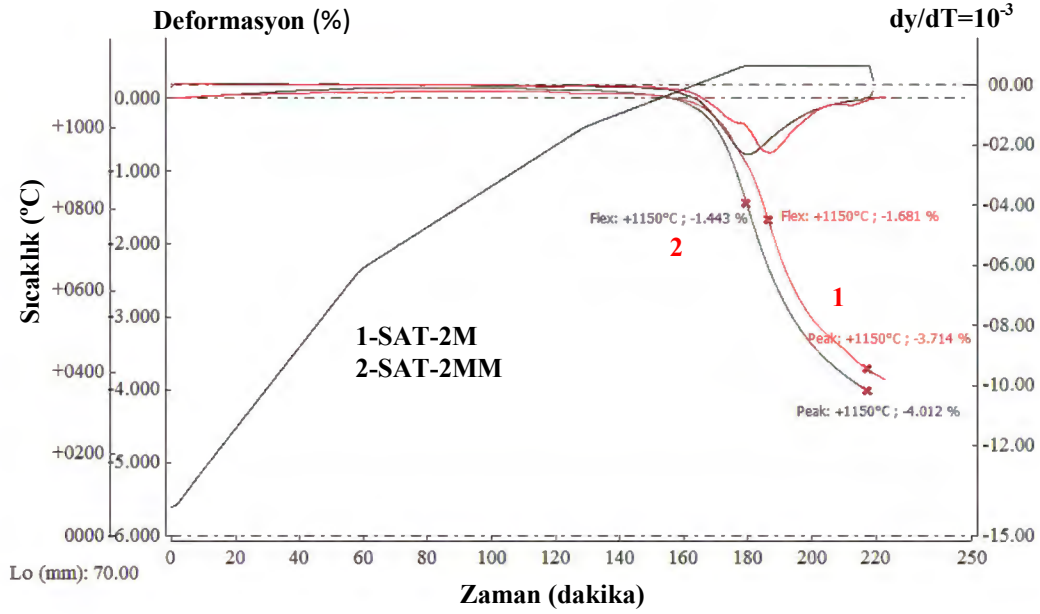


Şekil 4.97. SAT-2M ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi

Şekil 4.98'de ise SAT-2M ve SAT-2MM bünyelerine ait fleksimetre sonuçları verilmiştir. Sodyum miktarı yüksek bünye (SAT-2MM), diğer bünyeye göre bir miktar daha fazla deforme olma eğilimindedir. Büyük bir farklılık gözlenmemekle birlikte fleksimetre cihazından elde edilen viskozite ve piropplastik indeks değerleri de birbirine çok yakındır (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21. SAT-2M ve SAT-2MM bünyelerinin viskozite ve PI değerleri

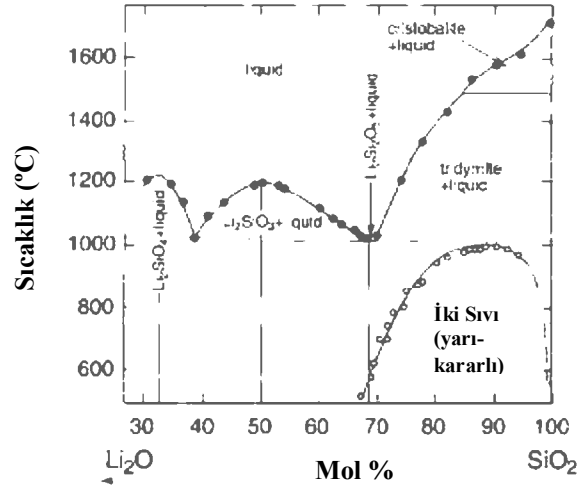
	Viskozite (Gpa.s)	PI (x E-05)
SAT-2M	7,18	4,75
SAT-2MM	7,14	4,77



Şekil 4.98. SAT-2M ve SAT-2MM bünyelerine deformasyon değişimi

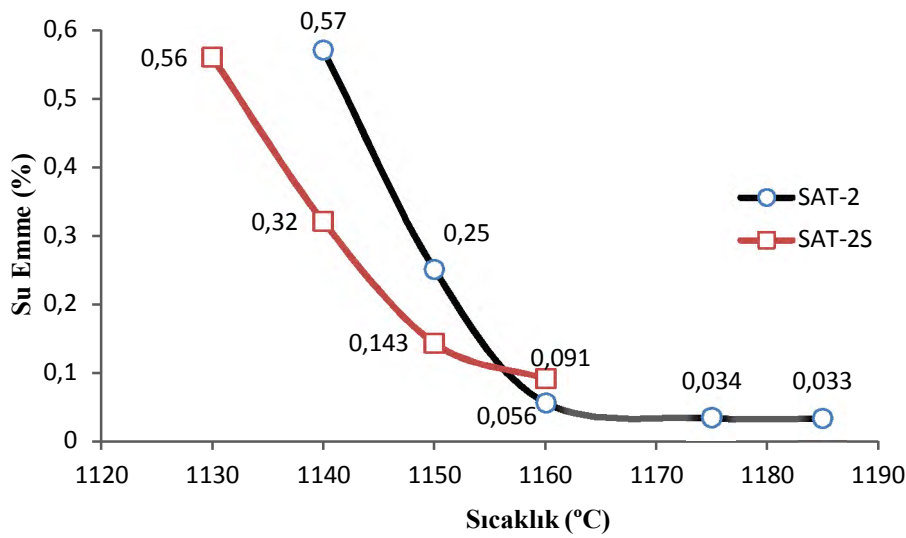
Çalışmalara diğer bir alkali iyon olan lityumun etkisi incelenerek devam edilmiştir. En küçük iyon çapına sahip olan lityum diğer alkali iyonlara oranla en yüksek iyonizasyon potansiyeline sahiptir. Potasyum ve sodyum iyonlarıyla karşılaştırıldığında viskozitedeki en fazla azalma Li⁺ iyonu ile sağlanmaktadır. Lityumun karışık alkali etkisi ile diğer iyonlarla birlikte sisteme katılması, viskoziteyi daha çok düşürmektedir [65]. Lityum reaktivitesi yüksek bir iyon olduğu için fazla miktarda sistemde yer alması faz ayrışmasına yol açmaktadır (Şekil 4.99). Lityumun fazla miktarda bulunması ile Si tetrahedralarının yanında lityum polihedralarının da oluşumunu tetikler. Dolayısıyla bu iki sistemin birbiriyle rekabeti faz ayrışmasıyla neticelenir ve sistemin viskozitesi artar [95]. SAT-2M ve SAT-2 reçeteleri üzerinden lityum kaynağı olan spodumen kullanılarak sırasıyla SAT-2MS ve SAT-2S kodlu yeni reçeteler geliştirilmiştir. Spodumen teorik formülü Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂ olan alümina silikat yapıda bir hammaddedir. Ergime sıcaklığı 1420°C olan spodumenin diğer ergiticilerle

oluşturduğu ötektikler sonucu düşük sıcaklıkta yoğunlaşma davranışı sağlamaktadır [76].

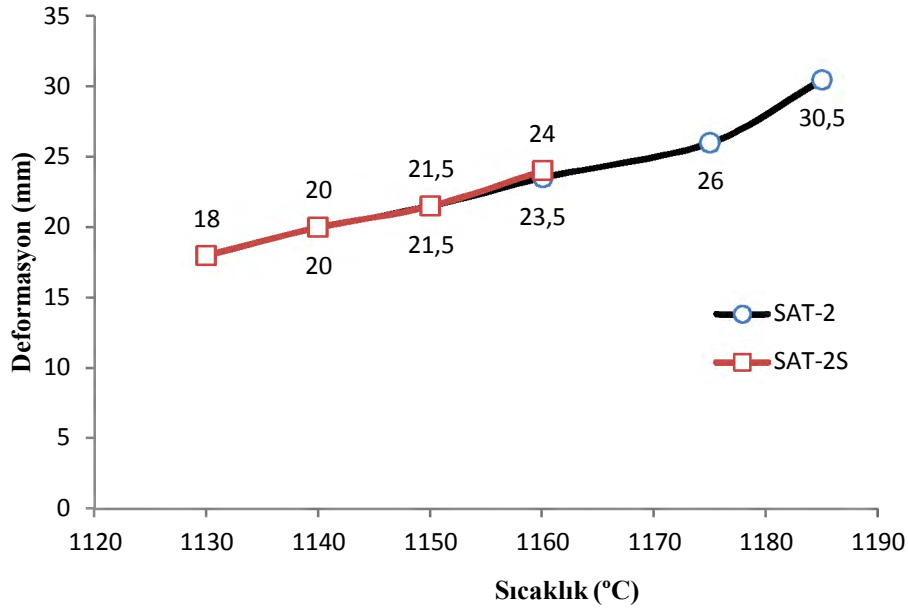


Şekil 4.99. SiO₂-Li₂O ikili faz diyagramı [95]

Literatürde yapılan çalışmalarda spodumenin varlığında (lityum etkisiyle) daha düşük viskozitede sıvı fazın gelişimiyle sinterlenme kinetiğinin artacağı belirtilmiştir [66, 67]. Benzer şekilde spodumen ilavesi yapılan SAT-2S bünyesinin lityum içermeyen SAT-2 bünyesine göre 10°C daha düşük sıcaklıkta yoğunlaştığı görülmüştür (Şekil 4.100). Bunun yanında SAT-2S bünyesinin deformasyon değerlerinin düştüğü ve deformasyon aralıklarının daraldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.101).

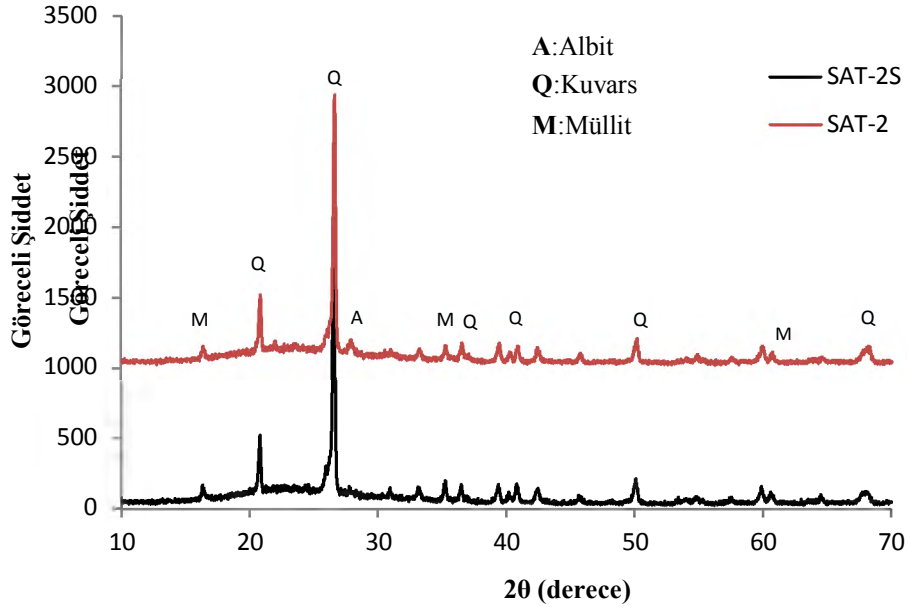


Şekil 4.100. SAT-2 ve SAT-2S reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi



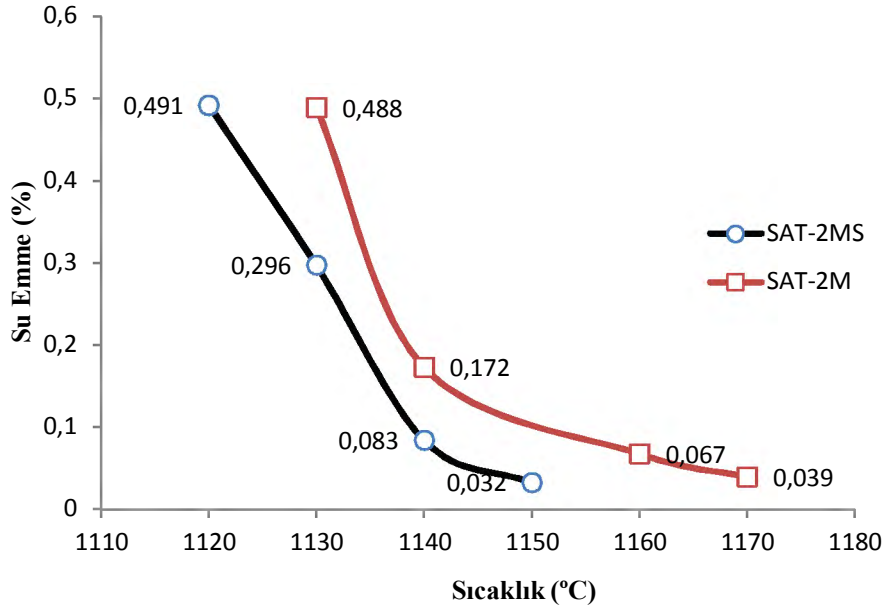
Şekil 4.101. SAT-2 ve SAT-2S reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi

Şekil 4.102’de SAT-2 ve SAT-2S bünyelerinin XRD analizi verilmektedir. 1150°C yoğunlaşan SAT-2 bünyesinde kalıntı albit bulunurken daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesine rağmen spodumen içerikli reçetede kalıntı albite rastlanmamıştır.

