



**ERGİTİCİ KATKILARIN VİTRİFİYE SERAMİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
RAMAZAN ÜMİT KAYOL**

Danışman
Doç. Dr. SÜLEYMAN AKPINAR

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞUBAT 2024

Bu tez çalışması 21.FEN.BİL.38 numaralı proje ile AKÜ-BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERGİTİCİ KATKILARIN VİTRİFİYE SERAMİK ÖZELLİKLERİNE
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

RAMAZAN ÜMİT KAYOL

Danışman

Doç. Dr. SÜLEYMAN AKPINAR

MALZEME BİLİM ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞUBAT 2024

TEZ ONAY SAYFASI

Ramazan Ümit KAYOL tarafından hazırlanan “Ergitici Katkıların Vitrifiye Seramik Özelliklerine Etkilerinin Araştırılması” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 15/02/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Anabilim Dalı Adı Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Süleyman AKPINAR

Başkan : Prof. Dr. Şenol YILMAZ
Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Atilla EVCİN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Süleyman AKPINAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Bekir YALÇIN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

15/02/2024

Ramazan Ümit KAYOL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ERGİTİCİ KATKILARIN VİTRİFİYE SERAMİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ramazan Ümit KAYOL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Süleyman AKPINAR

Bu çalışmada ergitici özellikte tasarlanan frit katkılarının vitrifiye seramik bileşiminde kullanımı ile hazırlanan ve endüstriyel koşullarda pişirilen vitrifiye örneklerinin özelliklerinde en iyi katkı sağlayan frit türü ve oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, yerel hammadde kaynaklarından (kuvars, kaolen, magnezya ve kolemanit) fritleştirilen ergitici katkıların endüstriyel vitrifiye massesine değişen oranlarda ilavesi ile hazırlanan örneklerin endüstriyel koşullarda pişirilmesi sonrası nihai teknik özellikleri standartlar dahilinde yapılan testler ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, kordiyerit sitokiyometrisine uygun olarak hazırlanan hammadde karışımlarına % 0, 1, 2 ve 3 oranlarında kolemanit ilavesi ile frit bileşimleri oluşturulmuştur ve bu karışımların endüstriyel koşullarda ~1500 °C’de ergitilip akabinde hızlı soğutulması ile camsı frit yapılar elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, üretilen fritlerin endüstriyel vitrifiye massesine değişen oranlarda (% 0, 1, 2 ve 3) ilave edilmesi ile hazırlanan karışımlar presleme yöntemiyle şekillendirilmiş ve endüstriyel koşullarda pişirilerek (~1200 °C) vitrifiye seramik örnekleri elde edilmiştir. Örnekler üzerinde standartlar dahilinde yapılan analiz ve testler ile vitrifiye ürün özellikleri üzerinde frit katkılarının etkileri incelenmiştir. Çalışma sonuçları, frit katkısının camsı faz viskozitesini azaltarak, kuvars kristalleri çözünürlüğünü arttırdığı ve bu sayede müllit fazı oluşumunu arttırdığı ve böylelikle de vitrifiye seramik malzemenin mekanik dayanımını arttırdığını göstermiştir.

2024, ii + 54 sayfa

Anahtar Kelimeler: Frit, Vitrifiye, Seramik, Ergitici, Katkı.

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF FRIT ADDITIVES ON VITRIFIED CERAMIC PROPERTIES

Ramazan Ümit KAYOL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Süleyman AKPINAR

This study aims to determine the type and ratio of frit additives that provide superior properties compared to the properties of vitrified ceramics produced under industrial conditions by using frit additives with melting properties at different rates. In this context, the effects frit type and amount on the technical properties of the samples produced after firing under industrial conditions from the bodies prepared by frit additions in varying amounts to industrial vitrify composition were investigated. For this purpose, the composition prepared by adding colemanite at different amounts (0, 1, 2, 3 wt.%) to the mixture prepared by mixing magnesia, kaolin, and quartz raw materials in accordance with the cordierite stoichiometry were melted at approximately 1500 °C under industrial conditions, and then were cooled to transforming into glassy frit. The mixtures prepared by adding the obtained frits to the industrial vitrify mass in varying amounts (0, 1, 2, 3 wt.%) were shaped by the pressing method and fired under industrial conditions (~1200 °C) to obtain vitrified ceramic samples. With the analyses and tests performed on these samples within the standards, the effects of frit additives on the firing behavior and technical properties of the vitrified product were examined, discussed, and interpreted based on the literature. Characterization study results showed that the frit additive increased the solubility of quartz crystals by reducing the viscosity of the glassy phase, thus increasing the formation of the mullite phase and thus increasing the mechanical strength of the vitrified ceramic material.

2024, ii + 54 pages

Keywords: Frit, Vitrified, Ceramic, Fluxing, Additive.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Süleyman AKPINAR'a, çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen hocalarıma ve arkadaşlarım Emre AKDAĞ ve Murat BÜYÜKÇERÇİ'ye teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Bu tezi 21.FEN.BİL.38 nuymaralı proje ile destekleyen AKÜ-BAPK'na teşekkür ederim.

Ramazan Ümit KAYOL

Afyonkarahisar

2024

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
RESİMLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Vitrifiye Seramikler	3
2.2 Türkiye Vitrifiye Seramik Sektörü	3
2.3 Vitrifiye Seramik Üretim Süreçleri.....	4
2.3.1 Masse Hazırlama	6
2.3.2 Döküm Prosesi	8
2.3.3 Kurutma Prosesi	8
2.3.4 Pişirme Prosesi	9
2.4 Vitrifiye Seramikler Üzerine Literatür Taraması.....	12
2.4.1 Hammadde Tane Boyutu Küçültmesine Yönelik Çalışmaların Özetleri	12
2.4.2 Alkali Oranının Değiştirilmesine Yönelik Çalışmaların Özetleri	12
2.4.3 Alternatif Ergitici Kullanımına Yönelik Çalışmaların Özetleri	14
3. MATERYAL ve METOT	17
3.1 Frit Hazırlama	17
3.1.1 Frit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	17
3.1.2 Reçete Oluşturma	17
3.1.3 Fritleştirme Prosesi.....	18
3.2 Frit Katkılı Vitrifiye Seramik Üretimi	19
3.3. Karakterizasyon	22
3.3.1 Renk Ölçüm Testi.....	22
3.3.2 Pişme Küçülmesi Tespiti.....	23
3.3.3 Su Emme Oranı Tespiti	23

3.3.4 Üç Nokta Eğme Dayanım Testi	24
3.3.5 X Işınlari Kırınımı (XRD) Analizi	24
3.3.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	25
4. BULGULAR	27
4.1 Renk Ölçüm Testi Sonuçları.....	27
4.2 Pişme Küçülmesi Sonuçları	27
4.3 Su Emme Deneyi Sonuçları	28
4.4 Üç Nokta Eğme Dayanım Testi Sonuçları.....	28
4.5 XRD Analizi Sonuçları	30
4.6 Mikroyapı (SEM) Analizi Sonuçları.....	31
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	34
6. KAYNAKLAR.....	36

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Al	Aliminyum
B ₂ O ₃	Bor oksit
Fe	Demir
Fe ₂ O ₃	Demir oksit
HCl	Hidroklorik Asit
CaO	Kalsiyum oksit
C	karbon
CO ₂	karbondioksit
kPa	Kilopaskal
Lt	Litre
Li	Lityum
Mg	Magnezyum
O ₂	Oksijen
K	Potas felispat
K ₂ O	Potasyum oksit
°C	Santigrat derece
cm ³	Santimeteküp
Na	Soda feldspat
Na ₂ O	Sodyum oksit
%	Yüzde

Kısaltmalar

SiO ₂	Silisyum dioksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum dioksit
XRD	X- ışını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Vitrifiye seramik üretim akım şeması	5
Şekil 2.2 Vitrifiye seramiklerin pişirim eğrisi	9
Şekil 2.3 Vitrifiye seramik bünyelerin genel mikroyapısı.	11
Şekil 4.1 Referans ve R1 frit katkılı vitrifiye örneklerin XRD paterni.	30
Şekil 4.2 Vitrifiye örneklerin SE modundaki SEM görüntüleri.	33
Şekil 4.3 Vitrifiye örneklerin BSD modundaki SEM görüntüleri.....	33



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Frit üretiminde kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri	17
Çizelge 3.2 Kordiyerit esaslı frit üretimi için oluşturulan reçeteler	18
Çizelge 4.1 Frit katkılı vitrifiye örneklerin renk ölçüm sonuçları.....	27
Çizelge 4.2 Frit katkılı vitrifiye örneklerin pişme küçülmesi sonuçları.....	28
Çizelge 4.3 Frit katkılı vitrifiye örneklerin su emme sonuçları	29
Çizelge 4.4 Frit katkılı vitrifiye örneklerin mukavemet sonuçları	29



RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 1500 °C’de ergitme işlemi ve sonrası elde edilen fritin görüntüsü.....	18
Resim 3.2 Fritlerin öğütme sonrası eleme işlemi.....	19
Resim 3.3 Frit katkılı vitrifiye örneklerin preslenmesi	20
Resim 3.4 Frit katkılı vitrifiye örneklerin pişirilmesi	20
Resim 3.5 1200 C’de endüstriyel koşullarda pişirilmiş frit katkılı vitrifiye örnekleri...	21
Resim 3.6 Renk Ölçüm Test Cihazı.....	22
Resim 3.7 Su Emme Test Cihazı	23
Resim 3.8 3 Nokta Eğme Test Cihazı	24
Resim 3.9 XRD Analiz Cihazı	24
Resim 3.10 SEM Analiz Cihazı	25
Resim 3.11 Civa Porozimetresi Cihazı.	26

1. GİRİŞ

Seramik sektörü, yerel hammadde kullanımı, istihdam oranlarının yüksekliği ve birçok sanayi koluna girdi temin etmesi sebebiyle ülkemiz ekonomisine olan katkıları oldukça önemlidir. Üretim teknolojilerindeki gelişmeye paralel olarak seramik sektörünün pazar payı her geçen gün artmaktadır. Seramik sektörü; sofr ve süs eşyaları, teknik seramikler, medikal seramik malzemeler (diş implantı, protez vb.) seramik sağlık gereçleri, seramik kaplama malzemeleri gibi oldukça geniş bir ürün yelpazesine sahiptir. Endüstriyel bazda ilerlemeler ile üretim kapasitesi genişleyen, Türkiye ve Dünya pazarında önemli bir yere gelen vitrifiye malzemeler; lavabo, klozet, duş teknesi, rezervuar, evye gibi ürün gruplarını içermektedir.

Endüstriyel olarak sağlık gereçleri (vitrifiye seramikler) üretimine 1960'lı yıllarda başlayan Türkiye, bu alanda bugün dünyanın önde gelen ülkelerinden biridir. Türkiye vitrifiye seramik sektöründe; üretim, yurtiçi talep, ihracat ve kapasite bakımından 1980'lerin başından itibaren hızlı bir büyüme yaşanmıştır. Sektördeki üretici firmalar zaman içerisinde hem modernizasyon yatırımları ile teknolojilerini yenilemişler hem de üretim kapasitelerini arttırmışlardır. Bu sayede Türkiye, vitrifiye seramik sektörü dünya standardını yakalamıştır. Ayrıca dünya ölçeğinde kaliteli ürün üretir hale gelmiştir.

Günümüzün rekabetçi koşullarında seramik üretiminde en önemli konulardan biri de üretim maliyetidir. Hammadde, işçilik ve enerji üretim maliyetini oluşturan en önemli üç faktör olup, bunlar arasında birinci sırayı işçilik almaktadır. İşçilik maliyetlerinin yüksek olması firmaları yeni teknolojiler 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 işçilik maliyetlerini azaltmaya yönelik atılan bazı adımlardır. Ancak seramik sektörünün, pişirme sistemleri, kalite kontrol yöntemleri ve enerji maliyetleri gibi hala önemli sorunları vardır. Diğer Avrupa ülkeleri ile kıyaslandığında sektörün rekabet gücünü düşüren en önemli sorunun enerji maliyetleri olduğu görülmektedir. Türkiye'de vitrifiye seramik üreticisinin maruz kaldığı enerji maliyetleri Avrupa ülkelerindekine göre % 60

daha fazladır. Aynı zamanda enerji maliyetlerinin payı toplam maliyetlerin % 20'sini teşkil etmektedir. Vitrikiye seramik sektöründe üretim esnasında enerjinin en çok tüketildiği proses pişirim prosesidir. Yalnızca tünel fırınlarda tüketilen enerji toplam enerjinin yarısı kadardır.

