

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KEMİK PORSELEN ÜRETİMİNDE KEMİK KÜLÜNE
ALTERNATİF MALZEME KULLANIM
İMKÂNLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Buğra KEYVANKLI

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şenol YILMAZ

Haziran 2020

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ahmet Buğra KEYVANKLI

15.06.2020

TEŞEKKÜR

“Eğer bir gün sözlerim bilim ile ters düşerse, bilimi seçin” sözünün mimarisi ve ilham kaynağım olan Türkiye Cumhuriyeti kurucusu Ulu Önder Mustafa Kemal Atatürk’e teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, tezin araştırma-planlanma-yazılma süreçlerinde beni teşvik eden, hoşgörü ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şenol YILMAZ’a en derin şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım için destek sağlayan Porland Porselen Sanayi ve Ticaret A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Süleyman PAMUKÇU’ya minnetlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren Porland Porselen Sanayi ve Ticaret A.Ş. Ar-Ge Merkezi Direktörü Sayın Zuhale KARAĞAÇ’a, İşletme Organizasyon ve Kontrol Sistemleri Şefi Sayın Gökhan AKTÜRK’e, Ar-Ge Mühendisleri Sayın Uğur ÜÇÖK ve Hakan BOZCU’ya teşekkürü bir borç bilirim. Ar-Ge Merkezi çalışanlarına yardımları ve tecrübelerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteklerini sunan, beni yetiştirip günlere getiren annem Esma KEYVANKLI, babam Ebubekir KEYVANKLI ve kardeşlerim Sacide KEYVANKLI ve Muhammed Furkan KEYVANKLI’ya fedakârlıkları için içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak, tanıştığım günden bugüne kadar hayatımı güzelleştiren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen biricik hayat arkadaşım Ebru ŞENKALOĞLU’na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.	xi
TABLolar LİSTESİ..	xv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY.	xvii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ.	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİK MALZEMELER.	2
2.1. Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi.....	2
2.2. Seramiklerin Ürünlerin Sınıflandırılması.....	4
2.2.1. Gözenekli seramik ürünler.	4
2.2.1.1. Kırığı renkli olanlar.	4
2.2.1.2. Kırığı beyaz olanlar.	6
2.2.2. Gözeneksiz ürünler.	8
2.2.2.1. Kırığı renkli olanlar.	8
2.2.2.2. Kırığı beyaz olanlar.	9
2.3. Endüstriyel Seramikler.	11
2.4. Seramik Malzemelerin Özellikleri	13
2.4.1. Kimyasal özellikler	13
2.4.2. Mekanik özellikleri	13
2.4.3. Fiziksel özellikler	14

2.4.4. Termal özellikler.....	14
2.4.5. Elektriksel özellikler	14
2.4.6. Manyetik özellikler	15
2.5. Seramiklerin Şekillendirilmesi.....	15
2.5.1. Slip döküm	15
2.5.2. Şerit döküm	17
2.5.3. Ekstrüzyon.....	18
2.5.4. Enjeksiyon kalıplama	18
2.5.5. Kuru presleme yöntemi	20
2.5.6. İzostatik presleme.....	21
2.5.6.1. Sıcak izostatik presleme	21
2.5.6.2. Soğuk izostatik presleme.....	22
2.6. Sinterleme.....	23
2.6.1. Sinterleme kademeleri.....	24
2.6.1.1. Başlangıç kademesi	25
2.6.1.2. Ara kademe.....	26
2.6.1.3. Son kademe	27
2.6.2. Sinterleme mekanizmaları.....	27
2.6.2.1. Sıvı faz sinterlenmesi	29
2.6.2.2. Katı faz sinterlenmesi.....	32
2.6.2.3. Reaktif sıvı sinterlemesi	35
2.6.2.4. Buhar faz sinterlenmesi.....	36
2.7. Endüstride Seramik Malzemelerin Uygulama Alanları	37
2.7.1. Seramik malzemelerin mekanik alanlardaki kullanımları.....	37
2.7.2. Elektrik ve manyetik teknoloji uygulamaları.....	38
2.7.3. Uzay ve havacılık sanayi uygulamaları.....	39
2.7.4. Biyoseramik alanı uygulamaları.....	39
2.7.5. Nükleer güç alanı uygulamaları	40
2.7.6. Yapı ve inşaat alan uygulamaları.....	40
2.7.7. Seramik kaplaması alan uygulamaları.....	41

BÖLÜM 3.

PORSELEN	43
3.1. Porselenin Tanımı ve Tarihçesi.....	43
3.2. Porselen Hammaddeleri	46
3.2.1. Kil.....	46
3.2.2. Kaolin	49
3.2.3. Kuvars	50
3.2.4. Feldispat	52
3.2.5. Kalker	52
3.2.6. Magnezit.....	53
3.2.7. Talk	54
3.2.8. Dolomit.....	55
3.2.9. Korundum.....	55
3.2.10. Zirkonya	56
3.2.11. Vollastonit.....	57
3.3. Porselen Türleri	60
3.3.1. Sert porselen.....	61
3.3.2. Yumuşak porselen.....	63
3.3.2.1. Kemik porselen	65
3.4. Porselenlerin Özellikleri.....	70
3.4.1. Yarı saydımlık	70
3.4.2. Pişme rengi.....	73
3.4.3. Porselenin sertliği.....	74
3.4.4. Termal genleşme.....	74
3.4.5. Termal şok mukavemeti	75
3.4.6. Mekanik özellikler.....	76
3.4.7. Hijyenik özellikleri.....	76
3.4.8. Elektrik özellikler	77
3.4.9. Kimyasal özellikler	77
3.4.10. Sofra eşyasının sahip olması gereken nitelikler	77
3.5. Porselen Üretim Aşamaları.....	78
3.5.1. Hammadde hazırlama.....	78

3.5.2. Masse ve sır hazırlama	79
3.5.3. Şekillendirme	81
3.5.3.1. Döküm aşamasında ortaya çıkan hatalar	84
3.5.4. Kurutma.....	85
3.5.4.1. Kurutma yöntemleri	86
3.5.4.2. Kurutma hataları.....	86
3.5.5 Bisküvi pişirimi	87
3.5.6. Sırlama	87
3.5.6.1. Sırlama yöntemleri	89
3.5.6.2. Sır pişirimi.....	90
3.5.6.3. Sır hataları	91
3.5.7. Dekorlama	94
3.6. Porselenlerin Mikroyapısı	94

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	97
4.1. Deney Programı	97
4.2. Kullanılan Hammaddeler	97
4.3. Reçetelerin Hazırlanması	98
4.4. Çamur Bünyenin Hazırlanması	101
4.5. Şekillendirme	103
4.6. Kurutma.....	104
4.7. Sinterleme.....	105
4.8. Deney Numunelerine Uygulanan Testler	106
4.8.1. Kuruma ve pişme küçülmesi	106
4.8.2. Kuru ve pişme mukavemeti	107
4.8.3. Deformasyon miktarı hesaplama.....	107
4.8.4. Su emme.....	108
4.8.5. Işık geçirgenliği.....	109
4.8.6. Renk ölçümleri	110
4.8.7. Dilatometre.....	112
4.8.8. X-ışınları difraksiyon analizi.....	112

4.8.9. Taramalı elektron mikroskobu.....	113
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....	115
5.1. Kuru Küçülme ve Pişme Küçülmesi	115
5.2. Kuru Mukavemet ve Pişme Mukavemeti.....	116
5.3. Deformasyon Miktarı	119
5.4. Su Emme	121
5.5. Işık Geçirgenliği	122
5.6. Renk Değerleri	123
5.7. Termal Genleşme Katsayı Analizi	124
5.8. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD).....	125
5.9. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)	130
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	145
6.1. Sonuçlar.....	145
6.2. Öneriler.....	147
KAYNAKLAR.....	148
ÖZGEÇMİŞ	157

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$(\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2)$	: Talk
$^{\circ}\text{C}$	: Derece Santigrat
μm	: Mikrometre
2θ	: 2 Deta Açısı
α	: Lineer Genleşme Katsayısı
Al_2O_3	: Alümina
$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	: Meta Kaolin
AlN	: Alüminyum Nitrür
ASTM	: Amerika Malzeme Test Derneği
b	: Numunenin Genişliği (mm)
B_4C	: Bor Karbür
BaO	: Baryum Oksit
BaTiO_3	: Baryum Titanat
BeO	: Berilyum Oksit
BN	: Bor Nitrür
BS	: İngiliz Standartları
C	: Karbon
c	: Spesifik Isı
CaCO_3	: Kalker
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	: Dolomit
CaO	: Kalsiyum Oksit
$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	: Anortit
CaSiO_3	: Vollaştonit
CdO	: Kadmiyum Oksit
CIE $L^*a^*b^*$	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
CIP	: Soğuk İzostatik Presleme
CO_2	: Karbon Dioksit

Cr_2O_3	: Krom Oksit
CTE	: Termal Genleşme Katsayısı
$\text{CuK}\alpha$	: Bakır Işın Demeti
CuO	: Bakır Oksit
D	: Partikül Çapı
d	: Yoğunluk
d:	: Numunenin Kalınlığı (mm)
D_d	: Işık Geçirgenliği
D_1^d	: Et Kalınlığı
E	: Elastik Modül
Fe_2O_3	: Hematit
FeO	: Demir Oksit
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
J	: Işık Şiddeti
J_o	: Işığın Kırılımı
K	: Termal Şok Mukavemeti
K_2O	: Potasyum Oksit
$\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	: Ortoklas
k- ZrO_2	: Kübik Zirkonyum
LA	: Litre Ağırlık
Ld	: Kurutma Sonrası Test Numunenin Boyu (mm)
Lf	: Pişirim Sonrası Test Numunenin Boyu (mm)
Log	: Logaritma
Lp	: Yaş Test Ürünün Boyu (mm)
M	: Eğme Mukavemeti (MPa)
m	: Metre
M.Ö.	: Milattan Önce
M.S.	: Milattan Sonra
m_1	: Su emme testi öncesi numunenin ağırlığı (gr)
m_2	: Su emme testi sonrası numunenin ağırlığı (gr)
MgCO_3	: Magnezit
MgO	: Magnezyum Oksit

MN	: Meganewton
MPa	: Megapascal
Na ₂ O	: Sodyum Oksit
Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	: Albit
NiO	: Nikel Oksit
O ₂	: Oksijen
P	: Dairesel Profil Çapı
P	: Uygulanan Yük (N)
R	: Çekiye Mukavemeti
r _{gözenek}	: Gözenek Yarı Çapı
Sd	: Kuru Küçülme Yüzdesi (%)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Si ₃ N ₄	: Silisyum Nitrür
SiC	: Silisyum Karbür
SiO ₂	: Silika
SrO	: Stronsiyum Oksit
St	: Pişirim Küçülme Yüzdesi (%)
T _{erg}	: Ergime Sıcaklığı
TiO ₂	: Titanyum Oksit
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
V0	: Standart Kemik Porselen Reçetesi
V10	: %10 Vollaştonit İçeren Kemik Porselen Reçetesi
V2.5	: %2.5 Vollaştonit İçeren Kemik Porselen Reçetesi
V5	: %5 Vollaştonit İçeren Kemik Porselen Reçetesi
V5.5	: %5.5 Vollaştonit İçeren Kemik Porselen Reçetesi
V6	: %6 Vollaştonit İçeren Kemik Porselen Reçetesi
V6.5	: %6.5 Vollaştonit İçeren Kemik Porselen Reçetesi
V6Al3	: %6 Vollaştonit ve %3 Alümina İçeren Kemik Porselen Reçetesi
V6Al3MB	: %6 Vollaştonit, %3 Alümina ve %0,02 Mavi Boya Kemik Porselen Reçetesi
V7	: %7 Vollaştonit İçeren Kemik Porselen Reçetesi

V7.5	: %7.5 Vollastonit İçeren Kemik Porselen Reçetesi
WC	: Tungsten Karbür
X	: Boyun Çapı
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
Y	: Termal Geçirgenlik
Y ₂ O ₃	: İtiryum Oksit
Y _{LV}	: Sıvı-gaz arasındaki yüzey enerjisi
Y _{SL}	: Sıvı-katı arasındaki yüzey enerjisi
Y _{SV}	: Katı-gaz arasındaki yüzey enerjisi
ZnO	: Çinko Oksit
ZrO ₂	: Zirkonya
ZrO ₂ .SiO ₂	: Zirkon
α	: Alfa
α -CaSiO ₃	: Vollastonit
β	: Beta
β -Ca ₃ (PO ₄) ₂	: Beta-Trikalsiyum Fosfat
β -CaSiO ₃	: Pseudovollastonit
β -TCP	: Beta-Trikalsiyum Fosfat
λ	: Dalga Boyu
γ	: Yüzey Gerilmesi
σ	: Çekme Gerilmesi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tuğla kiremit ürünler.....	5
Şekil 2.2. Güveç.....	5
Şekil 2.3. Silisyum karbür esaslı refrakter ürünler.....	6
Şekil 2.4. İznik çini.....	7
Şekil 2.5. Silika refrakter.....	8
Şekil 2.6. Yer karosu.....	8
Şekil 2.7. Kemik porselen.....	9
Şekil 2.8. Elektro porselen.....	10
Şekil 2.9. Kordiyerit porselen.....	10
Şekil 2.10. Endüstriyel malzemeler.....	13
Şekil 2.11. Slip döküm şeması.....	16
Şekil 2.12. Şerit döküm şeması.....	17
Şekil 2.13. Ekstrüzyon şeması.....	18
Şekil 2.14. Enjeksiyon kalıplama şeması.....	20
Şekil 2.15. Tek yönlü kuru presleme şeması.....	21
Şekil 2.16. Sıcak izostatik presleme.....	22
Şekil 2.17. Soğuk izostatik presleme.....	23
Şekil 2.18. İki tane için sinterleme profili.....	25
Şekil 2.19. Temas ettiği noktadan başlayan sinterleme tanecikler arası bağın gelişmesi ve gözenekliliğin azalması.....	26
Şekil 2.20. Sıvı faz sinterleme esnasında oluşan mikroyapısal değişimin şematik görüntüsü.....	30
Şekil 2.21. Islatma açısı.....	31
Şekil 2.22. Laplace gerilmesi.....	34
Şekil 2.23. Boyun çapı X olan iki küresel parçacık için sinterleme şeması.....	34
Şekil 2.24. Sinterlemede bir noktada kontakt ile başlayan taneciklerin arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli.....	35

Şekil 2.25. Reaktif sıvı sinterleme ait şematik görüntü	36
Şekil 2.26. Buhar faz sinterlenmesi	37
Şekil 2.27. Kesici takımlar	38
Şekil 2.28. Transistör	39
Şekil 2.29. Isı kalkanı.....	39
Şekil 2.30. Kalça protezi	40
Şekil 2.31. Lavabo.....	41
Şekil 2.32. TiN ile kaplanmış matkap	42
Şekil 3.1. Kaolin-Kuvars-Feldispat gösteren üçlü denge diyagramı.....	44
Şekil 3.2. Kuvarsın farklı sıcaklıklarda farklı faz formlarını gösteren şema	51
Şekil 3.3. Vollastonit kayacı.....	58
Şekil 3.4. Vollastonit parçacık morfolojine ait SEM görüntüsü.....	58
Şekil 3.5. Sert porselenler	63
Şekil 3.6. Yumuşak porselenler	64
Şekil 3.7. Kemik porselen ürünler	70
Şekil 3.8. Kemik porselenlerin ışık geçirgenliği.....	73
Şekil 3.9. Sofra eşyası üretim şeması.....	81
Şekil 3.10. Porselenin SEM görüntüsü	95
Şekil 3.11. Müllitin üç tipini de içeren porselenin SEM görüntüsü.....	96
Şekil 3.12. Porselenlerde görülen müllit yapıları.....	96
Şekil 4.1. Nem ölçüm cihazı	101
Şekil 4.2. Yatay değirmen	102
Şekil 4.3. Tane dağılım cihazı	102
Şekil 4.4. Piknometre	102
Şekil 4.5. Gallenkamp viskozmetre	103
Şekil 4.6. Alçı kalıpta dökülen yaş tabaklar	104
Şekil 4.7. Porselen ürünlerin kurutulduğu etüv.....	104
Şekil 4.8. Gazlı sinterleme fırını	105
Şekil 4.9. Sinterleme fırının iç bölgesi.....	105
Şekil 4.10. Deformasyon çubukları.....	108
Şekil 4.11. Fotometre	110
Şekil 4.12. Işık kaynağı kutusu	110

Şekil 4.13. CIE L*a*b* renk evreni.....	111
Şekil 4.14. Renk ölçüm spektrometre	111
Şekil 4.15. Dilatometre cihazı.....	112
Şekil 4.16. XRD cihazı.....	113
Şekil 4.17. SEM cihazı.....	114
Şekil 5.1. Vollastonit miktarının artışına bağlı olarak kuruma küçülmelerin değişimi.....	116
Şekil 5.2. Vollastonit miktarının artışına bağlı olarak pişme küçülmelerin değişimi.....	116
Şekil 5.3. Vollastonit miktarı artışına bağlı olarak kuru mukavemet değerlerin değişimi.....	117
Şekil 5.4. Vollastonit miktarı artışına bağlı olarak pişme mukavemetlerin değişimi.....	117
Şekil 5.5. %3 Alümina ilavesinin kuru mukavemetine etkisi.	118
Şekil 5.6. %3 Alümina ilavesinin pişme mukavemetine etkisi	118
Şekil 5.7. V0, V2.5,V5, V7.5 ve V10 reçetelerinde vollastonit miktarlarıyla deformasyon değişimi.	119
Şekil 5.8. V5.5, V6, V6.5 ve V7 reçetelerinde vollastonit miktarlarıyla deformasyon değişimi	120
Şekil 5.9. %3 Alüminanın V6 reçetesinde deformasyon miktarına etkisi.....	121
Şekil 5.10. Porselenlerin ışık geçirgenlikleri	123
Şekil 5.11. V0 standart porselen reçetesinin XRD analizi.	126
Şekil 5.12. V2.5. porselen reçetesinin XRD analizi.....	126
Şekil 5.13. V5 porselen reçetesinin XRD analizi.....	127
Şekil 5.14. V7.5 porselen reçetesinin XRD analizi.....	127
Şekil 5.15. V10 porselen reçetesinin XRD analizi.....	128
Şekil 5.16. V6 porselen reçetesinin XRD analizi.....	129
Şekil 5.17. V6Al3 porselen reçetesinin XRD analizi.....	129
Şekil 5.18. V6 porselen reçetesinin SEM mikroyapı görüntüleri	130
Şekil 5.19. V6Al3 porselen reçetesinin SEM mikroyapı görüntüleri	130
Şekil 5.20. EDS analizi yapılan V6 porselen reçetesinin SEM mikroyapı ve analiz noktaları görüntüsü.....	131

Şekil 5.21. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 1 nolu bölgenin EDS analizi.....	132
Şekil 5.22. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 2 nolu bölgenin EDS analizi.....	133
Şekil 5.23. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 3 nolu bölgenin EDS analizi.....	134
Şekil 5.24. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 4 nolu bölgenin EDS analizi.....	135
Şekil 5.25. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 5 nolu bölgenin EDS analizi.....	136
Şekil 5.26. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 6 nolu bölgenin EDS analizi.....	137
Şekil 5.27. EDS analizi yapılan V6A13 porselen reçetesinin SEM mikroyapısı ve analiz noktaları görüntüsü	138
Şekil 5.28. V6A13 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 1 nolu bölgenin EDS analizi.....	139
Şekil 5.29. V6A13 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 2 nolu bölgenin EDS analizi.....	140
Şekil 5.30. V6A13 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 3 nolu bölgenin EDS analizi.....	141
Şekil 5.31. V6A13 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 4 nolu bölgenin EDS analizi.....	142
Şekil 5.32. V6A13 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 5 nolu bölgenin EDS analizi.....	143

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Kil sınıflandırılması	47
Tablo 3.2. Porselen bileşimleri ve sinterlenme sıcaklıkları.....	61
Tablo 4.1. Hammaddelerin kimyasal analizi.....	97
Tablo 4.2. Hammaddelerin tane boyut değerleri	98
Tablo 4.3. Hazırlanan porselen reçeteleri ve kodlama sistemi	98
Tablo 4.4. Hazırlanan yeni porselen reçeteleri ve kodlama sistemi	99
Tablo 4.5. Alümina katkılı porselen reçeteleri ve kodlama sistemi	100
Tablo 4.6. Mavi Boya ilaveli nihai porselen reçetesi ve kodlama sistemi	100
Tablo 5.1. Kuru ve pişme küçülme oranları	115
Tablo 5.2. Kuru ve pişme mukavemet değerleri	117
Tablo 5.3. V0, V2.5, V5, V7.5 ve V10 reçetelerinin deformasyon miktarı	119
Tablo 5.4. V5.5, V6, V6.5, ve V7 reçetelerinin deformasyon miktarı	120
Tablo 5.5. %3 Alüminanın V6 reçetesinde deformasyon miktarına etkisi.....	121
Tablo 5.6. Işık geçirgenliği değerleri	123
Tablo 5.7. Reçetelerin CIE L*a*b değerleri.....	124
Tablo 5.8. Reçetelerin termal genleşme katsayı değerleri.....	125

ÖZET

Anahtar kelimeler: Porselen, Yumuşak Porselen, Kemik Porselen, Vollastonit

Bu çalışmada yumuşak porselen türlerinden biri olan kemik porselen bileşiminde yer alan hammaddeler olan kemik külü, kaolin ve feldspat üçlüsünde, kemik külü yerine vollastonit'in kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kemik külü yerine %2.5, 5, 7.5 ve 10 oranlarında kademeli olarak vollastonit ilave edilmiştir. Deformasyon ve ışık geçirgenliği sonuçları dikkate alınarak %5 ile %7.5 arasında vollastonit içeren bir birleşim oluşturulmuş ve deformasyon değerlerin iyileştirilmesi için %3 alümina (Al_2O_3) ilave edilmiştir. Elde edilen çamurlar slip döküm ile şekillendirilerek 1260°C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin pişme küçülmesi, eğme mukavemeti, deformasyon, su emme, termal genleşme, ışık geçirgenliği, renk değerleri gibi fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile de sinterlenen numuneler karakterize edilmiştir.

Kemik külü yerine vollastonit hammaddesinin ilavesiyle porselen mamullerin ışık geçirgenlik değerlerinde artış görülmesine rağmen deformasyonlarında artma gözlenmiştir. %6 vollastonit içeren bileşime %3 alümina ilave edilmesiyle deformasyonlarında iyileştirilme sağlanırken ışık geçirgenliğinde bir miktar düşüş gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan kemik porselen birleşiminde bulunan kemik külü yerine %6 vollastonit'in kullanabileceği görülmüştür.

THE INVESTIGATION OF ALTERNATIVE MATERIAL USING POSSIBILITIES INSTEAD OF BONE ASH IN BONE CHINA PRODUCTION

SUMMARY

Keywords: Porcelain, Soft Porcelain, Bone China, Wollastonite

In this study, the usability of wollastonite instead of bone ash compound in bone china, which is one of the soft porcelain types, containing bone ash, kaolin and feldspar was investigated. Wollastonite was gradually added at the rates of 2.5, 5, 7.5 and 10 wt.% instead of bone ash. Considering the deformation and light transmittance results, a combination of 5 to 7.5 wt.% wollastonite was formed and 3 wt.% alumina (Al_2O_3) was added to improve deformation properties. The prepared muds were shaped by slip casting and sintering was carried out at 1260 ° C for 1h. Physical and mechanical properties of sintered samples such as firing shrinkage, bending strength, deformation, water absorption, thermal expansion, light transmittance, color values were determined. Furthermore, sintered samples were also characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis.

An increase in deformation despite the increase in the light transmittance values of porcelain products was observed due to wollastonite addition. While the deformation was improved by adding 3 wt.% alumina to the composition containing 6 wt.% wollastonite, decrease in light transmission was observed. The results showed that 6 wt.% wollastonite can be used instead of bone ash in bone porcelain composition.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seramik malzemeler yüksek sıcaklıklarda ana hammaddelerin pişirilmesi ile elde edilen inorganik metal olmayan malzemelere denir. Keramik malzemelerin kimyasal kompozisyonu, basit bileşiklerden kompleks fazlara kadar geniş bir aralıkta değişmektedir. Keramik malzemeler geleneksel seramik ve endüstriyel seramik malzemeler olarak iki ayrı gruba ayrılır. Geleneksel seramikler ilk düşününce porselen, çimento, fayans, cam, tuğla ve kiremit olmaktadır. Porselenler geleneksel seramikler içindeki elde edilen en başarılı ürünlerden biridir. Porselen: üretim süreçleri ile üretilen sırlı veya sırsız vitrifiye seramik; beyaz eşyaların elektrik, kimyasal, mekanik ve yapı gibi teknik amaç tasarımlarında kullanılan ürün. Porselenler sert porselenler ve yumuşak porselenler olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Yumuşak porselenlerin türlerinden biri olan kemik porselen olağan üstü beyazlık ve saydamlığı özelliğinden dolayı dünya pazarında sofra eşyaların en pahalı porselenlerinden kendine yer bulmaktadır. Kemik porselen %50 kemik külü, %25 feldspat ve %25 kil içermektedir. Kil minerali şekillendirme için arzu edilen plastikliği sağlamaktadır. Fluks malzemesi olan feldspatın kemik porselen bünyede ki görevi ergitici özelliği kazandırmaktadır. Kemik külünün maliyetinin ve kemik porselen kompozisyonunda oranın yüksek oluşu nedeniyle kemik külü yerine alternatif hammadde arayışları olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı kemik porselen üretiminde kemik külü yerine alternatif hammaddenin kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla kemik külüne göre daha ekonomik olan vollastonit'in kemik porselende kullanılabilirliği incelenmiştir. Kemik porselen bileşiminde kemik külü yerine vollastonit ilave edilerek kemik porselen bileşimleri hazırlanmıştır. Çeşitli karakterizasyon yöntemleri yapılarak kemik porselen bileşiminde % 6 vollastonit kullanılabileceği görülmüştür.

BÖLÜM 2. SERAMİK MALZEMELER

2.1. Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi

BS EN 8654-2015 standardına göre seramik malzemeler yüksek sıcaklıklarda ana hammaddelerin pişirilmesi ile elde edilen inorganik metal olmayan malzemelere denir [1]. Seramik malzemeleri genel anlamda anlatmak istersek, inorganik malzemelerden meydana gelen bileşimlerin, farklı yöntemler ile şekil verildikten sonra kullanım amaçlarına göre sırlanarak ya da sırlanmayarak yüksek sıcaklıklarda sertlik ve dayanıklılık kazanmasına kadar pişirilmesi olarak tanımlayabiliriz [2]. Seramik malzemelerin kimyasal kompozisyonu, basit bileşiklerden kompleks fazlara kadar geniş bir aralıkta değişmektedir [3]. Seramikler, borürler, nitrürler, karbürler ve metal oksitler veya bu saydığımız bileşimlerinden oluşan malzemeleri içermektedir. Çoğunlukla karbürlü, nitrürlü ve borlu seramik malzemeler üretilmesine rağmen, seramiklerin birçoğu silikatları ve oksitleri içermektedir.

Seramik, pişirilmiş eşya anlamına gelen Yunanca “Keramos” kelimesinden gelmektedir. Seramiğin başlangıç tarihçesi insanların ateşi keşfetmeleriyle başlamaktadır. Suyu muhafaza ve taşımak için kap denilen malzemeleri yapma zorunluluğu meydana gelmiştir.

Uygarlıklar meydana gelirken, ilk olarak su, sonra toprak ve daha sonraları ise ateş kullanılmıştır. Bunların hepsi uygarlığın meydana gelmesinde rol almıştır. İlk seramik, toprak olarak bilinen kilin, şekillendirildikten sonra pişirilme işlemine tabi tutularak elde edilmiştir ve bu elde edilen ürünün milattan önce onuncu ve dokuzuncu binlerde üretildiği anlaşılmıştır. Yapılan araştırmalar sonuçlarına göre Türkistan’ın Aşkava olarak adlandırılan bölgesinde (M.Ö.8000), Filistin’in Jericho olarak adlandırılan bölgesinde (M.Ö.7000), Anadolu’nun hacılar olarak bilinen çeşitli

höyüklerinde son olarak Mezopotamya olarak bilinen Dicle ile Fırat nehirleri arasında rastlanmıştır.

İlk çanak çömlek tipi seramik M.Ö. 6000 yıllarında Anadolu'da, M.Ö. 4000 yıllarında ilk sırlı seramikler ise Mısırda yapılmıştır. M.S ilk yıllarında Çinliler tarafından yapılan teknik yönden en gelişmiş olan porselen Romalılar tarafından Avrupa'ya taşınmıştır [4].

Seramiğin teknik açıdan gelişmesini sağlayan verimin en yüksek olduğu dönemlerden birisi Selçuklular dönemi olarak bilinmektedir. Bunun nedeni ise Selçuklular varlığını iktidar olarak devam ettirebilmek ve komşularına kendi kültürlerini benimsetmek için farklı örneklerle seramik malzemeleri mimari yapılarına işlemişlerdir. Çini seramiklerin İslam mimarisinde farklı bir dil olarak çeşitlilik ve önem kazanmıştır. Dönemlerin farklı devletlerin tercih ettiği çiniler o devletlerin farklı özelliklerini ve yönlerini ortaya koymuştur. O zamandan bu zamana kadar gelen farklı seramik tarzı anlayışını sürdürmektedir.

Seramik insanların uygarlık tarihi kadar eski olan, hem günlük hayatlarında arkadaş olmuş, hem de insanların genel ihtiyaçlarını karşılamalarına yardımcı olmuştur. Verimli olan Anadolu topraklarında, 8000 yıllık gibi uzun bir süreçte seramik malzemeler Anadolu topraklarında hayatını sürdüren zengin ve farklı kültürlerin etkisinde kalmasını başaran, o dönemlerde yaşayan insanların hayatlarına dair birçok sırrı üzerinde barındırdığı bilinmektedir. Osmanlı imparatorluğu zamanında İslam'ın özellikle etkisinden dolayı, Kütahya, Çanakkale ve İznik başta olmak üzere mimari yapı, dekoratif ürünler ve sofraya eşyaları gibi birçok eser günümüze eser olarak bırakılmıştır. Cumhuriyetin kurulması ve ilan edilmesi ile birlikte 1929 yılına kadar seramik sanatları ve seramiklerin endüstri uygulamalarında çok büyük gelişmeler maalesef yaşanmamıştır. Namık İsmail'in çabalarıyla 1929 yılında çinicilik atölyesi açılarak çağdaş Türk seramik anlayışını başlatan en önemli adımı atılmıştır. Önemli hocalardan biri olan Hakkı İzzet'in 1931 yılında katılımıyla çinicilik endüstrisi ve seramik sanatında hızlı bir gelişim evresine girilmiştir. Daha sonraki yıllarda seramik atölye sayılarında artış görülmüştür [5].

Seramiklerin en büyük dezavantajı gevrek olmalarıdır. Gevrek olduklarından dolayı içyapı kusurları, mikro çatlaklar, çizikler ve çentikler sebep olmaktadır gerilme yığılmasına sebep olmaktadır ve dolayısıyla çekme mukavemetleri çok düşüktür. Seramikler kayma dirençlerinin yüksek olmasından dolayı, plastik şekil değiştirmeksizin kırılma gösterirler. Bununla birlikte; Kimyasal kararlılığın yüksek olması, yüksek sıcaklık dayanımı, çok sert olmaları, metallere göre hafif olmaları, yeryüzünün de çok miktarda hammadde olarak barınmaları ve metallere göre daha maliyetsiz olmaları, aşınmaya ve erozyona karşı dirençlerinin yüksek olması, oksitlenmeye karşı dirençlerin yüksek derecede olması, sürünme katsayısının düşük olması ve çekme mukavemetlerinin düşük olmasına rağmen basma mukavemetlerinin yüksek olması özelliklerinden dolayı seramikler diğer malzeme gruplarına göre oldukça ilgi çekici malzemelerdir [6,7].

2.2. Seramiklerin Ürünlerin Sınıflandırılması

Seramik denilince ilk düşünce porselen, çimento, fayans, cam, tuğla ve kiremit olmaktadır. Bunlarla birlikte çömlek, zımpara taşları, drenaj boruları, ferroelektrikler, ametal manyetikler, uzay roket seramikleri ve sentetik tek kristaller de seramik ailesi içine girmektedir. Endüstriyel ayırım için seramik malzemeler iki ayrı gruba ayrılır; bunlar kaba ve ince seramik ürünler. Bunlar ise kendi aralarında gözenekli ve gözeneksiz olarak ayrılırlar ve kırığı renkli ve beyaz olarak sınıflandırma yapılmaktadır [8].

2.2.1. Gözenekli seramik ürünler

2.2.1.1. Kırığı renkli olanlar

Tuğla Kiremit Ürünler; Tuğla kiremit ateşe dayanaklı (refrakter) malzemeleri değildir (Şekil 2.1.). Pişmiş çamur kırılğan özelliğe sahiptir. Pişme sıcaklık aralıkları 900-1300 °C arasındadır. Kullanılan hammaddeler az ya da çok kalkerli ve demirli yüksek killi ve kumdur. Tuğla, yalıtkan tuğlası, kiremit ve drenaj borusu bu gruba aittir [8].



Şekil 2.1. Tuğla kiremit ürünler [9].

Çömlekçi ürünler; Pişmiş çamur kırılğan özelliği taşır. Pişme sıcaklık aralıkları 900-1180°C arasındadır. Kalkerli ve demirli plastik killer ve kum çömlekçi ürünlerde bulunmaktadır. Güveç, su soğutucuları, antik eşyaları ve şömineyi kaplayan plakalar bu gruba aittir (Şekil 2.2.) [8].



Şekil 2.2. Güveç [10].

Ateşe dayanıklı ürünler; Pişirilen çamurun rengi koyudur. Pişme sıcaklıkları 1300-1500°C aralarındadır. Bu grup içerisinde bulunan türler;

1. Yüksek Refrakter ürünler; Silisyum karbür (Resim 2.3.)
2. Dolomit esaslı ürünler; %58-62 CaO ve %32-39 MgO
3. Magnezit esaslı ürünler; %80-95 MgO, %3-6 CaO ve %4-10 Fe₂O₃
4. Krom esaslı ürünler;
 - a. Magnezit-Krom Ürünleri; %55-80 MgO, %6-20 Cr₂O₃ ve %6-12 Fe₂O₃



Şekil 2.4. İznik çini [12].