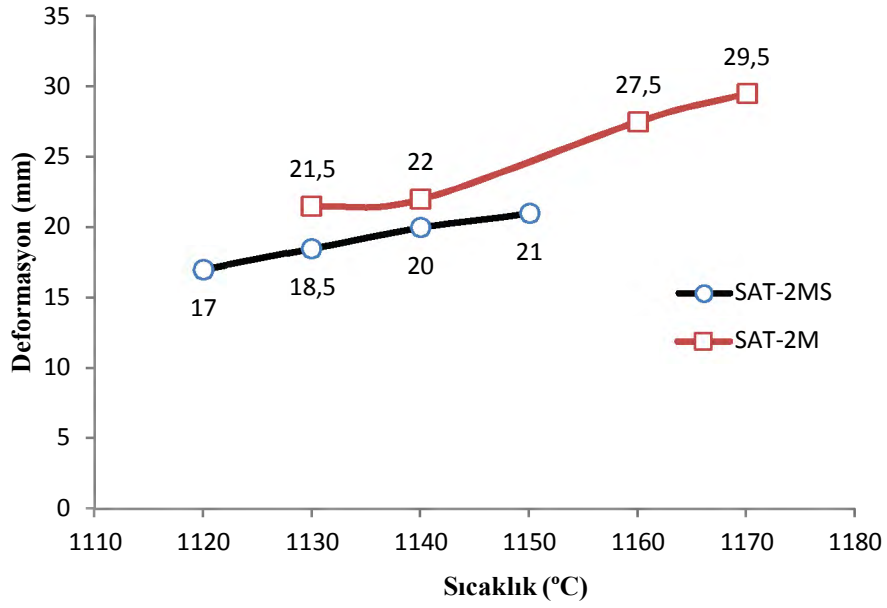


Şekil 4.102. SAT-2 ve SAT-2S reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi

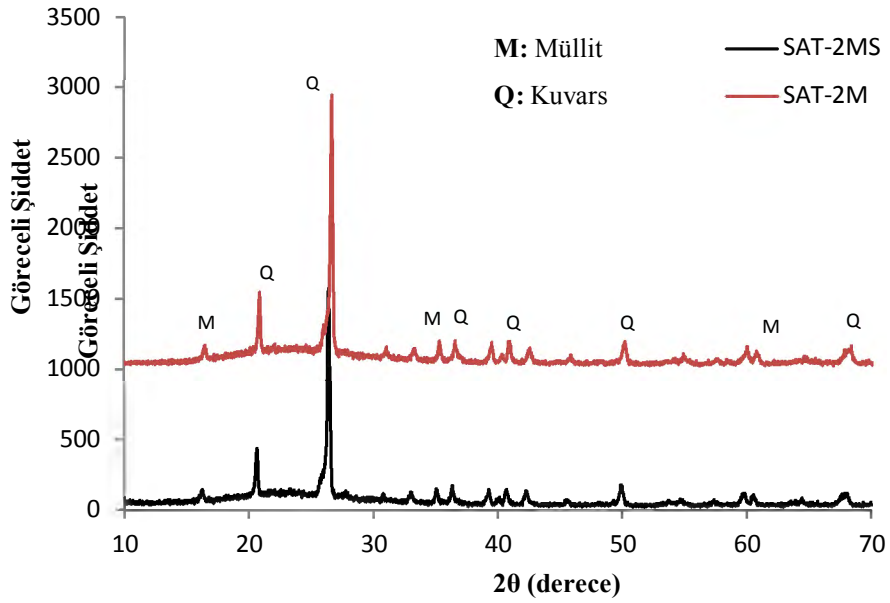
Magnezyumca zengin bünye için de lityum benzer etki göstermiştir. SAT-2M bünyesi 1140°C’de sinterlenirken spodumen içerikli SAT-2MS bünyesi 1130°C’de yoğunlaşmıştır (Şekil 4.103). SAT-2S bünyesinde olduğu gibi SAT-2MS bünyesinde de 10°C daha düşük pişirim sıcaklığına ulaşılmıştır. İyonizasyon potansiyeli yüksek olan Li⁺ iyonu camsı fazın akışı için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürmüştür (Şekil 4.35) [98]. Dolayısıyla akış direnci düşen amorf faz parçacıklar arası boşlukları daha kolay doldurur ve yoğunlaşma kinetiklerini arttırır. 1130°C’de sinterlenen SAT-2MS bünyesinin deformasyon değeri ise 18,5 mm’dir (Şekil 4.104). Şekil 4.105’de bünyelerin mineralojik analizi incelendiğinde SAT-2M bünyesinde gözlenmeyen kalıntı albit reaktifliği daha yüksek olan SAT-2MS bünyesinde de görülmemiştir.



Şekil 4.103. SAT-2MS ve SAT-2M reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi



Şekil 4.104. SAT-2M ve SAT-2MS reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi



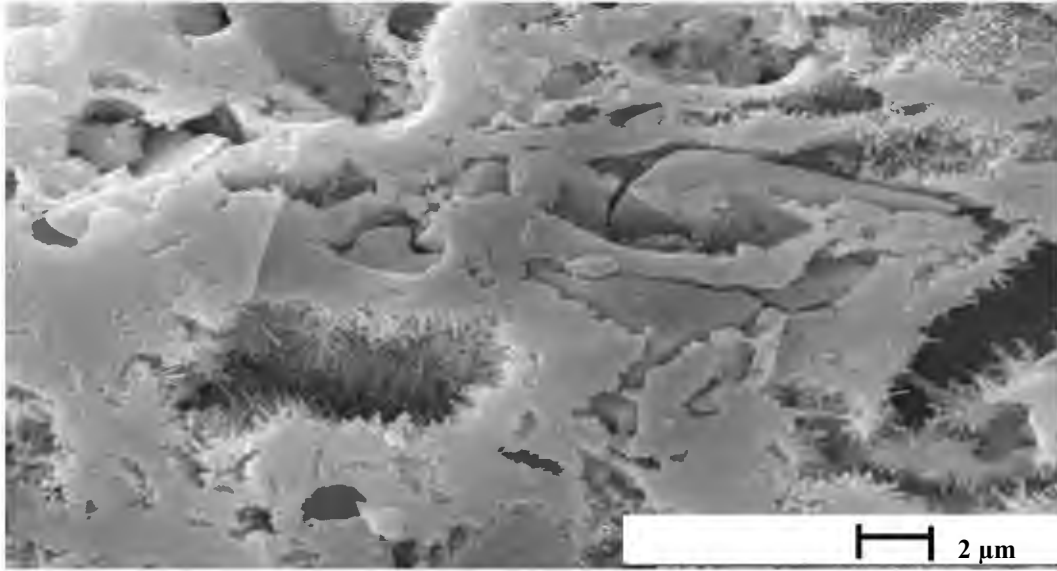
Şekil 4.105. SAT-2M ve SAT-2MS reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi

Spodumen ilavesi ile hem deformasyon değerleri hem de sıcaklık artışıyla deformasyon değişim aralığı daralmıştır. Literatürde spodumenin varlığında daha düşük viskozitede amorf fazın gelişimi ile iğnemsil ikincil müllit kristallerinin aspect oranının arttığı ve bu durumun bünyenin deformasyon eğilimini azalttığı belirtilmiştir [117]. Nitekim mikroyapı analizlerinde SAT-2MS ve SAT-2S

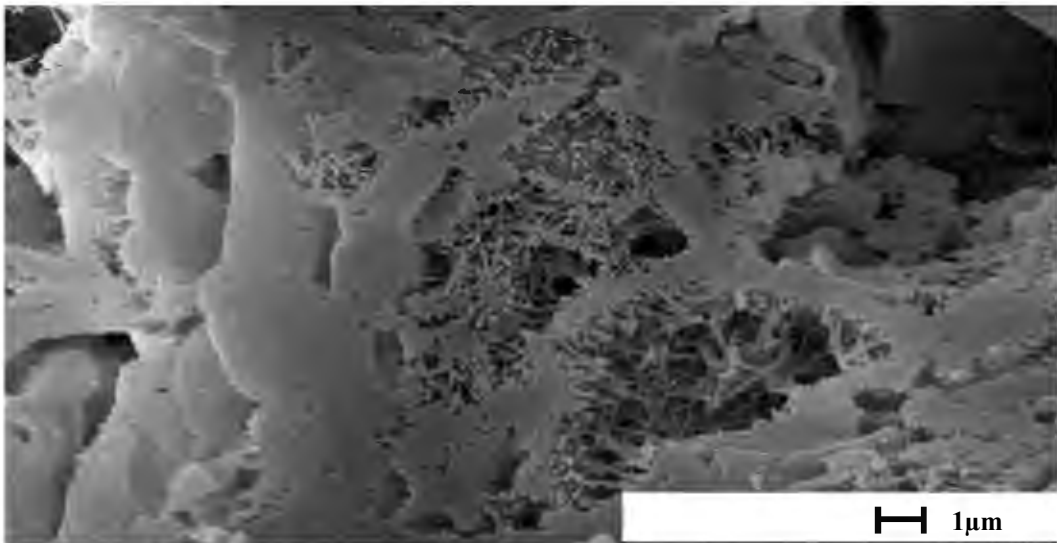
bünyelerinde yüksek miktarda aspekt oranı artmış ikincil müllit kristalleri tespit edilmiştir (Şekil 4.106 ve Şekil 4.107). Müllit faz miktarları için de yüksek oranda artış gözlenmiştir (Çizelge 4.22).

Çizelge 4.22. Kantitatif faz analizi

	Albit	Müllit	Kuvars	Amorf Faz
SAT-2	$2,33 \pm 0,09$	$13,726 \pm 0,129$	$23,44 \pm 0,143$	$60,494 \pm 1,167$
SAT-2S	-	$16,344 \pm 0,489$	$22,076 \pm 0,286$	$61,579 \pm 1,72$
SAT-2M	-	$16,936 \pm 0,346$	$24,481 \pm 0,245$	$58,581 \pm 1,91$
SAT-2MS	-	$19,399 \pm 0,484$	$20,942 \pm 0,299$	$59,657 \pm 1,675$



Şekil 4.106. SAT-2MS mikroyapısı



Şekil 4.107. SAT-2S mikroyapısı

4.4.2. Tane boyutu etkisi

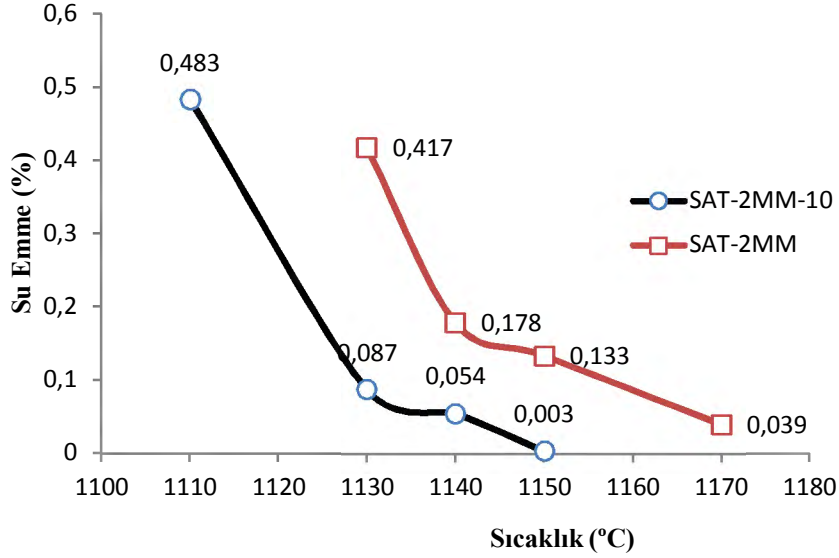
Yoğunlaşma hızı viskozitenin yanında tane boyutuyla da ilişkilidir. (bölüm 2.2.1). Standart reçete ve diğer hazırlanan kompozisyonlar için özsüz hammaddelerin $d_{(50)}$ değeri 14,68 μm iken yapılan çalışmalarda $d_{(50)}$ için 10 μm kullanılmıştır. Düşük tane boyutu çalışmalarında SAT-2N ve SAT-2MM reçeteleri temel alınarak sırasıyla SAT-2N-10 ve SAT-2MM-10 olarak kodlanmıştır. Çizelge 4.23’de lazerli tane boyut cihazından elde edilen tane boyut dağılımı sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.23. Std, SAT-2N-10 ve SAT-2MM-10 reçetelerine göre hazırlanan çamurda özsüz hammaddelerinin tane boyut dağılımı

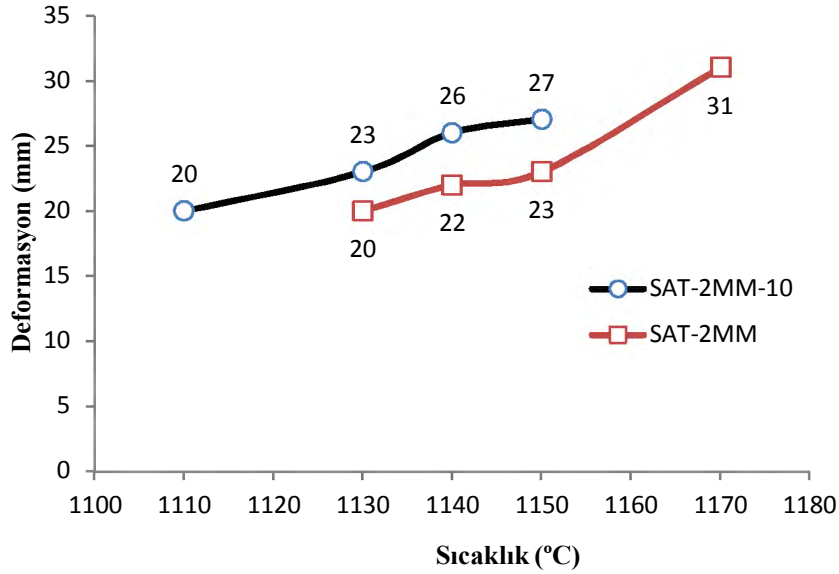
	$d_{(0,1)}$	$d_{(0,5)}$	$d_{(0,9)}$
Std	1,811	14,547	45,869
SAT-2N-10	1,403	10,718	35,548
SAT-2MM-10	1,275	10,477	36,683

Özsüz hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesiyle elde edilen bünyelerin sıcaklıkla su emme ve deformasyon değişimleri irdelenmiştir. Şekil 4.108’de SAT-2M-10 bünyesinin su emme sıcaklık grafiği incelendiğinde tane boyutunun düşürülmesiyle reaksiyon kinetiğinin arttığı ve daha düşük sıcaklıklarda pişirimlerin gerçekleştiği görülmektedir. 1120-1130°C aralığında sinterlenen tane boyutu düşük bünyeler için bu sıcaklıktaki deformasyon değeri 22-23 mm aralığındadır (Şekil 4.109). 1140°C’de pişirilen SAT-2MM bünyesi için ise bu değer 22 mm’dir. Pişirim sıcaklıklarına göre değerlendirildiğinde deformasyon değerlerinde bir değişim gözlenmemiştir. Bunun yanında sıcaklık yükseldikçe tane boyutu düşük bünyenin (SAT-2MM-10) deformasyon hızının, SAT-2MM bünyesine göre yavaşlama eğiliminde olduğu görülmektedir. Piroplastik deformasyon pişirim süreci boyunca birçok değişkenin etkisiyle oluşmaktadır. Sürünme teorisiyle ilişkili olarak piroplastik deformasyonun numunede oluşan gerilim miktarının bir fonksiyonu olduğu belirtilmektedir [111]. Porselen bünyelerde piroplastik deformasyon ilk sıvı oluşumunun gözlemlendiği ötektik noktasında (990°C) başlamaktadır. Sıcaklık yükseldikçe özellikle 1200°C’den sonra kuvars çözünürlüğü artmakta ve cam yapıda SiO_2 miktarı