Dünya piyasasında yaşanan rekabet ortamında vitrikiye seramik üretiminde revaçta olan eğilim, üretim maliyetlerini ürün kalitesi ve verimliliğini bozmadan düşürebilmektir. Bu durum sanayicileri ve yöneticileri yeni arayışlara doğru yönlendirmektedir. Bu arayışlar içerisinde alternatif hammaddeler, enerji ve iş gücü tasarrufları, son teknoloji kullanımı ile daha verimli üretim yapabilmek temel hedeftir. Bu bağlamda, ürünlerin daha düşük sıcaklıklarda daha kısa sürede pişirilmesi, daha hızlı kurutulması gibi genellikle enerji tüketiminin çok daha yoğun olduğu proses aşamalarında çalışmalar önem arz etmektedir. Bu çalışmada ürün kalitesinden ödün vermeden düşük miktarlarda ergitici katkıları kullanımı ile seramik sağlık gereçleri ürünlerinde pişirim süresi ve sıcaklıklarının düşürülmesine yönelik öncü olmak amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Vitrifiye Seramikler

Vitrifiye seramikler; metal dışı inorganik hammaddelerin uygun oranlarda karıştırılması, akışkan bir süspansiyon haline getirilerek alçı ve/veya sentetik reçine kalıplarda şekillendirilmesi ve 1200-1250°C sıcaklıklarda pişirilmesi sonucu su emme değeri % 0,5’den düşük, beyaz ya da renkli sırlarla kaplanmış ürünlerdir (Sarı, 2012). Düşük su emme, sızdırmazlık, kir tutmaması, kolay temizlenebilmesi, görünüş yönünden istenilen nitelikte elde edilebilmesi, suya, kimyasal etkilere ve ısıya dayanıklı oluşu, ayrıca uzun ömürlü bir malzeme olması gibi özellikler vitrifiye seramiklerden beklenen temel özelliklerdir. Lavabo, ayak, klozet, rezervuar, bide, hela taşı, pisuar ve duş teknesi beyaz ve renkli olmak üzere ürün yelpazesinin başlıca ürünleridir (Atılğan 2006, Baklacı 2019).

Vitrifiye seramikler, yapı sektöründeki gelişmelere ve ilerlemelere bağlı olarak her geçen gün önemi daha da artmaktadır. Yaşam alanları içerisinde nem oranı en yüksek olan banyo ve tuvaletlerde kullanılmakta olan ve sürekli olarak atıklarla temas halinde bulunan bu ürünlerin insan sağlığı açısından hijyenik özelliklerinin yüksek olması gerekmektedir. Hijyenik özelliğinin yanı sıra sürekli insan ile temas halinde olan ve vücut ağırlığına maruz kalan bu ürünlerin mukavemet değerlerinin yüksek olması istenen bir diğer önemli özelliktir. Hijyen ve yüksek mukavemet özelliklerini bir arada sağlayabilmek için vitrifiye seramikler sert ve gözeneksiz bir yapıda üretilirler. Bu tür ürünlerin nihai mikroyapısında ağırlıkça % 50-70 oranında camsı faz yer almaktadır (Tunçel 2012).

2.2 Türkiye Vitrifiye Seramik Sektörü

Vitrifiye seramik sektörü ülkemize istihdam ve döviz girdisi sağlayan, ülke ekonomisinde etkin ve önemli bir yeri olan sanayi dalıdır. Türkiye vitrifiye seramik sektöründe; üretim, yurtiçi talep, ihracat ve kapasite bakımından 1980’lerin başından itibaren hızlı bir büyüme yaşanmıştır. Bunun sonucunda Dünya’da ve Avrupa’da vitrifiye seramik endüstrisi içinde Türkiye önemli bir yere gelmiştir. Sektördeki firmalar kapasitelerini artırırken, mevcut firmalar da modernizasyon yatırımları ile teknolojilerini yenilemişlerdir. Süreç içinde

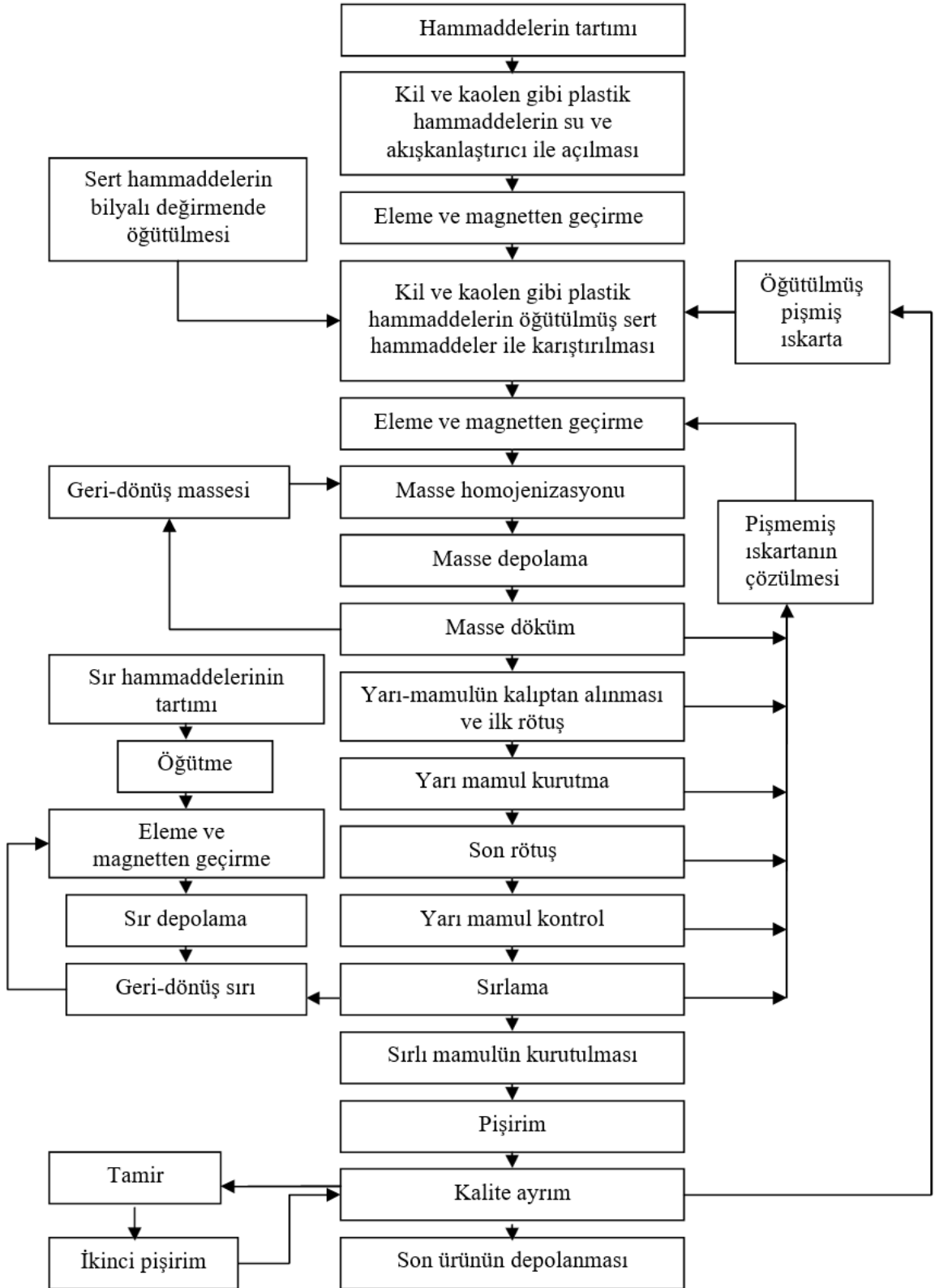
Türkiye vitrifiye seramik sektörü dünya standardını yakalamış, dünya ölçeğinde kaliteli ürün üretir hale gelmiştir. Türkiye vitrifiye seramik sektörünün bu hızlı gelişimindeki en önemli etken inşaat sektöründe yaşanan olumlu gelişmelerdir (Tunçel 2012).

Türkiye vitrifiye seramik sektörü alanında yaklaşık 22 milyon adet üretim ile Avrupa'nın en büyük üreticisidir. Aynı zamanda 8 milyon adetlik ihracatı ile de vitrifiye seramik ihracatında miktarsal olarak Avrupa'da birinci sırada yer alan ülkedir. Avrupa'nın en büyük vitrifiye seramik üreticisi ve ihracatçısı konumunda olan Türkiye Dünya üretiminin de %10'una yakınına karşılamaktadır. Ülkemizde vitrifiye seramik sektöründe üretim yapan 9 adet büyük ölçekli şirket bulunmaktadır. Bununla birlikte 1980'li yılların sonuna doğru ülkemizin çeşitli bölgelerinde faaliyete geçen orta ve küçük ölçekli 30 adet kadar şirket bulunmaktadır. Türkiye inşaat sektörüne hizmet eden vitrifiye seramik sektöründe geleneksel üretici ve ihracatta rekabetçi bir ülke olarak yer almaktadır. 2014-2017 yıllarında kademeli bir artış eğrisi gösteren vitrifiye seramik üretimi ön plana çıkan sektörler arasında kendisini göstermiştir. 2018 yılında üretim miktarı %0,6 gerilemiş ve 350 bin ton üretim gerçekleşmiştir. 2019 yılında ise üretimde %7,8 daralma yaşayarak üretim kapasitesi 322.700 tona inmiştir. Vitrifiye seramiklerin ülke içerisindeki tüketimi de 2014-2017 yılları arasında artış göstermiştir. 2018 ve 2019 yıllarında ise üretim trendindeki değişime benzer şekilde iç tüketim önemli ölçüde gerilemiştir. 2019 yılında iç tüketim %19,5 düşerek 159.255 tona gerilemiştir (Karataş 2023).

2.3 Vitrifiye Seramik Üretim Süreçleri

Vitrifiye seramik üretimi hammadde hazırlamadan nihai ürün eldesine kadar oldukça kapsamlı ve aynı zamanda güç ve karmaşık bir süreçtir. Masse, sır ve kalıp hazırlama, şekillendirme, kurutma, sırlama ve pişirim temel proses aşamalarını oluşturmaktadır (Özdemir 2005). Şekil 2.1'de ara basamaklarıyla birlikte seramik sağlık gereçleri üretim akış şeması verilmiştir.

Vitrifiye seramikler kapsamlı bir süreç olan döküm yöntemiyle üretilmektedir (Özdemir 2005, Singer 1963). Üretim sürecinin ilk aşaması masse ve dökümün yapılacağı kalıbın hazırlanmasıdır. Masse hazırlamada kullanılacak olan hammaddeler ve yardımcı hammaddeler su ile karıştırılarak değirmende öğütülür.



Şekil 2.1 Vitriye seramik üretim akım şeması (Fortuna 2000)

Özsüz hammaddelerin değirmenlerde öğütülmesi, özlü hammaddelerin ise karıştırıcılarda açılması sonrasında birleştirilmesi ile elde edilen masse istenilen tane boyut ve dağılımına ulaştığında viskozite ve tiksotropi değerleri optimize edilerek şekillendirme işlemi için dökümhanelere transfer edilir. Üretilmesi planlanan ürünlerin 2 boyutta hazırlanan tasarımlarından 3 boyutlu modelleri yapılır. Modeller üzerinden, bu modellerin üretilebileceği kalıplar üretilir. Dökümhaneye sevk edilen kalıba döküm testi yapılır ve deneme ürünü üretilir. Deneme ürünü pişirilerek boyutsal ve fonksiyonel olarak değerlendirilir. Gerekli görülen durumlarda kalıp tamir edilir veya onay alan ürünün prototip kalıbı direkt olarak teksir kalıbının hazırlanması için kalıp hazırlama departmanına yönlendirilerek iş kalıpları hazırlanır. İş kalıbı olarak klasik dökümde alçı kalıplar kullanılırken basınçlı dökümde polimerik kalıplar kullanılmaktadır. Döküm çamurundan yaş yarı mamulün elde edilmesinde, klasik dökümde alçıda bulunan porozitenin oluşturduğu kapiler etkiden yararlanılırken, basınçlı sistemde polimerik kalıplara dışarıdan basınç uygulanmasıyla yarı mamul elde edilmektedir. İstenilen kalınlığa ulaşan döküm parçaları kalıptan alınır ve fazlalıklarının kesilmesi sonrası yüzey rötuşlama işlemleri yapılır. Şekillendirilen ürünlerde bulunan nem, kontrollü kurutma ile giderilir. Kontrollü kurutma için kalıptan alınan yarı ürün 33-36 °C ve % 40 - 60 bağıl nemli ortamda ürünün karmaşıklık derecesine göre en az bir gün bekletilir. % 15 - 17 neme ulaşan yarı ürün 80 – 100°C sıcaklığa sahip kurutma fırınlarında 10-13 saat kurutulur (Fortuna 2000). Kurutulmuş ürünler statik sırlama, robotik sırlama veya pistole ile sırlama gibi çeşitli sırlama teknikleriyle sırlanır. Sırlama tekniği ürünün şekline ve geometrisine bağlı olarak belirlenmektedir. Yarı ürünler sırlandıktan sonra işletme ortamında kurutulur ve sonrasında endüstriyel fırınlarında yaklaşık 1200–1250°C sıcaklıklarda pişirilir. Pişirim sonrası elde edilen ürünler kalite kontrolden geçirilerek kalite ayırımına tabi tutulurlar. Uygun bulunan ürünler depoya alınır. Hatalı ürünler soğuk veya sıcak tamir işlemlerine tabi tutulur. Sıcak tamir uygulanan ürünler, tamir pişirimine (ikinci pişirime) sevk edilir. Tamir edilemeyen hatalı ürünler ise ıskarta olarak geri dönüşüme gönderilir (Daday 2012).