Refrakter Ürünler; Pişirilen çamurun beyazdan sarıya doğru rengi değişmektedir. Pişirilme sıcaklıkları 1300-1500°C arasındadır. Bu gruba ait türler;

1. Silika Ürünler; Ana hammaddesi Kuvars olan %92 SiO_2 içeren sahip ürünler (Şekil 2.5.).
2. Şamot Ürünler;
 - a. Kuvars-Şamot ürünler; Kullanılan hammaddeler sırasıyla şamot ve kil olmak üzere %10-32 Al_2O_3 içeren ürünler.
 - b. A kaliteli şamot ürünler; Kullanılan hammaddeler sırasıyla şamot ve kil olmak üzere %32-44 Al_2O_3 içermektedir.
 - c. Yüksek Kil cevheri ürünler; Kullanılan hammaddeler korund, kil, boksit ve kalsine kil cevheri olmak üzere %44-55 Al_2O_3 içermektedir.
3. Silimanit-Müllit ürünler; Kullanılan hammaddeler korund, silimanit, siyenit, boksit ve kalsine kil cevhere olmak üzere 55-75 Al_2O_3 içermektedir.
4. Korun Ürünler; Kullanılan hammaddeler korund, kil ve kalsine cevheri olmak üzere %75 Al_2O_3 içermektedir.
5. Fosforit Ürünler; Olivin, magnezit ve serpantin hammaddeleri olmak üzere %45-55 MgO , %33-39 SiO_2 ve %0-11 Fe_2O_3 içermektedir [8].



Şekil 2.5. Silika refrakter [13].

2.2.2. Gözeneksiz ürünler

2.2.2.1. Kırığı renkli olanlar

Sertçini; Pişmiş çamurun sarı, kahverengi, mavi griye kadar rengi değişir. Kırılgan özelliği yoktur. %30-70 Kil, %20-60 Kuvars ve %5-25 Feldspat bileşime sahip ürünlerdir. Bunların Türleri;

1. Kanalizasyon boruları
2. Yer karoları (Resim 2.6.) [8].



Şekil 2.6. Yer karosu [14].

2.2.2.2. Kırığı beyaz olanlar

İnce sertçini; Pişirilmiş çamurun açık gri ve beyaz rengine sahiptir. Kırılgan özelliği yoktur.

Bileşiminde %30-45 Kil, %20-30 Kuvars, %20-30 Feldspat ve %0-3 Kalker içermektedir. Türleri;

1. Yer karoları
2. Mutfak eşyası
3. Vitrifiye-Çin sağlık gereçleri
4. Aside dayanıklı tuğlalar

Porselen: Pişirilmiş çamurun rengi beyaz, yarı saydam özelliğine sahip ve kırılgan olmayan malzemelerdir. Ana hammaddeler kaolin, kuvars ve feldspat üçlüsünden meydana gelmektedir.

1. Yumuşak Porselen: %25-35 Kil, %22,5 ve %20-35 Feldspat içeren pişirilme sıcaklıkları 1250-1300°C arasında olan ürünler. Türleri;
 - a. Sırçalı Porselen
 - b. Kemik Porselen (Şekil 2.7.)
 - c. Seger Porselen



Şekil 2.7. Kemik porselen ürün [15].

2. Sert Porselen; %55 Kil, %22.5 Kuvars ve %22,5 Feldspat içeren pişme sıcaklıkları 1300°C yüksek olan ürünler. Türleri;

- a. Kimyasal ve teknik porselen
- b. Elektro porselen (Şekil 2.8.)



Şekil 2.8. Elektro porselenler [16].

Elektro teknik ve yüksek refrakter özel seramik ürünler; Pişirilmiş çamurun genellikle pekişmiş, hafif renkli ve kırılğan değildir. Türleri;

1. Steatit
2. Kordiyerit (Şekil 2.9)
3. Oksit Seramikler [8].



Şekil 2.9. Kordiyerit porselenler [17].

2.3. Endüstriyel Seramikler

Geleneksel seramiklere göre daha saf tozlar içeren silisyum karbür (SiC), silisyum nitrür (Si_3N_4) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi bileşiklerden oluşurlar [3]. İleri teknoloji seramik olarak da adlandırılan endüstriyel seramikler; karbürler, oksitler, nitrürler ve borürler gibi birçok gruba ayrılabilirler. Genelde iki bileşik içeren tozlardan meydana gelen ve bu tozların sinterlenmesi ile elde edilen ürünler olarak bilinirler. Bu bilgilere göre ileri teknoloji seramikleri şöyle tanımlayabiliriz; saflaştırılmış, içyapıları büyük ölçüde iyi denetlenmiş, üretim süreçleri hata içermeyen mikro yapılara sahip olabilecek türde özelleştirilmiş seramikleri içermektedir.

Endüstriyel seramiklerin özelliklerine aşağıda verilmiştir;

1. Kimyasal maddelere karşı direnç,
2. Yüksek sıcaklıklara karşı direnç,
3. Mekanik ısıl zorlanmalara direnç,
4. Özgül elektrik iletkenliğe sahip olmaları (İletken, yarı iletken ve dielektrik),
5. Biyolojik uyuma sahip olması,
6. Yarı veya seçimli geçirgenlik,
7. Isı iletimi ya da yalıtımı,
8. Genleşmenin az olması,
9. Herhangi bir zehirlilik içermeme,
10. Süper iletkenlik.

Endüstriyel seramikleri kullanım alanlarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır;

1. Isıl özelliklerine göre endüstriyel seramikleri,
2. Mekanik özelliklerine göre endüstriyel seramikleri,
3. Elektriksel özelliklerine göre endüstriyel seramikleri,
4. Isıl özelliklerine göre endüstriyel seramikleri,
5. Manyetik özelliklerine göre endüstriyel seramikleri,

6. Biyolojik özelliklerine göre endüstriyel seramikleri,
7. Kimyasal özelliklerine göre endüstriyel seramikleri,
8. Nükleer özelliklerine göre endüstriyel seramikleri.

Endüstriyel seramikler özelliklerine göre sınıflandırma yapılırsa 2 ayrı gruba ayrılır; Malzemelerin dielektrik, ısı yalıtkanlık, iletkenlik ve manyetik, elektriksel gibi maddenin, optik, opto-elektronik, elektromekanik, elektronik veya manyetik fonksiyonları belirleyen ‘elektronik yapısını ortaya çıkardığı, özelliklerinin sahip olmasında ihtiyaç duyulan uygulamalara dayanılarak elde edilen seramiklere fonksiyonel endüstriyel seramikler denir.

Yapısal endüstriyel seramikler ise seramik malzemelerin aşınma direnci ve kırılma dayanımı gibi mikroyapısal değişkenlerden etkilenen özellikleri ile yoğunluk, sertlik, ısı dayanımı, yüksek elastik modülü gibi atomlar arası ve kristal yapısından etkilenen özelliklerinin önemli olduğu durumlarda üretilen türlere denir.

Endüstriyel seramikler (ileri teknolojik seramikleri) son olarak kimyasal bileşimlerine göre de sınıflandırılırlar. Bunlar da oksitler, karbürler, nitrürler ve borürlerdir.

Oksitler grubunda yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve sert malzemeler (BeO , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2), manyetik ferritikler (Fe_3O_4), dielektrikler (BaTiO_3), nükleer enerji yakıtları (UO_2) sayılabilir. Karbürler, ateşe dayanıklı ve aşındırıcı özelliklere sahip silisyum karbür (SiC) ve kesme takımlarında kullanılan tungsten karbür (WC) örnek verilebilir.

Nitrürlerde ise, 1970’li yıllardan bu zamana kadar motorların ateşleme donanım ürünleri gibi termomekanik seramiklerin özellikle bor nitrür (BN), silisyum nitrür (Si_3N_4), ve SiAlON bileşiklerine gelişimine şahit olunmaktadır. Borürler, zirkonyum diborür ve bor karbür (B_4C) gibi malzemeler çok sert ve aşındırıcıdır. Silisitler gibi malzemeler ise korozyona karşı yüksek bir direnç göstermektedir (Şekil 2.10.), (MoSi_2) [18,19,20].



Şekil 2.10. Endüstriyel malzemeler [21].

2.4. Seramik Malzemelerin Özellikleri

Seramiklere özgü olan mekaniksel, fiziksel, kimyasal, elektriksel, termal ve manyetik özellikleri diğer malzeme grubu olan metaller ve plastikler den ayırır [18].

2.4.1. Kimyasal özellikler

Oksitler, endüstriyel seramiklerin en başlıca hammaddesidir. Ancak bazı nitrürler, karbürler, silisürler ve borürler de yaygın olarak tercih edilmektedirler. Metal ve plastiklere göre seramikler daha yüksek korozyon direncine sahiptirler. Sıvılara, gazlara, asitlere ve alkalilerle reaksiyona girmezler. Seramikler genellikle yüksek ergime derecesine sahiptirler ve bazı seramikler bu sıcaklıklara yakın kullanılabilmektedirler [18].

2.4.2. Mekanik özellikleri

Seramikler, yüksek basma veya sert ve eğilme mukavemetlerine sahiptirler. Eğilme mukavemeti, seramik malzemelerin dayanım değerlerini belirlenmesinde sıklıkla kullanılır. Zirkonyum dioksit (ZrO_2), çeliğe yakın eğilme dayanımı gösteren en dayanıklı seramik malzemelerden biridir. Zirkon malzemeler bu özelliğini $900^{\circ}C$ gibi yüksek sıcaklıklar da muhafaza ederler.

Silisyum nitrür (Si_3N_4) ve silisyum karbür (SiC) 1400°C üzerinde eğilme mukavemet değerlerini korurlar. Bu silisyum esaslı seramikler, yüksek sıcaklıklarda dayandıklarından dolayı gaz türbin motor parçaların yapımında tercih edilmektedirler. Seramikler sıcaklığa dayanıklı ve sert olsalar da bu malzemeler oldukça kırılgan özellik gösterirler. Isıtma hızı ve soğutma hızı yüksek olduğunda veya düşüklerinde kırılma gösterirler [18].

2.4.3. Fiziksel özellikler

Seramik malzemelerin büyük bir kısmı karbon, oksijen ve azotun metaller ya da yarı metallerle ile yaptığı bileşiklerdir. Bundan dolayı seramiklerin yoğunlukları metallere göre daha düşüktürler. Hafif malzemeler olarak bilinen bir seramik malzeme, ağır metal malzeme kadar dayanıklılık gösterebilir. Bununla birlikte, seramikler yüksek bir aşınma direncine sahip olabilirler. En sert madde elmas olarak bilinmektedir. Elması kristal yapısı kübik olan BN takip etmektedir. Metallerin kesilmesi, zımparalanması ve parlatılma işlemlerinde çoğunlukla tercih edilen alümina ve silisyum karbür de yüksek sertlik gösteren malzemelerdir [18].

2.4.4. Termal özellikler

Yüksek ergime derecesine sahip seramik malzemelerin birçoğu diğer malzemelere göre yüksek sıcaklıklarda mukavemet değerlerini yetirmezler. Örnek vermek gerekirse silisyum nitrür ve silisyum karbür gibi seramik malzemelerin ani sıcaklık farklılıklarına karşı dirençleri birçok metale göre daha yüksektir. Seramik malzemelerin özellikleri ani sıcaklık değişimlerin oluşmasıyla zayıflayabilir [18].

2.4.5. Elektriksel özellikler

CrO_2 gibi bazı seramikler elektriği iyi iletirler. SiC gibi bazı endüstriyel seramikler ise elektriği iyi iletmezler, ancak bu çeşit seramik malzemeler yarı iletkenlerin üretiminde tercih edilirler. Yalıtkan devrelerde kullanılan Al_2O_3 gibi seramik

malzemeler elektriği iletmezler. Seramik malzemelerin biri olan porselen yüksek sıcaklıkta elektriği iletmezken, düşük sıcaklıklarda yalıtkan özelliği gösterir [18].

2.4.6. Manyetik özellikler

Fe_2O_3 gibi Fe içerikli seramik malzemeler Ni, Fe ve Co gibi manyetik malzemelerle ile aynı şekilde manyetik özelliklerine sahip olabilirler. Dolayısıyla, demir oksit esaslı seramikler ferritler olarak adlandırılırlar. Mn, Ba ve Ni gibi oksitler manyetik özelliklere sahip diğer seramikler olarak bilinirler. Manyetik özelliği gösteren seramik malzemeler elektronik devrelerde ve elektrik motorlarında kullanılırlar [18].

2.5. Seramiklerin Şekillendirilmesi

2.5.1. Slip döküm

Slip döküm karışık şekillere sahip olan çok çeşitli parça üretimine imkân veren en eski ve en çok geleneksel seramik üretim yöntemlerin başında gelmektedir. Seramik bileşenlerin dökümü genellikle oda sıcaklığında yapılır. Slip döküm yöntemi, sıvı halde olan seramik süspansiyonun gözenekli bir alçı kalıba dökülmesi ve sıvının kalıptan içeriye doğru emilmesi sonucu ortaya çıkan yaş ürünün üretimde kullanılan bir seramik üretim prosesidir.

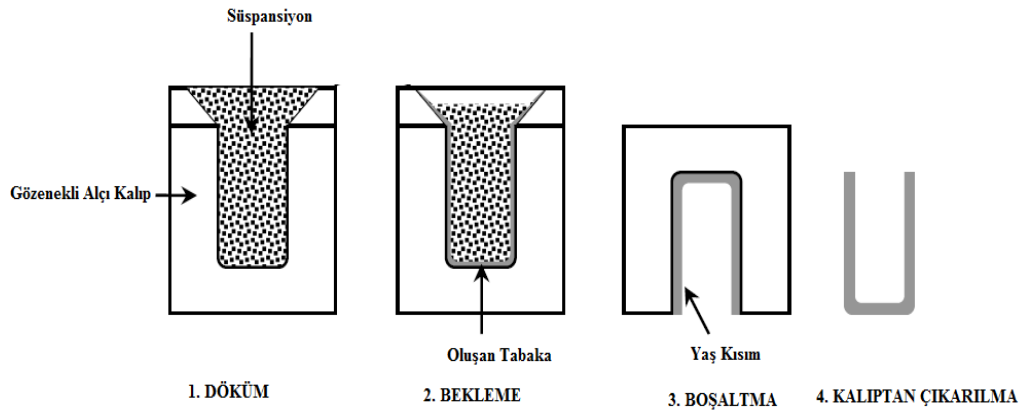
Slip dökümün avantajları;

1. Çok karışık şekilli formların üretime imkân sağlaması,
2. Düşük maliyetli olmaları,
3. Teknik seramiklerde yüksek yoğunluklu ve homojen yaş mikroyapıya sahip mükemmel disperse olmuş süspansiyonların kullanımı.

Slip dökümün ana dezavantajı ise düşük üretim kapasitesine sahip olmasıdır. En yaygın kullanılan su süspansiyonlarıdır. Fakat hidrolize edilebilir malzemeler (MgO ,

CaO, La₂O gibi) ve oksit olmayan malzemelerin de (SiC, Si₃N₄ AlN gibi) organik ortamda (alkol gibi) dökülmesine imkân sağlar.

Seramik süspansiyonun akışına, hangi kalıbın kullanılacağına ve kullanılacak işlem şekline bağlı olarak slip döküm farklı tipleri bulunmaktadır. Aşağıda gösterilen Şekil 2.11’de slip dökümün boş kalıba üretim aşamaları gösterilmektedir. En iyi sonucun elde edilebilmesi için, bu işlem kademeleri dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Slip dökümde ilk aşama hammadde hazırlama kısmıdır. Bu aşamada hammaddelerin kimyasal analizi, tane boyut dağılımı, faz analizi, yüzey alanı ve nem parametreleri dikkate alınmalıdır. Toz hazırlama aşamasında öğütme şekli, saflaştırma, sınıflandırma ve kalsinasyon parametreleri önem kazanmaktadır.



Şekil 2.11. Slip döküm şeması [22].

Çamur hazırlama aşamasında sıvı ve katı içeriği, bağlayıcı türü ve miktarı, karıştırma süresi ve hızı, elekten geçirme ve çamuru yaşlandırma süresi önem kazanmaktadır.

Slip döküm sırasında çamurun pH’ı, akışkanlığı, sıcaklığı, döküm ortamı, döküm şekli gibi parametreler önem kazanmaktadır. Kalıptan çıkarılma sırasında çamurun kalıpta bekleme süresi ve nemi önemlidir. Ayrıca yaş ürünün temizlenmesi ve ürünün yaş halde taşınmasında dikkatli olunmalıdır [22,23].

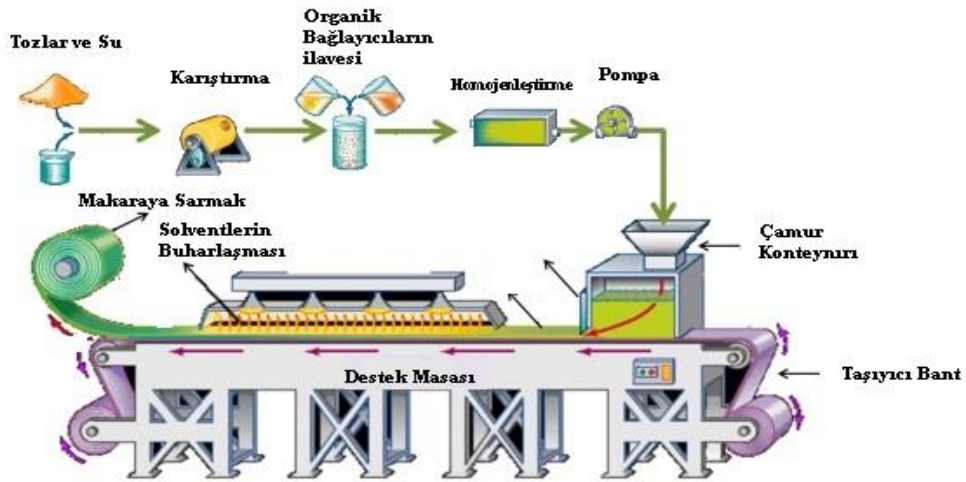
2.5.2. Şerit döküm

Günümüzde ki modern teknoloji, şerit ya da plaka halinde seramik malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Bu tür seramik malzemeler için şerit döküm yöntemi tercih edilmektedir.

Elektronik seramik endüstrinin en önemli proseslerin den biri de şerit döküm olarak bilinmektedir. Şerit döküm prosesi, organik olmayan seramik malzemelerin sıvı solüsyon içerisinde dağılarak seramik çamurun elde edilmesiyle başlar. Solvent içerisinde bulunan sıvı faz seyreltilmiş organik bağlayıcılar, dağıtıcıyla plastisiteyi modifiye eden maddeleri içerebilmektedir.

Çamurun hazır hale getirildikten sonra düz bir yüzeye yayılır ve bulunan solvent bünyeden uçurularak uzaklaştırılır. Kuru hale getirilen şerit, deri ya da kâğıt gibi yüzeyden sıyrılabilir. Yüksek kaliteli seramik plakaların elde edilmesinde bu yöntem kullanılmaktadır [4].

Aşağıda gösterilen Şekil 2.12.'de şerit dökümün üretim aşamaları gösterilmektedir.



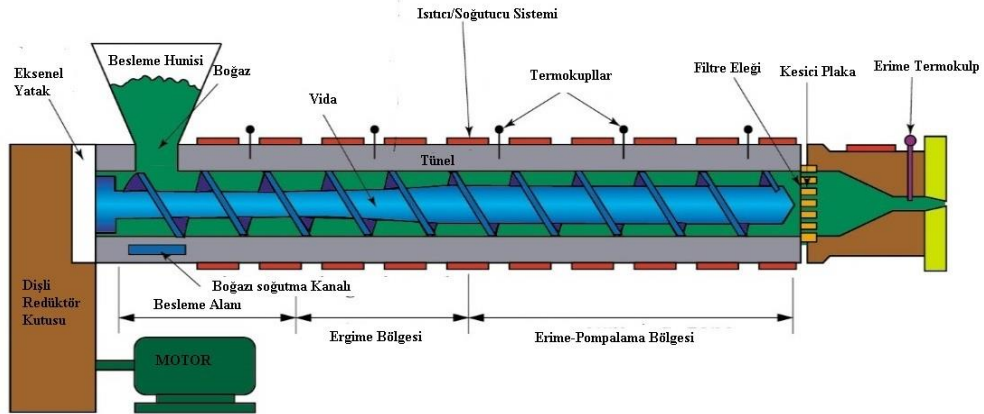
Şekil 2.12. Şerit döküm üretim aşama şeması [24].

2.5.3. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon yönteminde; seramik malzemenin kalıbı doldurabilme kabiliyetine sahip olması için yeterince akıcı olması çok önemlidir. Ayrıca ekstrüzyon sonrası yeterli yaş mukavemetine sahip olmalıdır. Seramik tozları, yeterli plastiklik özelliği sağlamak amacıyla ilave edilen %25-30 arasında organik bağlayıcı ve nem ayarı ile istenilen boyutlarda (metallerde görüldüğü gibi) ekstrüzyona tabi tutulmaktadır. Ekstrüzyon yöntemi ile tuğlalar, fırın tüpleri, kapasitör boruları, izolatörler, termokupl koruyucu tüpler, katalitik altlıklar ve elektronik altlıklar üretilmektedir.

Ekstrüzyon çamurunda bulunan içerikler seramik toz, dağıtıcı, yağlayıcı, bağlayıcı ve diğer katkı malzemeleridir. Burada ki en kritik parametreler seramik tozun tane şekli, tane boyutu, tane dağılımı ve aglomerasyonudur. Tozun tane boyutu küçüldükçe ekstrüzyon verimi de artmaktadır [4].

Aşağıda gösterilen Şekil 2.13.'de ekstrüzyon yöntemi gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Ekstrüzyon şeması [25].

2.5.4. Enjeksiyon kalıplama

Plastik şekil yöntemlerin bir diğeri ise enjeksiyon kalıplama yöntemi olup daha çok karmaşık şekilli ve ince cidarlı ürünlerin hızlı ve ekonomik olarak üretilmesine

imkan sağlayan bir üretim tekniğidir. Uzun yıllardan beri plastik endüstrisinde tercih edilen bu yöntemle ilk seramik malzeme 1937 tarihinde yapılmış ve büyük miktarlarda buji üretilmesine imkân sağlamıştır. Enjeksiyon kalıplama; seramik toz ve bağlayıcı karışımın, bağlayıcının eriyik hale gelene kadar ısıtılma işlemine tabi tutulması ve parçanın istenilen şekli aldığı bir kalıp boşluğu içerisine basınçla doldurulup katılaşması temel prensibine dayanmaktadır. Kalıbın soğutulması sonrası katı hale gelen polimer-seramik karışımından polimerin uzaklaştırılması ve sinterlenmeye hazır, karmaşık şekilli ürünlere sahip olunur.

Enjeksiyon kalıplama tekniğinin proses basamakları aşağıda verilmiştir:

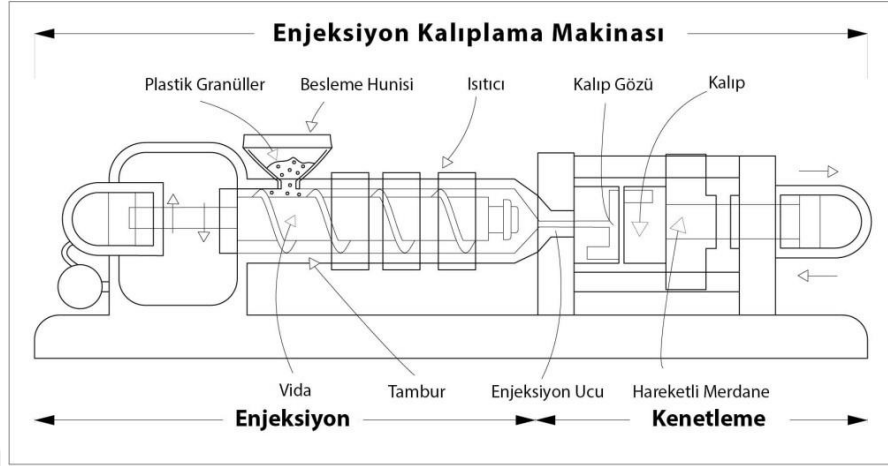
1. Seramik tozun hazır hale getirilmesi ve bağlayıcı formülasyonunun çıkarılması,
2. Toz-bağlayıcı karışımının homojen bir şekilde sağlanması,
3. Kalıplamanın gerçekteştirilmesi,
4. Bağlayıcının şekillendirilen üründen uzaklaştırılması,
5. Parçanın sinterlenmeye tabi tutulması.

Seramik tozunun şu özelliklere sahip olması istenir:

1. Aglomera olmaması,
2. Geniş parçacık boyut dağılımı olması,
3. Yüksek paketleme yoğunluğunun olması,
4. Eş eksenli ve küresel parçacık şekline sahip olması,
5. Düşük maliyet olması.

Bu yöntemin üretilmek istenen parça boyutlarında sınırlılık olması ve bağlayıcı giderme işlemlerinin sinterlenme öncesi uzun süre alması, yüksek makine ve kalıp maliyetlerine sahip olması, işlemin kontrolünü sağlamak için elektronik sistemlerin bulunan çevre şartlarına duyarlılığı ve bakımları için uzmanlaşmış personellere ihtiyaç duyulmaları gibi eksik yanları bulunmaktadır. Bu yöntem kamera parçaları, dişçilik, döküm refrakter malzemeleri, kesici takım ucu, oksijen sensörü, cerrahi alet

gibi malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır [4]. Şekil 2.14.'de enjeksiyon kalıplama yöntemi gösterilmektedir.



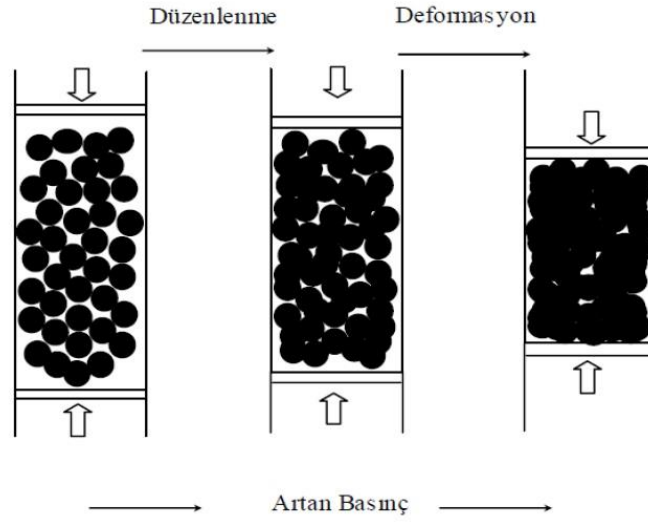
Şekil 2.14. Enjeksiyon kalıplama makinası [26].

2.5.5. Kuru presleme yöntemi

Bu yöntemde kalıp boşluğuna seramik tozların doldurulması ve tek yönlü ya da çift yönlü basınç uygulanarak tozların şekillendirme esasına dayanır. Kuru presleme yöntemi çok uzun yıllardır seri üretim metodu olarak kullanılmaktadır. Tozun boyut dağılımı bu yöntemde önem kazanmaktadır.

Şekil 2.15.' de gösterildiği gibi, tek eksen boyunca basıncın uygulanması sonucu kalıp içerisini dolduran tozların preslenerek şekillendirilir. Presleme sırasında meydana gelebilecek aşınma problemini giderebilmek için kalıba yağlayıcılar sürülmektedir. Yağlamanın diğer bir avantajı da parçanın kalıptan daha kolay çıkmasını sağlamaktadır.

Seramik tozların şekline ve özelliklerine göre harman içerisine uygun bir yağlayıcı (stearik asit, çinko stearat) bağlayıcı (polivinil alkol), ya da plastikleştiriciler (su, polietilen glikol) ilave edilebilir. Presleme yönteminde basınç değeri yükseldikçe toz kütlelerinin yoğunluğu artmaktadır ve porozitelilik oranı düşmektedir [4].



Şekil 2.15. Tek yönlü kuru preslemeye ait şematik görüntü [4].

2.5.6. İzostatik presleme

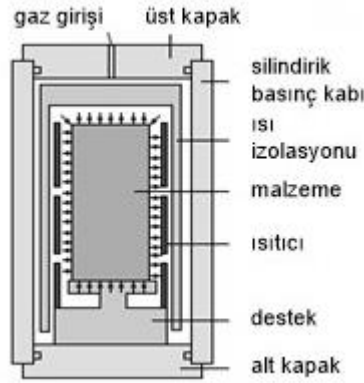
İzostatik presleme yönteminde toz partikülleri kuru preslemede ki gibi hazırlanır ve herhangi bir sıvı geçirmeyen kalıp içerisine yerleştirilir. Sistem içerisinden hava tahliye edilir. Kalıbı etrafını saran sıvının 400 MPa kadar basınç altında sıkıştırılmaya tabi tutulur. Böylece yaş yoğunluk %50 civarına kadar yetişir ve pişirilme ile bu değer teorik yoğunluğu elde edilebilir. Basit geometriye sahip ürünler atölye ortamında nihai şekillendirme işlemine tabi tutulur [4]. İzostatik presleme sıcak ve soğuk izostatik presleme yöntemleri olarak 2 ayrı gruba ayrılır.

2.5.6.1. Sıcak izostatik presleme

Sıcak izostatik presleme yönteminde (HIP) densifikasyon, çoğunlukla atomların difüzyonuyla değil, tozların hareketleri ile gerçekleşmektedir. Bunun avantajı ise düşük sıcaklıklarda ve daha kısa zamanda densifikasyonun meydana gelmesidir. Sıcak izostatik preslemeye etki eden parametreler, basınç, sıcaklık, toz boyutu ve malzemenin mekanik davranış göstermesidir. Sıcak izostatik prosesi sonucunda oluşan densifikasyonun, belirli boyutta olan tozun ve sıcaklık için sıcak izostatik presleme kullanılan basıncına bağlı olarak değişmektedir. HIP basıncında artışında ani olarak sıcak deformasyonla densifikasyon sağlanabilmektedir. Toz boyutunun

küçülmesi densifikasyonun hızını artırır. İnce tane boyutu, plastik deformasyon arttırılabilir. HIP prosesinin potansiyel avantajlarından biriside; densifikasyon sırasında reaktif gazlarında kullanılmasıdır [4].

Şekil 2.16.'da sıcak izostatik preslemeye ait şema gösterilmektedir.



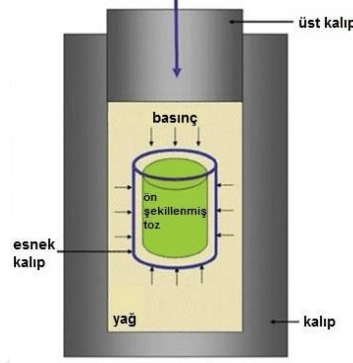
Şekil 2.16. Sıcak izostatik presleme [27].

2.5.6.2. Soğuk izostatik presleme

Soğuk izostatik presleme (CIP), kalıp içerisine doldurulmuş toz kütlesine, oda sıcaklığında yüksek sıvı basıncının uygulanmasıyla seramik tozların pekiştirme yöntemidir. Bu yöntemde seramik toz malzemelerin esnek bir kalıp içerisine yerleştirilmektedir. Genellikle su ve yağ basınç ortamı olarak kullanılmaktadır. CIP sonrası seramik malzemeler teorik yoğunluğunun %60-80 aralığında yoğunluk kazanmaktadır.

Seramik parçanın bütün yüzeyinde basınç izostatik olarak uygulanarak eksenli presleme yöntemlere göre tüm parçada daha homojen yoğunluk sağlanır. Bununla birlikte, presleme ve sinterleme sırasında arzu edilen homojen çekilme neticesinde karmaşık şekillerin hassas boyut toleransları içinde üretilmesine imkân sağlamaktadır. Tüm yönlerden uygulanmakta olan basınç, homojen yoğunlukta bir parça oluşumuna imkan verir ki bu durum parçada sinterlenme esnasında çok az veya hiç çarpılmaya uğramayan bir çekilmeye neden olur. Sonuçta elde edilen malzeme

üniform bir mikroyapıya meydana gelir. Üretilmesi mümkün olmayan seramik malzemelerde yüksek uzunluk/çap oranına sahip uzun ve dar parçalar soğuk izostatik presleme yönteminde daha kolay üretilir [4]. Şekil 2.17.'de soğuk izostatik preslemeye ait şema gösterilmektedir.



Şekil 2.17. Soğuk izostatik presleme [28].

2.6. Sinterleme

Sinterlenme işlemi, seramik malzemelerin üretiminde kullanılan en eski üretim aşamalarından biridir. Sinterlenme seramik bünyelerin ergime derecesinin altındaki bir sıcaklıkta birbirleri ile kontak halinde bulunan tanelerin, uygun bir atmosferde zamana ve süreye bağlı olarak kaynarak yapışma prosesidir. Sinterlenme sırasında fazların bazılarının dönüşümü ya da ayrışmasından dolayı malzeme de bir takım değişiklikler görülür. Seramik malzemelerde mukavemet, yoğunluk, saydamlık, yarı saydamlık ve ısı iletkenlik gibi fiziksel özelliklerde iyileşmeler meydana gelir [29].

Sinterlenme sonrası malzemelerin mikroyapıları nihai ürünü doğrudan tesir edeceğinden sinterlenmeye tesir eden tüm parametrelerin iyi bir şekilde incelenmesi ve bilinmesi gerekmektedir.

Bu parametreler; tozun şekli ve geometrisi, üretim koşulları, empüriteler, katkı maddeleri, sinterlenme süreleri, sinterlenme sıcaklıkları ve sinterlenme atmosferidir. Sinterlenme sıcaklıkları ileri teknoloji seramikler için yüksektir ve bu durum üretilen ürünün pahalıya mal olmasına sebep vermektedir. Sinterlenme sıcaklığının yüksek

olmasıyla birlikte çekme kuvvetlerinin aktivitelerinde artış gözlenirken, sinterlenmeyi zor hale getiren tesirlerde kaybolmaktadır. Düşük sıcaklıkta toz partiküllerin arzu edilen kadar plastik olmamaları, ürün yüzeyinde gaz ve oksit tabakaların varlığı, tanecikler arasında temasın arzu edilen kadar iyi olmaması gibi nedenlerden sinterlenmenin yüksek sıcaklıkta yapılmasını mecburi kılar.