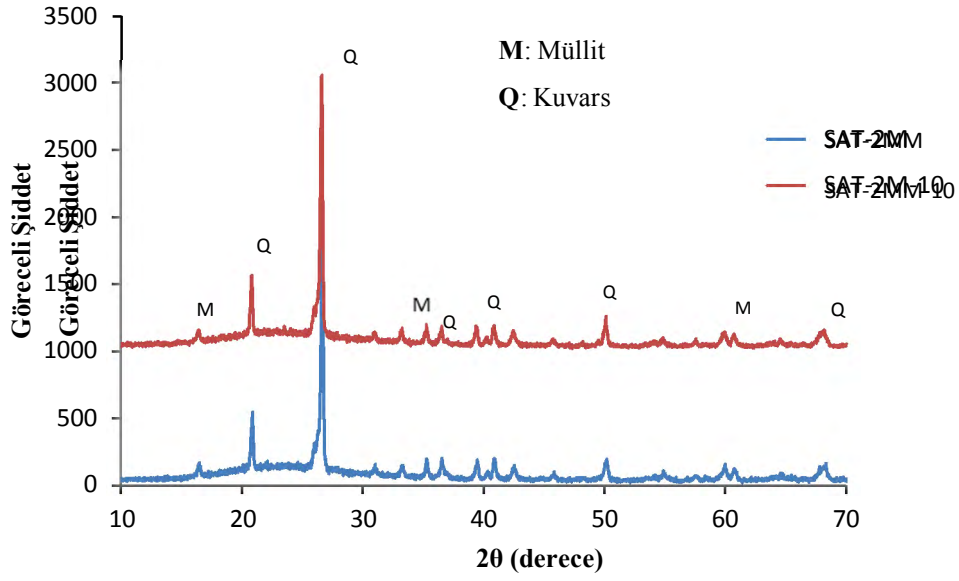
arttıkça viskozite yükselmektedir. Bununla birlikte deformasyon hızı da azalmaktadır [118]. Ancak deformasyon davranışındaki tek etken kuvars çözünürlüğü değildir. SAT-2MM ve SAT-2MM-10 bünyelerinin mineralojik analizleri şekil 110'da verilmiştir. İki bünyede de kalıntı albite rastlanmamıştır. Bunun yanında kantitatif faz analizleri incelendiğinde tane boyutu düşük olan bünyede kuvarsın daha fazla çözündüğü ve camsı faz oluşumunun arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.24).



Şekil 4.108. SAT-2MM-10 ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi



Şekil 4.109. SAT-2MM-10 ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi



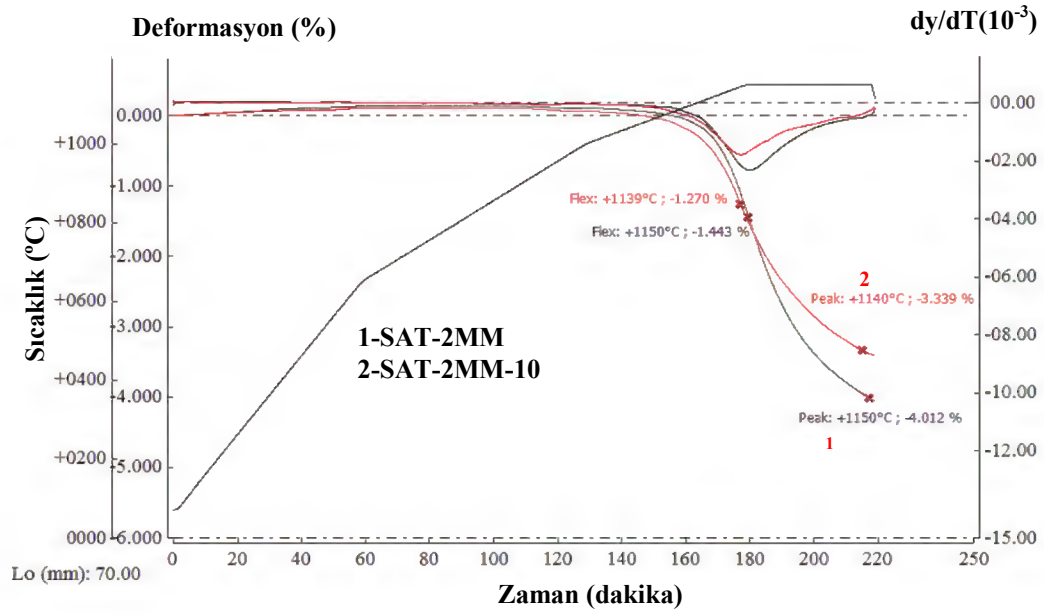
Şekil 4.110. SAT-2MM-10 ve SAT-2MM reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi

Çizelge 4.24. SAT-2M ve SAT-2MM bünyelerine ait kantitatif faz analizi

	Albit	Müllit	Kuvars	Amorf Faz
SAT-2MM	-	17,03 ± 0,22	22,55 ± 0,16	60,41 ± 0,61
SAT-2MM-10	-	16,188 ± 1,148	19,095 ± 0,754	64,716 ± 1,146

Şekil 4.111’de SAT-2MM ve SAT-2MM-10 bünyelerine ait fleksimetre sonuçları verilmiştir. Tane boyutu düşük bünye (SAT-2MM-10) ilk aşamada daha fazla deforme olma eğilimindeyken sonraki aşamalarda deformasyon hızı SAT-2MM’e göre bir miktar yavaşlamaktadır. Şekil 4.109’da verilen sıcaklık deformasyon değişim grafiğine paralellik göstermektedir. Fleksimetreden elde edilen viskozite ve piropplastik indeks (PI) değerleri de birbirine yakındır (Çizelge 4.25).

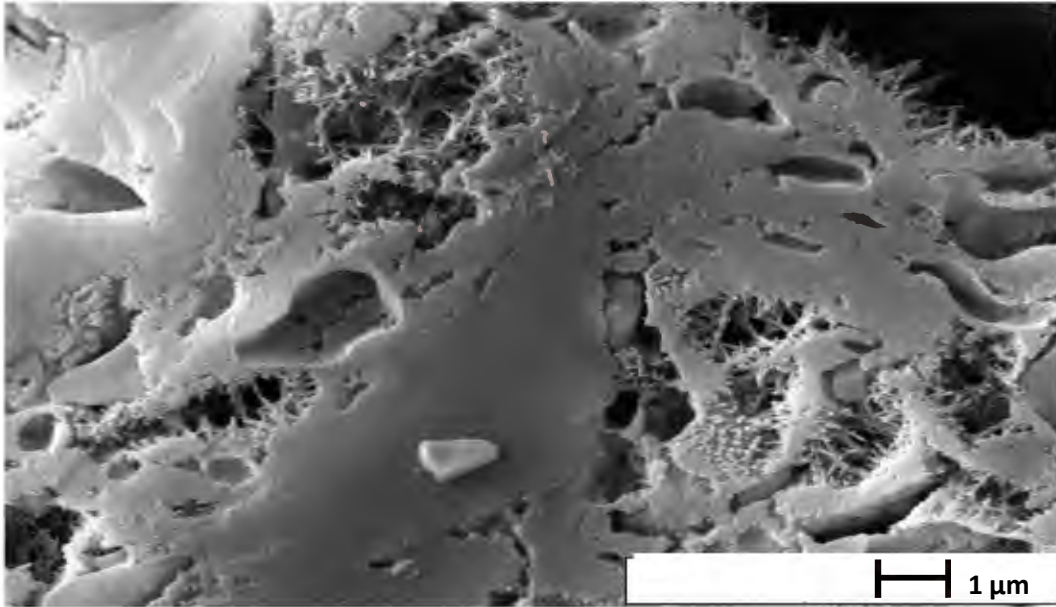
Şekil 4.112’de ise SAT-2MM bünyesine ait mikroyapı analizi verilmiştir. İğnemsî müllit kristallerinin yanında daha geniş alana yayılmış camsı faz bölgeleri gözlenebilmektedir.



Şekil 4.111. SAT-2M ve SAT-2M-10 bünyelerinin deformasyon davranışları

Çizelge 4.25. SAT-2MM ve SAT-2MM-10 bünyelerinin viskozite ve PI değerleri

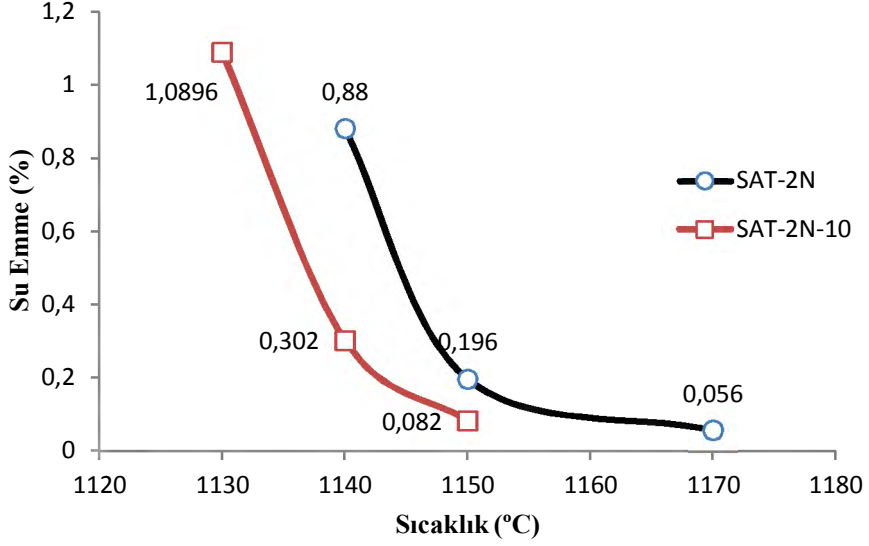
	Viskozite (Gpa.s)	PI (x E-05)
SAT-2MM	7,18	4,75
SAT-2MM-10	7,33	4,49



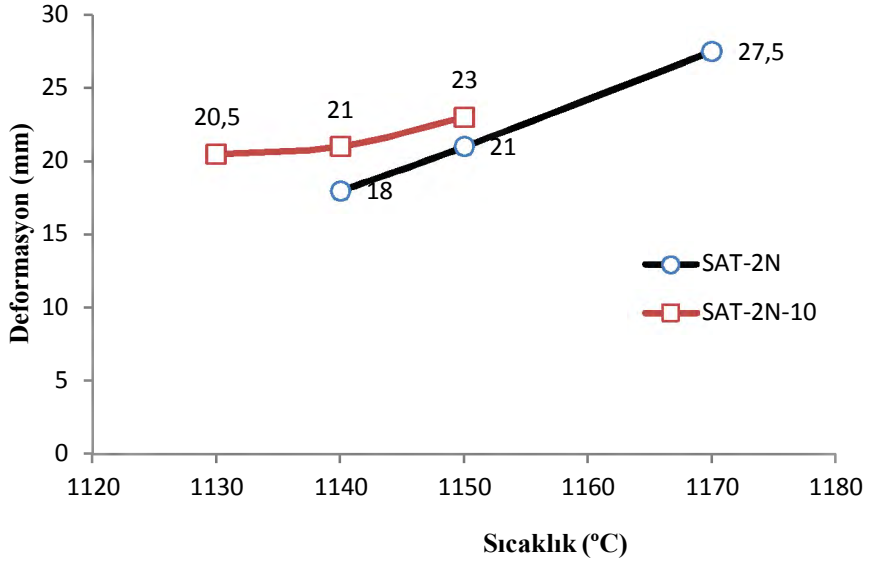
Şekil 4.112. SAT-2MM-10 bünyesine ait mikroyapı

Aynı kimyasal kompozisyona sahip iki reçetenin tane boyut farklılığı, SAT-2N-10 bünyesinin de sinterleme kinetiğini arttırmış ve 10°C daha düşük

sıcaklıkta pişirim sağlanmıştır (Şekil 4.113). Aynı yoğunlaşma miktarının sağlandığı sıcaklık değerlerinde ise deformasyonda belirgin bir fark oluşmamıştır (Şekil 4.114). Benzer şekilde sıcaklık yükseldikçe tane boyutu düşük olan bünyenin (SAT-2N-10) deformasyon hızı yavaşlamaktadır.



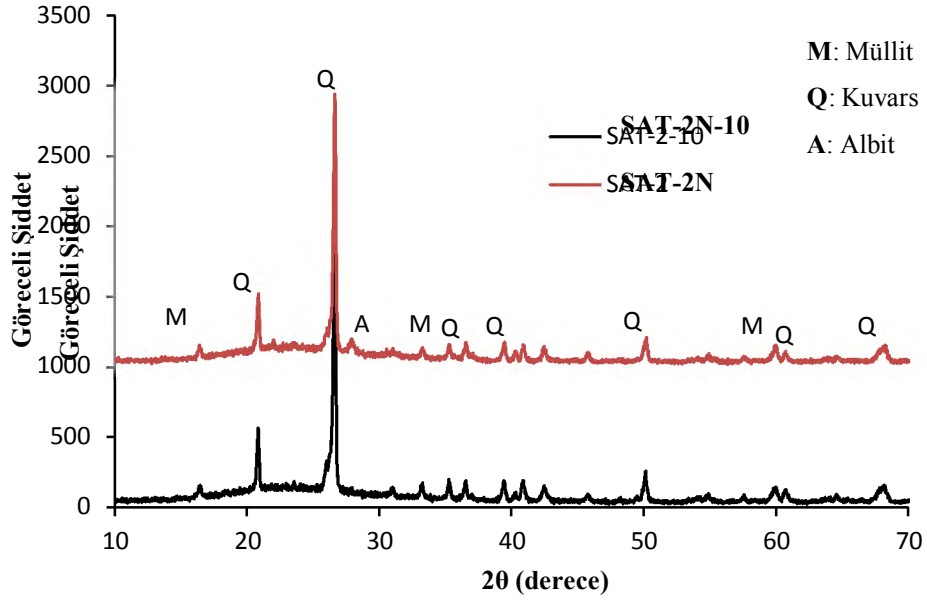
Şekil 4.113. SAT-2N-10 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi



Şekil 4.114. SAT-2N-10 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi

Şekil 4.115’de SAT-2N ve SAT-2N-10 bünyelerinin faz analizi incelendiğinde tane boyutunun düşürüldüğü bünyede kalıntı albite

rastlanmamıştır. Bunun yanında benzer şekilde tane boyutu düşük bünyede (SAT-2N-10) daha fazla kuvars çözülmüş ve camsı faz miktarı artmıştır (Çizelge 4.26).