2.3.1 Masse Hazırlama

Standart bir vitrifiye seramik reçetesinde yer alan seramik hammaddeleri; özlü hammaddeler (kil ve kaolen grubu) ve özsüz hammaddeler (kuvars ve feldspat grubu)

olmak üzere iki grup altında toplanır. Vitrikiye seramik bünyeleri temel olarak % 20 - 25 kil, % 25 - 30 kaolen, % 30 - 35 feldspat ve % 15 - 20 oranında kuvarstan oluşmaktadır (Kingery 1976, Fortuna 2000). Temel hammaddelerin yanında sinterleme yardımcısı olarak frit, spodümen, dolomit, kalsit ve vollastonit gibi toprak alkali bileşenleri kullanılır (Cowan 1950, Garciaten 2000, Matteucci 2002, Das 2003, Mukhopadhyay 2005, Lin, 2009, Oberzan, 2009). Masse hazırlanırken kullanılan hammadde miktarları, son ürünün teknik özelliklerine ve hammaddelerin kimyasal içeriklerine göre değişkenlik gösterir.

Seramik malzeme üretiminde reçetede yer alan hammaddelerin masse adı verilen karışım haline dönüştürülmesi masse hazırlama olarak adlandırılır. Masse 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 massenin daha homojen karışımı sağlanır. Sonuçta etkili bir öğütme süreciyle tane boyutu küçültülen taneler, mikroskobik seviyede daha homojen bir nihai ürün oluştururlar. Bu nedenle öğütme, üretim sürecinin en önemli basamaklarından birisidir (Fortuna 2000, Vari 2002, Sarı 2012).

Öğütme işlemi, bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilir. Vitrikiye seramik bünyelerin temel yapısını kil, kuvars ve feldspat gibi inorganik hammaddeler oluşturur. Öğütme aşamasında değirmen fazına sadece kuvars ve feldspat gibi özsüz hammaddeler girer. Kil ve kaolenlerin (özlü hammaddeler) tane boyutu özsüzlere göre çok daha küçüktür (Sarı 2012). Öğütme işleminde gerek tanelerin boyutlarının küçültülmesinde öğütme mekanizmasında sürtünme etkisini azaltmak gerekse homojen bir masse elde edebilmek için sulu ortamda öğütme (yaş) tercih edilirken, ham mamullerin kalıptan çıkarılması aşamasında zaman ve ürün kaybı yaşamamak gerekse de kurutma aşamasını hasarsız ve daha kısa sürelerde geçmek açısından massenin su içeriğinin mümkün olduğu kadar düşük olması istenmektedir. Su içeriğinin ağırlıkça % 25-30 seviyelerine düşürülmesi çok düşük miktarlarda deflokulant ilavesiyle (genelde ağırlıkça % 0,2' yi geçmeyecek kadar) mümkün olmaktadır. Sodyum karbonat ve sodyum silikat, en çok kullanılan deflokanlardır (Rado 1988). Öğütme işlemi sonrasında istenilen tane boyut ve

dağılımına ulaştırılan massenin litre ağırlığı, sıcaklığı, viskozitesi, tiksotropisi ve kalınlık alma zamanı kontrol edilerek döküme hazır hale getirilir (Sarı 2012).

2.3.2 Döküm Prosesi

Vitrifiye seramikler kompleks şekilli, içi boş ve büyük formlara sahip ürünlerdir. Bu tip ürünlerin şekillerinin karışık olması, cidarlarının ince ve bazı kısımlarının boşluklu olması gibi nedenlerle diğer yöntemlerle şekillendirilmeleri zordur. Bu yüzden döküm yönteminden yararlanılır (Sarı 2012). Döküm yöntemi, akıcı kıvamdaki döküm çamurunun (massenin) genellikle alçıdan oluşan tek veya birden fazla parçalı kalıplara dökülmesi suretiyle yapılan şekillendirme yöntemidir.

Döküm işleminde çamur, dikkatlice hazırlanmış olan istenilen ürüne uygun şekildeki alçı veya plastik kalıplara dökülür veya pompalanır (Tunçel 2012). Eğer çamur boş döküm için tasarlanmışsa istenilen kalınlığa ulaşıncaya çamur boşaltılır. Eğer masif döküm yapılacaksa kalıp duvarındaki döküm sertleşinceye kadar çamur kalıpta bekletilir (Dinger ve Funk 1994).

2.3.3 Kurutma Prosesi

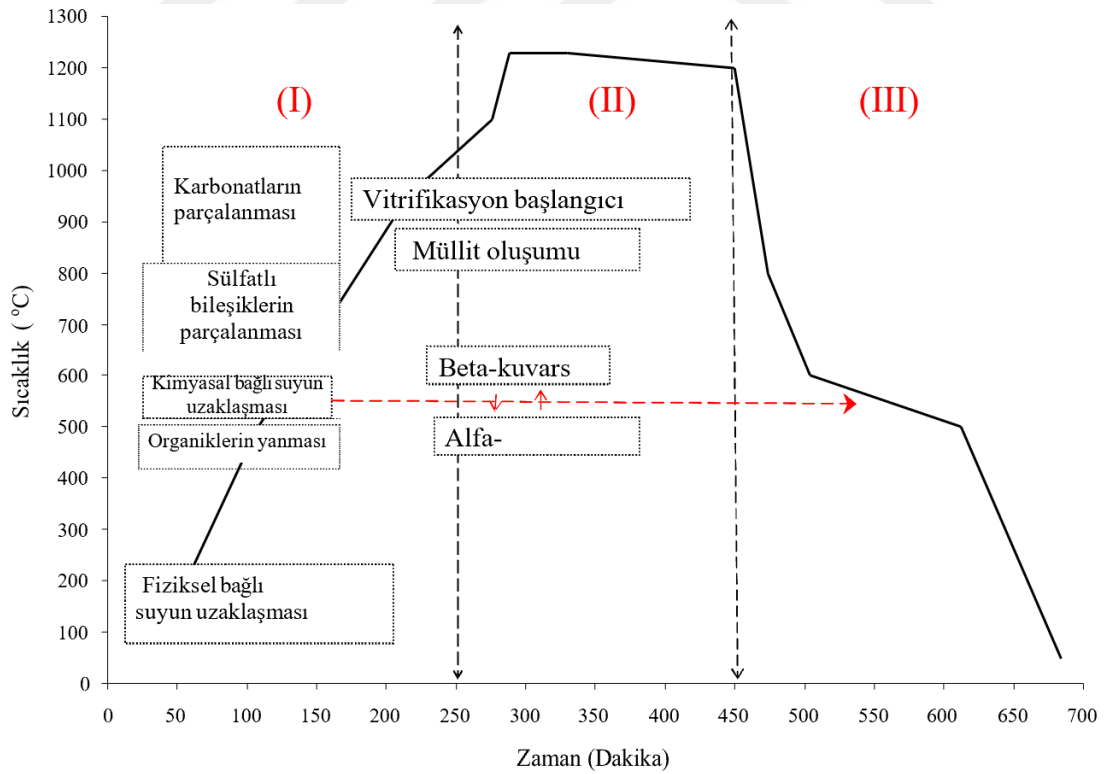
Seramik bünyelerin kurutma işlemi üretimin önemli bir basamağıdır. Döküm işleminden sonra ürünler yaklaşık %15 oranında su içerirler. Ürün, pişirim sırasında kırılmaları önlemek için pişirim öncesinde kurutulmalıdır. Kurutmadaki kritik parametreler sıcaklık, nem oranı ve ürün kalınlığıdır (Ricciardiello 2005).

Döküm yoluyla şekillendirilen ürünlerde şekillendirme sonrasında bünyede bulunan nem kontrollü kurutma ile giderilir. Kalıptan alınan yarı mamul 33-36°C ve % 40-60 bağıl nemli ortamda bir gün bekletilir. % 10-15 seviyelerinde neme sahip yarı ürün yaklaşık 100°C sıcaklığa sahip kurutma fırınlarında 10-13 saat kurutulur. 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 ürünlerdeki difüzyon hızına bağlı olarak farklılık gösterir (Reed 1995, Sarı 2012).

2.3.4 Pişirme Prosesi

Vitrifiye seramik 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 (Reed, 1995). 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 (Sarı 2012). Seramik sağlık gereçlerinin pişirim sürecinde meydana gelen reaksiyonların yer aldığı pişirim eğrisi grafiği Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Vitrifiye seramiklerin pişirim eğrisi (Remmey 1997).

Pişirim prosesindeki tüm reaksiyonlar kimyasal difüzyon ve viskoz akışla kontrol edilir. Viskoz sinterleme, yüksek oranda silikat içeriğine sahip seramik sistemlerinde gözlenen bir prosestir. Bu tür seramik malzemelerin pişirilmesi sırasında vitrifikasyon adı verilen bir süreç gerçekleşir. Vitrifikasyon sürecinde viskoz haldeki camsı faz, malzemedeki gözenekler arasında ilerleyerek yoğunlaşmayı sağlar. Aynı zamanda yüksek ergime noktasına sahip olan ve çalışma sıcaklığında ergimemiş halde bulunan diğer bileşenlerle de tepkimeye girer. Viskoz sinterleme davranışından bileşimde yer alan alkali ve toprak alkali oksitleri içeren silikat bileşenleri sorumludur (Sarı 2012).

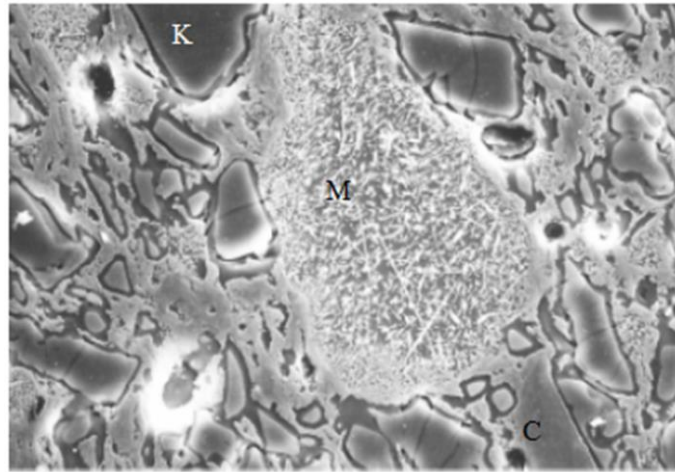
Vitrifikasyon prosesi, çoğu silikat sistemler için temel pişirim prosesidir. Vitrifikasyon, bir viskoz sıvı faz yardımıyla yoğunlaşma işlemidir. Pişirim sıcaklığında viskoz sıvı silikat meydana gelir ve bünye için bir bağ görevi görür. İstenilen zellikleri sağlayacak bir pişirim işlemi için sıvı fazın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

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

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

sınırlarında kapalı porlar oluştuğunda başlamaktadır. Bu evrede kapalı porlar sürekli olarak küçülürler (Rahaman 2003).