Başka problemler ise porozite bulunması, tane büyümeleri ve bu sırada faz dönüşümlerinin oluşmasıdır. Bu problemler ise üretilen malzemenin arzu edilen özelliklere ulaşmamasını sebep olmaktadır. Bundan dolayı, seramik sisteminin arzu edilen özelliklere ulaşabilmesi için sinterlenme mekanizması ve sinterlenme kinetiğinin öncelikle tespit edilmesi gerekmektedir.

Ayrıca üretim aşamaları ve mikroyapı karakterizasyonu ile yakından takip edilmelidir. Seramiklerin sinterlenmesi başlıca, difüzyon kontrol bir işlem gerektirdiğinden, bilimsel ve uygulamalı incelemelerde, kovalent ve iyonik bağlı sistemlerde bulunan difüzyon mekanizmaları iyi bir şekilde bilinmelidir [29,30]. Ortamda bulunan iki toz tanenin bir araya gelip kaynaşması için ihtiyaç duyulan en düşük sıcaklığa tamman sıcaklığı denir. İlk sinterlenmenin başladığı sıcaklık olarak bilinen tamman sıcaklığı $0,53 \times T_{\text{erg}}$ ile bulunmaktadır.

Si_3N_4 , SiC gibi oksit olmayan seramiklerde sinterlenme atmosferi de üretilecek ürünün özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biri olacaktır. Örneğin, Sinterlenme işlemine tabi tutulacak malzemelerin sinterlenme sürecince oksidasyondan korunması gerekebilir, üretim yöntemlerinden biri olan presleme yöntemi sırasında bağlayıcı ve yağlayıcı uzaklaştırılması konusunda yardıma gereksinim duyulabilir veya bünyede bulunan oksitlerin azalması konusunda redükleyici bir atmosfere ihtiyaç duyulabilir ve böylece hem ileri bir oksidasyon oluşumunu engellenebilir hem de mevcut oksitlerin oranı azaltılabilir [31].

2.6.1. Sinterleme kademeleri

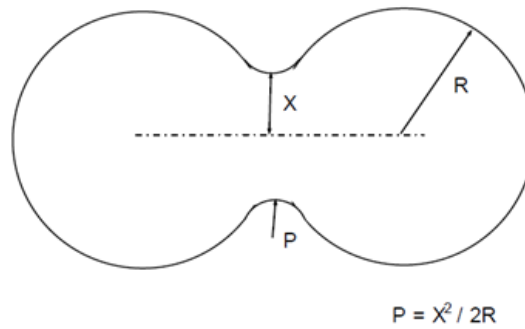
2.6.1.1. Başlangıç kademesi

İlk aşamada her bir parçacık üzerindeki birçok noktada boyun büyümesi gözükmemektedir. Bahsettiğimiz boyunlar birbirinden bağımsız bir şekilde büyümektedir. Ayrıca ilk aşamasında tane büyümelerini engelleyen bir durumda meydana gelmektedir. Bu durum gözeneklerinin tane sınırlarıyla kesişmesi sonucu ortaya çıkmaktadır.

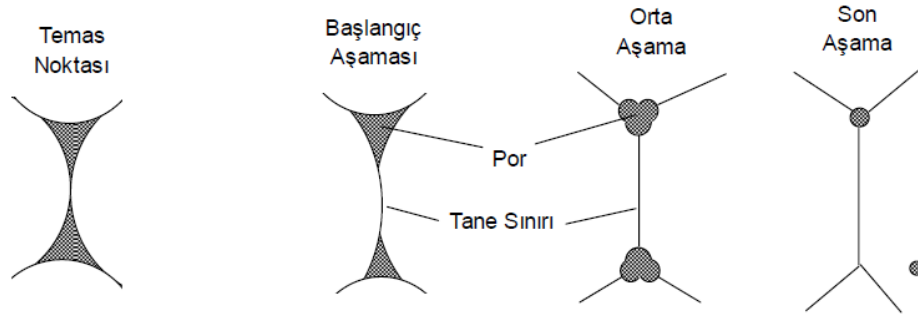
Bu aşamada parça boyutlarında herhangi bir değişim gözlenmemektedir. Yüzey oksitlerin meydana gelmesi parçacıkların birbiriyle temasını azaltarak bu aşamayı zorlaştırır ve malzemenin mukavemetini sinterlenme sonrası olumsuz olarak etkiler [31].

Şekil 2.18. de gösterildiği gibi, temas halindeki iki farklı küresel tane arasında bulunan bağlar aynı derecede büyümektedir ve Şekil 2.19. görüldüğü gibi değişir. Sıkıştırılmamış tozlar için boyun boyut oranı $X/R < 0,3$ olduğu zaman sinterlenmenin başlangıç seviyesinde olduğu anlaşılmaktadır. Bu kademede, kinetikler tanecikler arası boyuna yakın keskin eğrilik dereciyle gerçekleşmektedir.

Çok düzgün por şekline sahip olmasına rağmen por yapısı açık olmaktadır ve tamamen birbirine bağlanmaktadır. İlk kademe sinterlenmesi için itici kuvvet, kütle akışına yol gösteren boyundaki eğrilik derecesidir [31].



Şekil 2.18. İki tane için sinterleme profili [29].



Şekil 2.19. Temas ettiği noktadan başlayan sinterlenme sürecinde tanecikler arası bağın gelişmesi ve gözenekliliğin azalması [29].

2.6.1.2. Ara kademe

Sinterlenmenin ikinci aşamasında özelliklerde kritik gelişmeler oluşmaktadır. İkinci aşama sonucu tanelerin büyümeleri, gözeneklerin yuvarlak hale gelmesi ve genellikle de yoğunluk artışı görülmektedir. Ayrıca ara kademedede boyunlar arasında etkileşim durumu meydana gelmekte ve birbirlerine doğru gelerek büyümektedir. Diğer bir durumda ise gözenekler yuvarlanarak düzgün bir hale gelse de birbirleriyle bağlantılı olmaktadır. Sinterlenmenin ilerleme durumunda tanecikler büyürken gözenekler küçülmektedir. Ara kademenin sonucunda ise gözenekler küresel ve kapalı bir şekle dönüşür.

Sinterlenmenin ara kademesinde gözenek yapısı düzgün ve yoğunluk teorik yoğunluğunun %92'si civarında olmaktadır. Bu durumun sonucunda gözeneklerin ortadan kaldırılması tane büyümesi, tane bükülmesi ve tane dönmesi ile gerçekleşmektedir.

Ara kademe aynı zamanda yoğunlaşmanın olduğu kademedir. Yoğunlaşma hacim ve tane sınırı yayınması etkisi ile meydana gelirken, bu aşamada tane sınırı yayınması daha etkin rol oynamaktadır. Tane sınırı yayınma etkisiyle, tane sırasında meydana gelen gözenekler ortadan kalkar fakat tane sınırında olmayan gözeneklerde herhangi bir değişim gözlenmez [31].

2.6.1.3. Son kademe

Sinterlenme aşamasının son kademesinde numunenin içyapısında kapalı gözenekler bulunmaktadır. Bu kademedede hale tanelerin yoğunlaşması devam eder. İçyapıda bulunan kapalı gözenekler hareketli bir durumdaysa tane büyüme sırasında tane sınırları ile hareket edeler ve yoğunlaşmasını sürmesini sağlarlar. Ancak bu esnada yüzey alanındaki azalması sonucu, başlangıç durumunda yüzey enerjisinin çoğunu kaybettiğinden sinterlenme kademesinin oldukça yavaş bir şekilde ilerlemektedir. Bu esnada kalıntı yüzey enerjisi bitmeye yaklaştıkça sinterleme işlemi de yavaşlamaya başlar.

Gözeneklerin kaybolduğu sinterlenmenin son kademesinde, bu gözenekler tane sınırından ve birbirinden uzaklaşarak küresel ve mercek haline dönüşmeye çalışırlar. Eğer gözenekler, tane sınırlarında bulunuyorsa, kütleli taşınım yardımıyla küçülürler. Diğer durumda ise tane sınırlarından gözenekler uzaklaşırsa, gözenekler küresel şekilde oluşur. Bu durumun sonucunda gözeneklerin sayılarında azalma oluşurken ortalama gözenek boyutu artmaktadır. Gözeneklerin yüzey eğriliğindeki ve boşluk yoğunluğundaki farklılıklar, daha az kararlılığa sahip olan küçük gözeneklerin yok olmasına ve daha kararlı halde bulunan büyük gözeneklerin irileşmesine neden olmaktadır. Bu durum ‘‘Ostwald olgunlaşması’’ olarak bilinmektedir. Bununla birlikte hapsolmuş gazlarında gözeneklerin içerisinde bulunabilir ve gözenek içerisinde bulunan gaz, gözeneğin yok olmasını yavaşlatır ya da engeller. Bu nedenle yoğun parça halinde üretilmek istenen numuneler vakum ortamında sinterlenme yolu ile elde edilebilir [31].

2.6.2. Sinterleme mekanizmaları

Metalürjik olarak toplamda sinterleme işlemi altı kısımda meydana gelmektedir. Bunlar, başlangıç tozların partikülleri arası bağların meydana gelmesi, partiküller arası köprü bağların meydana gelmesi, gözeneklerin küresel hale gelmesi, gözenek kanalların kapanması, gözeneklerin daralmasıyla hacim küçülmenin meydana gelmesi ve yoğunluk artışının meydana gelmesi olarak sıralanmaktadır.

Sinterleme de malzeme taşınım hareketleri önem arz etmektedir. Malzeme taşınım hareketleri ise farklı kütle transferi mekanizmaları sonucu meydana gelmektedir. Kütle transfer mekanizmaları altı temelden oluşmaktadır. Bu mekanizmaları malzemenin kimyasal bağ özelliklerine, sinterlenme de sıvı fazın durumunun meydana gelip gelmediğine ve sinterleme prosesinin hangi kademede olduğuna bağlıdır. Sinterleme de malzeme taşınım mekanizmaları aşağıda verilmiştir:

1. Yüzey yayınması
2. Yüzeyden boyuna meydana gelen latis yayınması
3. Buharlaşma-Yoğunlaşma (İlk aşama ve ikinci aşamalarında meydana gelmektedir. Yapıda herhangi bir çekilmeye neden olmamaktadır.)
4. Tane sınırı yayınması
5. Latis yayınması
6. Dislokasyonlar boyunca yayınma (Sinterlenme prosesinin ikincil ve son aşamasında meydana gelmektedir ve çekilmeye neden olmaktadır).

Yukarıda anlatılan altı mekanizmanın tümünde taneler arası boyun oluşumu ve bağlanması gözükmemektedir. Mekanizmaların ilk üç kademesi olan yüzey yayınması, yüzeyden boyuna meydana gelen latis yayınması ve buharlaşma-yoğunlaşma kademeleri esnasında yapıda bir densifikasyon (yoğunlaşma) durumu meydana gelmeden boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Kütle transfer mekanizmalarının 4. ve 5. olan tane sınırı yayınması ve latis yayınması, çok kristalli seramiklerin sinterlenmesi esnasında en kritik yoğunlaşma mekanizmalarıdır. Son mekanizma olan dislokasyon boyunca yayınma da plastik akma ile boyun oluşumu meydana gelmektedir. Fakat bu mekanizma çoğunlukla metallerin sinterlenmesinde aktif rol almaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi 1. 2. ve 3. mekanizmalar sırasında yoğunlaşmanın meydana gelmemesi durumu söz konusudur fakat bu mekanizmalar sinterleme sırasında göz ardı edilemezler. Bu mekanizmalar etkin olduğu zaman densifikasyon hızı düşer çünkü sinterlenme için itici güçlerden biri olan boyun bölgesi yüzeyinin eğriliği azalmaktadır.

Sinterlenmenin ilk aşamasında tane büyümesi meydana gelir. Bu durum yüzey yayınması etkisi ile gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda tane sınırı yayınması, yüzey yayınmasın dan daha etkin hale gelir ve bu durum tane büyümesine yardımcı olmaktadır. Bu nedenden dolayı sinterlenmenin son aşamasında hızlı tane büyümesi gerçekleşmektedir. Sinterlenme sırasında nano boyutlu tozlarda, yüzey yayınmasının densifikasyona etkisi daha yüksektir. Nano boyutlu tanecikler geniş yüzey alanına sahiptirler ve sinterlenme sırasında tane/por yapısının oluşmasında aktif rol alırlar. Seramiklerin sinterlenme esnasında ilk olarak porlar kapanmaktadır ve taneler yüzey yayınması, tane sınırı yayınması ve latis yayınması mekanizmaları etkisiyle büyürler [31,32]. Sinterleme mekanizmaları, genel olarak; katı, sıvı ve reaksiyon sinterlemesi olarak 3 gruptan meydana gelmektedir.

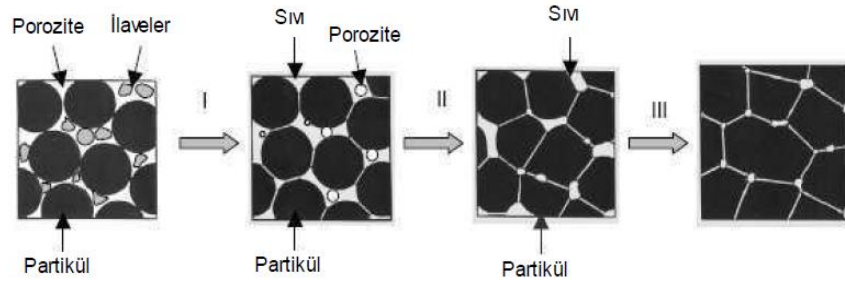
2.6.2.1. Sıvı faz sinterlenmesi

Sıvı faz sinterleme mekanizması katı ve sıvı faz içeren bir sinterleme işlemi olarak tanımlanmaktadır. Sıvı faz sinterleme işleminin başlangıcında ya da sinterlenmenin başka kademesinde bulunabilir. Sıvı, ötektik fazda sıvının oluşmasıyla ya da bir bileşenin ergimesinden meydana gelebilir. Bu sinterleme mekanizmasının başlıca avantajları;

1. Daha düşük sıcaklıklarda sinterleme,
2. Yüksek yoğunluklu ürün.

Şeklinde. Katı taneciklerin arasında oluşturulan sıvı faz aracılığıyla hızlı difüzyondan dolayı, kimyasal homojenizasyon sıvı faz sinterleme esnasında daha hızlı olmaktadır. Ayrıca çok az miktarda bile oluşan sıvı faz sinterleme işlemine büyük oranda katkı sağlamaktadır. Ancak yoğunlaşma şiddeti, yapı içerisinde meydana gelen sıvı faz oranına bağlı olmaktadır.

Bu sıvı fazın sinterleme sistemine uyarak hacimce %25'lere ya da daha fazlalarına kadar bulunabilmektedir. Şekil 2.20'de sıvı faz sinterleme esnasında oluşan mikroyapısal değişimin şematik görüntüsü gösterilmektedir.



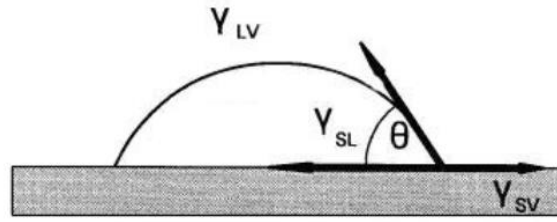
Şekil 2.20. Sıvı faz sinterleme esnasında oluşan mikroyapısal değişimin şematik görüntüsü: I) Yeniden düzenlenme II) Çözünme/Çökme III) Mikroyapısal kabalaşma ve katı hal sinterlenme mekanizması [33].

Sıvı faz sinterlemesinin ilk kademesi partiküllerin yeniden düzene girmesidir. Taneler sıvı fazın meydana gelmesinden sonra düzene girerler ve katı partiküllerin ıslatan sıvı tarafından sağlanan hızlı kapiler etkiden dolayı hızlı bir şekilde kısmi bir yoğunlaşma oluşur. İkinci kademe çözünme ve çökme kademesidir. Küçük partiküllerin büyük olanlardan daha çok çözünür ve çözünürlükteki farklılık sıvıda bir konsantrasyon farkı sebep olur. Malzeme bu nedenle yayınma yoluyla küçük partiküllerden büyük partiküllere taşınır, dolayısıyla büyük partiküller sıvı faz sinterlemesi esnasında daha büyür. Bu kademe kabalaşma olarak bilinmektedir. Bu kademe iki tane önemli kısma sahiptir, sıvı içerisinde katının çözünebilmesi ve sıvı içerisinde yayınma. Sinterleme prosesinin son kademesi kontrollü katı hal sinterleme mekanizması olarak bilinmektedir. Katı bir iskelet meydana gelir ve tane büyümesi oluşur.

Sinterleme işleminde, yapı içerisinde sıvı fazı bulunmasına göre kalıcı ve geçici sıvı faz sinterlemesi olarak iki farklı şekildedir. Geçici halde bulunan sıvı faz sinterlenmesi sırasında yapı içerisinde bulunan katı faz ile tepkimeye girmekte sinterleme işlemi sırasında yalnız belli bir süre sistem içerisinde bulunmaktadır. Bu tür sinterleme çoğunlukla alaşım elementlerini homojen hale getirmek için tatbik edilebilir ve son halde bir çözelti sahip olunur. Burada meydana gelen sıvı faz bileşenler arasındaki temas noktaları artırılır ve difüzyonu kolaylaştırmaktadır. Sürekli halde bulunan sıvı faz ise, birçok seramik sisteminin, yüksek hızlı çeliklerin ve sert metallerin sinterlenmesi esnasında oluşur. Buradaki hedef, maksimum mukavemet ve maksimum tokluğu bir yapı içerisinde olarak sağlayarak maksimum yoğunluğa

ulaşmaktır. Sıvı faz sinterleme sırasında fazla miktarda meydana gelen fazın pekişmiş şeklinin bozulmasına neden olmaktadır.

İyi bir sinterlenmenin oluşması için istenilen minimum koşullar şunlardır; Sıvının düşük ergime noktasına sahip olması, bu sıvı içerisinde katı tanelerin çözünürlüğü ve sıvı tarafından ıslatılmaları. Sıvı faz sinterlenme mekanizmasına tesir eden etkenler dihedral açı, ıslatma açısı, boyun büyüklüğü, gözeneklerin şekli olarak dört ayrı gruba ayrılmaktadır. Sıvı faz sinterleme esnasında yapı içerisinde sıvı bir faz meydana geldiğinde, katı faz ile sıvı faz arasında ki açı büyük önem taşır. Islatma, katı faz ile sıvı faz arasındaki dengeyi belirlemektedir. Fiziksel bir karakteristiktik olan ıslatma açısı iki fazın ara yüzey enerjilerindeki dengeyi belirtir. 90° 'nin üzerinde bulunan bir açı ıslatmanın gerçekleşmeyeceğini, 90° 'nin altında bulunan bir açı ise ıslatmanın gerçekleşeceğini belirtir. Şekil 2.21.'da ıslatma açısı gösterilmektedir



Şekil 2.21. Islatma açısı [30].

Y_{SL} : Sıvı-katı arasındaki yüzey enerjisi,

Y_{LV} : Sıvı-gaz arasındaki yüzey enerjisi,

Y_{SV} : Katı-gaz arasındaki yüzey enerjisi.

Dihedral açı iki katı tanecik ile sıvı faz arasındaki açı olarak belirtilmektedir ve sıvının fazın katı tane sınırıyla kesiştiği noktada oluşur. Bu açı, sıvı faz içerisinde bulunan polikristalli tanelerin mikroyapıları ve tane-tane noktaları önem sarf etmektedir. Amorf katılarda dihedral açı olmamaktadır.

Sıvı faz sinterlemesinin en önemli unsuru gözenekler olarak bilinmektedir. Toz kompaktında bulunan gözenekler parçacıklar arası boşluklar olarak bilinirler. Gözenekler birkaç nedenden dolayı ortaya çıkmaktadır bunlar; denge halinde bulunmayan sıvı yayılımı, aynı olmayan difüzyon hızları, buhar fazı ile tepkimeleri ve ergime oluştuğunda sıvı fazın kılcal yollarla difüzyonu sonucunda ortaya çıkmaktadır. Sıvı fazın oluştuğu zaman başlangıç kompaktında gözenekler bulunmaktadır. Sıvı oluşmaya ve dar kılcallı boşluklara hareket etmeye başladığı zaman, gözenekleri yok etmek için kompakta gerekli oranda çekme oluşabilir. Ancak bazen bu sıvı homojen bir biçimde olmaz. Sıvıda kompaktın ortasında yer alma ve dışa doğru difüzyona yönelimi bulunmaktadır. Dolayısıyla gözenekte radyal bir artış meydana gelmektedir.

Sıvı faz sinterlenmesi arasında gözeneklerin şekilleri devamlı değişmeye uğramaktadır. Başlangıç kademesinde gözenekler dağınık olmakta, sonradan silindirik ağ halinde ve son kademede küresel bir şekle gelmektedir.

Sıvı faz sinterlemesinin meydana geldiği sırada katı partiküller arasındaki temas noktaları, dihedral açının yönlendirdiği stabil bir boyut noktasına dek büyüme gösterirler [30,32,33].

2.6.2.2. Katı faz sinterlenmesi

Sinterlenme mekanizmalarından bir diğeri ise katı faz sinterlenmesidir. Sinterlenmenin meydana gelebilmesi için bir itici güç olması gerekir. Bu itici güç ise sistemin serbest enerjisinin azalmasıyla oluşmaktadır. Bu durum;

1. Taneler arasında meydana gelen temas noktalarının büyümesine ve bunun sonucu olarak spesifik yüzey alanında küçülmelerin oluşmasına,
2. Tanelerin birleşmesi sonucu oluşan gözeneklerin hacminin de azalmaların meydana gelmesine ve/veya gözeneklerin küreselleşmesine,

3. Üretim süreci sırasında toz taneciklerin yapısında meydana gelebilecek atom boşluklarının ve dislokasyon benzer biçimde kristal yapı hatalarının yok olmasına sebep olur.

Termodinamiğe göre malzemenin en kararlı olduğu durum tek kristalli bir katı olduğu zamandır. Bu durum ergime derecesinin altında geçerli olmaktadır. Bahsedilen bu durum pratikte mümkün olmamaktadır.

Bu durumun nedeni ise çoğunlukla sinterlenmiş bir parçanın kalıntı gözeneklerin var olması ve çok kristalli yapıda olmasıdır.

Sinterlenen malzemelerde arzu edilen sertliğin ve dayanımın elde edilebilmesi için maksimum yoğunluk oranlarına ve üniform tane yapısı dağılımına sahip parçaların elde edilmesi önemlidir.

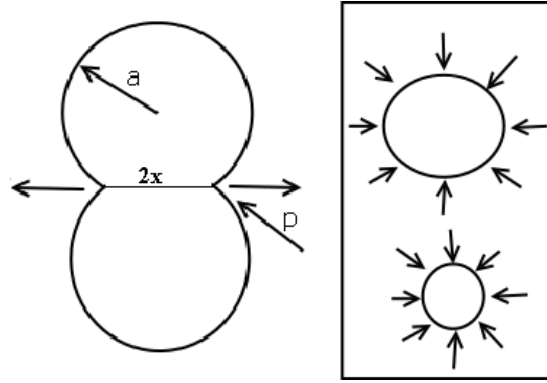
Birbirine kontak halinde bulunan iki partikülün Şekil 2.22. de gösterim dikkate alındığı zaman itici güç termodinamik olarak Laplace Eşitliği (Eşitlik 2.1.) ile tarif edilebilir.

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{p} \right) \quad (2.1)$$

Şekildeki içbükey yüzey, σ , çekme gerilmesine uğramasıdır. γ , yüzey gerilmesini sembol etmektedir. Eğer σ , kritik olan stres değerini aşarsa boyun plastik ve yarı akışkan akış ile büyümektedir. Gözeneklerin küçülmesinde;

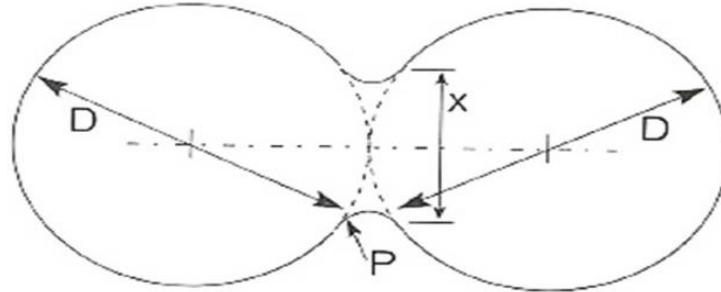
$$\sigma = 2\gamma/r_{\text{gözenek}} \quad (2.2)$$

Formülünden faydalanılır (Eşitlik 2.2). Gözenekler basma gerilmesine, σ , maruz kalmaktadır. Sinterleme işlemi yapılırken asıl amaç bu gerilmelerin ortadan kaybolmasıdır.



Şekil 2.22. Laplace gerilmesi (a) boyun bölgesinde (a =partikül yarıçapı, x =sinterleme boyun çapı, p =boyun dış kavis boyun yarıçapı) ve (b) gözenekler çevresinde [31].

Sinterleme işlemi esnasında partiküller arasında boyun oluşumu meydana gelir. Bu durum ise sinterlenmenin başka bir ölçüsü olan boyun çap - partikül çap (X/D) oranı ile açıklanmaktadır (Şekil 2.23.). Boyun çapı X , partikül çapı D , ve boyunun dairesel profilinin çapı P olarak ifade etmektedir. Taneler arasında oluşan boyun büyümesine ek olarak sinterlenen kütlede gözenekler sistemden ayrılır ve kütle büzülme göstererek yoğunlaşır ve mukavemette artış gözlenir.

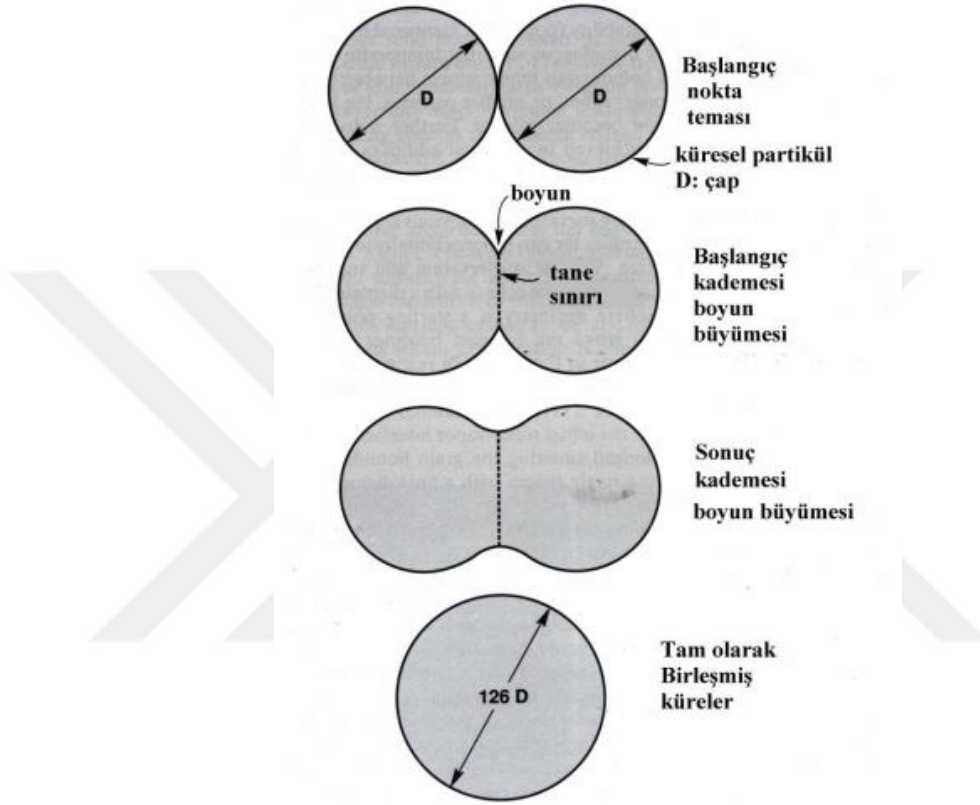


Şekil 2.23. Boyun çapı X olan iki küresel parçacık için sinterlemeyi gösteren görüntü [31].

Şekil 2.24 gösterildiği gibi, birbiriyle kontak halinde bulunan iki partikül incelediğinde, bir toz kompaktı içerisinde bulunan her bir partikül de buna benzer bir çok kontak noktası vardır.

Sinterleme işleminin devam etmesiyle temas halinde bulunan parçacıklar arasındaki bağlar genişleyerek birleşir ve temas halinde bulunan partiküller arasında katı-buhar ara yüzeyi yerine bir tane sınırı büyür.

Bu oluşumundan sonra aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi uzun süreli bir sinterlenmenin sonucunda kontak halinde olan ve tane sınırı büyüme gösteren iki parçacık tamamen birleşme göstererek başlangıçtaki çaplarının 1.26 katı büyüklüğünde tek bir küre halinde meydana gelmesine sebep olur [31,32].



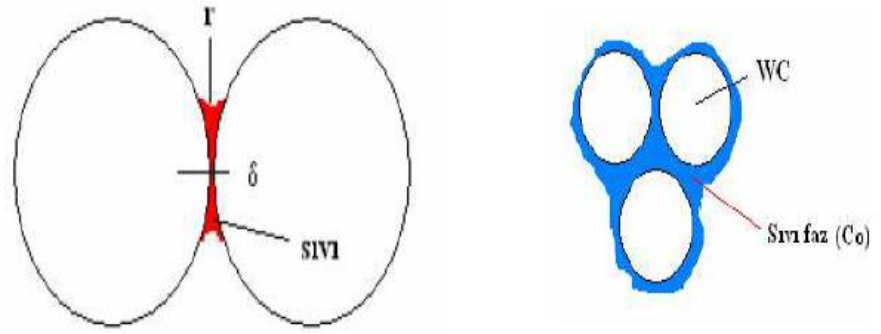
Şekil 2.24. Sinterlemede bir noktada kontakt ile başlayan taneciklerin arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli [32].

2.6.2.3. Reaktif sıvı sinterlemesi

Seramik malzemelerin ergime dereceleri yüksek olduğundan ve oksitlerin sinterlenmelerini kolay hale getirmek için katılan ve düşük sıcaklık derecelerinde ergime gösteren reaktif olan bir malzeme ile uygulanan sinterleme işlemidir. Sıvı faz sinterleme ile aynıdır ancak sıvı ya bileşimini değiştirir ya da ayrılarak yok olur. Bu işlemin gerçekleşebilmesi için katının sıvı içerisinde sınırlı miktarda çözünebilmesi gerekmektedir.

Örnek olarak bağlanmış karbürler (Alkali toprak silikatlar + %2 Al_2O_3 + MgO) gösterilebilir. Bu işlemde, sıvı fazdaki eğrilik yarıçapı, katı faz tozlarına nazaran negatif basınç meydana getirmektedir ve tozları bir araya getirir. Bu esnada δ bölgesinde meydana gelen basma kuvvetleri sıvı faz içerisinde katının çözünürlüğünü arttırmaktadır. (Şekil 2.25.). Dolayısıyla seramik tozlar arasındaki sıvı faz çözünme yaparak birbirine kenetlenir.

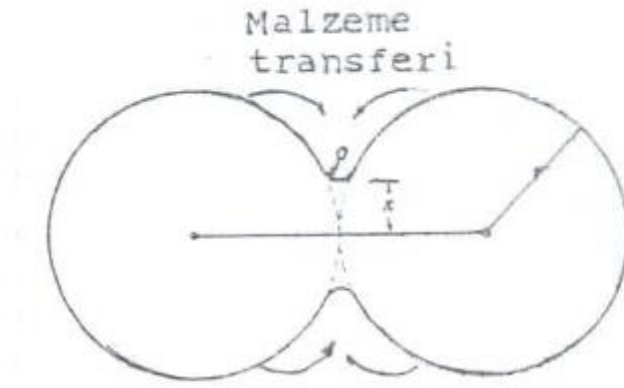
Örnek olarak; Wolfram Karbür'ün ergime noktası $2775^{\circ}C$ ' dir . WC sinterlenme işlemine tabi tutulması için yüksek sıcaklıklara çıkılmasına gerek duymaktadır. Bu nedenle Wolfram Karbür'ün (WC) sinterlenmesi için %1-5 oranlarında kobalt ilave edilmesi gerekmektedir [34].



Şekil 2.25. Reaktif sıvı sinterleme ait şematik görüntü [34].

2.6.2.4. Buhar faz sinterlenmesi

Buhar faz sinterlenme prosesini sadece birkaç sistemde meydana gelmektedir. Buhar Faz sinterlemesinin itici gücü, yüzey eğriliği sebebiyle buhar basıncından oluşan farktır. Tozların yüzeyi, pozitif eğrilik yarıçapına sahip olur ve buhar basıncı yüksektir. Diğer yönden, iki tozun birbirine değdiği bölge olan boyunda eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. Dolayısıyla yüksek buhar basıncından yani yüzeyden düşük buhar basıncına malzeme taşınımı gerçekleşir, porların morfolojisi değişme gösterirken yoğunlaşma elde edilmez [34]. Buhar faz sinterlenmesinin şematik görüntüsü Şekil 2.26.'da gösterilmektedir.



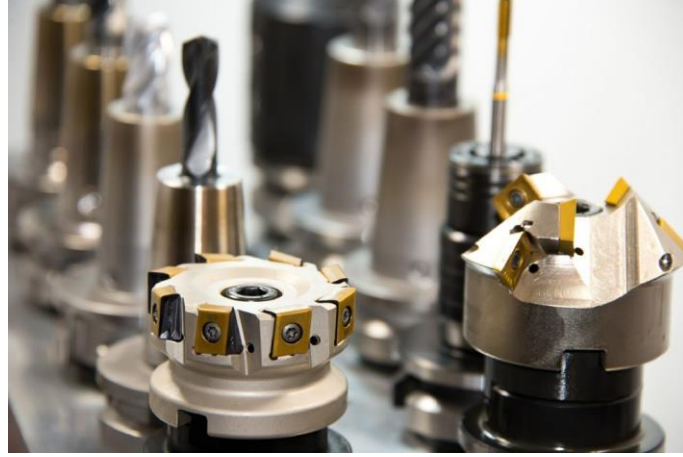
Şekil 2.26. Buhar faz sinterlenmesi [35].