Şekil 4.115. SAT-2N-10 ve SAT-2N reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi

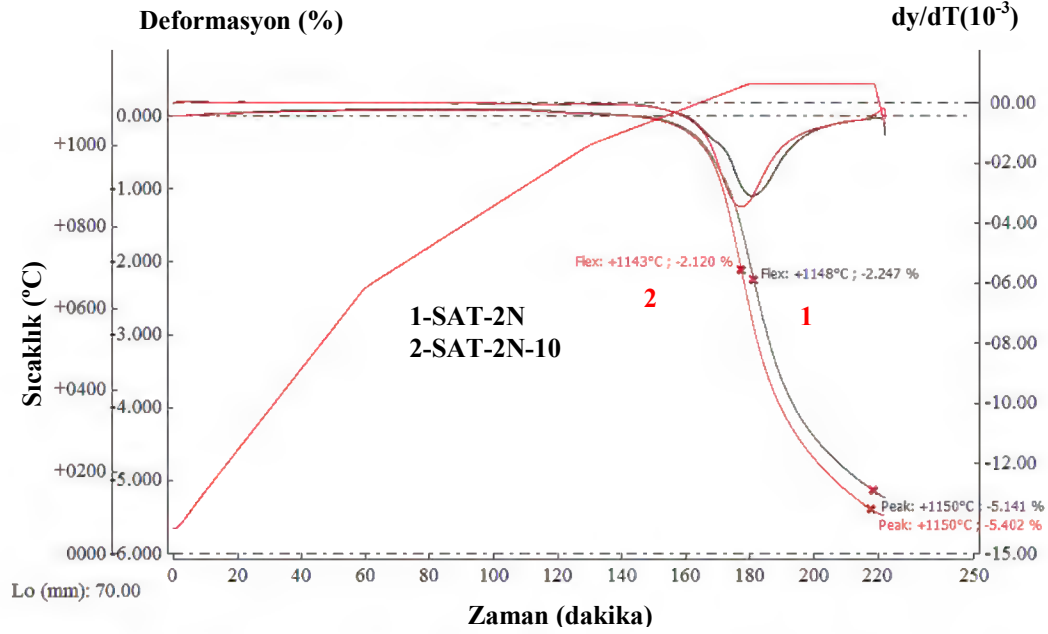
Çizelge 4.26. SAT-2N ve SAT-2N-10 bünyelerine ait kantitatif faz analizi

	Albit	Müllit	Kuvars	Amorf Faz
SAT-2N	1,84 ± 0,128	14,127 ± 0,167	22,680 ± 0,170	61,392 ± 2,359
SAT-2N-10	-	13,566 ± 0,243	20,557 ± 0,177	66,175 ± 0,78

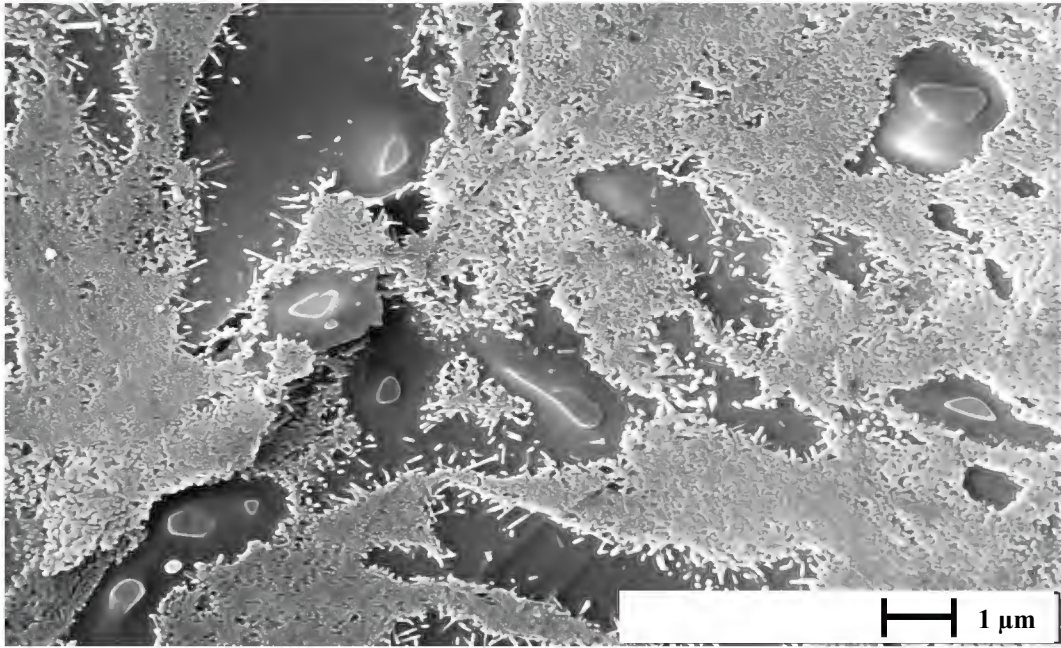
Şekil 4.116 ve çizelge 4.27’de bünyelere ait fleksimetre sonuçları verilmiştir. Tane boyutu düşük olan bünyede (SAT-2N-10) deformasyon hızı SAT-2N’e göre bir miktar daha fazla olsa da çok belirgin bir fark tespit edilememiştir. Mikroyapı analizleri incelendiğinde ise çözünmeden kalan kuvars tane boyutunun azaldığı ve çoğunlukla yapıda camsı fazın ve birincil müllitlerin hakim olduğu görülmüştür (Şekil 4.117).

Çizelge 4.27. SAT-2N ve SAT-2N-10 bünyelerinin viskozite ve PI değerleri

	Viskozite (GPa.s)	PI (x E ⁻⁰⁵)
SAT-2N	6,30	6,45
SAT-2N-10	6,26	6,54



Şekil 4.116. SAT-2N ve SAT-2N-10 bünyelerinin deformasyon davranışı

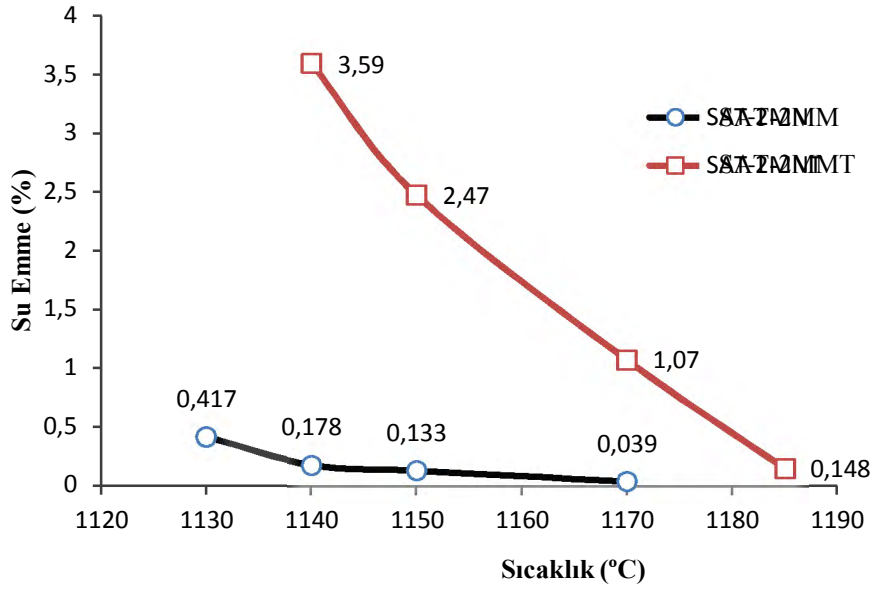


Şekil 4.117. SAT-2N-10 bünyesine ait mikroyapı görüntüsü

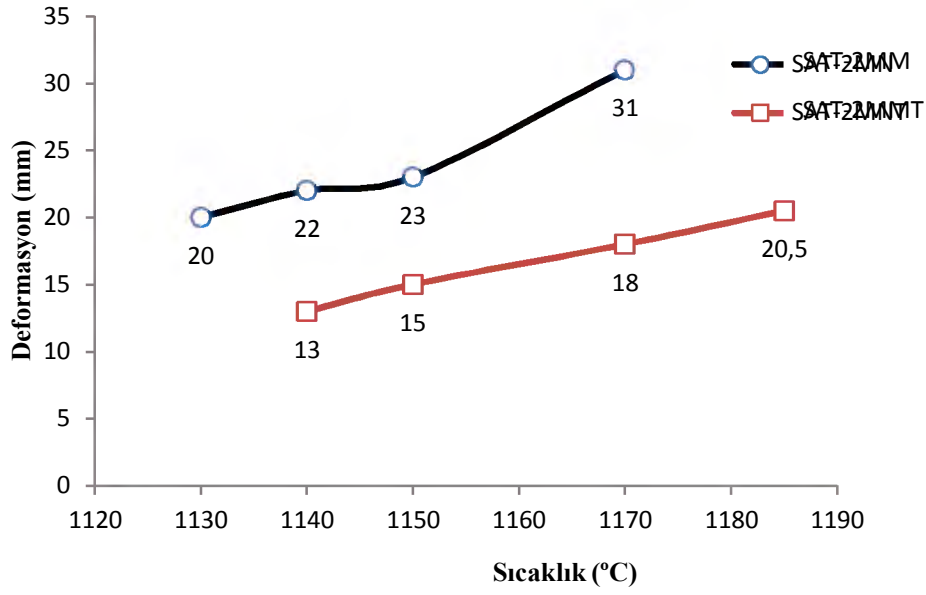
4.4.3. Hammadde etkisi

Bu aşamaya kadar yapılan çalışmalarda hammaddelerin kimyasal içerikleri farklı miktarlarda ve oranlarda hazırlanarak bünyenin pişme davranışlarına etkisi incelenmiştir. SAT-2M reçetesi ile benzer sonuçlar elde edilen SAT-2MM reçetesi temel alınarak magnezyum kaynağı olarak kullanılan bozulmuş manyezit

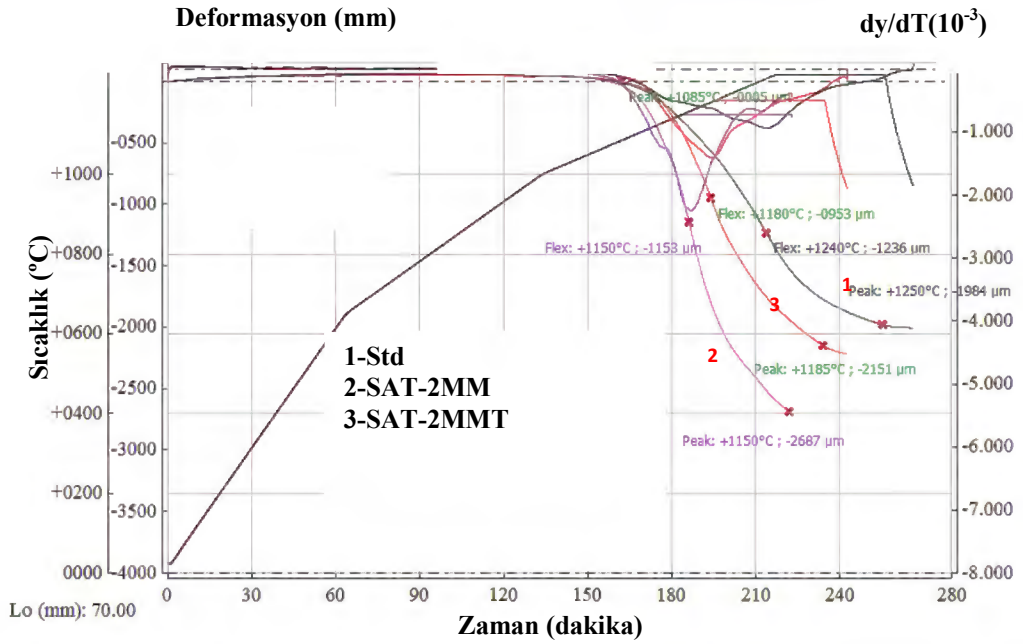
(Eskişehir kili) yerine talk hammaddesi kullanılarak SAT-2MMT reçetesi hazırlanmıştır. Bu sayede aynı kimyasal içeriğe sahip ancak farklı magnezyum kaynağı kullanılarak oluşturulan bünyelerin yoğunlaşma ve deformasyon davranışları incelenmiştir. 1140°C'de pişirilen SAT-2MM bünyesine göre aynı kimyasal kompozisyona sahip talk içerikli SAT-2MMT kodlu bünye 1180-1185°C aralığında sinterlenmiştir (Şekil 4.118). Sıcaklık artışlarına karşı deformasyon değişim hızı SAT-2MMT bünyesi için SAT-2MM bünyesine göre daha yavaştır (Şekil 4.119). Deformasyon eğilimi, standart bünye ile karşılaştırmalı olarak fleksimetre cihazı ile de ölçülmüştür. Şekil 4.120 incelendiğinde standart bünyenin geniş bir sıcaklık aralığında ve yüksek sıcaklıklarda deforme olduğunu göstermektedir. Bozulmuş manyezit (Eskişehir kili) ile hazırlanan bünye ise daha düşük sıcaklıkta ve diğer iki bünyeye göre daha hızlı deforme olmaktadır.