Piştirim sürecinde oluşan reaksiyonlar sonucunda müllit ve kuvars gibi kristal fazlar ile birlikte bu fazları çevreleyen camsı faz (Şekil 3), vitrifiye seramik bünyelerin nihai mikroyapısını oluşturur (Iqbal ve Lee 2000). Saf kil ve kaolenden meydana gelen aspekt oranı düşük birincil müllitler ile feldspatın nüfus ettiği kil bölgelerinde veya kil-feldspat-kuvars karışımlarında oluşan aspekt oranı yüksek iğnemsî müllit kristalleri seramik bünyelerin mukavemetini etkiler. Artık kuvarsın mevcudiyetinin kaynağı doğrudan kuvars olabileceği gibi kil ve kaolen safsızlığı şeklinde de bünyeye kazandırılmış olabilir (Lee vd. 2001). Kuvarsın geri dönüşümlü ve dönüşümsüz meydana getirdiği reaksiyonlar piştirim prosesinde büyük önem arz etmektedir. Vitrifiye seramiklerin mikroyapısının büyük bir bölümünü oluşturan camsı fazın viskozitesi ve miktarı, sinterleme hızında belirleyici rol oynamaktadır (Kingery vd. 1976). Camsı fazın viskozitesini ve miktarını, mevcut kuvarsın çözünme miktarını etkileyen parametrelerin belirlenmesi, büyük ölçüde pişmiş bünyede oluşan camsı faz kompozisyonun tespitiyle mümkün olabilmektedir (Carty ve Pinto 2002). Hem amorf fazın miktarı ve kompozisyonu hem de kristal fazların niceliği son ürünün teknik özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 2.3 Vitrifiye seramik bünyelerin genel mikroyapısı. K (kuvars), M (müllit), C (camsı faz)
Kaynak: Iqbal ve Lee, 2000.

2.4 Vitrifiye Seramikler Üzerine Literatür Taraması

Ürün özelliklerini geliştirirken üretim maliyetlerini de azaltmaya yönelik olarak vitrifiye seramikler üzerinde senelerden beri çalışılmalar yürütülmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde vitrifiye seramik ürünlerin pişirim sıcaklıklarının azaltılması için yapılan çalışmalar; plastik olmayan hammaddelerin tane boyutunun düşürülmesi, alkali oranının değiştirilmesi ve alternatif ergitici kullanılması temeline dayanmaktadır.

2.4.1 Hammadde Tane Boyutu Küçültmesine Yönelik Çalışmaların Özetleri

Reed (1995), Richerson (1992), German (1996) ve Villegas vd. (1996), bünyenin sinterlenebilme özelliğinin hazırlanan hammadde karışımının tane boyut ve dağılımından etkilendiklerini çalışmalarında tespit etmişlerdir. Gerekçe olarak ince tanelerin enerjilerinin yüksek olması ve sonucu hareket ve reaksiyon kabiliyetlerinin yüksek olmasının sinterleme hızlarının da artırdıkları olarak belirtmişlerdir. Kingery (1976) ve Sanchez vd. (2004), feldspat tane boyutunun inceltilerek artan yüzey alanı ile sinterleme özelliğinin iyileştirilerek camı faz oranının arttığını tespit etmişlerdir. Özel vd. (2011), farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulan kuvars ve feldspat karışımları ile hazırlanan reçeteler sonucunda 1210°C’de % 0,38 su emme değeri sağlanmıştır. Tunçel (2012), özgül hammadde tane boyutunun düşürülmesiyle sinterleme sıcaklığının 30°C kadar düşürülebildiğini tespit etmiştir.

2.4.2 Alkali Oranının Değiştirilmesine Yönelik Çalışmaların Özetleri

Dağ (2009), çalışmasında sinterleme sıcaklığının azaltılabilmesi için optimum bir Na₂O/K₂O oranında toprak alkalilerin (CaO ve MgO) ilavesiyle sinterleme sıcaklığı ve deformasyon oranında bir miktar azalma elde edildiği ayrıca ince tane boyutlu hammaddeler kullanıldığında bu azalmanın daha net olduğu saptanmıştır. Nefelin siyenit, lityum ve talk ile hazırlanan reçete ile sinterlemeyi 1100°C’de gerçekleştirebilmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki 100 °C’lik azalmanın % 30’luk enerji tasarrufu sağladığı tespit edilmiştir (Dağ 2009).

Tayçu (2009), çalışmasında kil oranını değiştirmeden sadece sodyum feldspat oranını artırarak standart reçeteye göre (1210°C) yaklaşık 20°C daha düşük sıcaklıkta bünynin pişirildiğini tespit etmiştir (Tayçu 2009). $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/MgO ve $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ parametreleri üzerinde çalışarak daha düşük yumuşama sıcaklığı ve viskozite değerlerinde yeni camsı faz kompozisyonları oluşturabilme üzerine çalışmıştır (Sarı 2012). Parametre optimizasyonu ile standart camsı faz kompozisyonunun yumuşama sıcaklığı 1242°C'den 1150°C'ye düşürülmüştür. Kimyasal kompozisyon ve tane boyutu çalışmaları ile standart reçeteye göre 80-100°C daha düşük sıcaklıkta sinterlenebilen reçeteler geliştirilmiştir. Geliştirilen reçetelerden birisi ile endüstride yapılan endüstriyel deneme sonucu 50°C daha düşük sıcaklıkta ürünlerin pişirilebildiği tespit edilmiştir. Sarı (2012), genel olarak bünyeye toprak alkali ilavesinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğünü belirtmiştir. Ancak CaO/MgO oranının optimize edilmesi gerektiğini çünkü bir noktadan sonra oranda artışın sinterleme sıcaklığını tekrar yükseltmeye başladığını tespit etmiştir. Bununla birlikte toplam alkali miktarı, $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ değeri ile optimum $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ve CaO/MgO oranlarının optimize edilerek düşük yumuşama sıcaklığı ile viskozitesine sahip camsı faz kompozisyonu üzerinden oluşturulan reçete ile sinterleme hızı artırılabilmiştir. Standart reçeteye göre ~80°C daha düşük sıcaklıkta sinterlenebilen reçete geliştirilebilmiştir.

Sokolar vd. (2017), sinterleme sıcaklığını düşürmek amacıyla yaptıkları çalışmalarında bünyeye değişen oranlarda potasyum feldspat ve sodyum-potasyum feldspat ilaveleri yapılarak reçete kompozisyonları oluşturmuşlardır. % 20 potasyum feldspat katkılı bünyelerin 1285°C, % 40 potasyum feldspat katkılı bünyelerin 1250°C'de sinterlendiği gözlemlenmiştir. % 20 sodyum-potasyum feldspat katkılı bünyelerin 1315°C, % 40 sodyum-potasyum feldspat katkılı bünyelerin 1285°C'de sinterlendiği gözlemlenmiştir.

Kunduracı vd. (2019) çalışmasında, potasyum feldspat oranını artırarak $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranını değiştirmek suretiyle sinterleme sıcaklıklarını düşürmeyi ve bu değişikliklerin maliyet üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. Sonuç olarak potasyum feldspat ilavesi ile birlikte sinterleme sıcaklıklarının 1232°C'den 1200°C'ye düşürülebildiği tespit edilmiştir.

2.4.3 Alternatif Ergitici Kullanımına Yönelik Çalışmaların Özetleri

Seramik üretim sektöründe feldspatlar, killerden sonra kullanılan en önemli hammaddelerdir. Ergitici olarak kullanılan feldspatlar, sıvı faz oluşturlar ve reaksiyonların düşük sıcaklıklarda daha erken oluşması sonucunda sinterleme sıcaklıklarını düşürürler. Feldspatlar, farklı seramik bünyelerinde değişik oranlarda kullanılır. Kullanılan feldspatın türü ve miktarı, pişme sırasında seramik bünyenin sinterlenme derecesini kontrol eder. Böylece kil, feldspat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldspat yumuşar ve camsı bir faz haline geçer. Camsı faz, kil ve kuvarsa katı halde ıslatır ve gözenekler arasında dağıldıkça yüzey gerilimi ile taneleri birbirine çekerek bünyenin sinterlenmesini gerçekleştirir. Ergitici özelliğe etki eden faktörler arasında bünye bileşimi, silika içeriği, toplam alkali içeriği (Na_2O , K_2O , Li_2O gibi) ve oranları yer almaktadır (Villegas-Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998, Vari 2002). En yaygın kullanılanlar sodyum feldspat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) ve potasyum feldspattır ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Potasyum feldspat nadiren saftır. Genel olarak albit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) ve anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) içerir. Albit seramik, bünyelerinde ergitici bileşen olarak kullanılırken anortit, yüksek ergime sıcaklığından dolayı kullanılmaz. Potasyum feldspatın ergiticiliği, sodyum feldspata göre daha düşüktür. Ancak peritektik reaksiyonla ergidiği ve seramik bünyelerin vitrifikasyon aralığını genişlettiği için tercih edilmektedir (Villegas-Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998).

Bünyelerin sinterlenmesi sırasında ergiticilerin silika ile oluşturduğu ötektik ya da peritektik sıcaklık feldspatın tipine bağlıdır. Potasyum feldspat için peritektik eriyik 990°C 'de oluşurken sodyum feldspat için ötektik 1050°C 'de oluşur. Potasyum feldspat sistemlerinde düşük sıcaklıkta eriyik oluşumu, seramik bünyelerin pişirim sıcaklığını düşürmek için avantajlı gözükmesine rağmen eriyiğin daha yüksek viskozitede oluşu nedeniyle, potasyum feldspat bünyelerin sinterlenmesini zorlaştırırken, sinterlenme aralığını genişletir (Becker, 2000, Villegas-Palacio ve Dinger 1996, Carty ve Senapati 1998).

Vitrifiye seramik bünyelerinde sodyum ve potasyum feldspat ile birlikte alternatif ergiticilerin bileşime dahil edilmesi ile daha düşük sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenen bünyeler geliştirilmiştir. Daha kısa sürelerde sinterlenen bünyelerin oluşturulmasına yönelik yapılan çalışmalarda alkali (Li_2O , Na_2O , K_2O) ve toprak alkali oksitlerin (CaO , MgO) geleneksel seramik bünyelerin sinterleme sıcaklığı ve süresi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda, Li_2O kaynağı olarak, spodümen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); MgO ve CaO kaynağı olarak, talk ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$), manyezit (MgCO_3), dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$); Na_2O ile K_2O kaynağı olarak nefelinli siyanit ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$) gibi alternatif ergiticiler kullanılmıştır. Bu hammaddelerin bünyede %5'in üstünde kullanılması ile seramik mikroyapısını ve teknik özelliklerini olumsuz yönde etkilemeden sinterleme sıcaklığının düşürülebildiği, beraberinde de müllit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşumunu arttırdığını gözlenmiştir (Mukhopadhyay ve ark. 2003, Mukhopadhyay ve ark. 2006, Tulyaganov ve ark 2006).

Cowan ve ark. (1950) tarafından yapılan bir çalışmada vitrifiye seramik bünyesinde ergitici olarak bir lityum kaynağı olan spodümen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda spodümen içeren bünyelerin, normal feldspat içeren bünyeler kadar kararlı oldukları, daha düşük sıcaklıkta sinterlendikleri belirtilmiştir.

Lynch ve Allen (1950) tarafından yapılan bir çalışmada, nefelin siyanit-talk karışımını ergitici olarak vitrifiye bünyelerinde kullanmıştır. Lynch ve Allen'nın çalışmasında, nefelin siyanit oranı % 85'e çıkarıldığında su emmenin 1080°C 'de % 0 olduğu ayrıca diğer bileşimdeki bünyeler ile kıyaslandığında da 60°C daha düşük sıcaklıkta sinterlendiği vurgulanmıştır.

Koenig (1939) tarafından yapılan çalışmada, % 50 nefelin siyanit-% 50 talk karışımı ile pişirilen bünyelerin 1140°C 'de % 0 su emmeye ulaştığı bildirilmiştir. Garciaten vd. (2000) alternatif ergiticiler ile yaptığı çalışmada, sodyum feldspat yerine % 4 spodümen ilavesiyle pişirme sıcaklığında 50°C azalma ile birlikte maksimum pişirim sıcaklığındaki bekleme süresinde % 33 azalma tespit etmiştir. Mukhopadhyay vd. (2006) alternatif ergiticiler ile yaptığı çalışmada, % 3 talk ilavesi ile pişme sıcaklığında 50°C azalma tespit etmiştir. Tulyaganov vd. (2006) alternatif ergiticiler ile yaptığı çalışmada, sodyum

feldspat yerine %1-5 spodümen ilavesiyle pişirme sıcaklığında 100°C azalma tespit etmiştir. Kunduracı vd. (2015) çalışmasında, %40 nefelin siyenit ilavesi ile sinterleme sıcaklığının referans reçeteye göre 1220°C'den 1190°C'ye düştüğünü tespit etmiştir.

Aydın vd. (2018) maksimum %30 oranında nefelin siyenit ilavesi ile viskozitede azalma sağlayarak 13 °C'lere kadar sinterleme sıcaklığında düşüş tespit etmiştir. Esposito ve ark. (2005) yaptıkları çalışmalarında, potasyum feldspat yerine nefelinli siyenitin kullanılarak toplam alkali miktarı artmış ve pişirim sıcaklığı düşmüştür. Bununla birlikte sistemdeki kapalı gözenek miktarının azalması ile mukavemet artırmıştır.