2.7. Endüstride Seramik Malzemelerin Uygulama Alanları

Seramik malzemelerin kullanım nedenlerinden olan mukavemet, uzun ömürlülük ve sertlik gibi mekanik özelliklerinden dolayı malzeme biliminde çok geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Manyetik ve elektriksel özellikleri sayesinde, yarı iletken, iletken, yalıtkan ve manyetikler olarak tercih edildikleri elektronik saha uygulamalarında öncü olarak rol almaktadırlar. Bununla birlikte, seramikler, uzay ve hava sanayisinde, özellikle yapılarda, nükleer teknolojide ve biyomedikal de çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler [36].

2.7.1. Seramik malzemelerin mekanik alanlardaki kullanımları

İleri teknoloji seramikler, sertlik, dayanım, refrakter özelliği ve aşınma direncinin yüksek olması istenen uygulamalarda geniş kullanım alanlarına sahiptir. Silisyum nitrür (Si_3N_4) ve silisyum karbür (SiC) kesici takımlarda (Şekil 2.27.), dökme demir, nikel esaslı alaşımları ve diğer metalleri zımparalamak amacıyla kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte SiC ve Si_3N_4 ve bazı ZrO_2 esaslı türleri yüksek sıcaklıkların meydana geldiği gaz türbin motorlarının kompresörlerinde kullanılmak için tercih edilirler [36].



Şekil 2.27. Kesici takımlar [37].

2.7.2. Elektrik ve manyetik teknoloji uygulamaları

Alümina gibi seramik malzemeler elektriği tamamen iletmediklerinden dolayı yalıtkan yapımında tercih edilirler. Yüksek voltaj içeren güç hatlarında, iletim direklerinde çalıştırılan simit diskler alümina malzemesinden yapılmaktadır. İnce alüminyum oksidin elektriksel ve kimyasal kararlılığı çok iyi olduğundan dolayı, mikroçip malzemesi ve teknolojisinde kullanıma sahiptir. Bazı seramikler ise yarı iletken yapımında tercih edilmektedir. Stronsiyum titan oksit (SrTiO) ve baryum titan oksit (BaTiO) genellikle küçük yarı iletken mikroçiplerin üretiminde kullanılmaktadırlar. Transistor gibi elektronik araçların mikro boyutlara indirgenmesinde bu malzemeler büyük rol oynamıştır. BaTiO gibi seramik malzemelerin ince yalıtkan tabakaları, çok küçük hacimlerde, büyük miktarlarda elektrik depolanabilmesine yol açar.

Bu tür araçlara ise kapasitörler olarak bilinmektedir. Bilim insanları bu konunun üzerine düşerek çok küçük boyutlarda kapasitörler (Şekil 2.28.) geliştirmekte ve bilgisayar, televizyon ve farklı elektronik ürünlerin üretiminde kullanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen süper iletkenlik; özel yöntemler sayesinde soğutulan bir parçanın herhangi bir direnç göstermeyerek elektrik akımını iletmesidir. Bu duruma en güzel örnek ise CuO seramiğin süper iletkenliğini $-148\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de göstermesidir [36].



Şekil 2.28. Transistör [38].

2.7.3. Uzak ve havacılık sanayi uygulamaları

Bu sektörde kullanılan seramik malzemelerin yüksek sertlik, rijitlik ve mukavemet değerlerine, aşınma direnci, kimyasal direnci, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliği ve boyutlarda kararlılığı gibi olağan üstü özellikleri nedeniyle uçak ve uzay endüstrisinde önemli derece kullanılırlar. Uzay mekiğinde kullanılan ısı kalkanı (Şekil 2.29.) tuğlaları gibi malzemeler bu tip seramik malzemelerden yapılmaktadırlar [36].

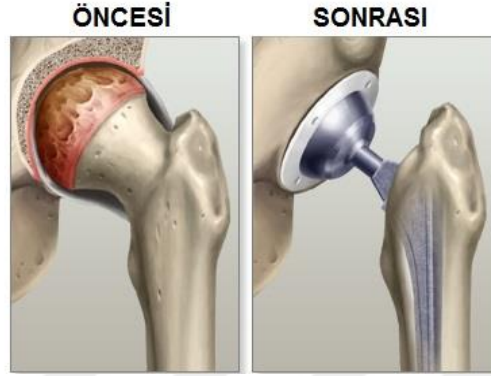


Şekil 2.29. Isı kalkanı [39].

2.7.4. Biyoseramik alanı uygulamaları

Biyomedikal alanda ise doku içerisinde implantasyon yapmak amacıyla bazı gelişmiş seramikler tercih edilmektedirler. Örnek vermek gerekirse, diş, bazı yumuşak doku

parçaları, kemik ile uyum gösterir. Özel olarak hazırlanma süreci olan alümina (Al_2O_3), kemik ve doğal yumuşak dokuları birbirine bağlamaktadır. Tıp sektöründe diş kaplamaları, diş köprüleri, kalça eklemleri (Şekil 2.30.) ve implant uygulamalarında bu tür seramikler tercih edilmektedirler [36].



Şekil 2.30. Kalça Protezi [40].

2.7.5. Nükleer güç alanı uygulamaları

Uranyum gibi bazı seramik parçaları nükleer güç elde etmek için tercih edilirler. Buna benzer hücreler, yakıt üretim fabrikalarında gaz uranyum bileşiklerinden üretilmektedirler. Hücreler ilk olarak yakıt çubukları olarak bilinen borulara doldurulur ve nükleer santrallere gönderilmektedirler [36].

2.7.6. Yapı ve inşaat alan uygulamaları

Bu tür seramik malzemeler, tuğlalar, borular, kiremitler ve diğer inşaat malzemelerinde tercih edilmektedirler. Ev türü kullanımlarda çok geniş bir kullanım alanları vardır. Bu tür seramiklerin başlıca hammaddeleri ise kildir. Lavabo (Şekil 2.31.), banyo küveti, gibi öncelikli kullanılan vitrifiyeler kil ve feldspat bazlı seramik malzemelerden imal edilmektedirler. Bu tür seramik malzemelerin korozyon dirençleri yüksektir [36].



Şekil 2.31. Lavabo [41].

2.7.7. Seramik kaplaması alan uygulamaları

Yüksek mukavemet değerlerine, yüksek sertliğe, yüksek termal kapasiteye ve metal malzemelerin pek çoğundan daha yüksek korozyon dayanımına sahip seramik malzemeler bulunmaktadır.

Bu tür özellikleri sebebiyle, metal malzemelerin seramik emaye ile kaplamak için üretim firmaları tarafından tercih edilmektedirler. Bu işlem seramik kaplama malzemesini, seramik tozu içeren yüksek basınçlı havayı, oksijen-hidrokarbon bileşimi ile yüksek sıcaklıkta (2500°C) yüzeye enjekte uygulamak esasına dayanmaktadır.

Yarı ergimiş haldeki toz partiküller metale tutulur ve sert bir emaye tabakası elde etmek için metal soğutarak şekillendirilir. Fırınlar, buzdolabı, çamaşır makinaları, bulaşık makinaları ve kurutucular çoğunlukla seramik emaye ile kaplanırlar [36].



Şekil 2.32. TiN ile kaplanmış matkap [42].



BÖLÜM 3. PORSELEN

3.1. Porselenin Tanımı ve Tarihçesi

ASTM C-242 standardına göre; Porselen üretim süreçleri ile üretilen sırlı veya sırsız vitrifiye seramik beyaz eşyaların elektrik, kimyasal, mekanik ve yapı gibi teknik amaç tasarımlarında kullanılan ürün [43] tanımlanmıştır. British standardı olan BS 8654-2015'e göre porselen; sırlı seramik malzeme, vitrifiyeli, geçirgen olmayan, beyaz, saydam ve sesi yansıtan ürün'dür. Genellikle kaolin, silika ve feldispat veya feldispat gibi fluks malzemesi içeren ve bazen de kalsiyum karbonat veya alümina içeren bileşimden meydana gelen ürün olarak tanımlanmaktadır [1].

Seramik malzemelerin en değerli ve önemlisi olan porselen, çoğunlukla gözeneği olmayan, ince, beyaz ve saydam kırığı olarak ifade edilmektedir. Porselen malzemeler genellikle sert ve yumuşak porselen olarak iki grup altında incelenmektedir. Porselen türleri Kaolin-Feldispat-Kuvars üçlü sisteminde kendilerine yer bulmaktadırlar. Yumuşak porselen sert porselene göre kaolince daha fakir ve feldispatça zengin olup ve daha düşük sıcaklıkta pişmektedir.

Gilchrest ve Klinefelter tarafından 1928 yılında ilk kez porselenlerin türleri ve özelliklerini Kaolin-Feldispat-Kuvars üçlü denge sisteminde porselen sınırlayan bölgeyi açıklamıştır.

Aşağıda gösterilen Şekil 3.1. de üçlü denge diyagramında sınırları belli olan A, B ve C bölgelerinde pişirilmiş porselen çamurunda çamurun bileşimine bağlı olarak meydana gelen üç önemli özelliği gösterilmektedir.

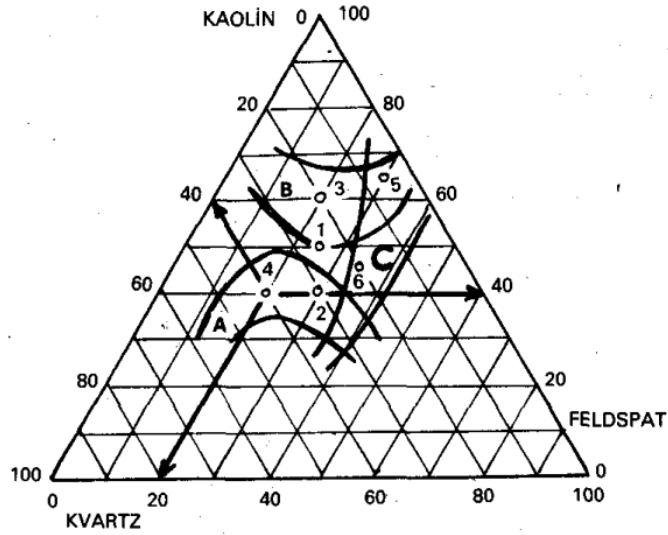
A bölgesinde; Mekanik direncin yüksek olması,

B bölgesinde; Ani sıcaklık değişimlerine karşı yüksek direnç,

C bölgesinde; Elektrik direncin yüksek olması.

Üçlü denge diyagramında bulunan noktalara göre porselen türleri;

1. Sert porselen
2. Yumuşak porselen
3. Teknik porselen
4. Elektroporselen (Mekanik dirençli)
5. Elektroporselen (Yalıtma güçlü)
6. Sağlık gereçleri porseleni



Şekil 3.1. Kaolin-Kuvars-Feldspat gösteren üçlü denge diyagramı [3].

Çin porseleninin ana vatanı olarak bilinmektedir, fakat bu seramik malzemeye verilen isim Çin kaynaklı olmadığı bilinmektedir. Çin dili olan çince de porselen Yao ismi verilmektedir. Porselen kelimesi Latince kelime olan istiridye anlamı taşıyan “Porsella” dan geldiği düşünülmektedir.

Çin’de MS 10.yy dan önce Sung devrinde porselen olarak tanımlanan ilk ürünlerin yapıldığı düşünülmektedir. En son ki bulgulara göre M.Ö 1222-770 yılları arasında, Çin’de batı chou kültüründe üretildiği bulunmuştur. Dolayısıyla çok eskiden beri

Çin’de şüphesiz kabul gören porselenin yapımı, başlangıçta ince halde pekişmiş çini çamurunun keşfedilmesi ve geliştirilmesi ile gerçekleşmiştir. Çince bir kelime olan “Kao-Ling” bir tür feldspat anlamında kullanılmaktadır. “Ngo-Tu” kelimesi ise Çinlilerin kaoline verdiği isimdir.

Ortaçağ döneminde porselende en büyük aşamayı Çin yapmıştır. Bu dönemde Ching-Te-Çen kentinde yaşamakta olan bir milyon nüfusa karşılık, üç bin porselen fırınında üretim yapılmıştır.

Başta Marco polo olmak üzere, çeşitli deniz ticaret yollarını bulan Portekizli tüccarlar porselenin Avrupa da bilinmesinde büyük rol oynamışlardır. 1695 yıllarına gelindiğinde Fransa ülkesinin St.Cloud kentinde, Morin ve Reaumur tarafından ilk porselen deneyimi girişimi gerçekleştirilmiştir. İlk denemelerinde aşırı soğutulmuş amorf bir katı olan camı kullanmışlar ve bu camı kum içine gömerek eritip, camsı görüntüye sahip, porselene benzer bir malzeme elde etmişlerdir. O zaman bu malzemeye “sırçalı porselen” olarak isimlendirmişler ve potasyum içeren cam, tebeşir ve marnlı kil bileşimi sınırları düzeyinde eritilerek geliştirilmesine çalışmışlardır. Teknik açı porselen olarak düşünebilecek ilk ürün, 1709 yılında Almanyanın Meissen kentinde Johann Friederich Böttger tarafından yapılmıştır. Saksonya kaolini olarak bilinen Aueni süzerek kullanmayı tercih eden Böttger, sert porselene benzer bir porselen üretmiştir.

Tarihler 1710 yılını gösterdiğinde ilk porselen fabrikası Avrupa’da Manufaktur ismiyle Meissen de kurulmuştur. Kurulan bu fabrika ve bunu izleyen diğer fabrikalar kısa zamanda ürünlerin kalitelerini artırarak Çin porselenleriyle mücadele edecek duruma gelmişlerdir. Aynı zamanlarda porselen üretimi için Avrupa’nın diğer ülkelerinden girişimler olmuştur. İngiltere’de Josiah Wedgwood 1748 yılından başlayarak araştırmalarını devamlı olarak geliştirmiş, 1759 yılında pişmiş halde olan kizelgur ve ateş toprağından porselen yapabilmek için çalışmalar yapmıştır.

İlk büyük porselen fabrikası 1814 yılında Carolus Magnus Hutschenreuther tarafından Bavyera-Hohenberg’de kurulmuştur. 1857 yılında ise Carolus Magnus

Hutschenreuther oğlu Lorenz Hutschenreuther Selb’de yeni bir porselen fabrikası kurdu ve bu bölgede bugünün ünlü kalite porselen endüstrisini başlatan kişi oldu [44].

3.2. Porselen Hammaddeleri

Porselen hammaddeler genellikle üç ayrı gruptan oluşmaktadır. Bunlar kaolin, ball kili ve bentonit gibi hammaddelerden oluşan kil mineralleri; feldspat, kalsiyum, talk ve kemik külü hammaddelerinden oluşan fluks mineralleri ile flint, kuvars, kristobalit ve kalsineli kilden oluşan dolgu mineralleri’dir.

Kil hammaddeleri çamura plastiklik özelliği veren ana hammaddedir. Kil minerali plastikliğin yanı sıra mukavemet kazandırır ve pişirim boyunca müllit fazı ve vitrifiye fazını oluşturur. Bentonit ise ilginç bir kil mineralidir. Çamura çok küçük bir oranda katılsa bile yüksek plastiklik özelliği kazandırmaktadır. Fluks malzemelerinin bünyedeki ana görevi ergitici özelliğidir. Fluks malzemesinin oranı arttıkça, pişirim sıcaklıkları düşmektedir. Yüksek miktarda kullanıldıkça bünye yumuşak olacaktır. Fluks minerali olan feldspat gibi hammaddeler sinterlenme sırasında vitrifiye fazını oluşturan ana bileşimlerdir ve bünyelerde çift görevleri vardır. Ergitici kısmını sodyum ve potasyumdan alırken dolgu özelliklerini ise alümina ve silikadan almaktadır. Dolgu malzemeleri bünyeye sertlik ve yoğunluk kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Flint, kuvars ve kristobalitler silikadan oluşmaktadırlar. Hepsi aynı kimyasal kompozisyonuna sahip olmakla birlikte farklı atom bağları vardır ve bundan dolayı çamurlarda istenilen özellikleri kazandırmak amacıyla farklı oranlarda kullanılırlar [45,46].

3.2.1. Kil

2 μm ’den küçük tane boyutunda, tabakalı yapıya sahip, ıslatma işlemine tabi tutulduğunda plastik hale gelen, sıcaklığın artmasıyla birlikte sertleşen hidrat alüminyum silikat minerallerden meydana gelen kayaçlar genellikle kil olarak tanımlanmaktadır [47]. Literatürde killere ilgili sınıflandırmada bir birliktelik

yoktur, fakat birçok bilim insanı tarafından sayılan sınıflamalar vardır. Kristal yapılarına göre sınıflandırmalar Tablo 3.1. de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Kil sınıflandırılması [18].

Yapı	Grup	Tür
İki tabakalı olanlar	Kaolinit grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit, halloysit
Üç tabakalı olanlar	Vermikülit Grubu İllit grubu Smektit Grubu	Montmorillonit Beidellit, Vermikülit, İllit
Dört tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atabulgit Poligorskit

Killerin bileşiminde bulunan bazı bileşiklerin ve safsızlıkların seramik endüstrisine etkileri aşağıda sıralanmıştır.

1. Serbest silis

- Plastikliği düşürür;
- Kuruma ve pişme küçülme oranını düşürür,
- İri taneli olması sebebiyle kırılma mukavemeti düşmektedir,
- Birçok hallerde refrakterliği düşürür.

2. Alüminyum bileşikleri

- a. Plastiklik özelliği göstermeyen alüminyum bileşikleri halinde bulunuyorsa kilin plastikliği düşürür.
- b. Kilin refrakterlik özelliğini artırır.

3. Alkali bileşikleri

- a. Herhangi alkali bileşiğini ihtiva eden ve çözünebilme özelliği olan tuzun genellikle vitrifikasyon ve refrakterlik sıcaklığını düşürür.
- b. Çözünebilme özelliği olan tuzların bazıları plastiklik arttırma etkisi bulunmaktadır.
- c. Alkali ihtiva eden bileşiklerin birçoğu plastik özelliği göstermez, bu nedenle kilin kuru küçülmesini düşürür ve kuruma işlemlerini basitleştirirler.

4. Kalsiyum bileşikleri

- a. Deformasyon direnci ve vitrifikasyon sıcaklığını düşürürler,
- b. Düşük sıcaklıklarda kalsiyum mineralleri kilin küçülmesini azaltma eğilimi gösterebilir ve kurumayı kolay hale getirebilir,
- c. Kireç havada bulunan nemi bünyesine emebilir,
- d. Fluks özelliğinden dolayı porselen çamurunda ve sırlarında genleşmeyi azaltabilirler. Ancak alkali hammaddelerle yer değiştiklerinde sinterleme sıcaklığını arttırırlar.

5. Demir bileşikleri

- a. Kilin refrakterlik özelliğini düşürürler,
- b. Pişmiş ürünün rengine doğrudan etkide bulunurlar,
- c. Bazı demir mineralleri ürün yüzeyinde çiçeklenmeye neden olurlar,
- d. Pişmiş ürün üzerinde belirgin şekilde görülen demir lekelerine sebep olurlar.

6. Titanyum bileşikleri

- a. Titanyum renge etki eder ve alüminyum bileşiğiyle birlikte ergime noktasını yükseltir [48].

3.2.2. Kaolin

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip kaolinler 1760°C sıcaklığında erirler. Kristal yapıları ise hegzagonaldir. Özgül ağırlıkları $1,8-2,6 \text{ g/cm}^3$, molekül ağırlıkları $258,16 \text{ gr/mol}$ ve mohs sertlik değerleri $2-2,5$ arasındadır [49]. Kile göre daha saf olan kaolin bir kaolinit grubu olup, killere göre bünyesinde istenmeyen organik ve inorganik maddeler bulunmaz. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve pişirme renkleri daha beyaz olmaktadır [50].

Literatürde genellikle kil ve kaolin aynı anlama gelecek şekilde kullanılmaktadırlar. Kaolin; plastik, yumuşak ve beyaz kil türü olup tane boyutu ise $2 \text{ }\mu\text{m}$ olarak kabul edilir. Bileşimi $\%46,5 \text{ SiO}_2$; $\%39,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ve $\%14 \text{ H}_2\text{O}$ içermektedir. Fakat alüminyum azalması durumunda az oranlarda bileşime kükürt, demir ve potasyum girer. Bileşimde potasyumun olması bir miktar alünit içermesi anlamına gelir ve bu istenmeyen bir durum teşkil etmektedir. Çünkü ısıtım sırasında ateş kaybının artmasına sebep olur. Kaolin 200°C 'de fiziksel suyunu kaybeder, 1000°C sıcaklığında ise müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ve silise (SiO_2) dönüşmektedir [51].

Kaolinleşmeyi meydana getiren eriyiklerin bünyeden dışarıya atılması esnasında belirli bir parçası cevherleşme yüzeyinde silisli-demirli şapka formunda kabuk şeklinde görülmektedir. Dışarıya atılamayan eriyikler de cevherleşme sürecinde serbest halde bulunan silis taneleri biçiminde ya da kaolinleşme halinde silis şeritleri şeklinde durmaktadır. Kalite faktörlerini ortaya koyan temel unsurlardan biri olan silislerin çoğunun dışarıya atılmasıyla birlikte nitelikli kaolin cevheri oluşmaktadır.

Kaolin orijinal kayacı bünyesinde olmaması istenilen en önemli madde Fe_2O_3 formülüne sahip demir oksittir. Fakat kimyasal işlem esnasında demirin belli bir miktarı kaolinleşme esnasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır [52].

Seramik endüstrisinde çoğunlukla kaolin esaslı killere tercih edilirler. Seramik endüstrisinde kullanılan killerde su emme, kuruma ve pişme sırasında büzülme miktarı, pişme rengi, camlaşma sıcaklığı aralığı ve basınç dayanımı tane boyutuna göre değişiklik göstermektedir.

Kaolinler masseye şu özellikleri kazandırır;

1. Masseyi beyazlatır ve massenin ana iskeletini oluştururlar,
2. Kaolin kristal suyunu yaklaşık olarak 300-450 °C kaybeder,
3. Beyazlık göstermeyen killerin renklerini örtüp kapattığından, masseye beyazlık kazandırmak amacıyla katılırlar,
4. Massede miktarı arttıkça pişme mukavemetini kazandırır,
5. Massenin pişme sıcaklığını artırır ve ısı dalgalarından etkilenmez,
6. Büyük taneli kaolinler massenin porozitesini artırır. Kuru küçülme oranı azalır ve dolayısıyla çekme azalır. Küçük tanelerde ise tam aksi bir durum gösterir,
7. Plastik özelliği daha düşük olduğundan bağlanması ve kuru mukavemeti beklenenden daha düşüktür [47].

3.2.3. Kuvars

Yeryüzü tabakasının %25'ini kuvars oluşturmaktadır. Silisyumun bir bileşiği olan ve oksijenden sonra yeryüzünde en çok karşılaşılan bileşiktir.

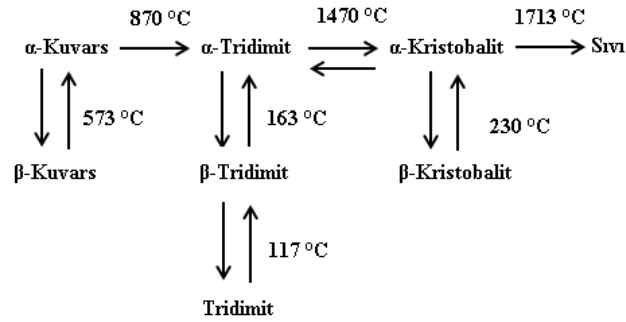
SiO₂ kimyasal formülüne sahip, mol ağırlığı 60 gr/mol'dür. Mohs skalasına göre sertliği 7'dir. Özgül ağırlığı 2,65 g/cm³ olan kuvars tetrahedral kristal yapısına sahiptir. Ergime sıcaklığı 1785 °C'dir [44,49].

Dağ kristali, amethisit, kuartz, ve kristal kuartz kumu olarak doğada bulunur. Kuvars kristali olan granit, gnays gibi kayaların içinde vardır ve bazı durumlarda da tek tanecik şeklinde, damarlar halinde diğer bileşiklerle karışmış durumda da bulunabilir.

Oda sıcaklığında kuvars, β -kuvars formundadır. Kuvarsın 573°C 'ye kadar ısıtılmasıyla β formu α -kuvars'a dönüşür. Bu reaksiyonun geri dönüşlü olup, kuvars hacimce büyüme gösterir. Sıcaklık hızının yavaş artmasıyla birlikte α -kuvars 870°C sıcaklığında α -tridimite ve 1470°C sıcaklığında α -kristobalite dönüşür. Bu faz dönüşümleri ergime sıcaklığı olan 1713°C son bulur.

Kuvarsın yüksek sıcaklıkta faz formlarlarından olan tridimit ve kristobalit, soğuma esnasında birden düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. Bu formlardan biri olan β -tridimit 163°C sıcaklığında, δ -tridimit 117°C sıcaklığında ve β -kristobalit 230°C sıcaklığında meydana gelir.

Silisyum dioksitin faz dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formların hepsi farklı özgül ağırlıklarına sahiptirler (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Kuvarsın farklı sıcaklıklarda farklı faz formları gösteren şema [44].

Kuvarsın çamura ilavesi şu özelliklere etki eder;

1. Kuvarsın miktarı arttıkça çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direncinde düşüş meydana gelir,
2. Pişmiş çamurun su emme ve porozite değerleri artar,
3. Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde düşüş meydana gelir, ilave oranının artmasının yanında büyüme görülmektedir,
4. Deformasyonu azaltır fakat katkı oranının yüksek olmasıyla birlikte deformasyonda artış gözlenir [44,49].

3.2.4. Feldspat

Feldspatların en önemli mineral grupları sodyum, potasyum, kalsiyum ve nadiren baryumlu alüminyum silikatlarıdır. Mohs skalasına göre sertlik değerleri 6, özgül ağırlıkları ise 2,55-2,76 g/cm³'dür. Seramik bünyelerde ortoklaslar aranan feldspat grubudur. Eritici özelliğinden yararlanmak için kullanılmaktadırlar.

Ortoklasın yumuşama ve ergime sıcaklık aralığı albit feldspatlara göre daha geniş olduğundan ve ergime öncesi viskoz akış gösterdiğinden daha çok tercih edilir [53].

Camsı yapıyı oluşturan feldspatlar nihai ürüne düşük su emme özelliği veren ana bileşimlerdir. Feldspatlar sinterlenme ya da ergimeyi kolaylaştırırlar. Feldspatların birçoğu düşük ergime sıcaklığına veya yüksek eriyebilirlik özelliğine sahiptir. Potasyum feldspat (ortoklas) 1280°C ergimeye başlarken, sodyum feldspat (albit) 1118°C'de ergir. %36,7 yüzdeye sahip yüksek alümina ve düşük silika içeren kalsiyum feldspat 1550°C ergir. Feldspatlar ergime gösterdiklerinde akışkanlıkları yüksektir. Çok ince taneye sahip iseler kolay sinterlenir ve ergimeyi arttırmaktadırlar [56].

Albit ve lityum feldspat (spodumen) daha fazla eriticilik özellikleri sayesinde ise ilk olarak sırların yapısında önemli bir konumda olurlar [44]. Feldspatlar, çoğunlukla kil, mika, demir oksitler, rutil ve demir oksitler gibi renk verici istenmeyen bileşimler ve kuvars ile birlikte bulunmaktadır [55].

Albit: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Ortoklas: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Anortit: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

3.2.5. Kalker

Doğada çok rastlanabilen mineral türüdür. Kalker kristal olarak mermer, kireçtaşı ve kalsit, amorf şeklinde ise tebeşir halinde bulunmaktadır. Kalker (CaCO_3 -kalsiyum

karbonat) ergime derecesi 2700°C gibi oldukça yüksektir. Fakat başka bir bileşim ile karıştığında pişme sırasında birleştiği bileşimin ergime derecesini yükselteceğine, tam tersine erime noktasını düşürmektedir [50]. Seramik malzemelerin çamuru ve sırların bileşimlerinde yer alır. İri taneli ve homojen olmayan kalker, çamur içerisinde hatalara yol açar. Pişirilme sonrası oluşan kalsiyum oksit (CaO), bulunduğu ortamdan çok çabuk su çeker ve hacmini %20 oranında büyütür. Bu nedenle çamurun yer yer atmasına ve geride oyukların oluşmasına neden olur. Bazen ise bu görüntü kısmı kısmı kabul görünümlü çatlaklar olarak meydana gelir. Bunları önlemek için kalker hangi formda olursa olsun, çok ince şekilde öğütülerek çamurun içinde homojen halde dağıtılmalıdır.

Diğer bir yöntem de ise kalkerin oranı %10'un üzerinde olmayacak çamurlara, kalkerin kalsine edilerek katılması şeklinde önlenabilir. Dolayısıyla kalsiyum oksit bir silikat oluşturacak durumda çamurdaki ince öğütülmüş halde bulunan serbest silika ile reaksiyona gireceğinden, su ile reaksiyona girmez. Kalker seramik çamurlarında artan sıcaklıkla birlikte gözenekliliği azaltır [44].

Kuvvetli fluks özelliğinden dolayı yüksek sıcaklık bünyelerde genellikle kullanılan kalsiyum beyazlatıcı özelliği bulunmaktadır. Genellikle earthenware reçetelerinde kullanılan kalsiyum fluks özelliğini azaltmakla birlikte ball kilin içerdiği demir içeriğini beyazlatıcı özellik vermektedir [45].

3.2.6. Magnezit

MgCO_3 kristal formülüne sahip magnezit, tabiatta sert parçalar halinde, kristal ve amorf halde bulunur. Magnezitin ergime noktası 2000°C gibi yüksek sıcaklıklardır. Magnezyum oksit termal genleşme katsayısı düşük olduğundan laboratuvar kaplarında, ısı çubuklarında ve elektrik şok dirençli özel seramiklerde kullanılır. Saf MgCO_3 sinterleşme ve erime noktaları birbirinden uzak olduğundan ateşe dayanıklı ürünlerde kullanılabilir [44,50].

Magnezyum oksit sert porselende arttıkça, hacim yoğunluğu düşmektedir. Normal şartlarda MgO hacim yoğunluğu ($3,58\text{g/cm}^3$) sert porselenlere göre daha yüksektir ($2,4\text{ g/cm}^3$). Teorik olarak sert porselenin hacim yoğunluğu MgO ilavesi ile artması gerekmektedir fakat MgO oranı arttıkça sert porselende bulunan porozite miktarı artmaktadır ve böylece yoğunlukta düşüş görülmektedir. Bazı MgO sinterlenme sırasında oluşan cam fazı ile ara yüz oluşturur ve tüm sert porselen bünyede cam fazı difüzyonu sınırlıdır. Bu durum yoğunluğun düşüşüne imkân sağlar. MgO oranı arttıkça görünen porozite artmaktadır. Özgül ısı kapasitesi MgO oranı arttıkça artış göstermektedir. Çünkü MgO ısı kapasite değeri ($1,03\text{ J/gm. }^\circ\text{C}$) sert porselenin ısı kapasitesi ($0,92\text{ J/gm. }^\circ\text{C}$) değerinden yüksektir. Termal iletkenlik değeri MgO miktarı arttıkça düşmektedir [56].

3.2.7. Talk

Talk minerali bir hidra-magnezyum silikat olarak bilinmektedir. Kimyasal formülü ise $(\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2)$ gibidir. Talk minerali teorik olarak; %63,5 SiO_2 , %31,7 MgO ve %4,8 H_2O içermektedir. Sınırlı oranlarda izomorf maddeler bu kompozisyon içerisinde bulunabilir. Çoğunlukla klorit ve karbonatları içeren talk; alüminyum, magnezyum, mangan, demir ve titanyum içeren tabakalı silikat minerallerden meydana gelir. Bu izomorf maddelerin bileşimlerine göre yeşil, beyaz ve gri renklerde bulunabilir. Bileşimlerinde manganez, demir ve titanyum istenmeyen empüritilerdir.

Talk, parlaklık, saflık, yumuşaklık, beyazlık ve güzel koku tutma özelliklerinden dolayı ticari amaçlı kullanım için tercih edilmektedirler. Yüksek dielektrik direnci, yüksek ısısal iletkenlik, kimyasal inertliği, düşük elektriksel iletkenliği ve yağ ile gres yağın absorbe edebilmesiyle diğer ticari amaçlı özelliklerindendir [57,58].

Seramik sanayinde kullanılmak istenen talkın fiziksel ve kimyasal yapısının homojen olması istenir. Bununla birlikte, pişirme rengi, tane boyutu ve dağılımı önem sarf etmektedir. Talkın ısı genleşme katsayısı düşük olması, mutfak ve banyo gibi seramiklerde kullanılabilmektedir. Talk seramik ürünlerde %45'e kadar kullanılabilmektedir. Seramik çamurunda %1,6'dan fazla talk kullanımıyla

seramiklerin lekelenmeye olan direncini ve mekanik direncini arttırmaktadır. Talkın seramik bünyelerde kullanımı ile bazı çalışmalarda gözenekliliği düşürdüğü de bilinmektedir. Düşük küçülme, düşük sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve düşük rutubet genleşmesi gibi özellikler kazandırmaktadır. Bünyelerin çatlaklara olan direncini arttırmak için kullanılır ve düşük sıcaklıklarda olgunlaşmasına yardımcı olur. Zirkonyum dioksit ile birlikte kullanılan talklar seramik ürünlerin beyazlığını arttırmaktadır. Su emme değerlerini de düşürdüğü bilinmektedir [57].

3.2.8. Dolomit

İkili karbonat bileşiği olan dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ kimyasal formülüne sahip olup kalsiyum Oksit (CaO) yerine bir kısım ya da tümüyle magnezyum oksidin (MgO) alması ile meydana gelmektedir. Dolomitin özgül ağırlığı oluşturduğu bileşim doğrultusunda $2.71\text{-}2.90 \text{ g/cm}^3$, Mohs skalasına göre sertliği 3.4-4 arasında değişim göstermektedir. Saflığına göre dolomitin ergime derecesi $1924\text{-}1945^\circ\text{C}$ arasında olabilmektedir. Yapısında bulunan organik madde miktarında artış oldukça koyulaşmakta ve genelde pembe, beyaz-gri, siyah, kahve ve kirli beyaz renklerinde bulunmaktadır. Kimyasal bileşiminde %30,4 CaO , %21,8 MgO ve %47,8 CO_2 vardır. Bileşiminde empürite olarak feldspat, silikat ve opak mineralleri yer almaktadır [59].