Şekil 4.118. SAT-2MM ve SAT-2MMT reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla su emme değişimi



Şekil 4.119. SAT-2MM ve SAT-2MMT reçetelerine göre hazırlanan numunelerin sıcaklıkla deformasyon değişimi



Şekil 4.120. SAT-2MM, SAT-2MMT ve Std bünyelerinin deformasyon davranışları

Bozulmuş manyezit (Eskişehir kili) içeren bünyelerin viskozite değeri, standart ve talk içerikli bünyeden daha düşüktür (viskozite hesabı için bölüm 3.3.1.4). Dolayısıyla yoğunlaşma kinetikleri daha hızlıdır ve düşük sıcaklıkta sinterlenebilmektedir. Bunun yanında düşük viskozite değerinde bünye kendi ağırlığı altında daha fazla deforme olmaktadır ve deformasyon eğilimini ifade

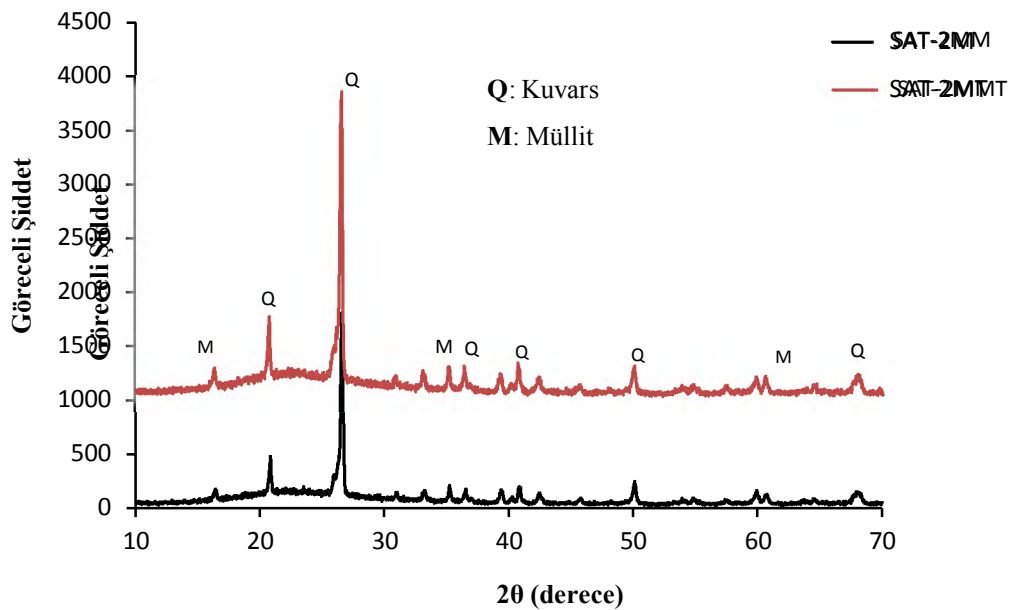
eden piropplastik indeksi diğer bünyelerden yüksektir (Çizelge 4.28). SAT-2MM kompozisyonuna göre hazırlanan bünyeler, SAT-2MMT bünyelerine göre daha fazla yoğunlaşmıştır. Daha düşük viskozitede ve daha fazla camsı fazın oluşumu SAT-2MM bünyelerinin daha fazla yoğunlaşmasını sağlamıştır (Çizelge 4.29). Talk içeren bünyenin ise müllit miktarı artmıştır. Buna mukabil Porte ve ark. sonuçlarıyla uyumlu olarak hem viskozite artmış hem de piropplastik deformasyon azalmıştır [111]. Şekil 4.121’de SAT-2MM ve SAT-2MMT bünyelerinin mineralojik analizleri verilmiştir. İki bünyede de yoğunlaştıkları sıcaklıklarda kalıntı albit gözlenmemiştir.

Çizelge 4.28. Std, SAT-2MM ve SAT-2MMT bünyelerinin viskozite, yoğunluk ve PI değerleri

	Yoğunluk (gr/cm ³)	Viskozite (Gpa.s)	PI (x E-05)
Std	2,623	9,943	3,63
SAT-2MM	2,493	7,149	4,77
SAT-2MMT	2,412	7,24	3,86

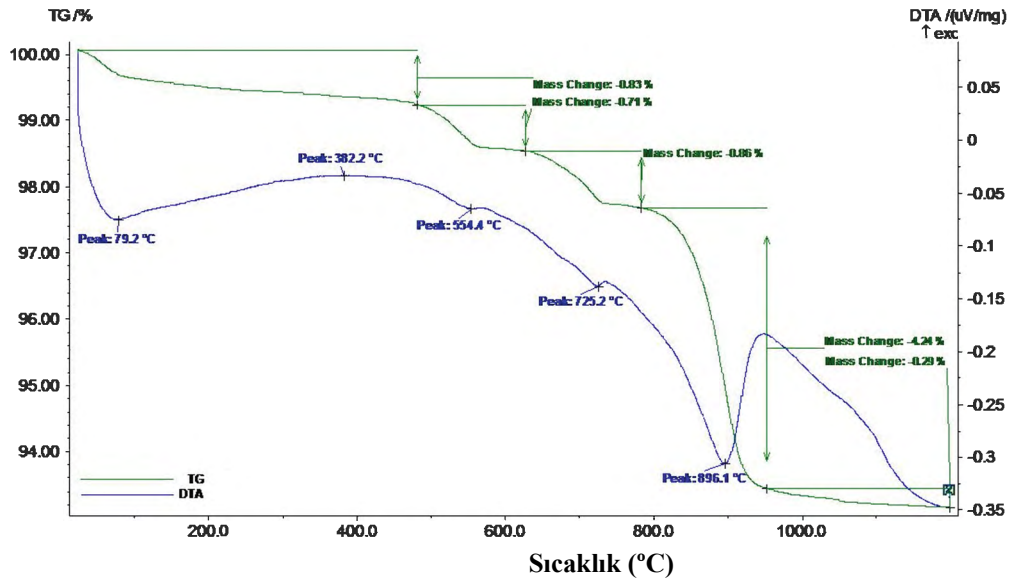
Çizelge 4.29. Std, SAT-2MM ve SAT-2MMT bünyelerinde oluşan fazların miktarı

	Kuvars	Müllit	Amorf Faz
Std	22,48 ± 0,19	20,46 ± 0,26	57,06 ± 0,91
SAT-2MM	22,55 ± 0,16	17,03 ± 0,22	60,41 ± 0,61
SAT-2MMT	23,35 ± 0,17	18,54 ± 0,24	58,11 ± 0,49

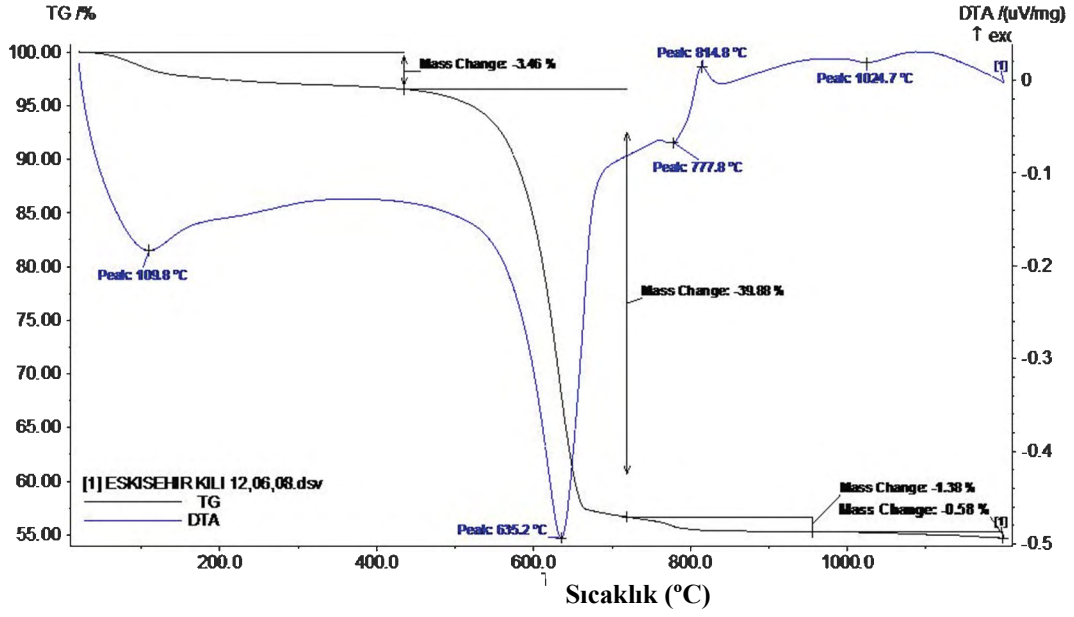


Şekil 4.121. SAT-2MM ve SAT-2MMT reçetelerine göre hazırlanan numunelerin XRD analizi

Aynı kimyasal kompozisyona sahip fakat farklı magnezyum kaynağı (bozulmuş manyezit ve talk) kullanılarak hazırlanan SAT-2MM ve SAT-2MMT bünyelerinin yoğunlaşma ve deformasyon davranışlarının farklı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla pişmiş bünyenin yoğunlaşma davranışlarını ve mineralojisini kimyasal kompozisyon etkilediği kadar hammaddelerin mineralojik yapısı da etkilemektedir [112]. Talk, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ kimyasal formülüne sahip hidratlanmış magnezyum silikattır. Şekil 4.122’de bünye kompozisyonunda magnezyum kaynağı olarak kullanılmış talk hammaddesinin TG-DTA eğrisi verilmektedir. 896,1°C sıcaklığında son yapısal suyunu kaybeden yapı enstatite ($MgSiO_3$) dönüşmektedir. Bu endotermik pikin görülme sıcaklığı 900 ile 1050°C aralığında değişebilmektedir [119]. Bozulmuş manyezitte (Eskişehir kili) ise yüksek miktarda manyezit bulunmaktadır. 635,2°C’de $MgCO_3$ bozunumu gerçekleşen yapıda Mg-Al silikat kristalizasyonu 814,8°C’de gerçekleşmektedir (Şekil 4.123). Bozulmuş manyezitte (Eskişehir kili) gerçekleşen reaksiyonlar talk hammaddesine göre daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır.



Şekil 4.122. Talk hammaddesinin TG-DTA analizi



Şekil 4.123. Bozulmuş manyezitin (Eskişehir kili) TG-DTA analizi

4.4.4. Değerlendirme

SAT-2 kompozisyonundan geliştirilen tüm reçetelerden elde edilen bünyelerin pişirim ve deformasyon davranışları irdelendiğinde en düşük sıcaklıkta sinterlenen bünyeleri spodumen içerikli SAT-2MS ve SAT-2S reçetelerinin oluşturduğu görülmüştür. Spodumen içerikli reçeteler ile deformasyon değerleri ve deformasyon aralıkları SAT-2 bünyesine göre daralmıştır. Toprak alkali çalışmalarında magnezyum içerikli SAT-2M bünyelerinin yoğunlaşma sıcaklıklarındaki deformasyon değerleri değişmese de deformasyon aralıklarının daraldığı tespit edilmiştir. Alkali oksitlerin yer değiştirmesi ise hem yoğunlaşma hem de deformasyon davranışlarında değişikliğe yol açmamıştır (SAT-2MM ve SAT-2N). Tane boyutu denemeleri yoğunlaşma sıcaklıklarını yaklaşık 10°C düşürürken deformasyon üzerinde bir etkisi gözlenmemiştir. Son olarak hammadde etkisinin incelendiği talk içerikli bünyeler ile deformasyon davranışlarında iyileşme sağlanmıştır. Ancak sinterleme sıcaklıkları yükselmiştir (Çizelge 4.30). Tüm reçetelerin yoğunlaştığı sıcaklıklardaki deformasyon değerleri kabul edilebilir standartlar dâhilindedir (<25 mm). Deformasyon değişim aralıkları düşünüldüğünde ise spodumen ve talk içeren reçetelerin en iyi davranış sergilediği görülmüştür.

Çizelge 4.30. SAT-2 kompozisyonundan geliştirilen reçeteler

	Piştirim Sıcaklığı (°C)	Deformasyon (mm)	Reçete Maliyeti (TL / Ton)	Reçete Maliyeti (TL / Yıl)
Standart	1230	17	140,1	2.521.800
SAT-2	1150	21,5	137,89	2.482.020
SAT-2S	1140	20	143,83	2.588.940
SAT-2N	1150	21	135,77	2.443.860
SAT-2N-10	1140-1150	21-23	135,77	2.443.860
SAT-2M	1140	22	137,83	2.480.940
SAT-2MS	1130	18,5	143,95	2.591.100
SAT-2MM	1140	22	135,71	2.442.780
SAT-2MM-10	1110-1130	20-23	135,71	2.442.780
SAT-2MMT	1180-1185	19,5-20	141,52	2.547.360

4.5. Üretim Denemesi

Üretim denemesi için SAT-2MMT reçetesi kullanılmış ve deneme Serel Seramik ve Ticaret A.Ş firmasının pilot tesisinde gerçekleştirilmiştir. SAT-2MMT kompozisyonuna göre tartılan özsüz hammaddeler, pilot tesisteki değirmenlerde uygun tane boyut değerlerine düşürülmüş ve açıcılarda özlü hammaddeler ile karıştırılarak çamur oluşturulmuştur (Çizelge 4.31). Bir gün yaşlanmaya bırakılan çamur, yer döküm tezgahlarında dökülmüştür. Sağlık gereçleri ürünü için Serel Seramik ve Ticaret A.Ş firmasının da aktif üretiminde olan lavabo ayağı tercih edilmiştir. Ürün, pilot tesiste bulunan Nabertherm marka fırında üretim hattındaki fırın rejimine uyarlanarak 1150°C de pişirilmiştir. Laboratuvar şartlarında hazırlanan ve laboratuvar pişirimlerinde kullanılan rejime göre 1180-1185°C aralığında pişirilen SAT-2MMT bünyeleri, işletme şartlarında ve işletme fırın rejimiyle 1150°C'de pişirilmiştir. Benzer şekilde laboratuvar şartlarında 19-20,5 mm olan deformasyon, işletme şartlarına uyarlandığında 23 mm ölçülmüştür.

Çizelge 4.31. Deneme ve standart çamurun tane boyut dağılımı

	d_(0,1)	d_(0,5)	d_(0,9)
Std	1,663	10,059	42,160
SAT-2MMT	1,798	10,369	38,839

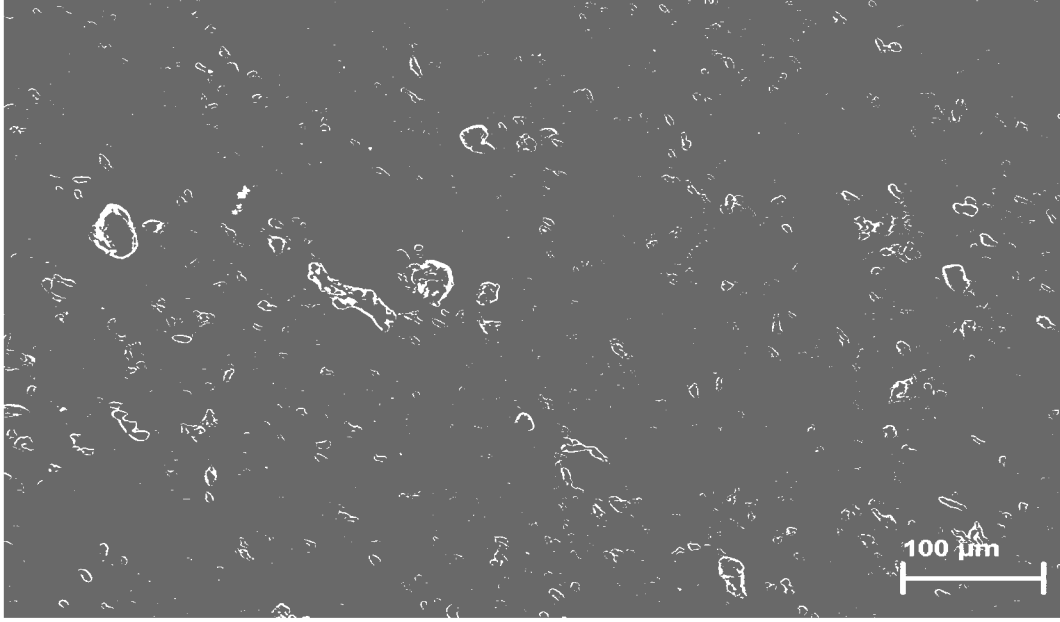
Çizelge 4.32’de 1200°C’de pişirilen standart ile 1150°C’de pişirilen deneme karşılaştırılmıştır. Deneme bünyelerinde kuru küçülmeler standart bünyeye göre düşükken pişme küçülmeleri standart bünyeden yüksektir. Toplam küçülme ve deformasyon değerleri standart bünyeden yüksek olmasına rağmen kabul edilebilir değerler arasındadır (<25 mm). Ürün incelemesi yapıldığında da deformasyondan kaynaklanan herhangi bir hataya rastlanmamıştır. Ham ve pişme mukavemeti değerleri benzerlik göstermektedir (Çizelge 4.32). Bunun yanında aynı fırında ve aynı fırın rejimi ayarlanarak 1150°C’de pişirilen standart bünye % 6 su emme değerine ulaşabilmiştir. Aynı koşullar için standart bünyede pişirim sağlanamamıştır.