Bir başka çalışmada vitrifiye bünyelerinde geri dönüşüm camlarının ergitici olarak kullanımı ile sinterleme sıcaklığının 50 °C düştüğü rapor edilmiştir. %8 nefelin siyanit ile %8 oranında geri dönüşüm camının ergitici olarak kullanıldığı bünyelerin ergitici olarak %15 nefelin siyanit kullanılan bünyelere göre 50 °C daha düşük sıcaklıkta sinterlendiği belirlenmiştir (Hancock 2005).

Alternatif ergitici katkılar perspektifinde değerlendirildiğinde, tamamı ile ülkemiz hammadde kaynaklarından (kaolen, kolemanit, kuvars, magnezya) elde edilecek olan ergitici özellikte camsı fritlerin, seramik ürünlerin pişirim sıcaklığını dolayısıyla da enerji maliyetlerini azaltmaya yönelik pişirim yardımcı katkı maddesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması ve bu katkıların nihai ürün teknik özellikleri ve pişirim davranışları üzerindeki etkilerinin ortaya konulması amacıyla bu çalışma planlanmıştır.

Bu çalışmada, yerel hammadde kaynaklarından fritleştirilerek hazırlanan ergitici katkıların vitrifiye massesine değişen oranlarda ilavesi sonrasında şekillendirilen bünyelerden endüstriyel koşullarda pişirilmesi ile elde edilen ürünlerin teknik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çerçevede, standart örnek ile mukayese edildiğinde daha iyi özellikler sunan frit bileşimi ve katkı oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Örnekler üzerinde standartlar dahilinde yapılan analiz ve testler ile vitrifiye ürün pişirme davranışı ve teknik özellikleri üzerinde frit katkılarının etkileri incelenmiş ve literatür temelinde tartışılıp yorumlanmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Frit Hazırlama

3.1.1 Frit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada ergitici özellikte frit katkılarının üretimi için seramik fabrikalarından temin edilen Kaolen ve Kuvars ile Konya-Krom Manyezit işletmesinden temin edilen Sinter Magnezya ve Eti Maden İşletmelerinden temin edilen 75 mikron altı tane boyutuna sahip Kolemanit hammaddesi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi ve bazı özellikleri Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1 Frit üretiminde kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri

Oksit (%)	Kaolen	Magnezya	Kuvars	Kolemanit
SiO ₂	47,30	3,23	97,50	4,00
Al ₂ O ₃	36,30	0,17	1,21	0,40
Fe ₂ O ₃	0,85	0,49	0,05	0,08
TiO ₂	0,05	-	0,05	-
CaO	0,10	3,73	0,02	27,00
K ₂ O	2,29	-	0,03	-
Na ₂ O	0,05	-	0,02	0,50
MgO	0,38	92,31	0,48	3,00
B ₂ O ₃	-	-	-	40,00
Kızdırma Kaybı	12,21	-	0,28	25,00
Tane boyutu (d₅₀)	5,57	23,34	15,83	-
Yüzey Alanı (m²/g)	11,8	1,98	0,59	-

3.1.2 Reçete Oluşturma

Ergitici özellikte frit katkıların üretiminde kullanılan hammaddelerin karışım oranı kordiyerit sitokiyometrisine (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) uygun olarak tasarlanmıştır. Teorik hesaplamaya ilişkin olarak, karışımdaki MgO: Al₂O₃: SiO₂ ağırlık oranı 13.7:34.9:51.4 olarak belirlenmiştir. Başlangıç hammaddeleri olarak, karışımların hazırlanmasında ağırlıkça % 82,71Kaolen, % 12,42 Magnezya ve % 4,87 Kuvars hammaddeleri kullanılmıştır.

Kordiyerit sitokiyometrisine göre oluşturulan karışımlara ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 3 oranlarında kolemanit hammaddesi ilave edilerek 4 farklı frit reçetesi oluşturulmuştur. Frit reçetelerinin hammadde karışım oranları Tablo 2’de sunulmuştur.

Çizelge 3.2 Kordiyerit esaslı frit üretimi için oluşturulan reçeteler

Hammadde	R0	R1	R2	R3
Kaolen	82,71	81,88	81,06	80,23
Magnezya	12,42	12,30	12,17	12,05
Kuvars	4,87	4,82	4,77	4,72
Kolemanit	0	1	2	3

3.1.3 Fritleştirme Prosesi

Ergitici özellikte tasarlanan frit reçetelerinin Çizelge 3.2’de sunulan karışım oranlarına göre hammaddeler tartılarak kuru olarak karıştırılmıştır. Hazırlanan nihai karışımlar alümina pota içerisine doldurularak Gizem Frit (Sakarya, Türkiye) fabrikasına ait fritleştirme fırınında ergitilmiştir (Resim 3.1a). Ergitme sıcaklığı tüm karışımların homojen bir eriyik hale dönüştürülebilmesi için 1500 °C olarak seçilmiştir. Pota içerisindeki eriyik haldeki karışımlar sonrasında ani soğutma ile soğutularak cam yapı elde edilmiştir (Resim 3.1b).



Resim 3.1 1500 °C’de ergitme işlemi (a) ve sonrası elde edilen fritin görüntüsü (b)

3.2 Frit Katkılı Vitrikiye Seramik Üretimi

Vitrikiye seramik bileşiminde ergitici katkı olarak kullanılmak üzere tasarlanan R0, R1, R2 ve R3 kodlu reçetelerden üretilen fritler Ege Seramik Fabrikası Vitrikiye üretim hattındaki jet değirmenlerde her biri 45 dakika sulu ortamda öğütülmüş ve sonra sulu olarak 250 µm'lik elekten elenmiştir. Etüvde 105 °C'de kurutulduktan sonra kuru olarak 100 µm elekten geçirilen fritlerin (Resim 3.2) elek üstü fraksiyonları aynı koşullarda tekrar öğütme ve eleme işlemlerine tabi tutularak 100 µm altı inceliğe getirilerek elek altı fraksiyonları birleştirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Resim 3.2 Fritlerin öğütme sonrası eleme işlemi.

Kullanıma hazır hale getirilen R0, R1, R2 ve R3 fritleri Ege Seramik fabrikasının ana vitrikiye reçetelerinden biri olan % 16 Kuvars, % 30 Sodyum feldspat, % 29 Kil ve % 25 Kaolenden oluşan bileşime sahip vitrikiye massesi içerisine farklı oranlarda (% 0, 1, 2 ve 3) karıştırılmıştır. Sulu ortamda karıştırılan reçeteler, daha sonrasında kurutularak toz haline getirilmiştir. Frit katkılı reçetelerden hazırlanan tozlar SACMİ marka pres makinasında 10 cm x 5cm boyutlarında 300 kg/cm² kuvvet ile preslenerek şekillendirilmiştir (Resim 3.3). Presleme yöntemi ile şekillendirilen ham ürünler 48 saat oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Sonrasında 16 saat 105 °C'de etüvde tamamen kurutulmuştur. Pişirme işlemleri SACMİ markalı 93 m uzunluğundaki tünel fırında (maksimum pişirim sıcaklığı: 1205 °C; toplam pişirim süresi: 17 saat 43 dakika) gerçekleştirilmiştir (Resim 3.4).

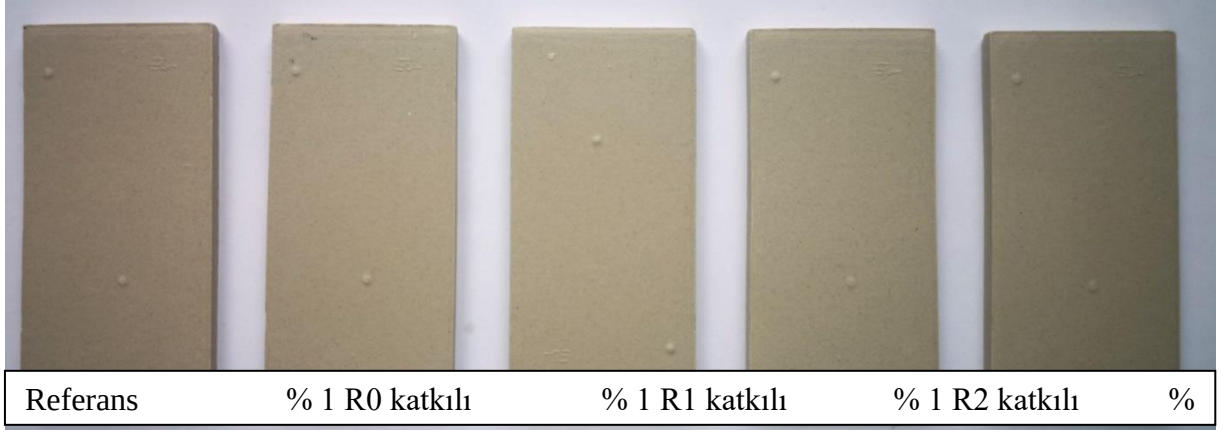


Resim 3.3 Frit katkılı vitrifiye örneklerin preslenmesi.

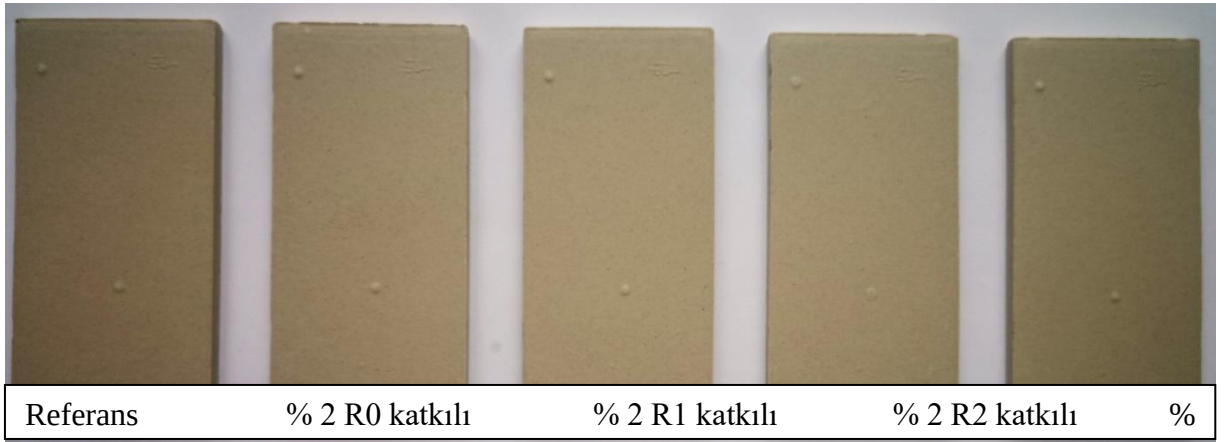


Resim 3.4 Frit katkılı vitrifiye örneklerin pişirilmesi.

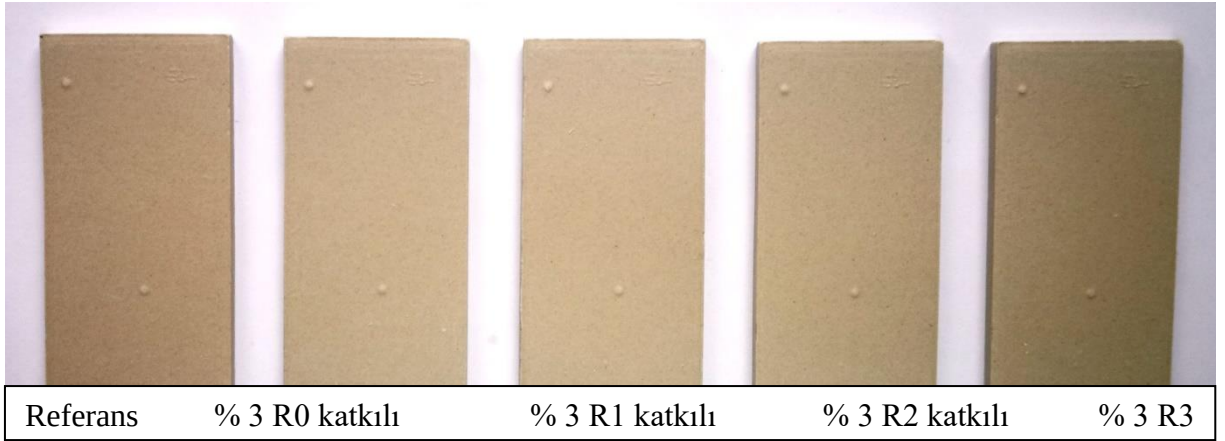
R0, R1, R2 ve R3 frit katkılı vitrifiye örneklerin ~ 1200 C sıcaklıkta pişirim sonrasında elde edilen görüntüleri Resim 3.5’de sunulmuştur.