Sırlarda pürüzsüz yüzey elde etmek amacıyla kullanılırlar, bununla birlikte %25 ile %30 arasında kullandıklarında yüksek sıcaklıklarda mat sır elde edilmektedirler. Nadiren düşük sıcaklık sırlarında kullanılmaktadırlar [45].

3.2.9. Korundum

Korundum alüminyumun en önemli oksidi olup Al_2O_3 kimyasal formülüne sahiptir. Doğada safir veya yakut olarak adlandırılan tek kristal halinde mavi ve kırmızı renklerde bulunmaktadır. Tabiatta serbest oksit halinde nadiren görünmekte, hidrat alüminyum oksit mineralleri halinde ise dünyanın pek çok yerinde bulunmaktadır. 2050°C ergiyen alümina $3,98 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğa sahip. Kaynama sıcaklığı 2080°C . Mohs skalasında sertlik değeri 9 olarak bilinmektedir. 360 GPa elastik modülü

değerine sahip olup genleşme katsayısı ise $70 - 88 \times 10^{-7}$ m/K arasındadır. Molekül ağırlığı 101,96 g/mol, mikro sertlik değeri 25 GPa'dır. Alümina amfoterik özelliği olduğundan dolayı hem alkalilere hem de asitlere karşı direnci aynı derece yüksektir. Alümina hekzagonal sıkı düzende paketlenmiş kristal yapıya sahiptir.

Alümina, yüksek ergime sıcaklığına, sertlik değerlerinin yüksek olması, düşük ısı iletkenliğe, aşınmaya dirençli olması, termal şok direncinin yüksek olması (termal genleşme katsayısının düşük olması), mükemmel korozyon direnci, termal olarak kararlı olması, yüksek kimyasal dayanıklılığı ve biyouyumlu gibi özelliklere sahiptir [60].

Alümina üretim yöntemleri Sol-Jel prosesi ve Bayer prosesi olarak bilinmektedir. Sol-Jel prosesinde hammadde olarak Al-nitrat, Al-oksit ve Al-sülfat kullanılmaktadır. Bu hammaddelerin sırasıyla hidroliz, peptizasyon, jel oluşumu ve alüminanın pirolizi kademelerinden geçerek alümina elde edilmektedir. Bayer prosesinde ise kireç ve boksit hammaddesinin öğütme, liç işlemi, kırmızı çamurun ayrılması, çökelme ve kalsinasyon kademelerinden geçerek elde edilir [61,62].

3.2.10. Zirkonya

Zirkonya tabiatта baddeliyet (ZrO_2) ve Zirkon ($ZrO_2.SiO_2$) mineralleri şeklinde bulunur. Zirkonyanın başlıca özellikleri iyonik bağlı olması, ergime derecesinin yüksek olması, asidik olan kimyasallara karşı dirençli olması, termal genleşme katsayısının düşük olması, kırılma indisinin yüksek olması, saydamlık sağlaması ve kimyasal kararlılığa sahip olması şeklinde sıralanabilir.

Zirkonya farklı kristal yapıları sahiptir. Bu kristal yapılar sıcaklıklara göre değişmektedir. Oda sıcaklığı ile $1170^\circ C$ monoklinik yapısına, $1170^\circ C$ ile $2370^\circ C$ aralığındaki sıcaklık değerleri tetragonal yapıya ve $2370^\circ C$ ile $2680^\circ C$ sıcaklıklar arasında ise kübik yapıya sahiptir. Ürünlerin sinterlenme sonrası soğutma sırasında tam faz dönüşümü nedeniyle meydana gelen hacim artışının sebep olduğu hasar, saf ZrO_2 'den parça üretiminin imkânsız hale getirmektedir.

Bu sebeple zirkonya'nın bütün mühendislik uygulamalarında kısmen ya da tamamen kararlı hale getirilmiş bir mikroyapıya sahip olması istenir. Stabilizasyon terimi düşük sıcaklıklarda k-ZrO₂ kristal yapısını kararlı halde tutmak için kullanılmaktadır. Stabilizasyon hale getirmek için MgO, CaO, Al₂O₃ ve Y₂O₃ oksitleri genellikle %1-3 arasında kullanılmaktadır [60].

3.2.11. Vollastonit

%52 SiO₂ ve %48 CaO teorik kompozisyonuyla birlikte CaSiO₃ kimyasal formülüne sahip kalsiyum meta silikata vollastonit denir. Mangan, demir, magnezyum, titanyum ve stronsiyum oksit gibi emprütileri içermektedir [63]. Vollastonit, piroksen grubuna ait bir üyedir. Nadiren saf olarak mevcuttur. Diyopsit, andradit, granat, epidot, apatit, tremolit, kontak metamorfik kireçtaşları, kalsit, feldspat ve kuvars volkanik kayalar bulunan temel minerallerdir.

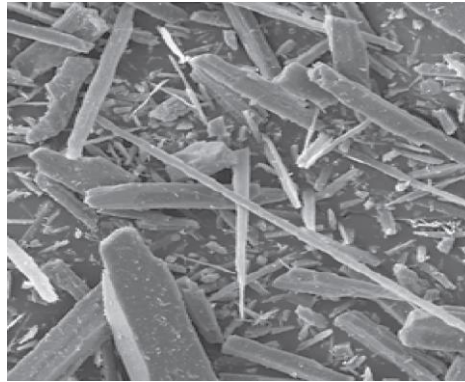
Vollastonitin kristal sistemi triklinik veya monokliniktir. Kristal yapısı ise bıçak ve iğne şeklinde kütlelere benzemektedir. Renk olarak gri, beyaz, bazen krem yada çok açık yeşil olarak bulunmaktadır. Beyaz renkte çizgileri olup parlaklığı ise inci gibi camsıdır. Mohs skalasında 4.5-6 arasında yer almaktadır. (Florit ve Apatit arasındadır.) Özgül ağırlığı 2.87-3.09 gr/cm³, ergime derecesi ise 1540°C dir. 1125°C'de pseudohexagonal yapıdan wollastonit yapıya geçiş yapmaktadır.. Termal genişleme katsayısı; α -CaSiO₃ için $118 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ olarak bilinirken β -CaSiO₃ için $65 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ dir. Ateş kaybı % 0,5-2, pH'ı ise 10-11 arasındadır [64,65].

Kimyasal olarak vollastonit aslında inerttir. Hidroklorik asitte ve farklı inorganik asitlerde parçalanabilir. Uzun veya kısa dalga ultraviyole ışığında vollastonitin bazıları floresans özellik gösterir. Pembe-turuncu ile yeşil-turuncu arasında ve daha ender bulumakla birlikte mavimsi bir yeşile kadar renk gösterebilirler. Saf yapıdaki vollastonit beyaz ve parlaktır (Şekil 3.3.).Empüritelerin şekline ve oranına göre krem, gri, kahverengi, kırmızı veya soluk yeşil renklerde olabilir.



Şekil 3.3. Wollastonit kayacı [67].

Wollastonitin kırılması ve öğütmesi sırasında, kendine özgü dilinme özelliklerine sahip olmasından dolayı, iğne şekilli olarak parçacıklar meydana gelir. İğne şekilli parçacık morfolojisi yüksek mukavemetinden dolayı bir çok pazarda en temel başarı faktörüdür. Parçacıkların iğnemsiliği boy/çap oranı ile belirlenir. Şekil 3.4.'de wollastonitin parçacık morfolojisi gösterilmektedir. Ticari wollastonit ürünlerde 1000°C sıcaklığına kadar ısıtılma sonucunda wollastonitin bünyesinden uzaklaşan uçucu madde miktarı 0,5-2,0 aralığında olduğundan dolayı wollastonitin uygulama alanlarında belirlenmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 3.4. Wollastonit parçacık morfolojine ait SEM görüntüsü [65].

Genellikle beyaz eşyalarda ve seramiklerde kullanılan wollastonit, köklü bir tarihe dayanmaktadır. Wollastonit çoğunlukla sağlık gereçlerinde, seramik karolarda, sofa eşyalarında ve sanatsal ürünlerde tercih edilmektedirler. Wollastonit duvar karolarında da tercih edilmektedir. Çünkü wollastonit, düşük küçülme, boyutsal homojenlik ve

mukavemet, düşük nem yayılım oranına ile hızlı pişmeyi sağlamaktadır. Vollaŝtonitin iğnemiŝi şekli sayesinde sağlık gereçlerinde ham mukavemeti arttırdığı, su buharının bünyeden beklenenden daha çabuk çıkışına sebep olduğundan dolayı kuruma hızını arttırdığı ve florin yayılımını azalttığı katkıda tespit edilmiştir. Kurutulma sonrası vollaŝtonitin sağlık gereçlerinin darbe dayanımı %40 ve daha fazla görülmüştür. Vitrifikasyon sıcaklığını vollaştonit miktarına bağlı olarak düşürdüğü 2000 yıllarında verilmiş olan bir patentte ifade edilmektedir [65].

Vollaŝtonitin seramik malzemelerde sağladığı katkılar aşağıda verilmiştir:

1. İğnemiŝi yapısı nedeniyle, pişirilme işlemine tabi tutulmayan kil bünyelerini, presleme prosesine daha dirençli hale getirir.
2. Pişmemiş karolarda nem çıkışına destek olur, bundan dolayı nem genişlemesinin tekrarlanma riskini azaltır.
3. Pişmiş ürünün deformasyonu azaltır ve yüksek darbe direnci sağlar. Böylece kırılmanın azalmasına sebep olur.
4. Duvar karosu yüzeyine mükemmel akustik özellikler kazandırır.
5. Vollaŝtonitin termal şok direnci yüksektir. Dolayısıyla, bünyesinde bulunan farklı minerallerin sebep olduğu küçülmeyi önler.
6. %1 'in altında CO₂ yayılımının düşük olmasından dolayı, geleneksel bünye içerisinde bulunan mineralleri ile kıyaslandığında avantajın yüksektir.
7. Sır yüzeyinde meydana gelen ve sır hatası olarak bilinen beneklerin düşük gaz içeriğı nedeniyle azalmasına ve ergime sırasında kabarmaların azalmasına yardımcı olur.
8. Vollaştonit, safsızlıklar ve ya alkali elementler içermediğinden dolayı muhteşem bir izolatördür.
9. Sinterlenme sıcaklıkları 991-1196°C sıcaklıklar arasındadır.
10. Ürüne parlaklık ve beyazlık kazandırır [65].

%25 vollaştonit içeren porselenlerde pişirim sıcaklığı 1050-1200°C olarak ayarlanabilir. Pik sıcaklığında bekleme süresi 3 saat olup normal porselenlere göre daha düşük sıcaklıklarda pişirim sağlamaktadır, böylece enerji maliyeti düşmektedir.

1200 °C ye kadar sıcaklıklarda yapılan sinterlenmede sıcaklık arttıkça yoğunluk (2.32-2.39 gr/cm³), eğme dayanımı (110 MPa) ve pişme küçülme değerlerini arttırmaktadır. Fakat bu sıcaklıktan sonra stoneware bünyesinde değerler küçülmektedir.

1200°C’de sinterlenen bir vollastonit porselenin dayanımı 67 MPa iken 1250°C’de pişen geleneksel seramiklerin dayanımı 32 MPa’dır. Böylece hem enerji maliyeti düşmekte hem de yüksek dayanım elde edilmektedir [64].

3.3. Porselen Türleri

Porselen malzemeler genellikle gözeneği olmayan, ince, beyaz ve saydam kırığı olan malzemeler olarak tarif edilir. Sert porselen ve yumuşak porselen olarak iki büyük gruba ayrılır. Sert ve yumuşak porselen kaolin, kuvars ve feldspat üçlü sisteminde kendine yer bulur.

Yumuşak porselen sert porselene göre feldspatça daha zengin ve kaolince daha fakir olup daha düşük sıcaklıkta pişmektedir. Her iki porselende (kemik porselen hariç) bol havalı, oksidasyonlu bir atmosferde 800-1000°C sıcaklık aralığında bisküvi pişirime tabi tutulur.

Porselenin en önemli kademesi sır pişirimidir. Yumuşak porselen yaklaşık olarak 1300°C’ye kadar oksidasyonlu atmosferde pişirilir, sert porselen ise pişirim esnasında beyaz renk elde edebilmek için 1400°C civarlarında redüksiyonlu pişirim yapılmaktadır.

Yumuşak porselenin, seger porseleni, frit porseleni, dişçi porseleni, bisküvi porseleni, sırçalı porselen ve kemik porseleni gibi türleri bulunmaktadır [68].

Tablo 3.2. Porselen bileşimleri ve sinterlenme sıcaklıkları [69].

Porselen Türü	%Kaolen	%Feldispat	%Kuvars	Sinterlenme Sıcaklığı (°C)
Sert Porselen	40-60	18-30	12-35	1400-1500
Yumuşak Porselen	30-40	25-40	30-40	1280-1350
Elektro Porselen	40-50	20-28	22-40	1300-1350
Steatit Porselen	10-20	75-85	5-10	1280-1350
Frit Porselen	30-50	25-35	25-35	1200-1300
Sağlık Gereçleri	25-40	30-36	25-45	1230-1280
Laboratuvar Gereçleri	60-65	15-30	10-15	1450-1500
Diş Porseleni	20-30	50-60	10-20	1200-1280

3.3.1. Sert porselen

Reçetesinde yumuşak porselen göre daha çok kaolin ve daha az feldspat içerdiğinden daha yüksek sıcaklıklarda pişirilmektedir. Sert porselenler, bünyelerinde oluşan kristal yapıdan dolayı darbelere daha dayanıklıdır ve porselenin üzerinde bir film gibi kaplayan sır ile tam bir bütünlük sağlar. Yüzeyde bulunan sırsı, porselen bünyesi kadar sert ve çizilmezdir.

Sert porselenler, tam anlamıyla vitrifiye olmuş, son derece beyaz ve yarı saydam seramik malzemelerdir. Genellikle %50 kaolin, %25 feldispat ve %25 kuvars bileşiminden oluşan, bisküvi pişirimi 900-1000°C sıcaklıklarda oksidif ortamda yapılan, tam şeffaf ve toprak alkali sırla sırlaması yapıldıktan sonra 1400-1500°C sıcaklıklarda redüktif ortamda pişirimi yapılan bir porselen türü olarak bilinir. Dolayısıyla yüksek yüzey sertliğe ve dayanıklılığa sahiptir [69,70].

Yüksek sıcaklıklarda pişirim meydana geldiğinden dolayı pekişmiş bir yapıya sahip olup sağlıklı bir ürün olarak mikrop barındırmazlar. Alümina ve silikanın sağladığı yüksek mekanik dayanımından dolayı parça kopma yönünden dirençlidir. Reçete içerisinde yüksek oranda silika ve alümina gibi oksitleri içeren hammaddelerin düşük termal ısı genleşme katsayıları sahip olduklarından dolayı termal şok direnci yüksektir. Porselenler yüksek yüzey sertlik değerlerine sahiptirler. Kendine özgü

beyazlığı ve bir malzemeye porselen diyebilmek için ışık geçirgen olması gerekmektedir. Porselenler son olarak estetik görünüme sahip malzemelerdir. Sert porselenlerin yumuşak porselenlere göre en büyük farkı yüzey sertliğidir ancak bu yüzey sertliği gözle görülemediğin çarpma dayanımı gibi testler uygulanıp tespit edilmektedir. Mohs skalasına sertliğe göre sert porselenlerin sertlik değeri 5'dir. Bu skalaya göre talk, jips, kalsit ve flüorit minerallerine göre daha sert ve apatit, ortoklas, kuvars, topaz, yakut veya safir ve elmasa göre daha yumuşaktır [71].

Bisküvi halinde bulunan sert porselenlere uygulanan sıra çeşitli boyalar eklenerek sırlı pişirim yapılabilir ve böylece ortaya renkli bir ürün çıkar. Örneğin fildişi rengine sahip olan fildişi porselen, mavi rengine sahip kobalt porselen, yeşilimsi renge sahip seladon porselen, siyah porselen ve pembe porselen sahip olunur.

Elektro porselenler sert porselenler grubunda kendilerine yer bulmaktadır. Elektro porselenlerin pişme sıcaklıkları normal şartlarda 1400°C civarlarındadır. Genellikle elektronik amaçlar için tercih edilen çamurlarda Al_2O_3 miktarı, kalsine kaolin ya da ince tane boyutuna sahip alümina ile artırılır. Bu çeşit çamurların ani sıcaklık değişimlerine de dayanımı yüksektir.

%10-30 oranında yüksek gerilime maruz kalan izalatörler, çamurlarının yapısında korund bulunmasıyla yüksek mekanik dirence de sahip olur. Bu direncin ulaşılmasında ki diğer bir şart, korundum çamurda 60 mikron altında kalacak şekilde ince öğütülmesidir.

Kuvarsça zengin olup kil cevheri yönünden zayıf olan çamurlar ile yüksek mekanik dirençli elektro porselen üretilebilir. Bu çamurların dezavantajı, dar pişme sıcaklık aralıklarıdır. Kil cevheri yüksek ve korund içeren çamurlar ise, daha avantajlıdır, daha geniş pişme aralıkları vardır. Teknik porselen çamurlarında yer alan kuvars, kısmen veya tamamen zirkon silikat veya zirkon oksit ile yer değiştirilebilir. Zirkon porseleni olarak bilinen porselen türü feldspat-kuvars porselenlere göre daha büyük mekanik dirence sahiptir.

Tabiatta ender olarak görülen, gerektiğinde ise yapay olarak üretilen baryum feldspat ile ateşe dayanıklı porselen türü günümüzde farklı ülkelerde üretilmektedir [70]. Sert porselenlere ait örnekler Şekil 3.5.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Sert porselenler a) Fildişi porselen [72], b) Seladon porselen [73], c) Kobalt porselen [74].

3.3.2. Yumuşak porselen

Yumuşak porselenler sert porselenlere göre bünyesinde daha az kaolin ve daha yüksek feldspat içermesinden dolayı daha düşük sıcaklıklarda sinterlenme işlemine tabi tutulurlar. Yumuşak porselenler bünyesinde daha düşük oranda alümina içerdiklerinden dolayı sert porselenlerde görülen mekanik sertlik değerlerine, sağlamlığa ve darbe dayanımlarına sahip değildir [69].

Bileşimi %25-35 kaolin %22,5 kuvars ve %20-35 feldspat içeren yumuşak porselenler bisküvi pişirimi 850-950 °C sıcaklıklar arasında ve sır pişirimi 1250-1300°C sıcaklık arasında yapılır [75].

Seğer porselen ball kili gibi plastik kil, kuvars ya da flint ve feldspat bileşiminden elde edilen bünyelere denir. Seğer porseleni diğer yumuşak porselen ürünlerden ayıran en önemli özelliği; sert porselen gibi 900°C sıcaklıkta bisküvi pişirimi ile sır pişiriminin 1250°C – 1300°C sıcaklıkta yapılmasıdır.

Bir diğerk yumuşak porselen ise frit porselenlerdir. Frit porselenler adından anlaşılacağı gibi yüksek oranda fritle birlikte daha düşük oranlarda kil, kuvars ve bazen de kalker bileşimden oluşmuş, düşük sıcaklıkta pişirilmiş, yarı saydamlığı yüksek olan bünyelerdir. Yüksek yarı saydamlığı bileşimden bulunan yüksek fritten dolaydır. Bisküvi porseleni ise; sır işleminde tabi tutulmayan biblo v.b gibi ürünlerde kullanılan ve kendiliğinden sırlanan yumuşak porselen türüdür. Feldspat ve bazen de yüksek oranda frit içerir.

Bünyesinde %50 sinden fazla baryum sülfat içeren, bununla birlikte flint ve kilden oluşan yumuşak porselenlere Jasper porselen denir. Bünye boyalarını son derece güzel gösterir ve bisküvi ürün olarak kullanılır [76]. Diş porselenleri; estetik, renk, dayanım, saydamlık ve opasite olma gibi önemli avantajlara sahiptir. Diş porselenlerinin sahip olduğu en büyük dezavantaj gevrek olmalarıdır. Gününüzde gelişen teknoloji ile diş restoyanları tamamen seramik ya da metal-seramik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Geleneksel metalin kullanımı yerine bir veya daha fazla ilave porselen katmanlı seramik bir yapıdan oluşan tam-seramik sistemler, diş porselenler mekanik özellikleri yüksek olan ve %50'den hacimce çok kristal içeren bir seramik fazdan meydana gelmektedir. Estetik ve doğal saydamlık özelliğine sahip bu sistemler, son yılların ilgi çekici konusu olmaktadır. Dayanım, renk, saydamlık, düşük ısı genleşme katsayısı ve ısı şok direnci diş porselenlerde istenilen özelliklerdir [66]. Yumuşak porselenlere örnekler Şekil 3.6.'da gösterilmektedir.



a)

b)

c)

Şekil 3.6. a) Tam porselen diş [77], b-c) Yumuşak sofa eşya porselen [78,79].

3.3.2.1. Kemik porselen

ASTM C-242 standardına göre; bünye bileşiminde en az %25 oranında kemik külü bulunan ve geçirgen olan seramik beyaz eşyalara kemik porselen denir [45]. BS EN 8654:2015 standardına göre en az %35 oranında kemik külü içeren seramik bünyeden meydana gelen ve trikalsiyum fosfat olarak tanımlanan ürüne kemik porselen denir [1]. Olağan dışı beyazlık ve saydamlığı özelliğinden dolayı dünya pazarında sofra eşyaların en pahalısı olarak kendine yer bulmaktadır [80]. Kullanılan hammaddelerin kalitesine bağlı olarak kritik özelliklerde yüksek kaliteli ürünler elde edilebilir. Kemik porselenler birçok parametrenin dikkatlice kontrol edilmesiyle üretilir. Hangi kalitede hammaddenin kullanılacağı, kemik külünün üretimi ve özellikleri, pişirme atmosferi, maksimum sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekleme süresi termomekanik özellikleri etkileyen mikroyapıları üzerinde çok önemli etkiye sahiptir. Genellikle 15-25°C sıcaklıklar arasında vitrifikasyon için dar sıcaklık aralığına sahiptir. Dolayısıyla bisküvi pişirimi çok kritik ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Kimyasal bileşimine bağlı olarak kemik porselenlerin bisküvi pişirimi 1220-1260°C sıcaklıklar arasında değişmektedir [81,82].

Tipik kemik porselen bileşimi yaklaşık olarak %50 hayvan kemik külü, %25 kil ve %25 kornish taşı veya feldspattan oluşmaktadır [80]. Kaolin ya da kaolin ve ball kili karışımı şekillendirme için arzu edilen plastikliği sağlamaktadır. Plastiklik olarak çok az miktarda bentonit katılmasıyla birlikte yaş mukavemet ve şekillendirme özelliği geliştirebilir. Sodyum veya potasyum feldspat içeren kornish taşı genellikle fluks olarak kullanılarak ergitici özellik vermektedir. Kemik külü de fluks olarak kullanılmaktadır [83]. Kemik porselenin kimyasal analizi %65 SiO₂, %15 Al₂O₃, %5 P₂O₅ ve %15 K₂O₅'dir [84].

Sert porselenler %50 kaolin %25 feldispat ve %25 kuvarstan meydana gelirler. Sert porselenlerin bisküvi sıcaklığı yaklaşık olarak 1000°C'dir. Sır pişirimleri ise 1350-1450°C redüksiyon ortamında yapılır. Sert porselenler %70 civarlarında cam fazı ve %30 kristal fazı içerdiklerinden dolayı düşük mukavemet ve tanecik kopmasına eğilimlidir. Fakat yüksek silika içeren sır sayesinde kimyasal olarak

dayanıklı ve aşınma dirençlidir. Tipik kemik porselen bileşimi yaklaşık olarak %50 hayvan kemik külü, %25 kil ve %25 kornish taşı veya feldspattan oluşmaktadır. Kemik porselenlerin bisküvi pişirimi sır pişirimden yüksek olmasından dolayı sert porselenlerden ayrılırlar. Kemik porselenlerin bisküvi pişirimi 1220°C-1260°C arasında sır pişirimi 1000°C ile 1100°C arasındadır. Kemik porselen sinterlenme sonrası, pişmiş bünyede %40 küresel β -trikalsiyum fosfat (β -Ca₃(PO₄)₂), %30 iğne gibi anortit (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) ve %30 kalsiyum alümina silikat cam fazlarını içerir. Dolayısıyla %70 kristal faz içeren kemik porselen kenar tanecik kopmasına dirençli ve yaklaşık 100 MPa mukavemet değerine sahiptir [80,83,85].

Kemik külü [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] bileşimindedir. Kemik porselen bünyelerde kemik külü 775°C sıcaklık üzerinde β -Trikalsiyum fosfat, kireç ve su olarak parçalanmaya başlar.



Kireç meta kaolinle reaksiyona girerek anortit fazını oluşturmaktadır [87].



Seramik malzemelerin mekanik dayanımı çoğunlukla; gözeneklilik, kristal:cam oranı, kristalin büyüklüğü ve kristalin şekline bağlıdır. Kemik porselenlerin kristal:cam oranı oldukça yüksek olduğundan mekanik dirençleri yüksektir. Kemik porselende oluşan kristallerin boyutu, sert porselenlere göre oldukça düşüktür. Bu özellikleri sayesinde kemik porselenler sert porselenlere göre daha sağlamdır. Kemik porselenlere çarpma dayanım ve kırılma modülü değerleri sert porselenlere göre daha yüksektir [84].

Anortit fazı yaklaşık olarak 1,58 değerinde kırılma indisine sahiptir. Cam fazının kırılma indisi ise 1,51'dir. Anortit fazının kırılma indisi cam fazının kırılma indisine yakın olduğundan, anortit fazı kemik porselenin ışık geçirgenliğini arttırmaktadır

[81]. Işığın geçirgenliği etkileyen parametrelerden biride öğütölme süresi ve öğütölme sonrası çamurun tane dağılımıdır. Çamurun tane dağılımı düştükçe ışık geçirgenliği artmaktadır. Düşük miktarlarda bile bal kili içermesi kemik porselenlerin ışık geçirgenliğini düşürmektedir [86]. Düşük oranda kil içerip yüksek oranda kemik ve feldspat içeren kemik porselenlerin diğer porselen türlerine göre ışık geçirgenlikleri ve beyazlığı daha yüksektir [85].

Kemik porselen ürünün beyazlığı bünye içerisinde bulunan kemik külü, genellikle demir miktarı en az olan kemiklerden oluşur. Bununla birlikte kemik külün bileşiminde bulunan fosfatın (P_2O_5) beyazlatıcı bir etki yaptığı ve fosforik asidin bünyeye içerisinde olabilen demir oksidi renksizleştirdiği görülmüştür. Kemik porselenin diğer porselen türlerine göre daha beyaz olmasının sebebi fosfordur.

Kemik porselenin bileşiminde bulunan kaolin oranının ışık geçirgenliğine etkisi yüksektir. Kaolin pişirim esnasında müllit kristallerini oluşturmaktadır. Müllit ışık geçirgenliğini düşürmektedir. Cam oranı arttıkça bünyelerde gözenek miktarı artacağından ışık geçirgenliği düşecektir. Vitrifiye malzemelerde belli bir oranda gözenek bulunmaktadır. Bu gözeneklinin azaltılması ile birlikte ışık geçirgenliği de azaltılabilir.

Kemik porselende pişirim rejimi, saydamlık ve gözenek ile bağlantılıdır. Kemik porselen ürünlerde bulunan gözenek miktarı en az noktaya kadar düşene kadar saydamlık artar. Belli bir sıcaklıktan sonra ise sıcaklığın artmasıyla birlikte kabarcıklar oluşur ve saydamlık düşmeye başlayacaktır. Bunun oluşmasının nedeni ise büyük gözeneklerin bünyede küçük gözenekleri yok etmesiyle birlikte ışığın daha az kırılmasıdır. Daha düşük sıcaklıklarda daha uzun süre bekletilerek daha saydam bir ürün elde edilebilir. Kemik porselenlerin saydamlığını arttırabilmek için; ürünün ince olması ile saydamlık o kadar yüksek olur, karışımın öğütme süresi arttıkça saydamlık da artmaktadır, feldspat miktarı arttıkça saydamlıkta artış gözlenebilir, bal kili saydamlığı düşürmektedir. Kemik porselen vitrifiye sıcaklıkları daha düşük olmasına göre bünyesindeki kil miktarın az olması sebebiyle plasitesi ve kuru direnci sert porselenlere göre daha düşüktür [84].

Kemik porselenlerin pişirim sırasında çok yumuşak olduklarından dolayı yüksek deformasyon gösterirler, bu yüzden refrakter malzemelerle desteklenmezlerse şekillerini koruyamamaktadırlar [85].

Zirkonyum dioksit veya zirkonyum silikat kemik porselenlerin deforme gibi özelliklerini iyileştirmektedir fakat ciddi olarak ışık geçirgenliğini düşürmektedir. Alümina; yüksek korozyon direnci, yüksek sıcaklık direnci, yüksek sertliği, yüksek dielektrik özelliği ve iyi termal özelliklerin den dolayı reçetelerde kullanılması tercih edilir [83].

Kemik porselenlerin parçacık kopma direnci sert porselenlere göre 4 kat daha yüksektir. Kemik porselenlerin çarpma dayanımı 0,543-0,773 Nm arasındayken sert porselenlerin 0,109-0,190 Nm arasındadır [87].

Termal şok dayanımı; ürünlerin olduğu ortamda ani sıcaklık değişimlerine karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Termal şok dayanımı etkileyen faktörler ise ürünlerin termal genleşme katsayı değerleri, elastite modülü, termal iletkenliği ve içerdiği gözenek miktarıdır [84].

Kemik porselen bünyeye uygulanan sırtın termal şok direnci düşüktür. Bu, pişmiş üründe bulunan fazların termal genleşme katsayısı (CTE) uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. Anortit fazının CTE değeri yaklaşık $4,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, cam fazının $3-4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ iken β -trikalsiyum fazının $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dir. Görüldüğü gibi β -Trikalsiyum fosfat kristal fazı porselen bünyenin termo kararlılığına negatif etki yapmaktadır [80].

Kemik porselenlerin termal şok dayanımları 140°C düşüktür. Ufak miktarlarda porselen hurdanın çamura girilmesiyle bu özelliklerin geliştirilmesi sağlanabilir [83].

Seramik malzemelerin kimyasallara karşı direnci oldukça yüksektir. Oksitlerden oluştuklarından dolayı oksitlenmezler ve ortam rutubetinden etkilenmezler. Fakat kemik porselen tüm porselen ürünlerden farklı olarak, kemik külünden gelen fosfat

bileşimleri sebebiyle hidroklorik asit tarafından çözünebilirler. Fakat bünye üzerini kaplayan sır bu tür olumsuzlukları engeller [84].

Kilde, kuvars da ve diğer başlangıç hammaddelerde bulunan demir ve titanyum safsızlıkların kemik porselenin beyazlığını bozmaktadır. Fakat farklı katkılarla beyazlık ve ışık geçirgenliği de geliştirilmektedir [88].

Pişmemiş kemik porselenler, açık gözenek formunda ve birbiriyle bağlantılı olan gözenek içermektedir. Pişirim sonrası kemik porselenlerin gözenek oranı %1 altına düşmektedir. Genellikle %0,5 altında fakat kapalı gözenek kalıntıları bulunmaktadır ve bu da gerçek gözenek miktarını vermektedir [82].

Genel olarak kemik porselenlerin pişirimleri 1220-1260°C arasında yapılmaktadır. Ürünlerin pişirim sırasında deformasyonu çok olacağından kasetlerle destekleyerek en fazla 1280°C sıcaklığa çıkılarak ışık geçirgenliği artırılabilir.

Kemik porselenin diğer porselen türlerinden ayıran en önemli noktalardan birisi bisküvi pişirimi bünyenin tamamen vitrifiye olabileceği sıcaklık derecelerinde yapılmasıdır. Düşük sıcaklıkta yapılan bisküvi pişiriminde bünyede bulunan gözeneklerin tamamen kapanmamasından dolayı ışık geçirgenliği düşük olur. Yüksek sıcaklıklarda yapılan pişirim ise deformasyonların yüksek olmasına sebep olur.

Kemik porselenlerin pişirilmesi için kullanılan fırınlarda atmosfer oksidasyon olmalıdır. Fırın içerisinde oluşan havanın homojen bir şekilde yayılması gerekmektedir. İdeal olarak istenilen fırın atmosferi %6-9 CO₂, ve %9-11 O₂ dir.

Yüksek sıcaklıkta pişirilen kemik porselenlerin biçimlerini kaybetmemesi için kaset olarak adlandırılan fırın içi özel ekipmanlar tercih edilir. Kasetlerin görevi pişirim sırasında kemik porselenlerde deforme meydana gelebilecek yüzeylerin desteklenmesidir. Sır pişirimi ise bisküvi pişirimine göre daha düşük sıcaklıkta yapılmaktadır (1050-1100°C) [84].

Kemik porselen bünyeye uygulanan sır, yüksek alkali içerdiğinden dolayı kolayca çizilmektedir [80]. Yüksek çizilme direncine sahip olmak için sırların içinde daha çok silika kullanılmadır. Fakat silikanın düşük termal genleşme katsayısına sahip olduğundan, sırların termal genleşme katsayısı düşmektedir. Böylece geleneksel kemik porselen bünyesiyle CTE uyumsuzluğu ortaya çıkmaktadır [89].

Doğal kemik külü yaklaşık 1000°C sıcaklıkta kalsine edilen sığır kemiklerinden meydana gelir. Yetersiz kemik kalsinesi dökümün reolojik özelliklerini bozmakta ve hem pişirim sıcaklığı daraltmakta hem de pişmiş poroziteyi arttırmaktadır.

Sığır kemikleri karışık protein malzemeleri içermektedir. Ek olarak organik ve inorganik katkıları ve nem bulundurmaktadır. Kalsinasyon sırasında organikler tamamen yanarak kemik külünü terk eder [81].

Şekil 3.7.'de kemik porselen ürünlere ait örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Kemik porselen ürünler [90,91].

3.4. Porselenlerin Özellikleri

3.4.1. Yarı saydamlık

Işık geçirgenliği porselenlerin en önemli özelliklerinden biridir. Işık geçirgenliği ışık altında bir bünyenin içerisinden ışığı geçirmesidir. Porselenleri tanımlarken bu durum ‘‘yarı saydamlık’’ sıfatıyla anılmaktadır. Işık miktarının bünye içerisinden

dağılan ışık miktarı oranına yarı saydamlık denir. 1,5 mm kalınlığındaki sert porselenler gelen ışığın sadece %5’ni geçirir.