Çizelge 4.32. Standart ve deneme karşılaştırması

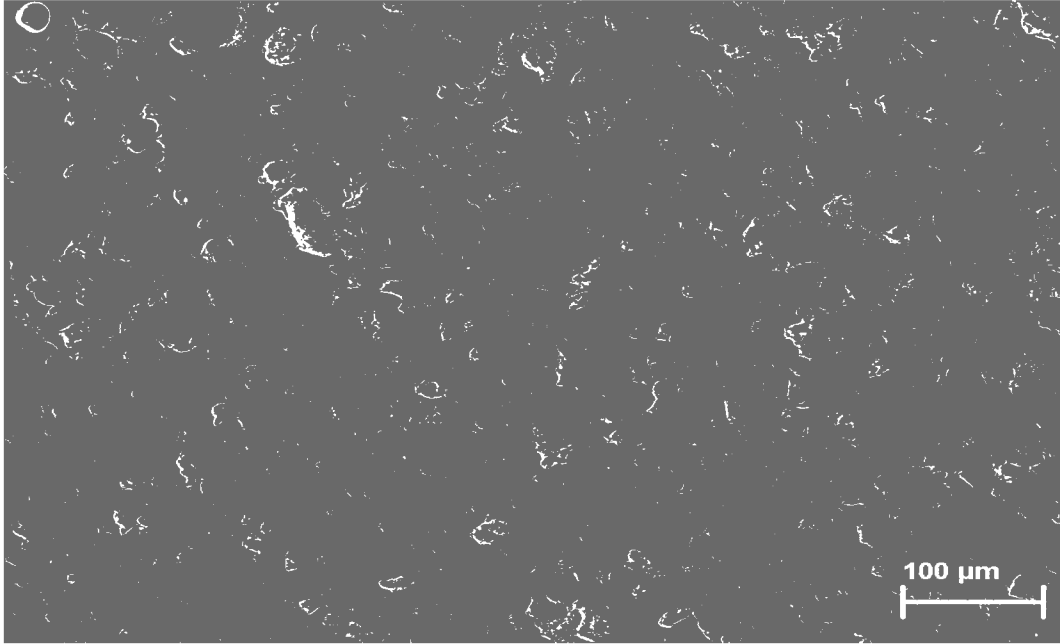
	Standart	SAT-2MMT
Litre Ağırlığı (gr/lt)	1803	1800
1. Akış (°)	305	315
2. Akış (°)	200	210
Tiksotropi (°)	105	105
Kalınlık (mm) (90 dk)	10	10
Kuru Küçülme (%)	2,44	1,80
Pişme Küçülmesi (%)	7,94	9,76
Toplu Küçülme (%)	10,38	11,56
Süzülme	-	Olumlu
Sertleşme	-	Olumlu
Deformasyon (mm)	21	23
Pişme Mukavemeti (kg/cm²)	538,77	514
Ham Mukavemet (kg/cm²)	30	29,96
Su Emme (%)	0,3	0,26
Pişirme Sıcaklığı (°C)	1200	1150

1150°C’de pişirilen üretim denemesi ile aynı sıcaklıkta pişirilen ve % 6 su emmeye ulaşılan standart bünyenin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. 1150°C’de pişirilen SAT-2MMT bünyesinde birbirinden izole por bulunmaktadır (Şekil 4.124). Bunun yanında 1150°C’de pişirilen standart

bünye henüz yoğunlaşmamış ve birbirleriyle bağlantılı porlar yapıya hakimdir (Şekil 4.125).

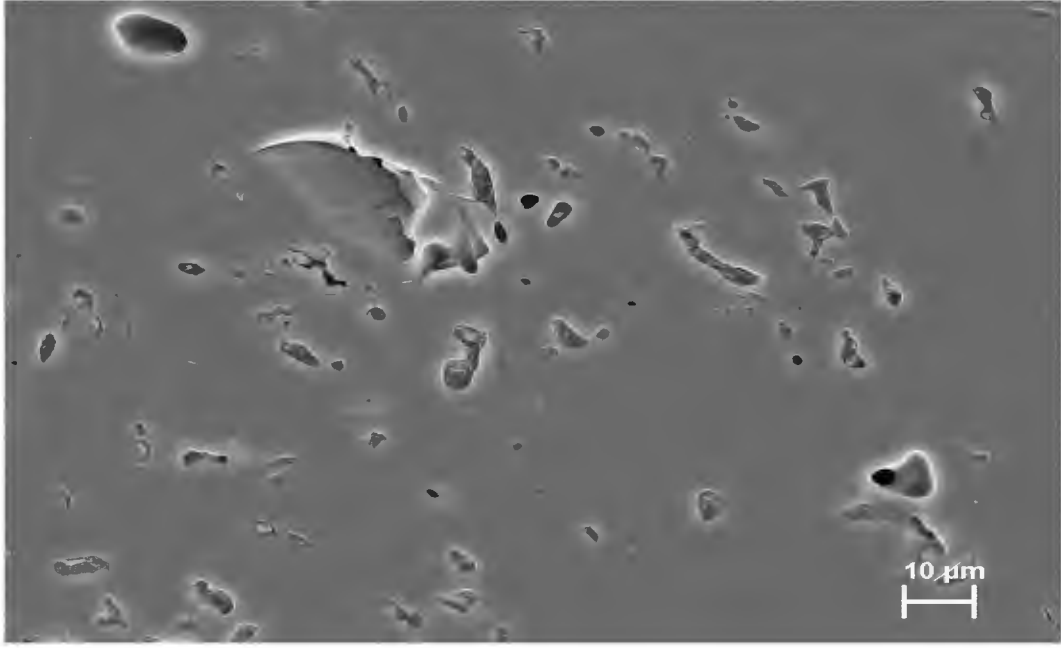


Şekil 4.124. SAT-2MMT mikroyapısı

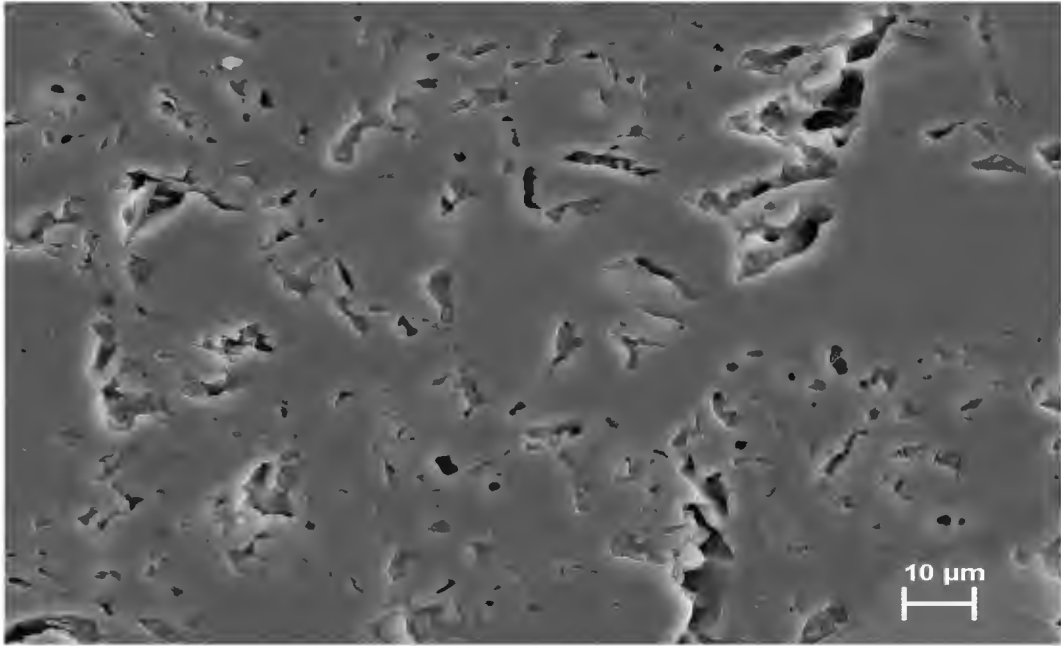


Şekil 4.125. Standart bünye mikroyapısı

Şekil 4.126 ve şekil 4.127’de ise sırasıyla 2500x büyütmede standart ve deneme bünyelerinin mikroyapıları görülmektedir.

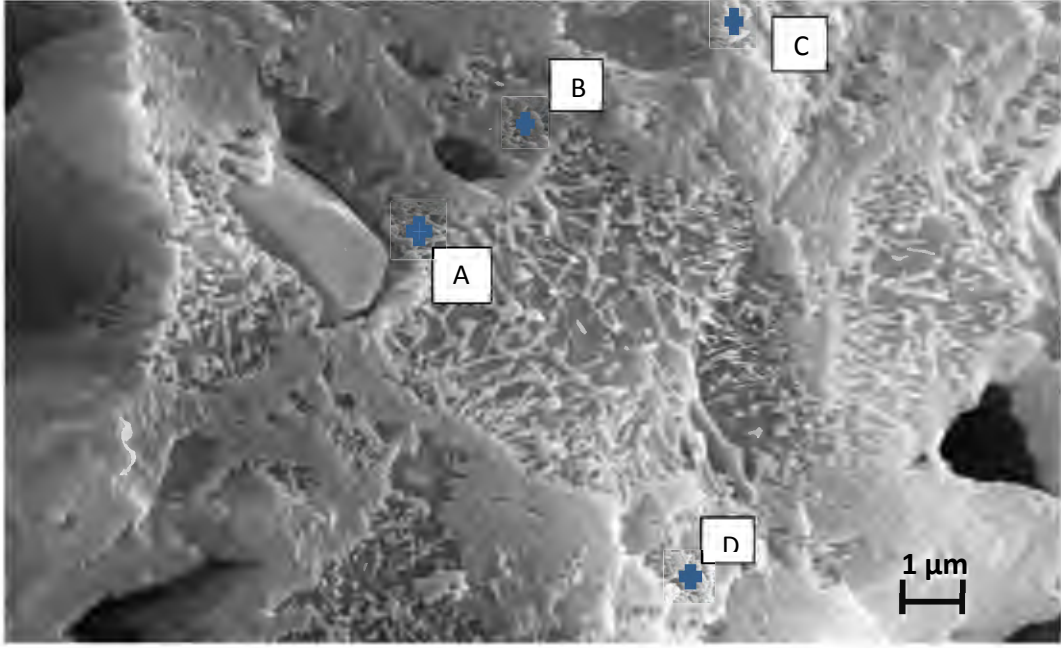


Şekil 4.126. Deneme bünyesinin mikroyapısı



Şekil 4.127. Standart bünyenin mikroyapısı

Şekil 4.128’de deneme bünyesinde yoğun bir şekilde oluşmuş ve camsı fazın içinde gelişmiş iğnemsiz müllit fazları ve kalıntı kuvars taneleri görülmektedir. Çizelge 4.33’de A, B, C ve D bölgelerinden elde edilen EDX sonuçları verilmektedir.

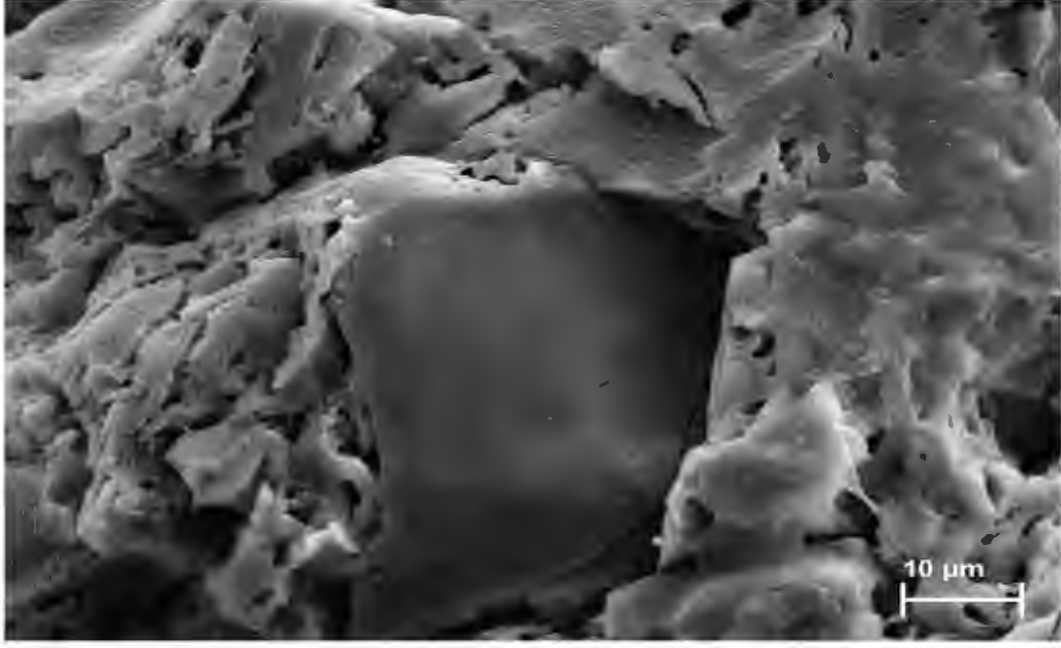


Şekil 4.128. Deneme bünyesinin mikroyapısı

Çizelge 4.33. A, B, C ve D bölgelerinden EDX analizi

	Element	Ağırlıkça %
A	Al	16,21
	Si	83,79
B	Al	39,8
	Si	56,18
	Na	2,02
	K	1,99
C	Al	15,15
	Si	79,77
	Na	2,37
	K	2,71
D	Al	34,16
	Si	59,99
	Na	3,12
	K	2,73

Standart bünyede müllit oluşumunun SAT-2MMT bünyesindeki kadar yoğun olmadığı ve çözünmeden kalan kuvars tane boyutunun büyük olduğu görülmektedir (Şekil 4.129). Ayrıca 1150°C’de pişirilen standart bünyenin gelişmediği gözlenmiştir.