(a)



(b)



(c)

Resim 3.5 1200 C’de endüstriyel koşullarda pişirilmiş frit katkılı vitrifiye örnekleri; a) %1 frit katkılı, b) % 2 frit katkılı, c) % 3 frit katkılı

3.3. Karakterizasyon

Frit katkıları ile hazırlanmış ve endüstriyel koşullarda pişirilmiş vitrifiye örneklerinde frit katkı türü ve katkı miktarının nihai ürün özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla, fiziksel ve mekanik testler ile birlikte mikroyapı ve faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Frit katkısız (referans) masseye artan miktarlarda frit ilavesiyle hazırlanan vitrifiye örneklerin fiziksel özelliklerindeki değişimler; pişme rengi, pişme küçülmesi ve su emme değerleri en az 5 adet numune üzerinde ölçülerek belirlenmiştir.

3.3.1 Renk Ölçüm Testi

Frit katkılarının pişirim sonrası vitrifiye bünyede oluşturacağı renk farklılıklarını ölçmek amacıyla renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Renk ölçümleri, D65 aydınlatmalı ve 10° standart gözlem açısına sahip bir spektrofotometre (PCI COLORI METER, PCE-CSM2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnek yüzeylerinin beyazlık ve renk değerleri, parlaklık (L^*), renk yoğunluğu (b^*) ve renk tonunun (a^*) ölçülmesinde kullanılan CIELab yöntemine göre belirlenmiştir. L^* koordinatı numunenin parlaklık ve beyazlığının bir ölçüsüdür. L^* ne kadar büyük olursa numune o kadar parlak olur. a^* koordinatı bir numunenin kırmızılık (+a) veya yeşillik (-a) miktarıyla ilgilidir; b^* koordinatı ise sarılık (+b) ve mavilik (-b) ile ilgilidir. Stabil sonuçlar için her seriye ait 5 farklı numune üzerinde 3'er farklı noktadan okunan değerlerin ortalaması baz alınmıştır. Şekilde renk ölçümünde kullanılan test cihazı resmi sunulmuştur.



Resim 3.6 Renk Ölçüm Test Cihazı

3.3.2 Pişme Küçülmesi Tespiti

Pişme küçülmesi, pişirim öncesi ve sonrası ölçülen numune boyutları arasındaki farkın pişirim öncesi değere bölünüp 100 ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Numunelerde küçülmelerin % olarak belirlenmesi için uzunluk ve genişlik olarak her bir boyuttaki değişimler dijital kumpas yardımı ile ölçülmüştür. Numunelerde pişme küçülmesi değeri, PK (%), denklem 1'deki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir:

$$PK (\%) = (L_0 - L_s) / L_0 \times 100 \dots \dots \dots (\text{Denklem 1})$$

burada L_0 ve L_s sırasıyla ham ve pişmiş ürünlerin uzunluğudur (mm). Her örnek için beş numuneden elde edilen küçülme değerlerinin ortalaması alınmıştır.

3.3.3 Su Emme Oranı Tespiti

Su emme değeri ölçümleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Doğaltaş Analiz Laboratuvarında bulunan test center cihazında (Resim 3.7), ASTM C373-88 standardında belirtilen Arşimet'in suyun yer değiştirmesi ilkesine dayanan ilgili standart prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Su emme, SE (%), emilen su kütlelerinin (Y) kuru numunenin kütlesi (K) ile ilişkisini gösteren denklem 2'deki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$SE (\%) = (Y - K / K) \times 100 \dots \dots \dots (\text{Denklem 2})$$



Resim 3.7 Su Emme Test Cihazı

3.3.4 Üç Nokta Eğme Dayanım Testi

Vitrifiye örneklerin üç nokta eğme mukavemeti (σ_f), Resim 3.8’de sunulan 0,5 mm/dak yükleme hızına ayarlanmış Shimadzu AG-IS 100 kN universal test makinesi, kullanılarak ölçülmüştür. Örneklerin mekanik özellikleri belirlenirken her bir seriden 5’er numune test edilmiştir.



Resim 3.8 3 Nokta Eğme Test Cihazı

3.3.5 X Işınları Kırınımı (XRD) Analizi

Vitrifiye örnekleri üzerinde faz analizi, Resim 3.9’da sunulan 1,5418 Å dalga boyuna ve CuK α radyasyonuna sahip bir X-ışını difraktometresi (XRD; Shimadzu XRD-6000) kullanılarak; 3 °/dakika tarama hızında ve 10-80 ° arasında değişen 2 θ tarama aralığında gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.9 XRD Analiz Cihazı

3.3.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Sinterlenmiş olan vitrifiye seramik numuneler mikroyapı ve elementel analiz belirlenmesi için Resim 3.10'da sunulan Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan tungsten (w) filamentli taramalı elektron mikroskobu (SEM; LEO 1430VP, Almanya) kullanılmıştır. Mikroyapı analizi, 20 kV hızlanma voltajı kullanılarak ikincil elektron (SE) ve geri saçılımlı elektron (BSD) modlarında gerçekleştirilmiştir. SEM analizi öncesinde vitrifiye örneklerin kırık yüzeyleri standart metalografik tekniklerle parlatılmıştır. Parlatılmış örnek yüzeyleri daha sonra oda sıcaklığında 4 dakika boyunca hidroflorik asit (HF) çözeltisi kullanılarak kimyasal olarak dağlanmıştır. Ardından elektron mikroskobu incelemesi yapılmıştır. Tanelerin ve gözeneklerin boyutu, SEM mikrografları üzerindeki ölçek çubuğu kullanılarak manuel olarak ölçülmüştür. Her bir mikroyapısal unsura ait boyut ölçümü için 15'er adet ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalama değerleri sunulmuştur.



Resim 3.10 SEM Analiz Cihazı

Vitrifiye örneklerindeki gözenek boyut ve dağılımları numerik olarak cıva porozimetresi analizi ile tayin edilmiştir. Pişmiş örneklerin gözenekliliği ve ortalama gözenek çapı, SEM analizi ve Arşimed yöntemiyle gerçekleştirilen gözeneklilik ölçümleriyle

karşılaştırmak için bir cıva gözenek ölçer (Micromeritics AutoPore IV, ABD) kullanılarak ölçülmüştür.



Resim 3.11 Cıva Porozimetresi Cihazı.

4. BULGULAR

4.1 Renk Ölçüm Testi Sonuçları

Frit katkılı vitrifiye seramik örneklerin renk ölçüm sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre frit katkılarının vitrifiye örneklerin renk spektrumları üzerinde çok önemli değişimlere sebep olmadığı ve mevcut değişimlerin de ihmal edilebilir seviyede olduğu anlaşılmıştır. Genel olarak frit katkısı vitrifiye örneklerin parlaklık (L) derecesini arttıran ve a ve b değerlerini azaltan bir etki sağlamıştır. Bu eğilim frit katkı oranı artışı ile de benzer etkiye sahiptir.

Çizelge 4.1 Frit katkılı vitrifiye örneklerin renk ölçüm sonuçları.

Numune Türü	Katkı Türü	Katkı Miktarı (%)	L	a	b
Referans	Yok	0	75.94	2.80	10.92
Frit katkılı	R0	1	76.63	2.60	10.48
		2	77.18	2.43	10.29
		3	77.75	2.22	10.03
	R1	1	76.69	2.60	10.53
		2	77.17	2.49	10.35
		3	77.35	2.29	10.09
	R2	1	76.97	2.59	10.50
		2	77.25	2.47	10.32
		3	77.65	2.25	10.13
	R3	1	76.72	2.66	10.56
		2	77.09	2.45	10.32
		3	77.44	2.32	10.22

4.2 Pişme Küçülmesi Sonuçları

Frit katkılı vitrifiye seramik örneklerin pişme küçülmesi sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre frit katkıları vitrifiye örneklerin pişme küçülmesi davranışı üzerinde çok küçük miktarlarda değişimlere sebep olduğu anlaşılmıştır. Genel olarak frit katkısı örneklerin pişme küçülmesi değerlerini az da olsa arttırmıştır. Bu artış, frit katkı oranı artışı ile de paralel bir şekilde değişim gösterdiği anlaşılmıştır. Pişme küçülmesindeki artış sinterleme prosesi gidişatının olumlu yönde olduğunun bir göstergesidir. Çünkü, seramik bünyelerin pişme küçülmesi optimum sinterleme

derecesine ulaşılıncaya kadar artarken, su emme değerleri minimum seviyeye inmektedir (Akpınar vd. 2017).

Çizelge 4.2 Frit katkılı vitrifiye örneklerin pişme küçülmesi sonuçları.

Numune Türü	Katkı Türü	Katkı Miktarı (%)	Pişme Küçülmesi (%)
Referans	Yok	0	8.43
Frit katkılı	R0	1	8.50
		2	8.56
		3	8.87
	R1	1	8.61
		2	8.66
		3	8.73
	R2	1	8.57
		2	8.72
		3	8.78
	R3	1	8.53
		2	8.56
		3	8.76

4.3 Su Emme Deneyi Sonuçları

Frit katkılı vitrifiye seramik örneklerin su emme sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre frit katkıları vitrifiye örneklerin su emme değerleri üzerinde önemli değişimlere sebep olmamıştır. Genel olarak frit katkısı örneklerin su emme değerlerini az da olsa arttırsa da bu artış, frit katkı oranı artışı ile de paralel bir şekilde değişim göstermemiştir. R0 ve R1 kodlu frit katkılı vitrifiye örneklerinde frit katkı oranı arttıkça su emme değerleri azalırken, R2 ve R3 kodlu frit katkılı örneklerde ise su emme değeri frit katkı oranı artışı ile birlikte artmıştır. Bu sonuç, frit bileşiminde kolemanit katkısının % 1'in üzerinde olduğunda daha fazla ergitici özellikte olduğu ve pişirim sürecinde vitrifiye bünyesinde kaynama (bloating) etkisi yaratarak gözeneklilik artışına sebep olduğu şeklinde değerlendirilmiştir.

4.4 Üç Nokta Eğme Dayanım Testi Sonuçları

Frit katkıları vitrifiye örneklerin 3-nokta eğme mukavemeti değerleri Çizelge 4.4'te sunulmuştur. R1 kodlu frit hariç diğer frit katkılarında % 1 katkı oranında mukavemet

değerinin referans numune değerine kıyasla azaldığı anlaşılmaktadır. Yüksek frit katkı oranlarında ise mukavemet değerleri arttığı ve referans numuneye göre mukavemet değerinin daha fazla olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.3 Frit katkılı vitrifiye örneklerin su emme sonuçları

Numune Türü	Katkı Türü	Katkı Miktarı (%)	Su Emme (%)
Referans	Yok	0	0.05
Frit katkılı	R0	1	0.12
		2	0.07
		3	0.07
	R1	1	0.10
		2	0.08
		3	0.03
	R2	1	0.03
		2	0.03
		3	0.05
	R3	1	0.05
		2	0.07
		3	0.10

Çizelge 4.4 Frit katkılı vitrifiye örneklerin mukavemet sonuçları

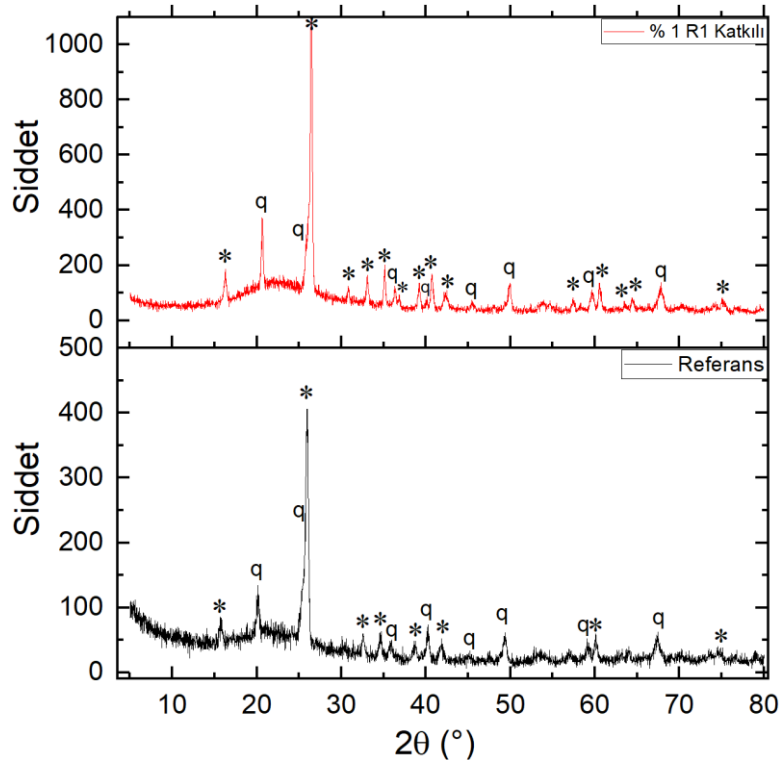
Numune Türü	Katkı Türü	Katkı Miktarı (%)	Eğme Mukavemeti (MPa)
Referans	Yok	0	51.14 ± 1.00
Frit katkılı	R0	1	48.82 ± 0.93
		2	57.61 ± 0.74
		3	58.09 ± 0.20
	R1	1	60.93 ± 0.15
		2	40.32 ± 1.30
		3	55.59 ± 0.78
	R2	1	43.28 ± 1.19
		2	56.86 ± 1.14
		3	53.77 ± 1.35
	R3	1	47.81 ± 1.35
		2	50.50 ± 1.14
		3	52.57 ± 1.36

R1 kodlu frit hariç diğer frit katkılarında % 2 ve 3 oranında frit katkısının vitrifiye örneklerin mukavemet değerleri üzerinde olumlu etki sağladığı anlaşılmıştır. R1 kodlu

frit katkısında ise % 1 katkı oranında 60.9 MPa ile en yüksek mukavemet değerine ulaşılmıştır. Katkı miktarı % 2'ye çıkarıldığında en düşük mukavemet değeri (40.3 MPa) elde edilmiştir. % 3 katkısında ise yine yüksek bir mukavemet değeri (55.6 MPa) elde edilmiştir. Genel itibari ile uygun oranda kullanıldığında frit katkılarının vitrifiye seramik örneklerin mukavemet değerlerinde artış sağladığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte maliyet açısından değerlendirildiğinde en düşük katkı oranında en yüksek faydayı % 1 katkı oranında R1 kodlu frit sağlamıştır.