Işık porselen yüzeyle temasında, ışık miktarının bir kısmı yansıma aracılığıyla tam sınır yüzeyde kaybolmaktadır. Absorbsiyon ise diğer kayıp faktörüdür, ancak düşük Fe_2O_3 miktarına sahip bünyelerde daha az olmaktadır.

Işık miktarının daha çok kayba uğradığı yer tane sınırlarında ışığın dağılması ile meydana gelmektedir. Bu dağılma tane sınırlarını oluşturan kristal fazların kırılma indisleri arasındaki fark arttıkça dağılma daha fazla olur ve ışık geçirgenliği daha çok düşer.

Işık geçirgenliği D_d , Işık şiddeti J ve ışığın kırılımı J_o olarak alınırsa;

$$d = \frac{J}{J_o} \quad (3.3.)$$

Işık geçirgenliği et kalınlığına da bağlı olmaktadır; D^d_1 = Kalınlık

$$D_d = D^d_1 \quad (3.4.)$$

D_1 saydamlık miktarını gösterir. Kalınlık çoğunlukla 1mm’dir. Bünye içerisinden geçen ışığın çıkma derecesi D_d ‘nin logaritması alınmasıyla bulunmaktadır.

$$\text{Log } D_d = d. \text{Log } D_1 \quad (3.5.)$$

Kristal faz oranı artış gösterdikçe yarı saydamlık düşüş göstermektedir. Kristal faz yüzdesi sabit kalırsa, tane iriliğinde küçülme meydana gelirse, tane sınırlarında artış meydana gelecektir, buda yarı saydamlıkta düşüşe sebep olacaktır.

Cam fazın miktarının artışı, feldspat miktarının yüksek olması ve yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle yarı saydamlığı yüksek porselen elde edilmektedir.

Sıcaklığın çok fazla olmasıyla birlikte ikincil porlanma olur ve yarı saydamlıkta düşüş meydana gelir. Pişme esnasında kristobalit fazına dönüşmüş kuvarslar çok daha iyi sarı saydamlık vermektedir. Reçetede toprak alkalilerin bulunması erime fazında akışkanlık artar ve çözülme hızlı bir şekilde olur, dolayısıyla yarı saydamlık daha iyi olmaktadır. Reçetede alüminanın oranı yüksek olursa porselenlerde yarı saydamlıkta düşmektedir. Çünkü korund fazı oluşmaktadır. Korundun kırılma indisi yüksektir. Kemik porselenin yarı saydamlığı ise yüksektir, çünkü kemik porselendeki cam fazın kırılma indisi 1.56'dır. Porselende ise cam fazın kırılma indisi 1.49, kuvarsın 1.55 ve müllitin 1.65 olmaktadır. Kristal yüzde sabit kalınca artan kuvars ve müllit oranıyla yarı saydamlık azalır [92].

Yarı saydamlığın artmasına etki eden faktörler;

1. Cam fazı oranı,
2. Feldspatta bulunan K_2O oranı,
3. Kuvars'ın tane boyutları,
4. Dolomit ya da talk ilavesinin %1'i aşmaması şartıyla ince halde öğütülmüş harmanın cam fazın akışkanlığını artırır, homojenliği sağlar ve gözenekler kaybolur,
5. Olgunlaşma sıcaklığı,
6. Kuvars ya da feldspatın kalsine edilmesi.

Yarı saydamlığı azalmasına etki eden faktörler;

1. Müllit ve kristobalit fazların miktarı,
2. Kapalı gözeneklerin miktarı,
3. Mn, Fe ve Ti oranı.

Şekil 3.8.'de kemik porselenin ışık geçirgenliği üzerine örnek verilmiştir.



Şekil 3.8. Kemik porselenlerin ışık geçirgenliği [93].

3.4.2. Pişme rengi

Porselenlerin pişme sonrası rengi beyazlık miktarı denilen bir ölçü ile belirtilir. Standart olarak kabul göre Baryum sülfat (BaSO_4) plakanın dağıttığı ışık ve porselen ürünün dağıttığı ışık spektro fotometre de ölçülmektedir. Baryum sülfatlı standardın aydınlığı %100 olarak kabul edilir porselenin beyazlık değeri saptanır. Beyazlık değeri %70 üzerinde olan porselen iyi bir porselen türü olarak kabul edilir.

Arzu edilen beyazlığa ulaşabilmek için hammaddelerin seçimi ve pişirim atmosferi son derece önemlidir. Sofra porselenlerinde sarılığı engellemek için çamur bileşimine çok az miktarda kobalt oksit katılır.

Bileşimimde bulunan demir sadece rengi kötü yönde etkilemez, saydamlığı da azaltmaktadır. ‘‘Saydamlık değeri %7 gibi değerde olabilmesi için hammadde bileşiminde Fe_2O_3 %0,35’in altında, çamurdaki Fe_2O_3 %0,5 ‘in altında olması istenir.

Oda sıcaklığında Fe_2O_3 rengi kırmızı-kahverengi arasındadır. Bu rengin derecesi ürünlerdeki dağılma miktarına bağlıdır. Sıcaklık artış gösterdikçe, 3 değerlikli Fe_2O_3 indirgenir. FeO ve Fe_3O_4 siyah renge sahiptir. 2 değerliğe sahip olan beyaz ile yeşil ya da mavi arasında, 3 değerlikler renksiz ya da kahverengi renge sahiptirler. Sıcaklığın artmasıyla 3 değerlikli demir, 2 değerliğe sahip demire indirgenmektedir. Redüktif atmosferde gri rengi elde ederiz.

Piştirme rejimi beyazlığa etki eden en önemli faktördür. Redüktif atmosfer 1000-1350°C arasında olmalıdır. Böylece çamur bileşiminde bulunan demir, beyaz ya da çok açık mavi tonda bulunan demir silikatlara dönüşmektedir. 1000°C ile olgunlaşma sıcaklığı arasında oksidif atmosferden uzak durulmalıdır. Bu sıcaklık arasında fırın atmosferi nötr ile çok az redüktif arasında olmalıdır.

Hammadde bileşiminde titanyuma ayrıca dikkat edilmelidir, çünkü demirin etkisini artırır. Oksidif atmosferde titanyum değeri %0,68 olduğunda bile tek başına herhangi bir sorun yaratmaz. Fakat oksidif atmosferde titanyum değeri %0,2 olsa bile sarımtırak renk için yeterli olmaktadır. Porselen bünyelerde TiO_2 ve FeO aynı anda bulunmasıyla birlikte, $FeO.TiO_2$ kimyasal formülüne sahip koyu siyah renkli spinel oluşur. Bu durum porselen ürünlerin esmerleşmesine neden olur. Bu durumu giderebilmek için borik asit ilavesi yapılabilir. Böylece renk daha az esmer olmaktadır [92].

3.4.3. Porselenin sertliği

Mohs skalasına göre 1 ile 7 arasında kalan tüm maddeleri porselen çizebilir. Çatal, bıçak gibi malzemeler porselenleri çizemezler. Çok güzel esnekliğe sahip olmasına rağmen porselen normal çelikten daha sert bir malzemedir. Otel porselenlerde oluşan çizikler ise bulaşık makinalarında yıpranmadan meydana gelir. Kuvarstan meydana gelen ve su ile karışan bu tanecikler bu çizilmeye neden olmaktadır. Çünkü kuvarsın sertliği porselenlere göre daha yüksektir. Mohs sertlik skalasına göre kuvarsın sertliği 7'dir [92].

3.4.4. Termal genleşme

Porselenlerin düşük termal genleşmeye sahip olması istenmektedir. Özellikle izolatör, laboratuvar ve mutfak porselenlerin üretiminde çok önemlidir. Genleşmeyi en büyük etkileyen mikroyapıda olan cam ve müllit kristalleridir.

Porselende termal genleşme değeri 20-600°C arasında $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ile $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ olmaktadır ve bu durum diğer seramiklere göre düşüktür. Bu arzu edilen bir durumdur. Pişme sıcaklığı artıkça genleşme de düşüş meydana gelir. Porselen ana hammaddelerinden olan kuvarsın genleşme katsayısı yüksektir fakat, sıcaklık yükseltilir ve bu sıcaklıkta olgunlaşma süresi uzatılırsa bünyede bulunan serbest kuvarsın azaltılarak genleşmede düşürülebilir.

Sıcaklığın değişmesiyle birlikte kuvars ve kristobalitte değişim olması istenmez. Bu nedenle teknik porselen ve kimyasal porselenlerde kuvarsın oranı %10'dan az olması istenmektedir. Diğer hammaddelerin genleşmeye etkisi bu kadar olmaz.

Porselenlerde yüksek kil yüzdelere sahip olmaları ısı değişimi açısından daha önemlidir. Çünkü pişirmedeki müllit oranı daha yüksek olmaktadır. Porselenlerde ısı iletkenliği de önem arz etmektedir.

Müllit oranında artış oldukça termal genleşme katsayısında düşüş olabilir. Genleşme katsayısı $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranı ve serbest kuvarsın miktarına bağlı olmaktadır [92].

3.4.5. Termal şok mukavemeti

Ortam sıcaklığındaki ani değişimler porselen mamulün iç ve dış kısımların birbirinden farklı ısınmalarına sebep olur. Bundan dolayı porselen bünyede denge halinde olmayan gerilim ve basınçlar meydana gelir. Porselen ürünün çekme mukavemeti bu gerilim ve basınca dayanabilecek yükseklikte değil ise mamul de çatlak oluşur ya da kırılırlar.

Termal şok mukavemeti aşağıda gösterilen formülde gibi çeşitli faktörlerin fonksiyonuna bağlıdır;

$$K = \frac{R}{aE} \times \sqrt{\frac{Y}{cd}} \quad (3.6.)$$

K = Termal şok mukavemeti

R = Çekiye mukavemeti

a = Lineer genleşme katsayısı

E = Elastik Modülü

Y = Termal geçirgenlik

c = Spesifik ısı

d = yoğunluk

Laboratuvar, izolatör, termokupl tüpleri ve porselen mutfak gibi ürünlerin termal şok mukavemetlerin yüksek olabilmesi için, düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek çekme mukavemetine sahip olmaları arzu edilir [92].

3.4.6. Mekanik özellikler

Mekanik özellikler genellikle elektro-teknik ve teknikte kullanılan porselen ürünler için önem arz etmektedir. Mekanik dayanımın çeşitlileri vardır. Uygulamada en çok tercih edilen ise çekme dayanımlarıdır. Kuvars oranı yüksek olan porselenlerde çekme dayanımı yüksektir.

Porseleninin pişirim sonrası mikroyapısının da oluşan müllit oranı ve müllitin şekli önemli bir rol oynar. Kaolin oranı %70 olan porselenlerin mekanik özellikleri normal porselenlere göre daha yüksek bir değer vermektedir. Normal porselenlerde ikincil müllitlerin miktarı arttıkça mukavemet azalır [92].

3.4.7. Hijyenik özellikleri

Porselenler kolay bir şekilde yıkanır ve dolayısıyla temizlenmesi de kolaydır. Yüzeyini kaplayan sır bakterilerin girmesini engellemektedir. Her yıkama sonrası temiz ve kullanılabilir haldedir. Porselenlerin bakteri kültürlerinin üremesine ve çoğalmasına izin vermediği görülmüştür [92].

3.4.8. Elektrik özellikler

Porselenle elektriksel akımını yalıtıldığından dolayı alçak ve yüksek gerilim hatlarında tercih edilmektedir. Isı değişimlerine dayanıklı olması, yüksek izolasyon kabiliyeti porselenin elektriksel dirençlerde kullanılması olanak sağlar.

Elektrik ve manyetik özellikleri sebebiyle özel porselen bünyeler elektro-teknik sanayinde kullanılmaktadır. Elektriksel özellik sofa, otel ve süs eşyası mamulleri için gerekli değildir [92].

3.4.9. Kimyasal özellikler

Porselen sırlı kurşun oksit içermeyen feldispat sırlıdır. Bu nedenle sırlı yüzeylerin asitlerce bozulma olasılığı yoktur. Porselen sırlı yalnızca fluorik asitten etkilenir. Günlük hayatta fluorik asitle karşılaşması nerdeyse imkânsızdır. Sırlı altı veya sırlı üstü dekor, porselen sırlı tarafından korunduğundan asitlerden etkilenmezler. Porselenlere yapılan sırlı üstü dekorlarda, ortak pazarının kurşun yasası asitlerden etkilenmeyi ayarlamaktadır. Bu yasa ile birlikte, sofa porselenlerin dekorlarında, kurşun oksidin kullanılması sınırlıdır. 24 saat boyunca %4 lük sirke asidi içinde kaldığı takdirde 2 mg fazla kurşun oksit veren tabağın üretilmesi, satılması, elde bulundurulması ve kullanılması yasaktır. Sert porselenlerin sahip olduğu en önemli özelliklerinden biri baz ve asit dayanıklı olmalarıdır. Soda çözeltileri gibi alkaliler günlük hayatta karşılaşıldığı halleriyle porselenleri etkilenmezler. Günlük hayatta kolay bir şekilde karşılaşılacak derecede yüksek konsantrasyon ve sıcaklıktaki çözeltileri gözle fark edilmeyecek kadar porselenlerde etki yapabilir ve yüzeyi bozabilir [92].

3.4.10. Sofa eşyasının sahip olması gereken nitelikler

Sofa eşyaların sert, düzgün, sıvıları geçirmeyen ve etkilenmeyen ve mekanik etkilere dirençli bir yüzeye sahip olmaları gerekmektedir. Sert porselenler yüksek sıcaklıklarda pışırılmasıyla bu özelliklere sahiptirler.

Günlük kullanımlarında asit ve alkalilerden etkilenmemelidirler. Sertliği dolasıyla çizilmemeleri ve zedelenmemeleri gerekir. Su emmesi olmaması gerekir ve kırılan gövdelerde bile su emmesi yoktur.

Yiyecekler porselen kaplarda kendi tat ve kokularını %100 gibi oranda korumayı başarılar ve porselenlere koku ve tat sinmez.

Porselenlerin ısınmaları yavaş olmaktadır, fakat çeliklere göre çok fazla ısı depolayabilirler. Dolasıyla ısıtılan mamul içerisindeki yiyeceklerin ısınıp koruyabilmektedir [92].

3.5. Porselen Üretim Aşamaları

Arzu edilen özelliklerde porselen üretilmesi için yüksek oranda işçilik gerektiren bir süreçtir. Üretim ilk olarak hammadde hazırlama kademesiyle başlar. Şekillendirme kısmında istenilen ürüne göre birbirinden farklı üç yöntem kullanılmaktadır.

Şekillendirilen ürünler fiziksel suyunu kaybetmesi için kurutma işlemine tabi tutulurlar. Kurutma sonrası porselen ürünler bisküvi pişirimi denilen süreçten geçerler.

Bisküvi fırını sonrası bisküvilerin sırlanması ve sırlı pişirimi yapılmaktadır. Sırlı pişirim sonrası ürünlerin kalite kontrollerin yapılması, dekorlanması, dekor pişirimi ve paketlenme kademeleriyle porselen üretilmektedir [92].

3.5.1. Hammadde hazırlama

Porselen üretimi için ilk kademe hammadde hazırlamadır. İlk olarak hammaddelerin sahip olduğu özellikleri ve kaliteleri saptanır. Hammaddelerin kimyasal analizi, tane dağılım analizi, pişme rengi ve fiziksel testler gerçekleştirilir. Proses tarafından onaylanmış hammaddelerin sevkiyatı yapılır [92].

3.5.2. Masse ve sır hazırlama

Porselen sofa eşyaları üç farklı metot ile şekillendirirler. Bu sebeple kimyasal bileşimi benzer olan fakat fiziksel özellikleri farklı olan şekillendirme girdileri belirlenir. Bunlar; pres ile şekillendirme için granül hazırlama, sucuk hazırlama ve döküm çamuru hazırlamadır.

Her bir yöntem için ilk olarak koloidal bir çamur hazırlanmaktadır. Arzu edilen çamurun hazırlanabilmesi için ilk olarak reçetede bulunan bütün hammaddelerin nem içerikleri belirlenir. Nemin belirlenmesi için etüv veya çeşitli nem ölçüm araçları kullanılmaktadır. Oranı belirlenen nem değerleri ile birlikte reçetede bulunan hammaddelerin tartım miktar hesaplamaları yapılır.

Tartım ardından reçete bileşimlerinin değirmene yükleme işlemi gerçekleşir. Değirmenin girdi hammadde tane iriliği ve dağılımı, öğütme süresi, arzu edilen çamurun tane dağılım boyutu ve tartılan hammadde oranı gibi parametreler göz önünde bulundurularak deneysel yöntemlerle belirlenir.

Granül hazırlama için sprej kurutuculardan yararlanılır. Granüle plastiklik ve ham mukavemet kazandıracak katkı maddeleri hazırlanan çamura ilave edilir.

Bu aşamadan sonra çamurun ideal bir granül için arzu edilen litre ağırlık değerlerine getirilir ve sprej kurutuculara alınarak granül üretilmesi sağlanır. Granül boyutlarının 100µm ile 500µm arasında ve rutubet değerlerinin ise %2-3 arasında olması arzu edilir.

Sucuk hazırlama kademesi için hazırlanan çamur filter presslerden geçirilmektedir. Bu kademenin sebebi fazla suyun uzaklaştırılması ve çamurda bulunan tuzların suda çözülerek arındırılmasıdır. Filter presleme sonrası elde edilen çamur kek olarak adlandırılır. Elde edilen keklerin vakum preslerden geçirilme sonucu çamurun havası alınarak, plastik şekil verme tekniği için işlenebilir duruma gelmesi sağlanır.

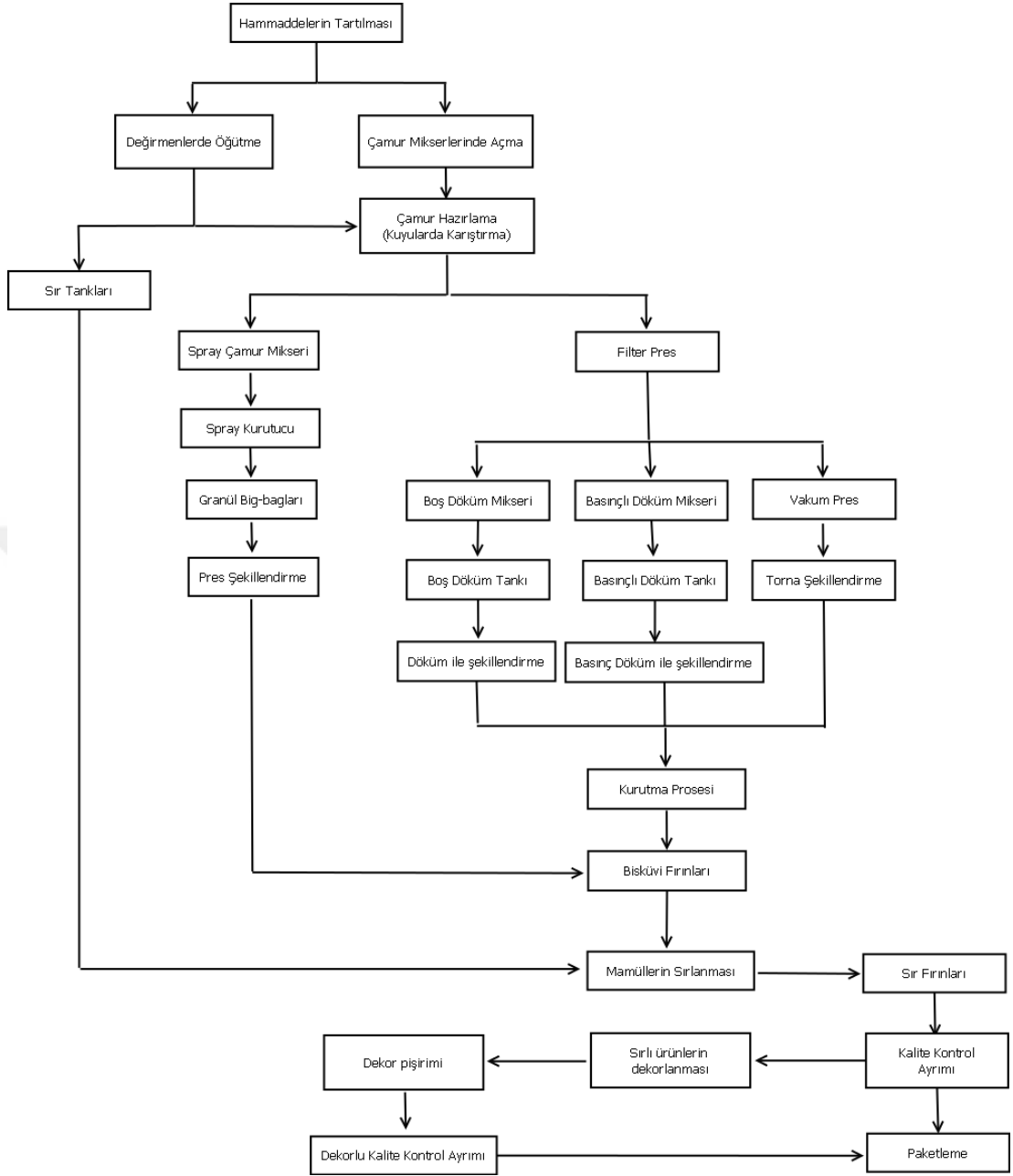
Döküm çamuru hazırlama aşaması ise su içerisinde çözünen tuzlardan arındırılmış keklerin su ve deflokülan ile tekrardan açılması sağlanarak bir çamur sahip olunur [94]. Döküm hamurunda deflokülan olarak genellikle sodyum silikat kullanılması tercih edilir.

Sır hazırlanmadan önce reçetede bulunan bütün hammaddeler arzu edilen tane boyutuna gelene kadar değirmenlerde öğütülür. Eleklerden geçirildikten sonra sır içerisinde bulunan demir mıknatıslarla temizlenir ve depolama havuzlarında kullanıma hazır gelir.

Elek ve manyetik den geçirme kademesi önem arz etmektedir. Çünkü porselen yüksek sıcaklıklarda pişirildiğinden porselen sıraına karışan her türlü yabancı madde kabarcık ve leke yapmaktadır.

Silisyum Karbür (SiC) tanecikleri işletmelerde bolca bulunan ve porselen sıraına en zararlı yabancı maddedir. SiC tanecikleri sır ile karıştığında sır adeta sünger gibi aşırı köpürme yapmaktadır.

Porselen kırığı da porselenlerde kalsine kaolin yerine kullanılmaktadır. Porselen kırıklarını seçerken herhangi bir şekilde SiC ile temas etmeyenler seçilmelidir [95].



Şekil 3.9. Sofra eşyası üretim şeması [71].

3.5.3. Şekillendirme

Porselen ürünler sahip olduğu farklı geometrik yapılarına ve üretim miktarlarına göre farklı yöntemlerle şekillendirilebilirler. Bu yöntemler sırasıyla, torna, döküm, basınçlı döküm ve izostatik presleme ile şekillendirme yöntemleridir [95]. Tabaklar porselen sofras eşyalarının en temel grubunu oluşturmaktadır ve izostatik pres şekillendirme yöntemiyle üretilmektedirler. Preslemenin yapılabilmesi için çamurun

granül şekle alması lazımdır. İşlenecek çamur spreya kurutucularda granül hale getirilir. Spreya kurutucuların içerisinde sıcak hava bulunmaktadır ve çamurun bu sıcak havalarla temasıyla birlikte, homojen ve küresel tane şeklinde granüller oluşur. Spreya kurutucuya basılan çamurun litre ağırlığının yüksek olması arzu edilir, çünkü düşük su oranı daha çabuk granül elde etmemize sağlayacak ve enerji kazancı getirecektir. Püskürtmeli kurutucuya giren çamura farklı katkı maddeleri ilave edilmektedir. İlave edilen katkı malzemeleri; yağlayıcı, plastikleştirici ve deflokülanlardır. Deflokülanın görevi yüksek akışkanlı ancak yüksek katı konsantrasyonuna sahip ve homojen yapıya çamur elde etmektir.

Plastikleştiricilerin görevi ise elde edilen granüllerin şekillendirme sırasında işlenebilirliğini yükseltmektir. Yağlayıcının görevi ise toz ile kalıp yüzeyi arasında meydana gelebilecek aşınmayı düşürmek ve preslenmiş parçanın homojenliğini arttırmak için ilave edilir. Elde edilen granüllerin çok iyi bir toz akışına ve üniform doluş sağlayabilecek özelliklere sahip olması arzu edilir. Dolayısıyla hava kabarcığı oluşumunun önüne geçerek yüksek doluş yoğunluğunda pişmemiş ürün elde edilir.

Torna ile şekillendirme, yuvarlak şekilli kase ve fincan gibi ortalama derinliği olan mamüllerin üretilmesinde tercih edilen bir şekillendirme yöntemidir. Bu teknik için hamur hazırlama prosesinde önceden hazır hale getirilmiş sucuklar kullanılır. Yöntem, sucuk halde bulunan çamurdan doğranarak dilimlenen parçaların basıncın etkisi ile alçı kalıp içerisinde şekillendirme esasına dayanır. Kullanılan sucuğun neminin %17-20 aralığında olması ve çamurdaki havanın tamamen alınması arzu edilir. Sucuk da bulunan nemin fazla olmasından dolayı çamur alçı kalıba sıvanır ve mamül kalıptan çıkarılmaz. Düşük neme sahip olmasında ise mamül şekillendirme esnasında çatlar. Havanın yeterince alınmaması durumunda şekillendirme sırasında ürünün kalıba sıvanmasına ve kalıptan alınamamasına sebep olur.

Döküm ile şekillendirme yöntemin, en eski seramik şekillendirme yöntemi olan slip dökümdür. Açık döküm yöntemiyle tuzluk, kase, sosluk, yumurtalık ve vazo gibi ürünler elde edilirken kapalı döküm ile restoran tabakları gibi ürünler elde edilmektedir. Boş döküm yönteminde çamurun alçı kalıba içerine doldurulduktan

sonra çamurda bulunan suyun kalıbın porları ile emilmektedir. Dolayısıyla kalıp duvarlarında oluşan katı bir tabaka bulunur. Bu durum gerekli et kalınlığına sahip oluncaya dek kapiler etki ile sürmektedir.

Arzu edilen et kalınlığına ulaştıktan sonra kalıp içerisinde bulunan çamurun geri dönüşüm kanallarına dökülmektedir. Ürünün kalıptan çıkarıldıktan sonra üründe ki kalıp ek kısımları ve kenarlar keskin bıçakla kesilerek alınır ve nemli haldeki sünger ile rötuşlanır.

Dolu döküm tekniğinde ise çamurun kalıp içerisinde boş döküme göre daha uzun bekletilerek içi dolu bir biçimde ürün elde edilir. Çamur içerisinde mevcut suyun alçı kalıplar tarafından tamamen emilene dek kalıp içerisinde bekletme işlemine tabi tutulur ve ardından ürün çıkarılarak rötuşlama işlemi yapılır [94].

Slip döküm yönteminde en önemli nokta kullanılacak çamurun hazırlanmasıdır. Çamurun oluşturan hammaddelerin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve reolojik özelliklerinin belirlenmesi gereklidir. Döküm çamurunda olması arzu edilen mineralojik yapın hammaddelerin kimyasal bileşimlerinden hesaplanır. Çamurun litre/ağırlık hesaplaması için kullanılan suyun miktarı, bileşimde bulunan sert hammaddelerin sulu değirmende öğütme süresi, çamurun ortalama tane boyutu, döküm çamurun akışkanlığı şeklinde ifade edilir.

Döküm çamurlarının şekillendirme esnasında alçı kalıp içerisinde kolay yayılması için yüksek akışkanlıkta olması, çamur içinde bulunan katı maddelerin çökmemesi, dökümden sonra çamurun kalıptan rahatlıkla ayrılması, çok hızlı ve çok yavaş olmayan kalınlık alma, kuruma ve küçülme pişmesinin düşük olması ve döküm sonrası yaş ve kuru mukavemetinin yüksek olması istenmektedir. Bu özelliklere etki eden faktörler ise; tozun partikül şekli, partikül boyutu ve dağılımı, plastik olan ve olmayan hammaddelerin reçetede bulunuşu ve oranı ve ilave edilen elektrolitin türü ve miktarıdır [96].

3.5.3.1. Döküm aşamasında ortaya çıkan hatalar

Döküm aşamasında ortaya çıkan hatalar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1. Hava kabarcığının oluşması,
2. Yanlış dökümlerin yapılması,
3. Kalıpların yüzeylerinin temiz olmaması sonucu ortaya çıkan hatalar,
4. Kalıpların birleşim noktalarından ortaya çıkan hatalar,
5. Yüzeyde meydana gelen hatalar,
6. Birçok kere kullanılmış deforme olmuş kalıpların kullanılması,
7. Bir önceki döküm sonrası kurutulmamış kalıplardan kaynaklanan hatalar,
8. İki ya da daha fazla parçalı kalıplarda homojen kurutulmaması sonrası meydana gelen hatalar,
9. Döküm ağzı ve havanın tahliye kanallarının yanlış dizayn edilmesi,
10. Hızlı ya da yavaş dökümden meydana gelen hatalar,
11. İnce hatlı tasarımlar sonucu meydana gelen mukavemet hataları [96].

Kalıptan çıkarılma zorluklarını en yaygın nedeni çamurda fazla deflokülan kullanılmasıdır. Sodyum silikat ya da sodyum karbonat veya deflokülan olarak kullanılması tercih edilen maddelerin fazla ilavesi ile döküm yüzeylerinde birikimler meydana gelir ve yapılan dökümler sonucu kalıpta yapışmalar olur. Aynı esnada deflokülanlar tarafından kalıp yüzeyi aşındırılır ve kalıptan çıkarılmasının önüne geçer. Yüksek deflokülan kullanımı ile birlikte çamurun viskozite değerleri tatmin edici olabilir fakat tiksotropiyi önemli oranda düşürdüğü görülmüştür.

Deflokülanların aşırı kullanılma etkisini gidermek için sirke gibi flokülan ilave edilebilir ancak bu tiksotropi iyleştirirken çözünür madde fazlası problemlere neden olabilir. Yapışma probleminin nedeni ne olursa olsun, kalıp yüzeyini talk ile pudralamak sorunu ortadan kalkmasını sağlayacaktır. Talkın kalıba sürüldükten sonra birkaç dakika beklenir ve sünger ile silinerek alınır [97].

3.5.4. Kurutma

Porselen malzemenin şekillendirilme sonrası yapısında bulunan suyunun yeterli bir sıcaklıkta bünyeden uzaklaştırılma esasına dayanır. Şekillendirilme sonrası kurutma işlemi yapılmadan direk bisküvi pişirime geçilirse bünyede mevcut nemin, sinterleme sırasında üründe çatlamalara sebep olacaktır. Bu sebeple seramikler sinterlemeden önce kurutma işlemine tabi tutulurlar. Kurutma aşamasının gerçekleştirilmek için, üründe bulunan suyun buhar halinde uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu buharlaşmanın miktarı ise şunlara bağlıdır;

1. Kurutma sıcaklığı,
2. Kurutma hızı,
3. Kurutma süresi,
4. Kurutulan ürünün yüzey büyüklüğü.

Bir çamurda bulunan fiziksel su üç durumda vardır;

1. Taneciklerin yüzeylerini film gibi kaplayan yüzey suyu,
2. Taneciklerin arasında bulunan boşluk ve gözenekleri dolduran por suyu,
3. Taneciklerin ıslandıktan sonra yüzeyden içeriye doğru emilme yolu ile giren emme suyudur.

Por suyu çamurdaki suyun büyük bir kısmını meydana getirir. Emme suyu ise seramik çamurun plastikliğinde söz sahibi olan sudur. Kurutma sırasında çamurdan en zor ayrılan su olarak bilinir. Kurutma işlemi fiziksel suların çamurdan tamamen uzaklaştırılması için yapılmaktadır. Bünyede bulunan nem oranının havadaki nem oranıyla eşit duruma gelmiş olması gerekmektedir.

Porselen ürünler 80-110°C sıcaklıklar arasında 24 saate kadar kurutulma işlemine tabi tutulurlar [69].

3.5.4.1. Kurutma yöntemleri

Kurutulması istenilen ürünlerin, bünyesinde içerdikleri nem miktarına, formlarına, ebatlarına vb özelliklerine göre farklı kurutma yöntemleri tercih edilmektedir [69]. Yığın şeklinde seramik ürünlerin, ortam sıcaklığında veya açık havada kurutulması olarak bilinen kurutma yöntemi doğal kurutmadır. Ürünler bu yöntemle çok yavaş kurduğundan hemen hemen hiç kuruma hatası meydana gelmezler.

Seramik ürünlerin kapalı bir ortama koyularak zeminin ısıtılması sonucunda yapılan kurutma yöntemi sıcak zemin üzerinde kurutmadır. Uzun tünel biçimindeki fırınlardaki seramik ürünlerin vagonlara yüklenmesiyle ters akım prensibine dayanarak kurutulma yöntemine tünel kurutma denir. Kamara kurutmada ise yine vagona yüklenmiş seramik ürünler kamara şeklinde fırına yüklenerek, fırının kapağı kapanır ve ürünler belli bir süre kurutulurlar [98].

3.5.4.2. Kurutma hataları

Şekillendirilen bir ürün farklı et kalınlıklarına sahip ise kuruma esnasında ince kısımlar daha hızlı kuruyacağından, daha uzun sürede kuruyan kısımlarla aralarında bazı gerilmeler meydana gelir ve kuruma çatlağı oluşur. İnce ve kalın kısımların birleştikleri yerde meydana gelen çatlaklara kuruma çatlağı denilmektedir.

Diğer bir kuruma hatası olan deformasyon eğilmesi, daha ince olan ürünlerde meydana gelir. Sebebi ise, ürünün yetersiz kurutulması ya da yalnızca yüzeylerin kurutulmasıdır.

Tabakalaşmada ise kurutma esnasında yüzeye doğru hareket eden suyun beraberinde çamurda bulunan ince tanecikleri taşıyabilir. Dolayısıyla yüzeyde ince tanelerden oluşan bir tabakalaşma görülür [98].