Şekil 4.129. 4200x büyütmede std mikroyapısı

Laboratuvar çalışmaları sonucunda standart bünyeye göre sinterleme sıcaklığında 50°C'lik düşüş gözlenmişken ürün bazında yapılan üretim denemesi sonucunda da sinterleme sıcaklığında 50°C düşüş tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklıklarının düşürülmesi ile birlikte enerji maliyetleri de azalmıştır. Her bir reçete için enerji maliyetlerindeki % azalış çizelge 4.34'de gösterilmiştir. Hesaplamalar için seramik sağlık gereçlerinde pişirim koşullarının incelendiği bir çalışma referans alınmıştır [120]. Kamara fırınlar için 30 dakika aralıklarla gaz tüketiminin kaydedildiği çalışmada elde edilen veriler çizelge 4.35'de gösterilmiştir [120]. “T” sıcaklığı ifade etmektedir. Hesaplamalar yapılırken standart bünyeye göre pişirim sıcaklıkları arasındaki fark gözetilmiştir. Buna göre üretim denemesi yapılan ve 50°C daha düşük sıcaklıkta pişirilen SAT-2MMT bünyesi için enerji maliyetleri % 21,5 azalmaktadır. Tüm reçeteler göz önünde bulundurulduğunda enerji maliyetlerindeki azalış % 21,5-35,6 arasında değişmektedir. Spodümen ve talk içerikli reçetelerde (SAT-2S, SAT-2MS ve SAT-2MMT) hammadde maliyetleri % 1-3 arasında artmıştır. Ancak enerji maliyetlerindeki düşüş bu artışı karşılamaktadır.

Çizelge 4.34. Reçetelerin hammadde ve enerji maliyetleri

	Pişirim Sıcaklığı (°C)	Deformasyon (mm)	Reçete Maliyeti (TL / Ton)	Reçete Maliyeti (TL / Yıl)	Enerji Maliyetindeki azalış (%)
Standart	1230	17	140,1	2.521.800	-
SAT-2	1150	21,5	137,89	2.482.020	31,7
SAT-2S	1140	20	143,83	2.588.940	31,7
SAT-2N	1150	21	135,77	2.443.860	31,7
SAT-2N-10	1140-1150	21-23	135,77	2.443.860	31,7
SAT-2M	1140	22	137,83	2.480.940	31,7
SAT-2MS	1130	18,5	143,95	2.591.100	35,6
SAT-2MM	1140	22	135,71	2.442.780	31,7
SAT-2MM-10	1110-1130	20-23	135,71	2.442.780	35,6
SAT-2MMT	1180-1185	19,5-20	141,52	2.547.360	21,5

Çizelge 4.35. Sıcaklığa ve zamana bağlı olarak kamara tipi fırının gaz tüketimi [120]

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

5. GENEL SONUÇLAR

Seramik sağlık gereçleri bünyelerinde sinterlenme sıcaklıklarının düşürülmesi amacıyla kimyasal kompozisyon ve tane boyutu üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir;

- Standart sağlık gereçleri bünyesinin mikroyapısında oluşan kristal fazların miktarı, eğimler oranı kantitatif faz analizi metodu kullanılarak hesaplanabilmektedir.
- Müllit kristal fazının $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ formunda olduğu ve tüm alkalilerin camsı faz içerisinde yer aldığı kabulleri yapılarak standart reçetenin camsı faz kompozisyonu hesaplanmıştır. Yeni reçeteler bu camsı faz kompozisyonundan yola çıkılarak geliştirilmiştir.
- İki grup camsı faz kompozisyonu oluşturulmuştur. $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının sabit tutulduğu birinci grup camsı faz çalışmaları sonucunda, en düşük yumuşama sıcaklığı ve viskozite değerlerine aşağıdaki kimyasal kompozisyon aralığına (seger değerleri) sahip S0,3-1 reçetesinde ulaşılabilmektedir. Standart reçeteden elde edilen numunelerde ilk sıvı oluşum noktası (yumuşama noktası) 1238°C iken S0,3-1 kompozisyonundan elde edilen numunelerde bu sıcaklık 1174°C 'dir.
 - ✓ $2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 2,5$
 - ✓ $0,7 < \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,8$
 - ✓ $6,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 7$
 - ✓ $\text{CaO}/\text{MgO} \sim 1$
 - ✓ $0,2 < \text{CaO} + \text{MgO} < 0,3$
- İkinci grup camsı faz çalışmalarında ise birinci grup camsı faz çalışmalarında elde edilen oranlar sabit tutularak sadece $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ miktarı üzerinde çalışılmıştır. Standart camsı faz kompozisyonunda $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ toplamının seger değeri 9,18'dir. En düşük yumuşama ve viskozite değerine ulaşılan SAT-2 reçetesinde ise bu değer 6 civarındadır.

- Hem alkali hem de toprak alkali oksit oranlarının camsı faz viskozitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Karışık alkali etkisi ile alkali ve toprak alkali oksitlerin (Na_2O , K_2O , CaO , MgO) birlikte kullanıldığı kompozisyonlarda en düşük sıvı oluşum noktalarına ve viskoziteye ulaşılmıştır. Standart camsı faz kompozisyonunun yumuşama noktası 1238°C iken ikinci grup camsı faz çalışmalarından elde edilen SAT-2 numunelerinin yumuşama sıcaklıkları 1150°C 'dir.
- Standart reçeteden daha düşük yumuşama sıcaklığına ve viskoziteye sahip SAT-2, SAT-3, SAT-4 ve SAT-5 camsı faz kompozisyonları temel alınarak bünye kompozisyonları oluşturulmuştur ve hazırlanan bünyelerin sıcaklık ile su emme ve deformasyon değişimleri irdelenmiştir.
- Başlangıçta standart bünyeye yapılan kantitatif faz analizi değerleriyle geliştirilen bünyelere yapılan kantitatif analizin farklı olduğu görülmüştür. Örneğin standart için hesaplanan değerler müllit, kuvars ve camsı faz için sırasıyla $20,46 \pm 0,26$, $22,48 \pm 0,19$ ve $57,06 \pm 0,91$ iken SAT-2 için oluşan fazlar albit, müllit, kuvars ve camsı fazın değerleri sırasıyla $2,33 \pm 0,09$, $13,726 \pm 0,129$, $23,44 \pm 0,143$ ve $60,494 \pm 1,167$ 'dir. Bu durumda tüm alkalilerin camsı faz içerisinde yer alamadığı görülmektedir. SAT-2 camsı faz kompozisyonunda yapılan kabule göre yer alması gereken Na_2O miktarından % 10 daha düşük miktarda Na_2O bulunmaktadır. Dolayısıyla camsı faz kompozisyonunun değişmesiyle birlikte bünyede gelişen faz miktarları da değişebilmektedir. Bunun yanında oluşan camsı faz homojen kompozisyonda değildir. Mikroyapıda farklı cam faz bölgelerinden elde edilen farklı EDX sonuçları da bu durumu desteklemektedir.
- En düşük sinterleme sıcaklığı SAT-2 reçetesiyle hazırlanan bünyede elde edilmiştir. Standart reçete ile hazırlanan bünye 1230°C 'de sinterlenirken SAT-2 bünyesi 1160°C 'de sinterlenebilmiştir.

- SAT-2 bünyesi üzerinde yapılan çalışmalarda gerek MgO/CaO oranı gerekse Li₂O ilavesi ile pişirim sıcaklığı 1130°C'ye kadar düşürülebilmektedir. Bunun yanında oksit özelliklerinin camsı yapıda ve bünyede farklı davranabildiği gözlenmiştir. CaO camsı faz yapısında viskoziteyi düşürürken bünyede pişirim sıcaklıklarını arttırmıştır.
- Bünyede oluşan camsı fazın viskozitesinin kristal faz oluşumunu ve piroplastik deformasyonu etkilediği görülmüştür. En düşük camsı faz viskozitesine sahip SAT-2 ve SAT-3 bünyesinde diğer bünyelere kıyasla daha az kalıntı albite rastlanmıştır. Bunun yanında piroplastik deformasyon için tek etkenin viskozite olmadığı da görülmüştür. Daha düşük viskoziteye sahip SAT-2 ve SAT-3 bünyelerinde beklenenin tersine daha düşük deformasyon değerlerine ulaşılmıştır. Müllit kristallerinin miktarı ve aspekt oranı arttıkça piroplastik deformasyonun azaldığı gözlenmiştir.
- Bir diğer çalışmada özsüz hammaddelerin tane boyutu düşürülerek bünyelerin yoğunlaşma davranışları incelenmiştir. Yoğunlaşma hızının viskozitenin yanında tane boyutuyla da arttığı görülmüştür. Tane boyutu düşürülen bünyeler, normal pişirim sıcaklıklarından 10°C daha düşük sıcaklıkta sinterlenebilmiştir. Deformasyon davranışlarında ise bir değişim gözlenmemiştir.
- Son olarak yapılan çalışmada aynı kimyasal kompozisyona sahip fakat farklı magnezyum kaynağı (bozulmuş manyezit ve talk) kullanılarak hazırlanan SAT-2MM ve SAT-2MMT bünyelerinin yoğunlaşma ve deformasyon davranışlarının farklı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla pişmiş bünyenin yoğunlaşma davranışlarını ve mineralojisini kimyasal kompozisyon etkilediği kadar hammaddelerin mineralojik yapısının da etkilediği tespit edilmiştir.
- Sonuç olarak hem kimyasal kompozisyon hem tane boyutu çalışmaları ile standart bünyeden 80-100°C daha düşük sıcaklıkta

sinterlenebilen yeni seramik sağlık gereçleri reçeteleri geliştirilmiştir.

- Geliştirilen reçetelerden SAT-2MMT için Serel Seramik Sanayi ve Ticaret A.Ş firmasında endüstriyel deneme yapılmış ve standart bünyeye göre 50°C daha düşük sıcaklıkta ürünler pişirilebilmiştir.
- Literatürde sinterleme sıcaklığının düşürülmesi ile ilgili yapılan çalışmalar bünye kaynaklıdır. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak bünyede oluşan camsı faz üzerinden yeni reçeteler geliştirilmiştir. En düşük yumuşama sıcaklığı ve viskoziteye sahip camsı faz için spesifik bir kimyasal kompozisyon aralığı belirlenmiştir.

6. ÖNERİLER

Yapılan çalışma sonucunda yeni geliştirilen seramik sağlık gereçleri reçeteleri ile sinterleme sıcaklığı düşürülmüştür. Bir sonraki aşamada sıcaklığı düşürülen bünyelerin deformasyon değerleri üzerinde yapılacak çalışma ile daha düşük deformasyon davranışı gösteren bünyeler geliştirilebilir. Düşük sıcaklıkta geliştirilen düşük deformasyona sahip bünyeler ile daha ince kesitli hafif ürünlerin üretimi mümkün olabilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Güner, Y., *Seramik sağlık gereçleri sanayimizin yapısı ve gelişimi*, Sanayi Kongresi Tartışmalar, Makine Mühendisleri Odası Yayını, 134/II, Ankara, 1989.
- [2] Anonim, *Seramik sağlık gereçleri sektörü dokuzuncu kalkınma planı 2007-2013*, Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Ankara.
- [3] Ermiş, A., *Türk seramik sektörünün rekabet gücü*, Yüksek Lisans Tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 2005.
- [4] Ünlü, N., *Sanayi sektörü mevcut durum değerlendirme raporu*, Türkiye'nin iklim değişikliği ulusal eylem planının geliştirilmesi projesi, 2010.
- [5] Duman, B., "Seramik sağlık gereçleri porselen ve FFC bünyelerin sinterleme sıcaklığının düşürülmesi, bünyeye uygun sırım optimizasyonu", 2009.
http://www.cleanair.anadolu.edu.tr/en/pdf/sunumlar/endustri_sunum_2_03-04-2009.pdf
- [6] Kafalı, M.A., *Seramik sağlık gereçleri*, Sektörel Araştırmalar, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, Ankara, 2005.
- [7] Fortuna, D., *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, İtalya, 15-16, 2000.
- [8] Fortuna, D., *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, İtalya, 65-75, 2000.
- [9] Vari, A., *Raw Material Preparation and Forming of Ceramic Tiles* (Ed: Zucchi, C.), S.A.L.A srl., Modena, İtalya, 113-147, 2002.
- [10] Sobutay, N., *Vitrikiye malzemelerde tane boyut dağılımının ürün özelliklerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.
- [11] Anonim, *Applied Ceramic Technology, Volume I*, Sacmi R&D Centre, İmola, İtalya, 2002.
- [12] Carty, W.M. ve Senapati, U., "Porcelain-raw materials processing, phase evolution and mechanical behavior", *J.Am.Ceram.Soc.*, **81**, 3-20, 1998.

- [13] Villegas-Palacio, S. ve Dinger, D.R., “PSD effects on firing properties of porcelains I-II”, *American Ceramic Society Bulletin*, **75**, 71-83, 1996.
- [14] Fortuna, D., *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, İtalya, 55-64, 2000.
- [15] Singer, F. ve Singer, S., *Industrial Ceramics*, Chapman and Hall, Londra, İngiltere, 1979.
- [16] Özdemir, B., “Döküm Çamuru Optimisasyonu”, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [17] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., *Introduction to Ceramics* (Ed: Burke, E., Cahlmers, B. ve Krumhansl, J.A.), John Wiley & Sons Inc, New York, A.B.D., 21- 265, 1960.
- [18] Carty, W.M. ve Senapati, U., “Porcelain-raw materials processing, phase evolution and mechanical behavior”, *J.Am.Ceram.Soc.*, **81**, 3-20,1998.
- [19] Freeman, J., *Reology Applied to Ceramics* (Ed: Zucchi, C.), S.A.L.A srl., Modena, İtalya, 441- 462, 2006.
- [20] Reed, J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons Inc, New York, A.B.D., 33-67, 1995.
- [21] Eygi, M.S. ve Ateşok, G., “Seramik Endüstrisinde Kullanılan Kaolenlerin Döküm Özelliklerinin Geliştirilmesi”, *Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Dergisi*, Yerbilimleri, **27**, 87-96, 2006.
- [22] Anonim, *Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri III*, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001.
- [23] Escardino, A. ve Garcia-Ten, J., *Study of Calcite Decomposition During Wall Tile Firing*, Qualicer, P.BC- 265- 273, 2006.
- [24] Richerson, D.W., *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker Inc, New York, ABD, 1992.
- [25] Stathis, G., Ekonomakou, A., Stournaras, C.J. ve Ftikos, C., “Effect of firing temperature, quartz grain size and content on bending strength and microstructure of sanitary porcelein”, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2357–2366, 2004.