4.5 XRD Analizi Sonuçları

Frit katkısının vitrifiye örneklerin faz yapısı üzerindeki etkilerini görmek amacıyla teknik özellikler açısından en iyi sonuçların elde edildiği % 1 oranında R1 friti katkılı vitrifiye örneğin referans (frit katkısız) örneklerle karşılaştırmalı XRD analizi yapılmıştır (Şekil 4.1). Karşılaştırma sonrası frit katkısı ile vitrifiye örneklerinde faz yapısının değişmemekle birlikte müllit fazına ait pik şiddetlerinin ve sayısının artması ilgili fazın miktarının arttığına işaret etmiştir. Müllit fazı artışının vitrifiye örneklerindeki yaklaşık 10 MPa'lık mukavemet artışındaki en önemli etken olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.1 Referans ve R1 frit katkılı vitrifiye örneklerin XRD paterni.

4.6 Mikroyapı (SEM) Analizi Sonuçları

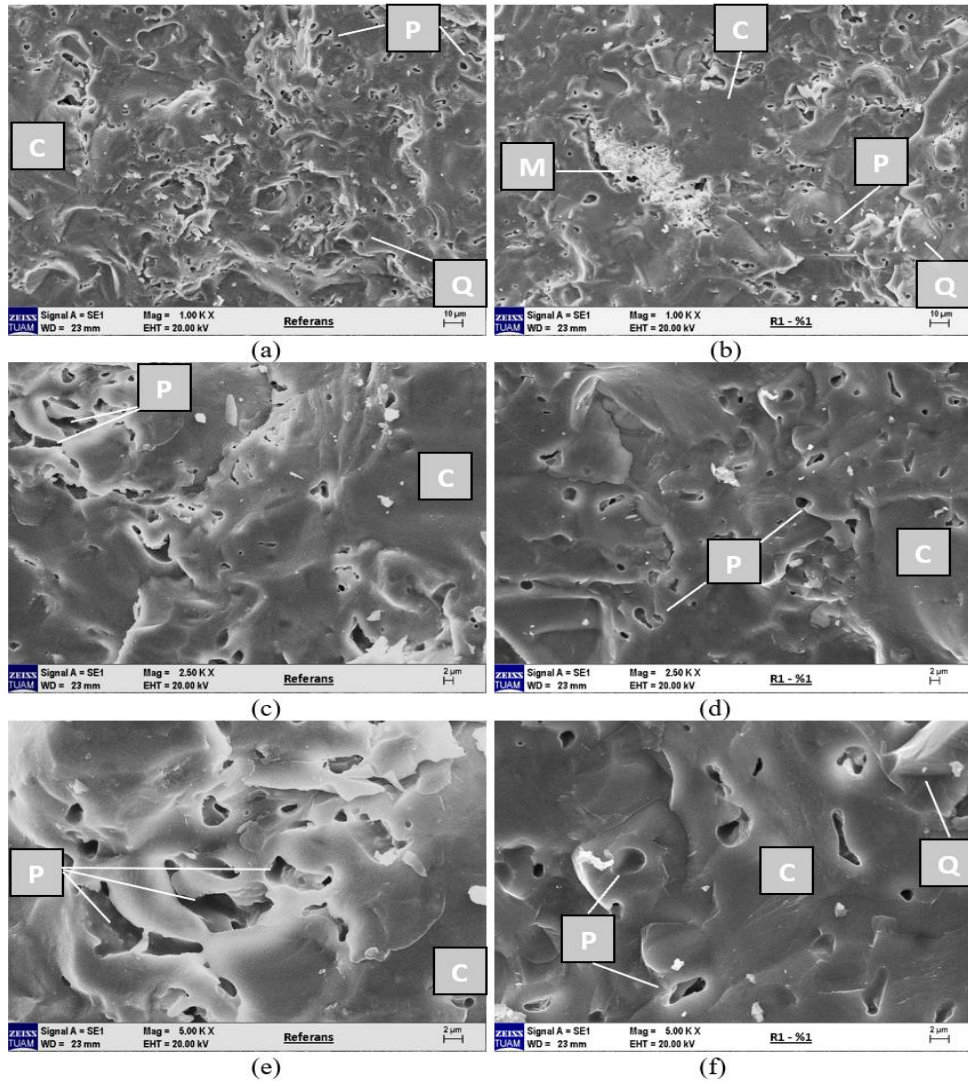
Frit katkısının vitrifiye örneklerin mikroyapısı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla teknik özellikler açısından en iyi sonuçların elde edildiği % 1 oranında R1 friti katkılı vitrifiye örneğin referans (frit katkısız) örnekle karşılaştırmalı SEM analizi yapılmıştır. İkincil elektron modunda (SE) gerçekleştirilen SEM analiz sonuçlarına göre (Şekil 7), vitrifiye örneklerinde genel mikro yapının camsı bir matris yapısından (C) ve matris yapısına gömülü orijinal kristal morfolojisini koruyan farklı tane boyutlarına sahip köşeli kuvars kristallerinden (Q) ve farklı boyutlarda ve açısal geometrilerde gözeneklerden (P) oluştuğu görülmektedir. Frit katkılı vitrifiye örneğinin referans örneğe kıyasla daha sık yapıda ve homojen bir mikroyapı görüntüsünde olduğu anlaşılmıştır. SEM mikrograflarında frit katkısız örnekte gözeneklerin iri ve şekilsiz olduğu, frit katkılı örnekte ise gözeneklerin küçük ve küresel şekle yakın bir geometrik yapıda olduğu, bunun da frit katkısının pişirim sürecinde eriyik fazın viskozitesini azaltarak gözeneklerin kapatılmasında katkı sağladığı düşünülmüştür. Ayrıca frit katkılı örnekte müllit kristallerinin (M) daha belirgin bir şekilde gözlenebildiği tespit edilmiştir.

Tanelerin ve gözeneklerin boyutu, geri saçılımlı dağılım (BSD) modunda elde edilen SEM mikrografları üzerindeki ölçek çubuğu kullanılarak manuel olarak ölçülmüştür (Şekil 4.2). Her bir mikroyapısal unsura ait boyut ölçümü için 15'er adet ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalama değerleri sunulmuştur. Frit katkısız (referans) ve katkılı (%1 R1) vitrifiye örneklerinde kuvars kristallerinin ortalama boyutu yaklaşık 34 mikron olarak ölçülmüştür. En büyük kuvars kristal boyutu frit katkısız vitrifiye örneğinde 55.5 mikron (Şekil 8a), frit katkılı örnekte ise 51 mikron (Şekil 8b) olarak ölçülmüştür. Matris yapı içinde dağılmış kuvars kristallerinin büyüklük açısından karşılaştırması yapıldığında referans örnekteki kristallerin frit katkılı örnekteki kristallere kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir (Şekil 8). Camsı faz tarafından tamamen ıslatılamayan ve cam faz içinde çözünemeyen iri kuvars kristallerin frit katkılı örnekteki kıyasla daha fazla olması, iki vitrifiye örneğinin mekanik dayanımında farklılıklara neden olacağı düşünülmektedir. Kuvars kristallerinin boyutundaki azalmanın cam fazın viskozitesi ile de ilişkilendirmek mümkündür. Düşük viskoziteli cam fazda daha fazla ıslatıcılık özelliğinden dolayı kuvars

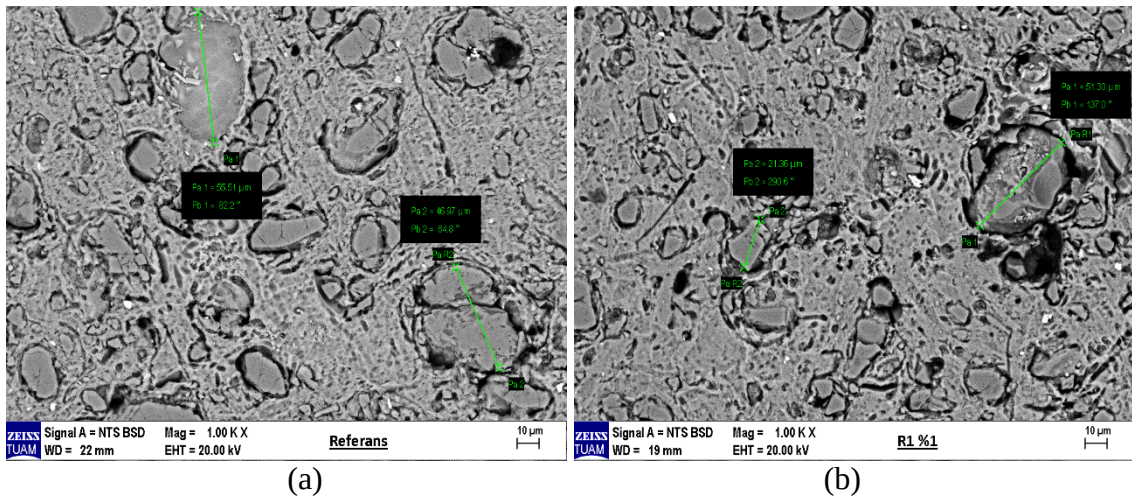
çözünürlüğünün daha fazla olması beklenen bir durumdur (Knapek vd. 2016, Hutchings vd. 2006, Christogerou vd. 2021, Bull 1982).

Geleneksel seramik malzemelerin mekanik özellikleri, yapılarında çözünmemiş kuvars tanelerinin varlığından da güçlü bir şekilde etkilenir. Bünyede çözünmemiş (serbest) kuvars bulunması halinde soğuma aşamasında $\beta \rightarrow \alpha$ -kuvars dönüşümlerinde hacimsel genleşmeyle birlikte çatlak oluşumu muhtemeldir. Öte yandan artan camsı faz içerisinde, nihai yapıyı stabilize etmek için yeterli miktarda dolgu maddesi (örneğin kuvars) mevcut değilse, pişirilen seramik bünyenin boyutsal stabilite sorunları ortaya çıkabilir. Bu nedenle camsı fazda çözünmeden kalan kuvars kristallerinin nihai ürünün mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemeyecek oranda olması gerekir. Öte yandan literatürde, fluxlaştırıcı oksitlerin, kristalin silikanın camsı fazda daha hızlı çözünmesini desteklediğini, böylece yoğunlaşmayı kolaylaştırdığını ve pişmiş mukavemetini önemli ölçüde arttırdığı bildirilmektedir (Knapek vd. 2016, Hutchings vd. 2006, Christogerou vd. 2021, Bull 1982). Sonuç olarak, daha iri kuvars kristallerine sahip referans örneğindeki mekanik dayanımının frit katkılı örneğe göre daha düşük çıkmasının sebeplerinden birisinin de bu olabileceği öngörülmüştür.