3.5.5 Bisküvi pişirimi

Sert ve yumuşak porselenlere kurutma sonrası bisküvi pişirimi yapılır. Bisküvi pişiriminde 900°C-1000°C arasında porselenler oksitleyici atmosferde ön pişirmeye tabi tutulmaktadır. Pişirme süreleri 12-24 saat arasında değişir. Bisküvi pişiriminin yapılması sırlama öncesi bir takım reaksiyonların gerçekleşmesi ve tamamlanması içindir. Bununla birlikte ürüne sırlama öncesi mukavemet kazandırır. Bisküvi pişiriminin en önemli amacı, üründe sır alabilecek porların oluşmasını sağlamaktır.

Bisküvi pişiriminde sıcaklığa göre meydana gelen olaylar şunlardır;

1. 0-100°C sıcaklıklar arasında plastik suyunu tamamen uçurulması,
2. 100-250°C sıcaklıklar arasında por suyunun tamamen uçurulması,
3. 200-300°C sıcaklıklar arasında α -kristobalitden β -kristobalite dönüşümün gerçekleşmesi,
4. 400-600°C sıcaklık arasında kimyasal bağlı suyun uzaklaştırılması,
5. >510°C sıcaklıklar üzerinde sülfürün yanıp uzaklaşması,
6. 573°C sıcaklıkta α -kuvarsın β -kuvarsa dönüşmesi,
7. 600°C'de kimyasal bağlı suyun tamamen bünyeden uzaklaşması ve bünyenin artık tamamen değişmesi,
8. 400-900°C sıcaklık arasında bileşimde bulunan karbonatların CO₂ gazı çıkarak parçalanması. Bu sıcaklıklar arasında üründe gaz hataları oluşmaması için ısıtma hızının düşük olması arzu edilir [45].

3.5.6. Sırlama

Sır, istenilen bileşimlerde hazırlanmış hammaddelerin öğütülmesi ile elde edilen, kil üzerinde pişirilme esnasında eriyerek camsı yapıya benzer bir yapı oluşturan ve soğuma sonrası elde edilen tabakaya denir. Sırlı ürünler farklı renklerde, yapılarda ve parlak veya mat olarak elde edilebilir [99,100].

Porselen ürünlerin sırlanma sebepleri aşağıda verilmiştir:

1. Parlak ve çekici bir estetik görünümü sağlamak,
2. Mikroorganizmaların büyümesini engelleyerek geçirgen sız yapı oluşturmak,
3. Hijyen sağlamak,
4. Porselenlerin yüzeylerini kolay temizlenmesini sağlayan yüzey sağlamak,
5. Ürünler üzerine uygulanan dekorlara olanak sağlamak,
6. Kimyasal etkilere karşı ürünün dayanımını yükseltmek [94].

Seramik sırlarda arzu edilen en önemli husus, sırnın seramik bünye ile normal koşullarda kimyasal ve fiziksel olarak bütünleşme göstermesidir. Bu bütünleşme ne kadar iyi olursa sırnın kalitesi o kadar iyi olmaktadır. Arzu edilen sırnın yapabilmek için sırnın yüzeyde eriyerek tabaka oluşturması gerekmektedir. Bu durum ise, reçetede kullanılan hammaddelerin oranlarına, pişirilme sıcaklığına, pişirilme sürelerine baz ve asit oranına, bazik oksitlerin türlerine, alümina miktarına ve B_2O_3/SiO_2 oranını ile ilişkilidir. Seramik bünye üzerini kaplayan sır kavlamadan ve çatlamadan sıkıntısız bir şekilde ise hatasız olur. Fakat artistik amaçlı ürün elde etmek isteniyorsa, sır hataları oluşturulabilir.

Ayarlanmış silikat karışımlarının yeterli sıcaklıkta eritebilmesi ile meydana gelen sırnın ergime sıcaklığı tek bir sıcaklıkta olmayıp yapısında mevcut bileşimlerin sinterleşme derecesiyle ilişkili olarak değişmektedir. Sıcaklığın artışıyla birlikte sinterleşme cama dönüşmeye başlar ve daha ileri durumlarda sır artık akışkan hale gelir. Akışkan hale gelen sır ürünün yüzeyini tamamen sararak tabak oluşturur.

Sırnın yapılmasında kullanılan hammaddeler üç gruba ayrılır. Bazlar olarak anılan grup eritici olarak kullanılır. Kimyasal formülleri RO ve R_2O olarak bilinir. RO olarak isimlendirdiğimiz ve bünyede mol sayıları 1.0 olacak biçimde bazik oksitler bir araya gelmektedirler. Bunlar PbO , CaO , MgO , ZnO , Na_2O , K_2O , BaO , NiO , SrO , CuO , Li_2O , MnO , FeO ve CdO bazik oksitleri oluşturur. İkinci grup ise amfoterler olarak adlandırılırlar. Amfoterler hem bazik hem de asidik özellik gösterirler. R_2O_3 bileşimine sahiptir. Bu grubun en önemli oksidi Al_2O_3 'dür. Bu grubun diğer oksitleri ise Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 ve Mn_2O_3 olmaktadır. Son grup ise Asitler dir. Asitler RO_2

kimyasal formülüne sahiptirler. Bu grubun ana oksidi SiO_2 olmaktadır. RO_2 grubuna ait diğer oksitler ise SnO_2 , B_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , UO_2 ve CeO_2 oksitleridir.

Seramik sırların birbiriyle olan oranları moleküler formülde yazılmasına seger formülü denilmektedir. Seger formülünü $1,0 \text{ RO} \cdot x\text{R}_2\text{O}_3 \cdot y\text{RO}_2$ olarak ifade edilerek kullanılır.

Bir sırn arzu edilen şekilde oluşmasına birçok faktör etki eder. Bu faktörlerin en önemlisi fırın sıcaklığı ve süresidir. 8 saatte pişmesi gereken bir sırn aynı sıcaklığa kısa sürede gelen bir fırın kullanıldığında aynı şekilde sır oluşmaz.

Sırı oluşturan bileşimlerin tane iriliği ve sırn kimyasal yapısı çok önem arz etmektedir. Sırlamada arzu edilen neticeye ulaşmak için sırn su oranının ayrıca çok dikkatli bir şekilde ayarlanması gerekmektedir [96].

3.5.6.1. Sırlama yöntemleri

Sırlanacak ürüne göre farklı yöntemler uygulanarak yapılır. Sırlama yöntemini belirlemek için kriterler bulunmaktadır. Bunlar; ürünün geometrik yapısı, sırlanması gereken ürünün yüzeyin miktarı ve ürünün durumudur. Sırlama yöntemleri şunlardır;

1. Daldırma yöntemi,
2. Püskürtme yöntemi,
3. Sprey yöntemi,
4. Perde akıtma yöntemi,
5. Elektrostatik yöntemi.

Sinterlenmiş ve yüzeyinin tamamının sırlanması gereken çeşitli mutfak eşyalarında sırlama işlemi, daldırma yöntemi ile gerçekleştirilir. Çoğunlukla ince sır tabakadan oluşan bu mamullerin ham hali verimli olmaması, böyle bir sırlama sonucunda önemli mukavemet kaybı, deformasyon ve çatlamlar oluşturmasıdır. Sırn içine düşen maddeler çözünerek sırn bileşimini bozabilir. Pürüzsüz bir yüzey oluşturmak

için bünye yüzeyinin tümünde, yeteri derecede ve benzer oranda su emebilmesi ve sırnın litre ağırlığı düşük olması istenmektedir. Sırlama yaparken bünye bir tankın içinde olan sıra daldırılıp kısa süre içinde çıkarılması gerekir. Çıkarılma esnasında ürün yere paralel bir şekilde yüzeydeki nemlilik durumu giderilene kadar dairesel bir olarak hareket ettirilmesi gerekir. Bu işlemin yapılmaması halinde, ürünün çıkarılma esnasında sırdan çıkan son kısmında kalın bir tabaka izi oluşur. Daldırma yöntemi ile sırlanmış ürünün ayak kısımları pişme sırasında refrakter malzemeleri yapışmasını önleyebilmek için temizlenmektedir.

Ham bisküviye uygulanan bir sırlama yöntemi olan püskürtme yöntemi çoğunlukla yer ve duvar karosu ürünlerin üretiminde tercih edilirler. Çalışma sırasında tankın içindeki sır bir pompa aracılığıyla içi boş yüzeyi deliklere sahip olan ve diğer ucu kapalı olan silindirik şeklindeki metal bir borunun döndürülmesiyle disklerin yüzeyine dağılan sır kabınının içinden geçen ürünlere üstten püskürtülür. Bu şekilde sır ürünün yüzeyine kesikli ince çizgiler olarak atılır. Tüm disklerden gelen çizgilerin birleşmesiyle ürün yüzeyinde kesiksiz sır tabakası meydana gelir. Su emme oranı yüksek olan ham bünye üzerinde sulu halde sır toplanması bu biçimde engellenir. Sırrın genelde birden fazla kabinden atılmasının sebeplerinden bir tanesi de yine sulu sır toplanmasını engellemekten kaynaklanır. Sırrın litre ağırlığı yüksek tutulur [99].

3.5.6.2. Sır pişirimi

Gözeneğe sahip yarı ürünler sırlandıktan sonra 1300-1400°C sıcaklıklar arasında indirgeyici atmosferde sır pişirimi yapılmaktadır. Kemik porselen ve vitra porselen de ise oksitleyici atmosferde 920 ile 1125°C pişirilmektedir [64].

Sır pişirimi ile ürün de hedeflenen; sırrın ve gövdenin tamamen kurutulması, sırrın erimesi, sırnın reaksiyona girmesi, meydana gelen gazların çıkması için gerekli sürenin verilmesi ve sırrın ince tabaka halinde tüm yüzeye akmasının temin edilmesidir [76].

3.5.6.3. Sır hataları

Piştirilmiş sırlarda farklı sebeplerden dolayı birçok hatalar meydana gelebilir. Bu hatalar;

1. Sır Yetersizliği,
2. Sır Açığı,
3. Sır Toplanması,
4. Kabarcık oluşumu,
5. İğne deliği oluşumu
6. Pütürlenme,
7. Yumrulaşma,
8. Çatlama,
9. Gövde atması,
10. Kristalleşme,
11. Çukurlu yüzeyler,
12. Kavlama,
13. Kükürt matlaşması.

Bu sır hatalardan en çok rastlanan sırsız kısımlar, sır toplanması, kabarcık oluşumu ve iğne deliği oluşumu hataları aşağıda verilmiştir:

Sırsız Kısımlar: Sırlanacak ürünün bazı kısımlarının sırsız kalması ya da yüzeye çok ince bir şekilde yayılım yapmasıdır. Daldırma yöntemiyle sırn etkili olarak ürün tarafından emilmemesinin yetersizliği yüzünden meydana gelir. Camsı tip ürünler de bisküvi yüzeyinin kirlenmesi sırn tutulmasına ve arzu edilen kaplamanın oluşumunu önlemektedir. Fazla öğütölmüş sırlar da sırsız kısım hatası meydana gelebilir. Örneğin tabakların kenarı ile çukur kısımları birleştiği yerlerde çıplak yamalar oluşabilir [76].

Sır Toplanması: Yüzey gerilim kuvvetlerinin adezyon ya da ıslatma gerilimini aşması sebebiyle oluşmaktadır. Bu hatanın meydana gelmesinin en başlıca nedeni bisküvi ya da ham ürün üzerinde yağ, gres yapı ya da tabakaların bulunmasıdır.

Bir başka neden ise aşırı hızlı pişirmeden kaynaklanan su buharının oluşmasıdır. Tek pişirimlik ürünlerde çok yaygın bir sır hatasıdır. Çünkü pişirimin ilk safhasında bünyeden ayrılacak serbest su ile birlikte kilin parçalamasından oluşan büyük miktarlarda su buharı meydana gelir. Oluşan buharın tümü bünyeden çıkması için sır tabakasından ayrılmak zorundadır. Tek pişirimlik ürünlerde 600°C ya da civarı boyunca yavaş pişirim yapılmalıdır. Sırlı bisküvi fırınlarda bu 100°C kadar düşük olmalıdır.

Sırların gerekenden daha fazla öğütülmesi fazla küçülmelere sebep olur, ancak belki de daha önemlisi zayıf yapışma özelliğine sahip çok ince tanecikli sırların meydana gelmesidir. Fazla öğütülmüş sırlar kimyasal reaksiyonlara karşı aktif olduğundan bünyeden aşırı miktarda silika ve alümina çözerek sırların aşırı viskoz olmasına neden olur ve bundan dolayı toplanma riskini artırır. Ergimiş halde bulunan nispeten yüksek viskozlu sırlar, çok akışkan sırlara göre toplanmaya daha fazla sebep olur. Akışkanlığı arttırılmasıyla bu problem çözülebilir.

Kabarcık oluşumu: Bu hatanın meydana gelmesinin en büyük sebebi, erimiş sırların kaynamasını ve kaynayan suda görülen baloncuklar gibi baloncukların oluşmasını sağlayan aşırı pişirmedir. Ürünlerin fırın içerisinde ısıtma elamanlarına yakın bir yerde koyulması sonucu meydana gelebilir, fırın içerisini kontrol edilerek bu problem çözülebilir. Sırların olgunlaşma sıcaklığına yaklaştığında hızlı bir pişirim de bu problemin ortaya çıkmasına neden olabilir [97].

İğne deliği oluşumu: Kraterler olgunlaşmanın erken safhalarında eriyen sırla dolmadığı zaman iğne deliği meydana gelebilir. Geniş bir kabarcığın oluşturduğu yer sırla tamamen doldurulmazsa çukurlaşma meydana gelir [99].

İğne delikleri gaz kabarcıklarının pişirim sırasında patlamasından dolayı meydana gelir. Kabarcıkların nerdeyse hepsi sır hammaddelerin parçalanmasından ve çamur bünyesinden kaynaklanır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte oluşan bu gaz kabarcıklarının boyutları da artar ve sır yüzeyine kadar çıkar patlar. Çoğunlukla erimiş sır bu delikleri doldurur fakat olgunlaşma süresi kısa ve/veya delikler normalden fazla ise arzu edilen sonuç alınmayabilir.

Eğer ürünün bisküvi pişirimi yetersiz, sırlı pişirimi ise çok yüksek sıcaklıkta hızlı ve kısa bir zamanda beklenerek yapılmış ise iğne deliği hataları meydana gelir. Çoğunlukla, sır kalınlığı artmasıyla birlikte oluşan kabarcıklarda büyümeler görülür ve yüzeyde daha büyük iğne delikleri oluştururlar.

Daha ince bir sır tabakası yalnız kabarcıkların küçük oluşması sebebiyle değil aynı esnada bunların yüzeye daha kısa sürede ulaşmasına ve sırdan ayrılması sonucu hataya çözüm olabilir. Bununla birlikte, sırnın ince bir tabaka halinde ürüne uygulanmasında sır yüzeyinde kabarcıkların patlaması sonucunda oluşan boşlukların doldurulması için sırnın yeterli olmadığı durumlarda iğne deliği hataları görülebilmektedir.

Sırdaki delikler pişirimin yetersiz olması durumunda kapanamaz. Düşük sıcaklıklarda yapılan bisküvi pişirimi ve yüksek sıcaklık sır pişirimi şeklinde uygulanan pişirme rejimlerinde, sır pişiminin sıcaklığının son noktada yarım saat ya da civarında bekletilmesi sonucu sır erir.

Böylece delikleri ve kraterleri doldurur. Pişirimin süresiyle iyileştirme yapılamıyorsa, sıra daha yumuşak hale getirilerek daha akışkan olması sağlanabilir. Sıra daha yüksek frit, sodyum, potasyum içeren hammaddeler girilerek yumuşak hale getirilebilir ya da alümina gibi yüksek ergimeli hammaddelerin reçetede daha az kullanılarak giderilebilir. İğne deliği oluşumu sırnın gerekenden fazla pişirimi sonucunda da meydana gelebilir. Sıra %5 ile %7 oranında kaolin ilave edilerek çözüm aranabilir, fakat ilave sonucunda herhangi bir değişme yoksa sırnın aksine yumuşatılması gerekir [97].

3.5.7. Dekorlama

Porselen ürünlerin sır pişirimi yapıldıktan sonra ürünlerin bir kısmı dekorsuz satışa sunulurken bir kısmı ise müşterilerin talebi üzerine dekor yapılabilir. Porselenlerin dekorlanmasında genellikle iki tip dekorlama yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemlerin ilki el ile dekorlama yöntemi olup tamamen işçilik içermektedir ve kabiliyetli kişiler tarafından gerçekleştirilir. Arzu edilen desen porselen üzerine çizildikten sonra boyama işlemine tabi tutulur ve pişirilir.

Diğer yöntem ise daha az işçiliğe gerek duyan pratik bir tekniktir. Bu teknikte çıkartmalar kullanılmaktadır. İstenilen dekora göre çıkartmalar su ile ıslatılarak transfer kâğıdından alınarak ürünün yüzeyine rakle yardımıyla birlikte gerçekleştirilir ve ardından pişirilir.

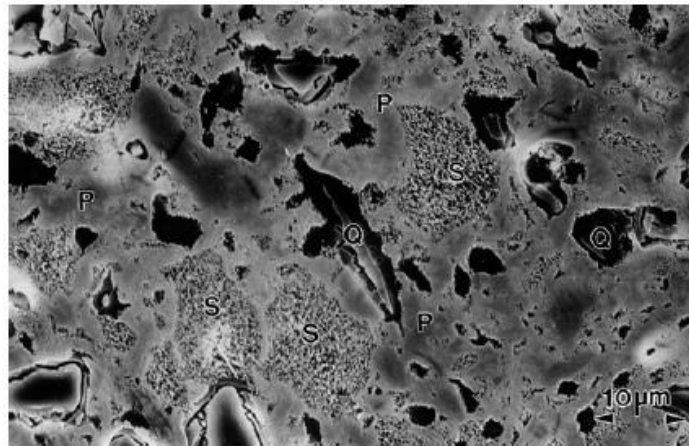
İki yöntem sonucunda elde edilen dekorlu porselenlere iki farklı özellik içeren boya kullanılır. Bu boyalar pişirim sıcaklığına göre değişmektedir. Sır üstü yapılacak bir pişirimin sıcaklığı 800-900°C arasındadır. Sır altı olarak bilinen diğer pişirim ise 1200-1250°C sıcaklıklar arasında değişmektedir. Çoğunlukla süs eşyalarının dekorlanmasında 800-900°C pişirime göre kullanılan boyaların tercih edilmesinin temel nedeni boyaların renklerinin daha canlı ve parlaktır. Sır üstünde kullanılan boyalar bulaşık makinesinde yıkanmalarda daha zayıf olurken bulaşık makinesinde yıkanmaya daha dirençlidir, fakat sır altı pişirimler sır üstü pişirime göre daha solgun olmaktadır [94].

3.6. Porselenlerin Mikroyapısı

Porselen malzemeler hakkında çok uzun süreden beri yapılan çalışmalar porselen yapıların karmaşık olduğunu göz önüne sermiştir. Porselen malzemeleri anlayabilmek için hammaddeler, şekillendirme süreci, porselen içerdiği fazlar ve mikroyapısal değişimleri göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Düşük sıcaklıkta oluşan kübik formundaki yapıya birinci müllit denilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklar da feldspat oranı zengin eriyik içerisinde uzamış iğnemsî kristallerden

meydana gelen müllite ise ikincil müllit denilir. Müllitin porselen bünyelerde görünüm ve dolgu görevi olarak yer alan tipine de üçüncü müllit adı verilir. Üçüncü müllit, dolgu malzemesi olarak görev alan alüminanın çözünmesiyle meydana gelen alüminaca zengin eriyikten çökelerek oluşur.

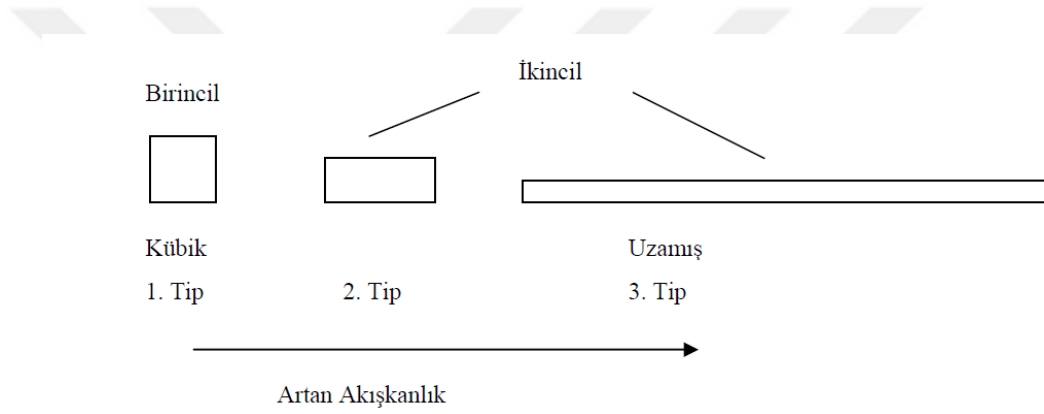
Ticari olarak bilinen porselenlerin genel mikroyapılarının da, çoğunlukla saf silika camı içerisine gömülmüş iri kuvars tanecikleri bulunmaktadır. Şekil 3.10'da birincil ve ikincil müllit içeren tipik bir porselen mikroyapısı görülmektedir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi birincil ve ikincil müllit yapıları vardır. Matriste baskın olarak değişik bileşimlerde kil içinde bulunan alümina silikat bölgelerinde kübik ince taneli birincil müllit kristalleri ve daha geniş uzamış, ergitici içine gömülmüş alkali alümina silikat içeren ikinci müllitler görülmektedir. İnce kil taneciklerin meydana getirdiği aglomereler birinci müllitleri oluştururken, ergitici taneleriyle kilin iyi karıştırılması veya ergiticinin kil aglomereleri içerisine nüfuz etmesi ile ikincil müllit oluşmaktadır. Birincil tip müllit saf killerden, ikincil tip müllit feldispat ve kil bölgelerinden ve üçüncü tip müllitlerin matrisin viskozitesine bağlı olarak ikincil tip içeren bölgelerden oluştuğu belirlenmiştir. Akışkanlık, pişirme sıcaklığı yükselmesiyle veya ergiticinin bileşimine bağlı olarak üçüncü tip müllitler artış gösterebilir. Şekil 3.11'da taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünde ticari bir porselende bulunan müllitin 3 tipi gösterilmektedir. Müllitin yapıları arasındaki ilişki ise Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.10. Porselenin SEM görüntüsü: (P) birincil müllit, (S) ikincil müllit ve (Q) Kuvars taneleri [101].



Şekil 3.11. Müllitin üç tipini de içeren porselenin SEM görüntüsü [101].



Şekil 3.12. Porselenlerde görülen müllit yapıları [101].

Müllit yapısının artışıyla birlikte mukavemette artış görülür. Çünkü iğnemsî yapıda bulunan müllit taneleri birbirine kenetlenir. Yüksek sıcaklıklar müllit iğneleri kalınlıklarında artışa neden olur ve az sayıda kalın iğnemsî taneler oluşur. Bunlar birbirlerine arzu edilen şekilde kenetlenemeyeceklerinden mukavemette düşüş meydana gelir. Öyleyse arzu edilen mukavemet değerlerine ulaşabilmek için uygun boyutta ve sayıda müllit kristalleri oluşturmak ve pişirilme sıcaklığını ayarlamak gereklidir. İkincil müllitler, sahip olduğu morfoloji ve daha küçük iğne çaplarıyla birincil müllitlere göre daha yüksek mukavemet değerleri göstermektedirler. Porselen malzemelerin mukavemeti, pişme sıcaklığı arttıkça artmakta ve 1300-1350°C sıcaklıklarında en yüksek değeri yakalamaktadır. Bununla birlikte, sıcaklığın artışıyla, mikroyapıda ki değişim nedeniyle yapıda bulunan gözenekler daha da büyümekte ve mukavemet düşmektedir [101].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deney Programı

Bu tez çalışmasında vollastonit'in kemik porselen üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Vollastonit, ana fazlardan biri olan ve ışık geçirgenliğini sağlayan anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) fazının oluşumuna katkı sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Çalışmaların başlangıcında %2.5, 5, 7.5 ve 10 vollastonit kullanılmış, elde edilen ilk sonuçlardan %6 vollastonit ile çalışmalara devam edilmiştir. Ayrıca deformasyonu azaltmak için %3 Al_2O_3 içeren bileşim de optimum değerlere ulaşılmıştır. Hazırlanan çamurlar slip döküm ile şekillendirilerek 1260°C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenmiş daha sonra fiziksel ve mekanik özellikler açısından incelenmiştir. Detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

4.2. Kullanılan Hammaddeler

Porselen reçetelerinde hammadde olarak kil, feldspat, kuvars, kemik külü, vollastonit, alümina, bentonit ve ball kili kullanılmıştır. Tablo 4.1.'de hammaddelerin kimyasal analizleri, Tablo 4.2.'de ise tane boyut değerleri verilmiştir.

Tablo 4.1. Hammaddelerin kimyasal analizi (% ağırlıkça).

Hammadde Adı	Kaolen	Ortoklas	Albit	Kuvars	Kemik Külü	Vollastonit	Alümina	Bal kili	Bentonit
SiO_2	45-50	63-68	60-65	99-99.5	0-0.2	50-55	0.3-0.6	40-50	60-70
Al_2O_3	35-40	15-20	20-25	0.2-0.3	3.0-4.0	0-0.1	98-99	30-40	15-20
Fe_2O_3	0.3-0.7	0-0.1	0-0.03	0-0.01	0-0.1	0.3-0.4	0-0.02	1-2	1-2
TiO_2	0-0.25	0-0.4	0-0.08	0-0.07	0-0.4	0.1-0.2	0-0.03	0.5-1.5	0.2-0.5
CaO	0-0.25	0-0.15	0-1	0-0.07	55-60	40-45	0-0.03	0.2-0.4	3-5
MgO	0-0.5	0	0-0.5	0-0.05	6.0-7.0	1-2	0-0.2	0.5-1	2-4
Na_2O	0-0.5	2-3	4-4.5	0-0.15	3.0-5.0	0.3-0.5	0.5-1	0.5-1	0.5-1
K_2O	0.4-1.5	10-11	0-0.6	0-0.15	0.5-1.5	0.3-0.5	0-0.05	0.5-2	0.5-2
SO_3	0	0	0	0	0.3-0.6	0	0	0-0.1	0
P_2O_5	0-0.2	0	0	0	23-27	0-0.1	0	0-0.1	0-0.1
A.K		0-0.6	0-0.04	0-0.5	0-0.1	1-2	0	10-15	3-8

Tablo 4.2. Hammaddelerin tane boyut değerleri.

Hammadde Adı	Tane boyutu (μm)
Kaolen	47
K-Feldispat	28
Na-Feldispat	37
Kuvars	32
Kemik Külü	42
Vollastonit	62
Alümina	26
Bal kili	24
Bentonit	49

4.3. Reçetelerin Hazırlanması

Porselen reçeteleri hazırlarken %49 kemik külü içeren bir standart reçete temel alınmış ve bu reçete V0 olarak kodlanmıştır. Diğer reçetelerde ilk aşamada %2.5, %5, %7.5 ve %10 oranlarında kemik külü azaltılarak aynı oranda vollastonit ilavesi yapılmıştır. Reçetelerimiz V2.5, V5, V7.5 ve V10 olarak kodlanmıştır. Reçetelerimiz kimyasal oranları Tablo 4.3.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Hazırlanan porselen reçeteleri ve kodlama sistemi (% ağırlıkça).

Hammadde Adı					
	V0	V2.5	V5	V7.5	V10
Kaolen	20-25	20-25	20-25	20-25	20-25
Ortoklas	5-10	5-10	5-10	5-10	5-10
Albit	5-10	5-10	5-10	5-10	5-10
Kuvars	7-10	7-10	7-10	7-10	7-10
Kemik Külü	49	46,5	44	41,5	39
Vollastonit	0	2.5	5	7.5	10
Bal Kili	3	3	3	3	3
Bentonit	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Yapılan bu reçetelerden hazırlanan çamurlar slip döküm yöntemiyle şekillendirilmiş ve sonrasında 1260°C sıcaklıkta 1 saat süre ile oksitli fırında 2.5°C/dk ısıtma hızı ile

ısıtılarak sinterlenmiştir. Elde edilen porselenlerin ilk etapta deformasyon ve ışık geçirgenliğine bakılmış ve sonrasında %5 ile %7.5 arasında vollastonit içeren yeni reçeteler hazırlanmıştır (Tablo 4.4.).

Tablo 4.4. Hazırlanan yeni porselen reçeteleri ve kodlama sistemi (% ağırlıkça).

Hammadde Adı				
	V5.5	V6	V6.5	V7
Kaolen	20-25	20-25	20-25	20-25
Ortoklas	5-10	5-10	5-10	5-10
Albit	5-10	5-10	5-10	5-10
Kuvars	7-10	7-10	7-10	7-10
Kemik Külü	43,5	43	42,5	42
Vollastonit	5,5	6	6,5	7
Bal Kili	3	3	3	3
Bentonit	0,5	0,5	0,5	0,5

Elde edilen sonuçlara göre ışık geçirgenliği iyi olan V6 reçetesi üzerinde çalışılmasına karar verilmiştir. Bununla birlikte V6 reçetesinde meydana gelen deformasyondan dolayı %3 feldspat yerine %3 alümina ilave edilmiştir.

Vollastonit kimyasal yapısında fluks görevi gören CaO kemik porselende cam fazı oranı arttırarak deformasyon direncini düşürmektedir. Reçetede zaten fluks hammaddeleri bulunmaktadır (Ortoklas ve Albit). CaO miktarı arttıkça fluks oranı artacağından deformasyon direncinde düşüş meydana gelecektir. Sıcaklığın artışıyla birlikte cam fazı oranı artış göstereceğinden deformasyon direncinin daha çok düşmesine neden olacaktır. Bundan dolayı yüksek mukavemet ve yüksek sıcaklıklarda dayanımından dolayı alümina ilave edilmiştir.

Feldspat bileşiminde bulunan Al_2O_3 miktarı feldspat azaltılmasıyla birlikte düşüş göstermektedir, dolayısıyla alümina ilave edilmiştir. Feldspat bileşiminde bulunan diğer SiO_2 miktarı ise vollastonit bileşiminde bulunan SiO_2 ile karşılanmaktadır. Alümina ilaveli reçete Tablo 4.5.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.5. Alümina katkılı porselen reçeteleri ve kodlama sistemi (% ağırlıkça).

Hammadde Adı		
	V6	V6Al3
Kaolen	20-25	20-25
Ortoklas	3-8	5-10
Albit	3-8	5-10
Kuvars	7-10	7-10
Kemik Külü	43	43
Vollastonit	6	6
Alümina	0	3
Bal Kili	3	3
Bentonit	0,5	0,5

%3 Alümina ilavesi sonrası sinterlenen tabaklarda vollastonitin oluşturduğu sarılık sebebiyle hem sarılığı önlemek hem de bünyeye yeşil rengi kazandırmak amacıyla mavinin sayı ile birleşiminden yararlanmak için %0,02 oranında mavi boya ilave edilmiştir. Boya ilaveli reçete Tablo 4.6.'da gösterilmektedir.

Tablo 4.6. Mavi boya ilaveli nihai porselen reçetesi ve kodlama sistemi (% ağırlıkça).

Hammadde Adı		
	V6Al3MB	
Kaolen	20-25	
Ortoklas	3-8	
Albit	3-8	
Kuvars	7-10	
Kemik Külü	43	
Vollastonit	6	
Alümina	3	
Bal Kili	3	
Bentonit	0,5	
Mavi Boya	0,02	

4.4. Çamur Bünyenin Hazırlanması

Porselen reçetelerinde bulunan tüm hammaddelerin bünyesinde bulunan nem oranları KERN MLB 50-3 marka cihaz yardımı ile belirlenmiştir (Şekil 4.1.). Hammaddelerin nemlerinin belirlenmesinden sonra reçetede bulunan oranları ile birlikte bileşim hazırlanmıştır. Bileşim 2 kg üzerinden hesaplanmıştır. Hammaddenin nem miktarıyla reçetede oranı aşağıda denklem 4.1.'de verilen formüle göre belirlenmiştir.

$$Hammadde\ miktarı = \left(\frac{Reçetede\ ki\ oran}{100} * nem\ miktarı \right) + Reçetede\ ki\ oran \quad (4.1)$$

Belirlenen oranlarda karıştırılarak hazırlanan bileşimler alümina bilyeli değirmende (Şekil 4.2.) sulu ortamda iki saat öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme sonrası hazırlanan çamur 140 µm elekten süzölmüştür. Reçete bileşimini oluşturan hammaddelerin ve hazırlanan çamurların tane boyut ve dağılımı Malvern Master Sizer 2000 G marka cihazında (Şekil 4.3.) lazer difraksiyon prensibine göre ölçölmüştür. Çamurların D(90)'a göre tane dağılımının 18-20 µm arasında olduğu görölmüştür.



Şekil 4.1. Nem ölçüm cihazı.



Şekil 4.2. Yatay değirmen.



Şekil 4.3. Tane Dağılım Cihazı.

Çamurların litre ağırlıkları 1790 ile 1810 g/l arasında ayarlanmıştır. Litre ağırlık değerleri, TSE tarafından kalibrasyonu yapılmış ve piknometrenin darası 200 g olan 100 cm³'lük metal piknometre kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 4.4.).



Şekil 4.4. Piknometre.

İstenilen litre ağırlık değerleri elde edildikten sonra çamurun viskozitesini 300-320° arasında ayarlayabilmek için Dispex ilave edilmiştir. Viskoz değerleri Gallenkamp viskozimetre ile ölçümüştür (Şekil 4.5.).



Şekil 4.5. Gallenkamp viskozimetre.

4.5. Şekillendirme

İstenilen çamur reolojik değerlerinden sonra hazırlanan çamur slip döküm ile küçülme çubukları, mukavemet çubukları, deformasyon çubuğu, 5x5 plaka ve tabaklar şeklinde şekillendirilmiştir.

Hazırlanan çamurların dolu kalıba dökülmesiyle birlikte 45 dakika katılaşması için beklenmiş daha sonra kalıbın açılmasıyla ürünler kalıptan çıkarıldı ve rötuş yapılmıştır. Dökülen tabaklar Şekil 4.6. da gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Alçı kalıpta dökülen yaş tabaklar.