- [26] Jackson, P.R., “Novel casting techniques for whitewares”, *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, **25**, 43, 2004.
- [27] İpekçi, C.A. ve Aköz, F., “Seramik ve seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılan kalıp alçısının özellikleri”, *Sigma*, **28**, 249-258, 2010.
- [28] Borodai, F.Y., Lipovtsev, Y.V., Rusin, M.Y. ve Khamitsaev, A.S., “Aqueous slip casting of complex-shaped ceramic components” *Refractories and Industrial Ceramics*, **47**, 192-197, 2006.
- [29] Fortuna, D., *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, İtalya, 75-97, 2000.
- [30] Reed, J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons Inc, New York, A.B.D., 492-525, 1995.
- [31] Reed, J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, A.B.D., 545-562, 1995.
- [32] Fortuna, D., *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, İtalya, 99-108, 2000.
- [33] Slevin, R., “Characterizing ceramics during the drying process”, *Ceramic Industry*, **152**, 56-62, 2002.
- [34] Ferreira, J.M.F., Tari, G. ve Fonseca, A.T., “Influence of particle size and particle size distribution on drying-shrinkage behaviour of alumina slip cast bodies”, *Ceramic International*, **25**, 577-580, 1999.
- [35] Reed, J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons Inc, New York, A.B.D., 583-625, 1995.
- [36] Fortuna, D., *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Feanza Editrice S.P.A, Feanza, İtalya, 125-142, 2000.
- [37] Vari, A., *Raw Material Preparation and Forming of Ceramic Tiles* (Ed: Zucchi, C.), S.A.L.A srl., Modena, İtalya, 417-435, 2002.
- [38] Fortuna, D. ve Angeli, A., “Pinholing”, *Interceram*, **54**, 10-14, 2005.
- [39] Iqbal, Y. ve Lee, W.E., “Microstructural evolution in triaxial porcelain”, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 3-21, 2000.
- [40] Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker Inc, New York, ABD, 688-779, 2003.

- [41] Smith, W.F., *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği* (Ed: Saadet Özkal, Çev: Kınıkoğlu, N.G.), Literatür Yayıncılık, İstanbul, 547-619, 2001.
- [42] Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker Inc, New York, ABD, 1-48, 2003.
- [43] German, R.M., *Sintering Theory and Practise*, John Wiley & Sons Inc, New York, A.B.D., 1996.
- [44] Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker Inc, New York, ABD, 470-540, 2003.
- [45] Wakai, F. ve Aldinger, F., “Sintering forces in equilibrium and non-equilibrium states during sintering of two particles”, *Science and Technology of Advanced Materials*, **5**, 521-525, 2004.
- [46] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., *Introduction to Ceramics* (Ed: Burke, E., Cahlmers, B. ve Krumhansl, J.A.), John Wiley & Sons Inc, New York, A.B.D., 448-516, 1960.
- [47] Frenkel, J., “Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension”, *J. Phys.*, **5**, 385-391, 1945.
- [48] Jagota, A. ve Dawson, P.R., “Micromechanical modeling of powder compacts -II. truss formulation of discrete packings”, *Acta Metallurgica*, **36**, 2563-2573, 1988.
- [49] Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker Inc, NewYork, ABD, 779-845, 2003.
- [50] Sallam, E.M.H. ve Chaklader, A.C.D., “Sintering characteristics of porcelain”, *Ceramurgia International*, **4**, 95-101, 1978.
- [51] Ford, W.F., *The Effect of Heat on Ceramics*, Maclaren&sons, Londra, İngiltere, 1967.
- [52] Scherer, G.W., “Viscous sintering of inorganic gels”, *Surface and Colloid Science*, **14**, 265-300, 1987.
- [53] Lee, W.E., Souza, G.P., Tarvornpanich, T., Iqbal, Y. ve McConville, C.J., “Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 465-471, 2008.

- [54] Romero, M., Rincon, J.M. ve Marquez, J.M., “Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies”, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 1599-1607, 2010.
- [55] Lee, W.E. ve Iqbal, Y., “Influence of mixing on mullite formation in porcelain”, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2583-2586, 2001.
- [56] Carty, W.M. ve Pinto, B.M., “Observations on the glass phase composition in porcelains” , *Ceramic Engineering Science and Proceedings*, **23**, 79-94, 2002.
- [57] Connolly, J.R., “Introduction Quantitative X-ray Diffraction Methods”, EPS400-001, <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/09-Quant-intro.pdf>, 2010
- [58] Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffractions*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Bostan, A.B.D, 378-402, 1956.
- [59] Jenkins, R., de Vries, J.L. ve Philips, N.V., *An introduction to X-ray power diffractometry*, Eindhoven, Hollanda, 1978.
- [60] Bish, D.L. ve Chipera, S.J., “Problems and solutions in quantitative analysis of complex mixtures by X-ray powder diffraction”, *Advances in X-ray Analysis*, **31**, 295-308, 1988.
- [61] Chipera, S.J. ve Bish, D.L., “Multireflection RIR and intensity normalizations for quantitative analyses: Applications to feldspars and zeolites”, *Powder Diffraction*, **10**, 47-55, 1995.
- [62] Chung, F.H., “Quantitative interpretation of x-ray diffraction patterns: I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis”, *Jour. of Applied Crystallography*, **7**, 519-525, 1974.
- [63] Monshi, A. ve Messer, P.F., “Ratio of Slope Method for Quantitative X-Ray Diffraction Analysis”, *Journal of Materials Science*, **26**, 3623-3627,1991.
- [64] Arslan, G., Kara, F. ve Turan, S., “Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Reactive Infiltrated Boron Carbide-Aluminium Composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 1243-1255, 2003.

- [65] Merivale, C., “Lithium in ceramics”, *American Ceram. Society Bulletin*, **82**, 61, 2003.
- [66] Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F., “Influence of Lithiumoxide as Auxiliary Flux on the Properties of Triaxial Porcelain Bodies”, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 1131-113, 2006.
- [67] Cowan, C.A., Bole, G.A. ve Stone, R.L., “Spodumene as a Flux Component in Sanitary Chinaware Bodies”, *Journal of the American Ceramic Society*, **33**,193–197, 1950.
- [68] Cook, S.G., “Borate Fluxes in Ceramic Bodies”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **23**, 47-55, 2002.
- [69] Lynch, E.D. ve Allen, A.W., “Nepheline syenite- talk mixtures as a flux in low-temperature vitrified bodies”, *Journal of the American Ceramic Society*, **33**, 117-120, 1950.
- [70] Koenig, C.J., “Nepheline syenite in ceramic ware”, *Ohio State Univ. Eng. Expt. Sta. Bull.*, **103**, 12-15, 1939.
- [71] Mukhopadhyay, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S. ve Maiti, H.S., “Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain”, *Ceramic International*, **35**, 1493-1500, 2009.
- [72] Hancock, P., *Use of Recycled Glass as a Flux in Vitreous China Sanitaryware*, The Waste & Resources Action Programme, 2005.
- [73] Carty, M.W. ve Pinto, B.M., “Effect of filler size on the strength of porcelain bodies”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **23**, 95-105, 2002.
- [74] Tarhan, M., *Porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkileri*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [75] Chatterjee, A., Chitwadgi, S., Kulkarni, M. ve Kaviraj, A.K., “Effect of sodium and potassium feldspar ratio on the phase development and microstructure of fired porcelain tiles”, *Tile&Brick International*, **17**, 104-107, 2001.

- [76] Dağ, P., Sağlık gereçlerinde kompozisyon değişimlerinin sinterleme üzerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [77] Çiğdemir, G., Kara, A. ve Kara, F., “Porselen karo bünyelerinin kompozisyon sinterleme davranışı ilişkilerin incelenmesi”, *SERES III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri*, 570-581, 2005.
- [78] Das, S.K. ve Dana, K., “Differences in densification behavior of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies”, *Thermochimica Acta*, **406**, 199-206, 2003.
- [79] Fortuna, D., “Raw and Secondary Materials”, *Ceramic Technology Sanitaryware*, Gruppo Editoriale Fianza Editrice S.P.A, Fianza, İtalya, 17-49, 2000.
- [80] Paganelli, M., “Studying frits with the heating microscope”, *Ceramic World Review*, **24**, 148-152, 1997.
- [81] Freeman, J., *Reology Applied to Ceramics* (Ed: Zucchi, C.), S.A.L.A srl., Modena, İtalya, 377- 393, 2006.
- [82] Paganelli, M., “Understanding the behaviour of glazes: new test possibilities using the automatic hot stage microscope misura”, *Industrial Ceramics*, **17**, 69-73, 1997.
- [83] Brown, M.E., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, Kluwer Academic Publisher, New York, A.B.D., 2002.
- [84] Chakraborty, A.K., “DTA study of preheated kaolinite in the müllite formation region”, *Thermochimica Acta*, **398**, 203-209, 2002.
- [85] Rowland, R.A., “Differential thermal analysis of clays and carbonates”, *Clays and Clays Minerals*, **1**, 151-163, 1952.
- [86] Diella, V., Pagani, A., Francescon, F. ve Pavese, A., “Sanitary-ware vitreous body characterization method by optical microscopy, elemental maps, image processing and x-ray powder diffraction”, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 1267-1275, 2010.

- [87] Mysen, B.O. ve Richet, P., *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda, 35-68, 2005.
- [88] Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, İngiltere, 1-7, 2005.
- [89] Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, İngiltere, 7-25, 2005.
- [90] Richet, P., *The Physical Basis of Thermodynamics*, New York, A.B.D., 2001.
- [91] Mysen, B.O. ve Richet, P., *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda, 69-100, 2005.
- [92] Taylor, J.R. ve Bull, A.C., *Ceramic Glaze Technology*, Institute of Ceramics & Pergamon Press, Oxford, İngiltere, 1986.
- [93] Yıldız, B., *Diopsit Esaslı Duvar Karosu Sır ve Angoplarının Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [94] Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K. ve Yokokawa, T., “The structure groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR”, *J. Non-Cryst. Solids*, **127**, 53-64, 1991.
- [95] Mysen, B.O. ve Richet, P., *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda, 199-230, 2005.
- [96] Stebbins, J.F., “Identification of multiple structural species in silicate glasses by ^{29}Si NMR”, *Nature*, **330**, 465-467, 1987.
- [97] Shen, J. ve Green, D.J., “Effect of the K/Na ratio in mixed-alkali lime silicate glasses on the rheological and physical properties”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **344**, 66-72, 2004.
- [98] Mysen, B.O. ve Richet, P., *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda, 101-129, 2005.
- [99] Bockris, J., Mackenzie, O’M. ve Kitchener, J.A., “Viscous flow in silica and binary liquid silicates”, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1734-1748, 1955.

- [100] Todorovic, M., “Study of the mixed alkali effect in glasses and its relation to glass structure and alkali earth ion content”, *Ceramics International*, **15**, 383-388, 1989.
- [101] Fluegel, A., “Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach”, *European Journal of Glass Science and Technology*, **48**, 13-30, 2007.
- [102] Poole, J.P. ve Gensamer, M., "Systematic study of effect of oxide constituents on viscosity of silicate glasses at annealing temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 220-229, 1949.
- [103] Taylor, M. ve Brown, G.E., “Structure of mineral glasses”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1467-1475, 1979.
- [104] Richet, P., Roskosz, M. ve Roux, J., “Glass formation in silicates: Insights from composition”, *Chemical Geology*, **225**, 388-401, 2006.
- [105] Stebbins, J.F., “Temperature effects on the network structure of oxide melts and their consequences for configurational heat capacity”, *Chemical Geology*, **256**, 80-91, 2008.
- [106] Toplis, M.J., Dingwell, D.B., Hess, K.U. ve Lenci, T., “Viscosity, fragility, and configuration entropy of melts along the join SiO₂-NaAlO₂”, *Amer. Mineral.*, **82**, 979-990, 1997.
- [107] Toplis, M.J., Dingwell, D.B. ve Lenci, T., “Peraluminous viscosity maxima in Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 2605-2612, 1997.
- [108] Toplis, M.J., “Energy barriers associated with viscous flow and the prediction of glass transition temperatures of molten silicates”, *Amer. Mineral.*, **83**, 480-490, 1998.
- [109] Mysen, B.O. ve Richet, P., *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda, 231-259, 2005.
- [110] Whittaker, E.J.W. ve Muntus, R., “Ionic radii for use in geochemistry”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 945-957, 1970.
- [111] Porte, F., Brydson, R.D., Rand, B. ve Riley, F.L., “Creep of vitreous china: Influence of microstructure”, *Key Engineering Materials Vols*, **206-213**, 1723-1726, 2002.

- [112] Aras, A. ve Demirhan, H., “Handit, talk, hidromanyezit, sepiyolitli dolomitin seramik bünyelerde davranışı”, *Türkiye Jeoloji Kurultayı*, 2007.
- [113] Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S. ve Ghatak, S., “Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay”, *Ceramics International*, **29**, 587-597, 2003.
- [114] Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimondo, M., Argani, A. ve Di Primio, S., “The influence of magnesium silicates on technological behavior of porcelain stoneware tiles”, *Key Engineering Materials Vols. 206-213*, 1795-1798, 2002.
- [115] Andreev, D.V. ve Zakharov, A.I., “Ceramic item deformation during firing: Effects of composition and microstructure (review)”, *Refractories and Industrial Ceramic*, **50**, 298-303, 2009.
- [116] Olhero, S.M., Tari, G. ve Ferreira, J.M.F., “Feedstock formulations for direct consolidation of porcelains with polysaccharides”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **84**, 719, 2001.
- [117] Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L. ve Rambaldi, E., “New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics”, *Journal of The European Ceramic Society*, **27**, 1875-1881, 2007.
- [118] Rambaldi, E., Esposito, L., Tucci, A. ve Carty, W.M., “Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body”, *Ceramics International*, **33**, 727-733, 2005.
- [119] Perez-Maqueda, L.A., Balek, V., Poyato, J., Subrt, M., Benes, M., Ramirez-Valle, V., Buntseva, I.M., Beckman, I.N. ve Perez-Rodriguez, J.L., “Transport properties and microstructure changes of talc characterized by emanation thermal analysis”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92**, 253-258, 2008.
- [120] Tayçu, A., *Seramik Sağlık Gereçleri Pişirim Koşullarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.