Vitrifiye örneklerin cıva porozimetresi ile yapılan gözeneklilik oranı tespiti analizi sonuçlarına göre frit katkısız (referans) vitrifiye örneğinde % 1.20 oranında tespit edilen porozite, % 1 R1 frit katkılı vitrifiye örneğinde % 0.66 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, SEM mikrograflarındaki yorumlar ile belirli ölçüde örtüşürken, su emme değerleri ile karşılaştırıldığında tersi yönde bir sonuç olduğu anlaşılmıştır. Bu durum, muhtemelen su emme ile tespit edilen gözeneklerin açık gözenek olması ve cıva porozimetresi ile tespit edilen gözeneklilik oranındaki değerin açık ve kapalı porları içermesinden kaynaklı bir farklılık olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir.



Şekil 4.2 Vitrikiye örneklerin SE modundaki SEM görüntüleri; Referans örneğin 1000X (a), 2500X (c), 5000X (e) ve R1 frit katkılı örneğin 1000X (b), 2500X (d), 5000X (f).



Şekil 4.3 Vitrikiye örneklerin BSD modundaki SEM görüntüleri; Referans (a) ve R1 frit katkılı (b)

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kaolen, kolemanit, kuvars, magnezya gibi yerel hammadde kaynaklarının karışımından elde edilen olan ergitici özellikteki camsı fritlerin, vitrifiye seramik ürünlerin pişirim sıcaklığını dolayısıyla da enerji maliyetlerini azaltmak/ nihai ürün teknik özelliklerini iyileştirmek amaçları doğrultusunda vitrifiye üretiminde katkı maddesi olarak kullanımına yönelik bu çalışma planlanmıştır.

Kordiyerit sitokiyometrisine uygun olarak karışım oranları ayarlanan kaolen, kuvars ve magnezya hammaddelerine % 0, 1, 2 ve 3 oranlarında kolemanit ilavesi ile hazırlanan karışımların fritleştirilmesi ile elde edilen fritlerin endüstriyel vitrifiye seramik bileşimine % 0, 1, 2 ve 3 oranlarında dahil edilmesi ile frit katkılı seramik bileşimler hazırlanmıştır. Bu bileşimlerden şekillendirilip sonrasında endüstriyel koşullarda 1200 °C’de pişirilen vitrifiye seramik örneklerinde frit katkı türü ve katkı miktarının nihai ürün teknik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Frit katkıları genel olarak vitrifiye örneklerin parlaklık (L) derecesini arttırdığı, a ve b değerlerini azalttığı gözlemlenmiştir. Vitrifiye massesine dahil edilen frit katkı miktarı artışına bağlı olarak vitrifiye örneklerin pişme küçülmesi değerleri az da olsa artmıştır. Frit katkı türüne bağlı olarak vitrifiye seramik örneklerin su emme değerleri değişkenlik göstermiştir. Bu değişimde frit bileşimindeki kolemanit katkı oranının etkili olduğu ve % 1’in üzerinde kolemanit içeriğinde fritlerin vitrifiye bünyede kaynama etkisi yarattığı değerlendirilmiştir. R0 ve R1 kodlu frit katkılı vitrifiye örneklerinde frit katkı oranı arttıkça su emme değerleri azalırken, R2 ve R3 kodlu frit katkılı örneklerde ise su emme değeri frit katkı oranı artışı ile birlikte artmıştır. Frit katkı türüne bağlı olarak vitrifiye seramik örneklerin mukavemet değerleri de değişkenlik göstermiştir. R1 kodlu frit hariç diğer frit katkılarında % 1 katkı oranında mukavemet değerin referans numune değerine (51.14 MPa) kıyasla azalırken, yüksek katkı oranlarında mukavemet değeri artmıştır. R1 kodlu frit katkısında ise % 1 katkı oranında 60.93 MPa ile en yüksek mukavemet değerine ulaşılmıştır.

R1 kodlu frit katkısı ile vitrifiye örneklerin faz yapısı değişmemekle birlikte müllit fazına ait pik şiddetlerinin ve sayısının artması ilgili fazın miktarının arttığına işaret etmiştir. Müllit fazı artışının vitrifiye örneklerindeki yaklaşık 10 MPa'lık mukavemet artışındaki en önemli etken olduğu düşünülmüştür. R1 frit katkısı, vitrifiye seramik örneğin referans örneğe kıyasla daha sık yapıda ve homojen bir mikroyapı görüntüsünde olmasını sağlamıştır. Frit katkısız (referans) ve katkılı (%1 R1) vitrifiye örneklerinde kuvars kristallerinin ortalama boyutu yaklaşık 34 mikron olarak ölçülmüştür. En büyük kuvars kristal boyutu frit katkısız vitrifiye örneğinde 55.5 mikron, frit katkılı örnekte ise 51 mikron olarak ölçülmüştür. Camsı faz tarafından tamamen ıslatılamayan ve cam faz içinde çözünemeyen iri kuvars kristallerin frit katkılı örnekteki kıyasla referans örnekte daha fazla olması, mekanik dayanım farklılığının bir diğer nedeni olarak düşünülmüştür.

Sonuç itibari ile uygun oranda kullanıldığında frit katkılarının vitrifiye seramik örneklerin mukavemet, pişme küçülmesi, parlaklık gibi özelliklerinde artış sağladığı anlaşılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Akpınar S, Avcın A ve Özdemir Y, 2017, Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body. *Ceramics International*, 43(11), 8364–8371.
- Atılğan Murat, 2006, Vitrifiye Ürünlerin Endüstride Gerçekleştirilme Süreçleri ve Kişisel Öneri, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Aydın T, Kunduracı N ve Akbay A, 2018, The Effect of Nepheline Syenite Addition on Pyroplastic Deformation of Sanitarywares, *Science of Sintering*, 50 (1).
- Bakkalcı S, 2019, Seramik sağlık gereçlerinde sır yüzeyinin iyileştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Becker C R, Misture S T ve Carty W M, 2000, The role of flux choice in triaxial whiteware bodies, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 21-2, 45-51.
- Bull A C, 1982, Bodies, glazes and colours for fast firing. *Trans Brit Ceram Soc* 81: 69–74.
- Carty W M ve Pinto B M, 2002, Observations on the glass phase composition in porcelains, *Ceramic Engineering Science and Proceedings*, 23, 79-94.
- Carty W M ve Senapati U, 1998, Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour, *Journal of the American Ceramic Society*, 81: 3-20.
- Cowan C A, Bole G A ve Stone R L, 1950, Spodumene as a flux component in sanitary chinaware bodies, *Journal of the American Ceramic Society*, 33, 193- 197.
- Daday Tankurt Mine, 2012, Seramik Sağlık Gereçlerinde damar Hatalarının Giderilmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Dağ Pervin, 2009, Sağlık Gereçlerinde Kompozisyon Değişimlerinin Sinterleme Üzerine Etkileri, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Das S K ve Dana K, 2003, Differences in densification behavior of K-and Na-feldspar containing porcelain bodies, *Thermochimica Acta*, 406, 199- 206.

- Dinger D R ve Funk J E, 1994, Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing. 1st Edition, Kluwer Academic Publishers, Boston, A.B.D., 765 pp.
- Esposito L, Salem A, Tucci A, Gualtieri A ve Jazayer, S H, 2005, The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceramic International*, 31, 233–240.
- Fortuna D, 2000, Sanitaryware, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A.
- Garcia J ve Sanchez E, 2000, Use of spodumene as a flux in porcelain tile compositions, *Qualicer*, 139.
- German R M, 1996, Fundamentals of Sintering, *Engineered Materials Handbook: Ceramic and Glasses*, 4.
- Christogerou A, Lampropoulou P, Papoulis D ve Angelopoulos G N, 2021, Feasibility study on the potential replacement of primary raw materials in traditional ceramics by clayey overburden sterile from the Prosilio region (Western Macedonia, Greece). *Minerals* 11: 961
- Hancock P, 2005, Use of Recycled Glass as a Flux in Vitreous China Sanitaryware, *The Waste & Resources Action Programme*.
- Hutchings I M, Xu Y, Sanchez E, Ibanez M J ve Quereda M F, 2006, Porcelain tile microstructure: implications for polishability. *J Eur Ceram Soc* 26 (6): 1035–1042
- Iqbal Y ve Lee W E, 2000, Microstructural evolution in triaxial porcelain, *Journal of the American Ceramic Society*, 83.
- Karataş Burcu, 2023, Seramik Sağlık Gereçleri Üretiminde Bünye Hatalarının Tamirinde Kullanılan Reçine Bazlı Malzemenin İyileştirilmesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Kingery W D, Bowen H K ve Uhlmann D R, 1976, *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York.
- Knapik M, Kulan T, Minarik P, Dobron P, Stubna I, Straska J ve Chmelik F, 2016, Study of microcracking in illite-based ceramics during firing. *J Eur Ceram Soc* 36: 221–226

- Koenig C J, 1939, Nepheline syenite in ceramic ware, Ohio State Univ. Eng. Expt. Sta. Bull., 103.
- Kunduracı N, Tarhan B ve Sarısakal C, 2019, Seramik Sağlık Gereçleri Ürünlerinde Piroplastik Deformasyon Azaltılmasına Bağlı Olarak Geliştirilen Kompozisyonların Üretim Maliyeti Açısından Değerlendirilmesi, Uluslararası Mühendislik ve Geliştirme Dergisi, 11 (2): 474-480.
- Kunduracı N ve Aydın T, 2015, The Effect of Nepheline Syenite Addition n the Sanitaryware Bodies, Dergipark, 7 (2).
- Lee W E ve Iqbal Y, 2001, Influence of mixing on mullite formation in porcelain, Journal of the European Ceramic Society, 21.
- Lin H, LI J ve WU J, 2009, Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite, Journal of the European Ceramic Society, 29, 2929-2936.
- Lynch E D ve Allen A W, 1950, Nepheline syenite- talk mixtures as a flux in low-temperature vitrified bodies, Journal of the American Ceramic Society, 33.
- Matteuci F, Dondi M ve Guarini G, 2002, Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, Ceramics International 28, 873–880.
- Mukhopadhy T K, Ghosh S ve Ghatak S, 2003, Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay, Ceramics International, 20.
- Mukhopadhy T K, Ghosh S, Ghatak S ve Maiti H S, 2006, Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain”, Ceramic International, 32, 871-876.
- Oberzan M, Hole J, Bug M, Kuscer D, Lavrac I ve Kosec M, 2009, High alumina porcelain with the addition of a LiO₂-bearing fluxing agent”, Journal of the European Ceramic Society, 29, 2143-2152.
- Özdemir Beyhan, 2005, Döküm Çamuru Optimizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayımlanmamış Doktora Tezi, Eskişehir.

- Özel Emel, Tunçel D Y ve Kara Mustafa Kerim, 2011, “Sert hammadde tane boyutunun sağlık gereçleri porseleninin fiziksel özelliklerine etkisi”, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 26-2, 299-306.
- Rado P, 1988, An introduction to the technology of pottery, Institute of ceramics –Great Britain, 208-209.
- Rahaman M N, 2003, Ceramic processing and sintering, Taylor and Francis Group, A.B.D.
- Reed J S, 1995, Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York.4
- Remmey G B, 1997, Firing Cycles Firing Ceramic, World Scientific Publishing Company, 27-36.
- Ricciardiello F G, Minchelli D ve Battistella F, 2005, An investigation into the drying process of sanitary bodies, Interceram, 54 (3).
- Richerson D W, 1992, Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker Inc, New York, 22-181.
- Sanchez E C, Torres E M, Diaz C ve Saito F, 2004, Effects of Grinding of Feldspar in The Sintering Using A Planetary Ball Mill, Journal of Materials Processing Technology, 152 (3).
- Sarı, Hasan, 2012, Seramik Sağlık Gereçlerinde Pişirim Sıcaklık ve Sürelerinin Azaltılması, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Singer F ve Singer S, 1963, Industrial Ceramics, Chapman and Hall Ltd., New York.
- Sokolar R, Kersnerova L ve Sveda M, 2017, The Effect of Different Fluxing Agents on The Sintering of Dry Pressed Porcelain Bodies, Journal of Asian Ceramic Societies.
- Taycı, Aslı, 2009, Seramik Sağlık Gereçleri Pişirim Koşullarının İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Talyaganov D U, Agathopoulos S, Fernandez H R ve Ferreifa F M F, 2006, Influence of lithium oxide auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies, Journal of The American Ceramic Society, 26.

- Tunçel Derya Yeşim, 2012, Seramik Sağlık Gereçleri Bnyelerinin Piroplastik Deformasyonunun Azaltılması, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Vari A, 2002, Raw Material Preparation and Forming of Ceramic Tiles (Ed: Zucchi, C.), S.A.L.A srl., Modena, İtalya.
- Villegas-Palacio S ve Dinger D R, 1996, PSD Effects on Firing Properties of Porcelains, Journal of American Ceramic Society, 75.