4.6. Kurutma

Üç saat ortam sıcaklığında bekletilen yaş ürünler bünyesinde barındırdığı fiziksel suyun uçurulması için İdillab markalı etüvde 110°C’de 8 saat bekletilerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. Porselen ürünlerin kurutulduğu etüv.

4.7. Sinterleme

Kurutma sonrası ürünler 1260°C sıcaklıkta 1 saat süre ile oksitli fırında 2.5 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak sinterlenmiş ve fırın içerisinde (Şekil 4.8. – 4.9.) oda sıcaklığına soğutulmuştur.



Şekil 4.8. Gazlı sinterleme fırını.



Şekil 4.9. Sinterleme fırının iç bölgesi.

4.8. Deney Numunelerine Uygulanan Testler

Kurutulmuş ve sinterlenmiş numunelere çeşitli testler uygulanarak özellikleri belirlenmiştir. Kurutma sonrası kuru küçülme ve kuru mukavemet değerleri, sinterlenme sonrası pişme küçülmesi, pişme mukavemeti, deformasyon miktarı, su emme miktarı, ışık geçirgenliği ve renk ölçümlerini belirlemek için testler yapılmıştır. Sinterlenen numunelerde termal genleşme katsayılarının belirlenmesi için dilatometre kullanılmıştır. X-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazı kullanılarak sinterlenen numunelerde oluşan kristal fazlar tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) sinterlenen numunelerin mikro yapıları incelenmiştir.

4.8.1. Kuruma ve pişme küçülmesi

Küçülme çubukları dökülüp üzerine kumpas ile 100 mm aralıkla iki ayrı çizik atılmıştır. Kurutma ve sinterleme sonrası küçülme çubuklarında açılan iki çizik arası kumpas ile bir daha ölçümleri alınarak ASTM C-236 ‘ ‘ Seramik Beyaz Eşya killerin Kurutma ve Pişirme Küçülmesi’’ standardındaki formüllere göre hesaplanmalar yapılmıştır.

$$Sd = \frac{Lp - Ld}{Lp} \times 100 \quad (4.2)$$

Sd= Kuru küçülme yüzdesi (%)

Lp= Yaş test ürünün boyu (mm)

Ld= Kurutma sonrası test numunenin boyu (mm)

$$St = \frac{Lp - Lf}{Lp} \times 100 \quad (4.3)$$

St= Pişirim küçülme yüzdesi (%)

Lf= Pişirim sonrası test numunenin boyu [102].

4.8.2. Kuru ve pişme mukavemeti

Kurutulan ve sinterlenen numunelerin mukavemet ölçümleri üç noktalı eğme deneyi ile hesaplanmıştır. Mukavemet değerlerin hesaplanmasında ASTM C 974 ‘‘Seramik Beyaz Eşyaların Eğme Özellikleri’’ standardındaki dikdörtgen eğme mukavemet formülü kullanılmıştır.

$$M = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4.4)$$

M= Eğme Mukavemeti (MPa)

P= Uygulanan Yük (N)

L= Mesnetler arası uzaklık (mm)

b= Numune genişliği (mm)

d= Numune kalınlığı (mm) [103].

4.8.3. Deformasyon miktarı hesaplama

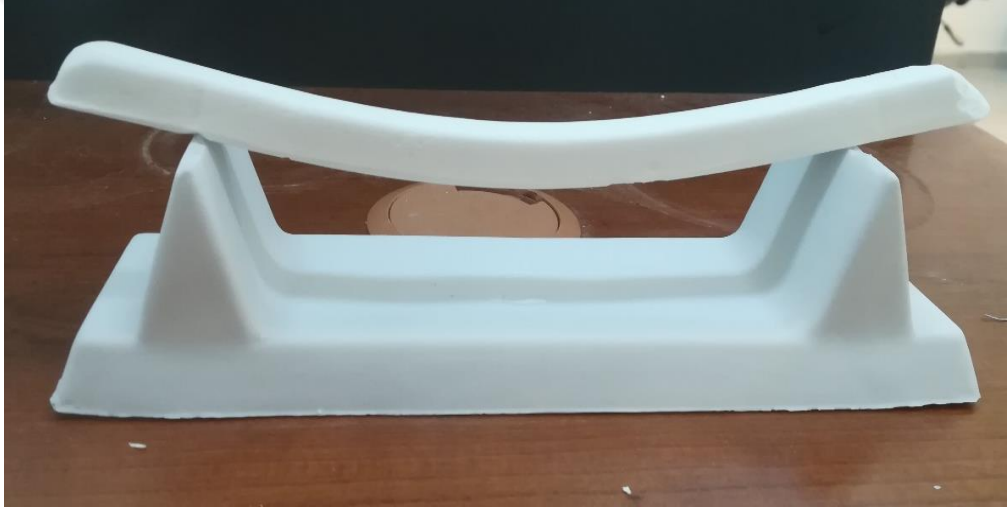
Deformasyon sinterleme sırasında sıcaklığa ve süreye bağlı olarak çubukta meydana gelen eğilmedir. Deformasyon miktarı son derece önemlidir ve nihai ürünün kalitesini belirlemektedir.

Deformasyon miktarı hesabından önce slip döküm ile alçı kalıba deformasyon çubuğu dökülür. Alçı kalıptan deformasyon çubuğu çıkarıldıktan sonra etüvde kurutulur. Kurutma sonrası deformasyon çubuklarının düşmemesi için deformasyon ayaklarına yapıştırıcı sürülür ve deformasyon çubukları deformasyon ayaklarına yerleştirilir.

Sinterlenme sonrası deformasyon çubukları milimetrik kâğıt üzerine koyularak deformasyon miktarı hesaplanır. Şekil 4.10’da deformasyon çubuklarının kurutma ve pişme sonraki halleri gösterilmiştir.



a)



b)

Şekil 4.10. a) Sinterlenme öncesi deformasyon çubuğu b) Sinterlenme sonrası deformasyon çubuğu.

4.8.4. Su emme

Kemik porselen ürünlerin su emmenin %0.5 veya düşük olması istenmektedir [1]. Su emme testi BS EN 1217 “ Gıdalarla temas eden malzemeler; seramik ürünlerin su emmesinin test metodu” standardı metot A ‘ya göre gerçekleştirilmiştir.

Su emme testinin yapılışında test numuneleri 110°C sıcaklıkta fırın içerisinde sabit ağırlığa gelene kadar kurutulur. Genellikle 3 saat boyunca kurutulma yapılmaktadır, fakat kurutulma sonrası kırılan bölgede hale bir ıslaklık varsa kurutma süresi uzatılabilir. Numuneleri kurutucuya konulur, kurutma sonrası ve oda sıcaklığına soğutulur ve 0,05 gr hassasiyet ile ölçülür. Ölçüm sonrası numuneler saflaştırılmış veya iyonlaştırılmış su içerisine daldırılır ve kaynatılır. Kaynama sırasında herhangi bir çarpma meydana gelmemesi için numunelerin alt tabana değmemesinden emin olunur. 2 saat kaynatılma sonrası numuneler 24 saat su içerisinde bekletilir. Sudan alınan numuneler pamuklu bez ile yüzeyde su kalmayacak şekilde silinir. Daha sonra her numunede ölçüm değerleri hesaplanır [104].

$$Su\ emme\ (\%) = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) * 100 \quad (4.5)$$

m_2 = su emme testi sonra numunenin ağırlığı (gr)

m_1 = su emme öncesi numunenin ağırlığı (gr)

4.8.5. Işık geçirgenliği

BS EN 1184 standardına göre ışığı geçirme yeteneğine yarı saydamlık denir. Yarı saydamlık kemik porselenlerin en önemli estetik özelliğidir ve diğer porselen türlerinden ayıran özelliklerinden biridir. Işık geçirgenliği ölçümleri BS EN 1184 "Gıdalarla temas halindeki malzemelerin; seramik parçaların yarı saydamlığı için test metodu" standardı metot A'ya göre yapılmıştır. Bu metotta ana prensip 2 ile 4 mm arasında kalınlığa sahip numunenin ışık altında opak olan bölgeden diğer bölgeye doğru geçirdiği ışığın gözlenmesini ve tanımlanmasıdır. Şekil 4.11'de geçen ışığın miktarını hesaplayan fotometre gösterilmiştir.

Fotometre ürünün ışığı geçiren bölgesine konur ve cihazın göstergesinden ışığın geçen miktarı ölçülür [105]. Şekil 4.12'de ışık kaynağı kutusu gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Fotometre.

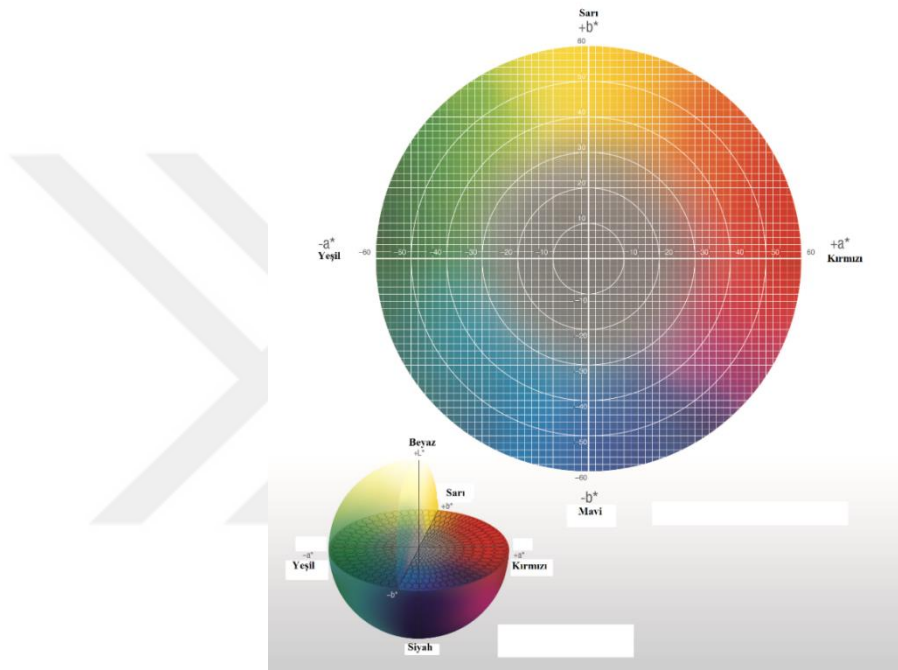


Şekil 4.12. Işık kaynağı kutusu.

4.8.6. Renk ölçümleri

Renk ölçümleri CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayına göre yapılmıştır. CIE $L^*a^*b^*$ renk değerleri, ölçüm ve renk iletişimlerinde en çok tercih edilen yöntemdir. L değeri beyazlığı, a değeri kırmızılığı veya yeşilliği ve b ise sarımsılığı veya mavimsiliği temsil etmektedir. ASTM E 308 “CIE sistem kullanarak objelerin renklerini belirleme standart uygulamaları” standardında L değeri 0 ile 100 arasında

olmaktadır. L değeri sıfıra doğru yaklaştıkça siyah, yüze yaklaştıkça beyazlığın yüksek olduğunu göstermektedir. a değeri eksi işaretli ise yeşil, artı işaretli ise kırmızıdır. b değeri eksi işaretli ise mavi, artı işaretli ise sarıdır [106]. Sinterlenen tüm ürünlerin CIE $L^*a^*b^*$ değerleri Konica Minolta CM-2600d marka cihazı belirlenmiştir. Şekil 4.13.'de CIE $L^*a^*b^*$ renk evreni, Şekil 4.14'de ise kullanılan renk ölçüm spektrometre cihazı gösterilmektedir.



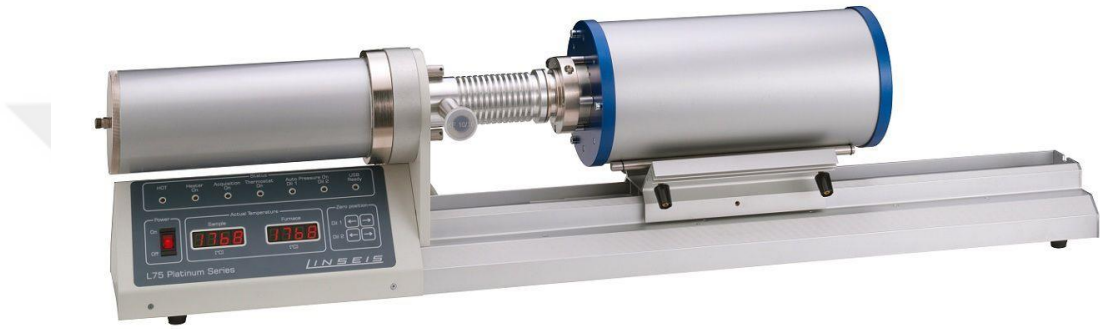
Şekil 4.13. CIE $L^*a^*b^*$ renk evreni [107].



Şekil 4.14. Renk ölçüm spektrometre.

4.8.7. Dilatometre

Malzemenin boyut ölçülerindeki değişimi, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmek için kullanılan bir cihazdır. Bu cihazda; termal genleşme katsayısı, camsı geçiş sıcaklığı, yumuşama davranışları ve genleşme/çekme/nüfuz etme davranışları belirlenmektedir [108]. Çalışmalarda termal genleşme katsayısını belirleyebilmek için Linseis L75 platinum series markalı dilatometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.15.).



Şekil 4.15. Dilatometre cihazı.

4.8.8. X-ışınları difraksiyon analizi

Sinterlenmiş kemik porselenlerin ilave edilen vollastonit oranlarına bağlı olarak oluşan fazların tespit edilmesi için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi yapılmıştır. Porselenler, dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışın demeti kullanılarak 10-90°C 2 θ açı aralığında RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC marka XRD cihazında (Şekil 4.16.) taranmıştır. Faz analizleri, x-ışınları difraksiyonlarının ASTM kartları ile karşılaştırılma sonucu ve MDI JADE 6 bilgisayar programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [109].

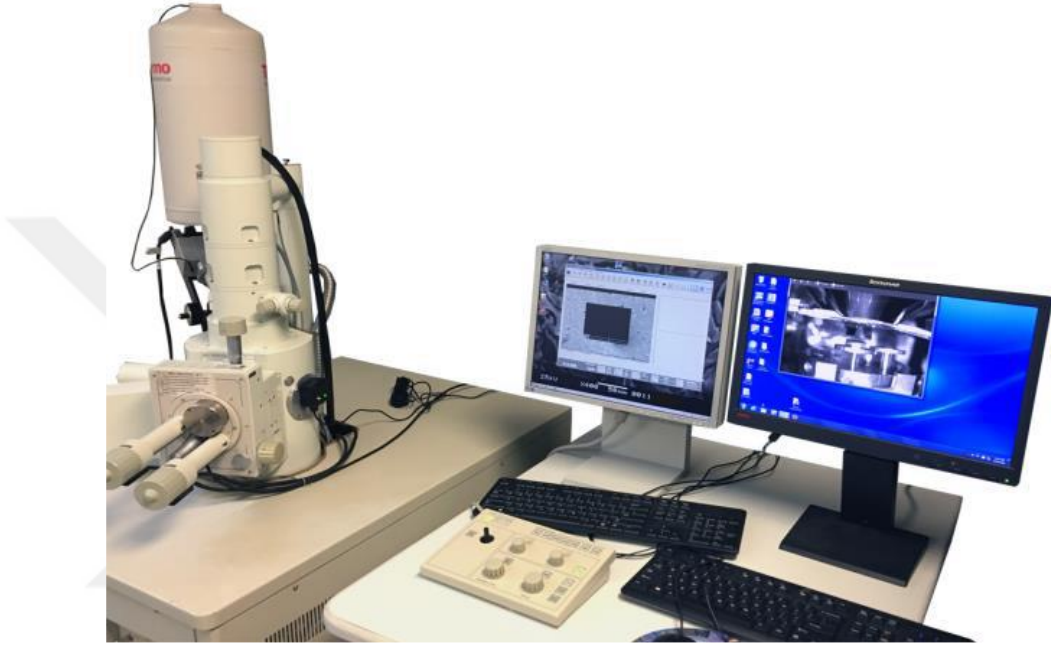


Şekil 4.16. XRD cihazı.

4.8.9. Taramalı elektron mikroskobu

Güçlü bir görüntü tekniklerinden biri olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) elektron demetini kullanarak yüzeyde farklı tür sinyaller oluşturulur. Bu sinyaller, auger elektronları, ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, x-ışını floresans fotonları ve farklı tür fotonlardır. Bu cihazlarda büyütme oranları 5-500.000 büyütme arasında farklılık gösterebilir. SEM ile malzemelerde yüzey görüntüsü ve morfolojisi, boyut ve boyut dağılımı, filmlerin ve ince kaplamaların kalınlığı, kimyasal bileşim ve nano ve mikro malzemelerin elementel analizi, kusurlar ve porozitiler hakkında bilgi sahibi olunur [109].

SEM mikroyapı incelemeleri için V6 ve V6Al3 porselen reçetelerinin kırık yüzeyleri ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır. Mikroyapılar 15kV’da EDS (Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi) bağlantılı Jeol Marka, JSM-5410 Model cihaz yardımıyla elde edilmiştir. (şekil 4.17.).



şekil 4.17. Taramalı elektron mikroskop cihazı.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

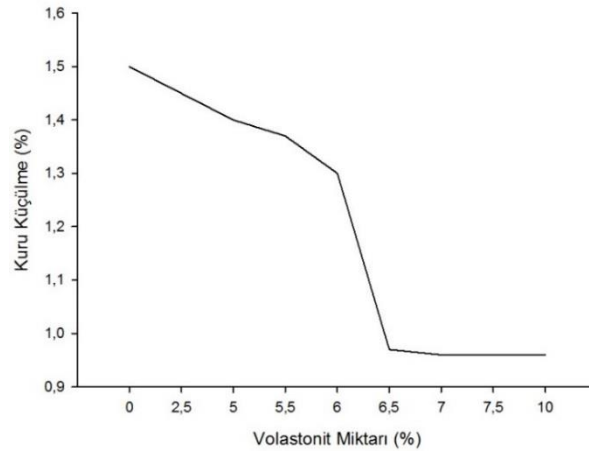
5.1. Kuru Küçülme ve Pişme Küçülmesi

Hazırlanan her bir birleşimin kurutma ve sinterleme sonrası yapılan ölçümlerden kuru ve pişme küçülme değerleri hesaplanmıştır. Kurutma ve pişme sonrasında elde edilen küçülme değerleri Tablo 5.1. de, bu sonuçlardan çizilen vollastonit artışına bağlı olarak oluşan kuruma küçülme grafiği Şekil 5.1.'de ve pişme küçülme grafiği de Şekil 5.2'de gösterilmektedir.

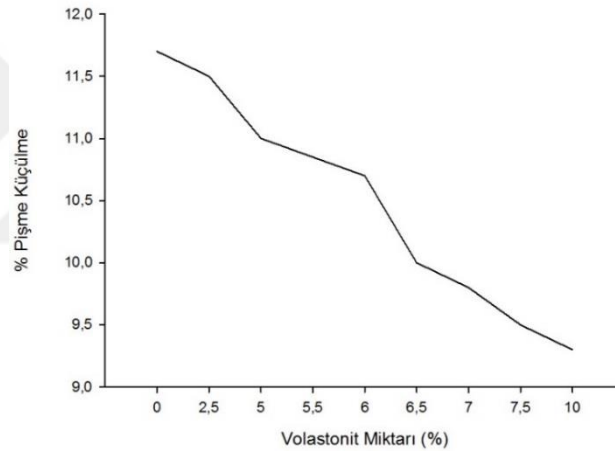
Tablo 5.1. Kuru ve pişme küçülme oranları.

Reçete Kodu	% Kuruma Küçülmesi	% Pişme Küçülmesi
V0	1,5	11,7
V2.5	1,45	11,5
V5	1,4	11
V5.5	1,37	10,85
V6	1,30	10,70
V6Al3	1,20	10,50
V6.5	0,97	10
V7	0,96	9,8
V7.5	0,96	10,5
V10	0,96	9,3

Vollastonit miktarı artıkça kuru küçülme ve pişme küçülme değerleri düşmektedir. Bu durumun düşük ısı genleşme katsayısına sahip olan vollastonitin bünyenin küçülme değerlerini düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [64,65]. %3 Alümina içeren V6Al3 numunesinde ise V6 numunesine göre % kuru küçülme ve yüzde pişme küçülmesinde bir miktar azalma görülmektedir.



Şekil 5.1. Vollastonit miktarının artışına bağlı olarak kuruma küçülmelerin değişimi.



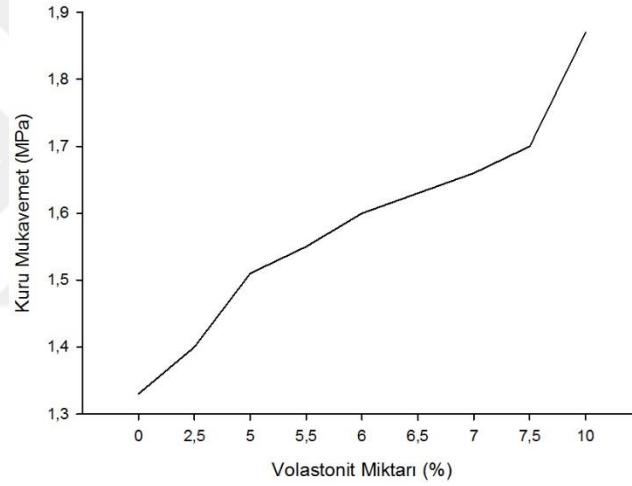
Şekil 5.2. Vollastonit miktarının artışına bağlı olarak pişme küçülmelerin değişimi.

5.2. Kuru Mukavemet ve Pişme Mukavemeti

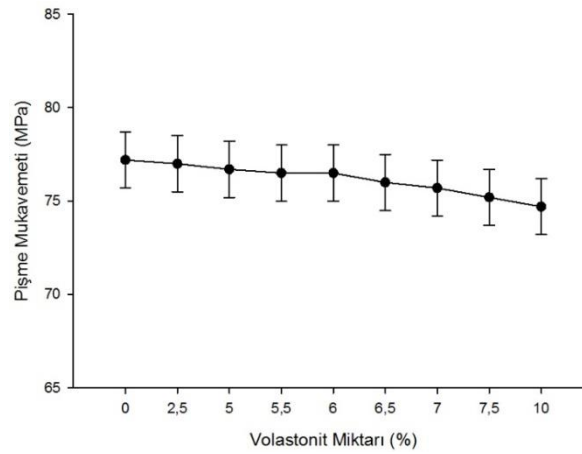
Deneyde kullanılan her bir bileşim kurutma ve pişirme sonrası üç nokta eğme deneyine tabi tutulmuş ve değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.2. de verilmiştir. Şekil 5.3’de vollastonit artışına bağlı olarak kuru mukavemet ve Şekil 5.4’de pişme mukavemet değerlerinin grafiği gösterilmiştir. Alümina ilavesinin V6 reçetesinin kuru mukavemete etkisi Şekil 5.5’de, pişme mukavemetine etkisi Şekil 5.6’da verilmiştir.

Tablo 5.2. Kuru ve pişme mukavemet değerleri.

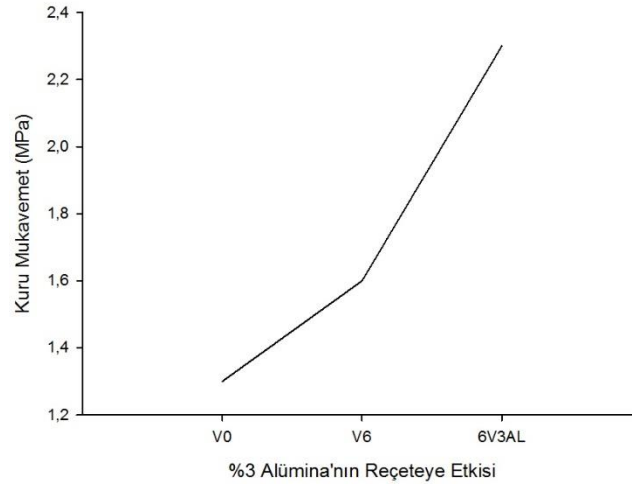
Reçete Kodu	Kuru Mukavemet (MPa)	Pişme Mukavemet (MPa)
V0	1,33	77,2 ± 1,5
V2.5	1,40	77,0 ± 1,5
V5	1,51	76,7 ± 1,5
V5.5	1,55	76,5 ± 1,5
V6	1,60	76,5 ± 1,5
V6A13	2,30	81,1 ± 1,5
V6.5	1,63	76,0 ± 1,5
V7	1,66	75,7 ± 1,5
V7.5	1,70	75,2 ± 1,5
V10	1,87	74,7 ± 1,5



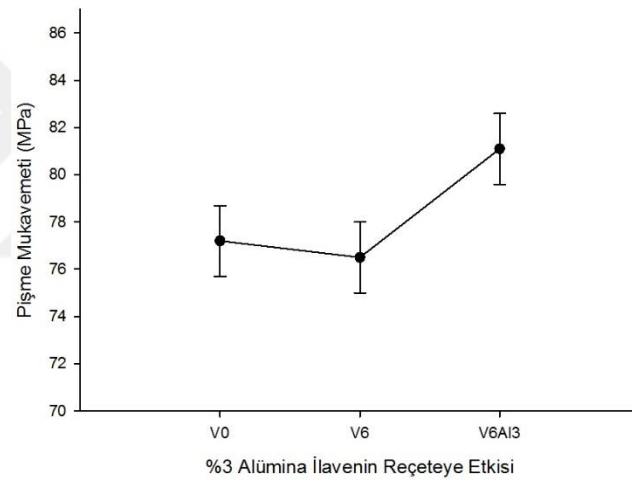
Şekil 5.3. Vollastonit miktarı artışına bağlı olarak kuru mukavemet değerlerin değişimi.



Şekil 5.4. Vollastonit miktarı artışına bağlı olarak pişme mukavemetlerin değişimi.



Şekil 5.5. %3 Alümina ilavesinin kuru mukavemete etkisi.



Şekil 5.6. %3 Alümina ilavesinin pişme mukavemetine etkisi.

Vollastonit miktarının artışı ile birlikte kuru mukavemet değerlerinde artış, pişme mukavemetinde az da olsa düşüş görülmektedir. Bu durum muhtemelen sinterlenme sırasında fluks malzemesi görevi de gören vollastonitin kristal/cam oranında düşüğe neden olmasından kaynaklanabilir. Kristal faz oranı arttıkça kemik porselenlerin mukavemet değerleri artış göstermektedir [84]. %3 Alümina ilavesi pişme mukavemetinde artışa yol açmaktadır. Standart V0 reçetesinde pişme mukavemeti 77.0 ± 1.5 MPa iken nihai V6Al3 reçetesinde ise 81.1 ± 1.5 MPa değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum Al_2O_3 'ün genel olarak porselen bünyelerde mukavemet artırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır [60,100,110].

5.3. Deformasyon Miktarı

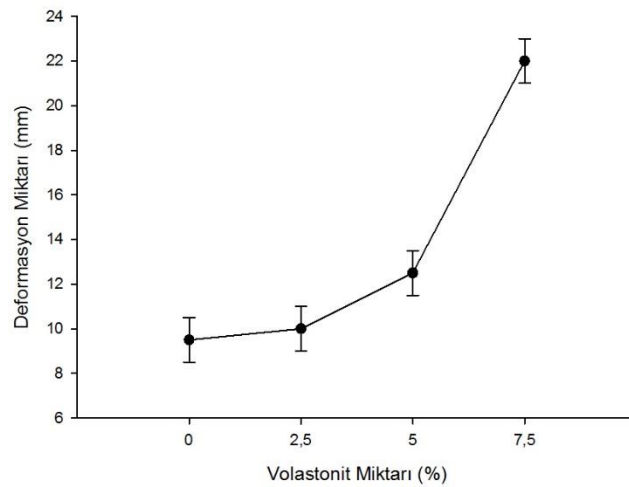
1260°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde deformasyon miktarları milimetrik kâğıt üzerinden ölçülmüştür. Kemik porselenlerde en önemli sorunlardan birisi deformasyon miktarının sinterleme sıcaklığındaki birkaç derecelik değişimde bile çok farklı sonuçlar gösterebilmesidir. Kemik porselenin sinterleme atmosferi, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresinin çok iyi bir şekilde kontrol edilmelidir [81,82].

İlk olarak 1260°C sıcaklıkta sinterlenen %2.5, %5, %7.5 ve %10 vollastonit içeren numunelerin deformasyon değerleri incelenmiştir.

Deformasyon sonuçları Tablo 5.3.'de, bu sonuçlardan çizilen vollastonitin artışına bağlı olarak oluşan deformasyon miktar grafiği de Şekil 5.7.'da gösterilmektedir.

Tablo 5.3. V0, V2.5, V5, V7.5 ve V10 reçetelerinin deformasyon miktarı.

Reçete Kodu	Deformasyon miktarı (mm)
V0	9,5 ± 1
V2.5	10 ± 1
V5	12,5 ± 1
V7.5	22 ± 1
V10	yapıştı

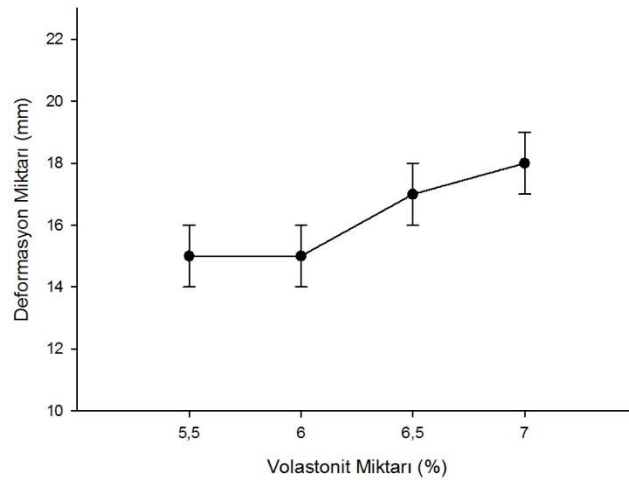


Şekil 5.7. V0, V2.5, V5, V7.5 ve V10 reçetelerinde vollastonit miktarıyla deformasyon değişimi.

%49 Kemik külü içeren VO reçetesinde deformasyon miktarı $9,5 \pm 1$ mm olurken vollastonit miktarı artış gösterdikçe deformasyon direnci düşmektedir. Fluks malzemesi olarak da kullanılan vollastonit artışı ile birlikte kristal/cam faz oranında meydana gelen azalmayla birlikte deformasyon miktarının arttığını düşünülmektedir [86]. Işık geçirgenliği sonuçları da dikkate alınarak V5 ile V7.5 arasında yeni reçetelerin yapılmasına karar verilmiştir. Yeni reçetelerde %5.5, %6, %6.5, %7 oranlarında kemik külü yerine vollastonit kullanılmıştır. Bu bileşimler, V7.5 bileşiminde en yüksek ışık geçirgenliği elde edildiği için düşünülmüştür. Ayrıca kriterler içerisinde olan deformasyon miktarlarının iyileştirilmesinin mümkün olabileceği de düşünülmüştür. 1260°C’de pişirilen reçetelerin deformasyon miktarları Tablo 5.4.’de gösterilmektedir. Şekil 5.8.’da bu bileşimlerin deformasyon miktarının grafiği verilmiştir.

Tablo 5.4. V5.5, V6, V6.5 ve V7 reçetelerinin deformasyon miktarı.

Reçete Kodu	Deformasyon miktarı (mm)
V5.5	15 ± 1
V6	15 ± 1
V6.5	17 ± 1
V7	18 ± 1



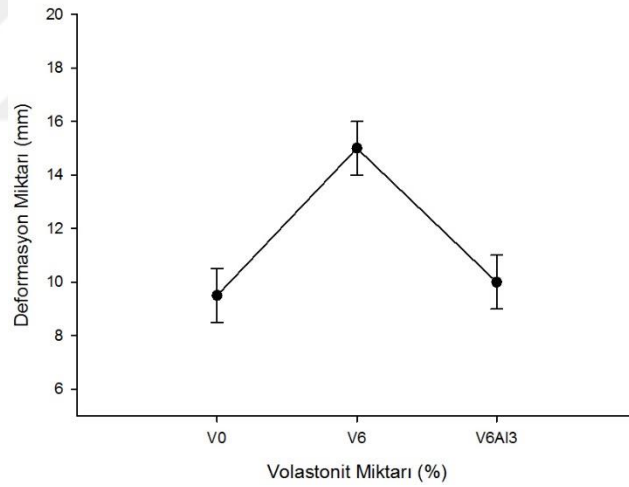
Şekil 5.8. V5.5, V6, V6.5 ve V7 reçetelerinde vollastonit miktarlarıyla deformasyonun değişimi.

Ölçümler sonucunda V5.5 ve V6 reçetelerin deformasyon miktarlarının aynı olduğu görülmüş ve V6 reçetesi üzerine çalışılmasına karar verilmiştir.

V6 reçetesinde %6 vollastonit deformasyon direncinin düşürmektedir. Aynı anda reçetede fluks malzemesinin miktarının da yüksek oluşundan dolayı feldspat oranının düşürülmesine karar verilmiştir. Feldspat içerdiği alümina oranında düşeceğinden reçeteye %3 feldspat yerine %3 alümina girilmiştir. Alüminanın yüksek sıcaklık direnci ve yüksek sertliği özelliklerinden yararlanmak için kullanılmasına karar verilmiştir [84]. Alüminanın V6 reçetesinin deformasyonuna etkisi Tablo 5.5.'de, grafiği de Şekil 5.9.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.5. %3 Alüminanın V6 reçetesinde deformasyon miktarına etkisi.

Reçete Kodu	Deformasyon miktarı (mm)
V6	15 ± 1
V6Al3	10 ± 1



Şekil 5.9. %3 Alüminanın V6 reçetesinde deformasyon miktarına etkisi.

V6 reçetesine %3 Alümina ilave edilerek deformasyon direncinde artış meydana geldiği görülmüştür ve deformasyon miktarının 10 ± 1 mm olduğu tespit edilmiştir. Işık geçirgenliğinde düşüş meydana getirebileceğinden dolayı daha yüksek alümina kullanılmamıştır.

5.4. Su Emme

Su emme testleri BS EN 1217 ‘‘ Gıdalarla temas eden malzemeler; seramik ürünlerin su emmesinin test metodu’’ standardına göre yapılmıştır. Yapılan testlere göre tüm reçetelerimizin su emme değeri %0,001 geçmemektedir.

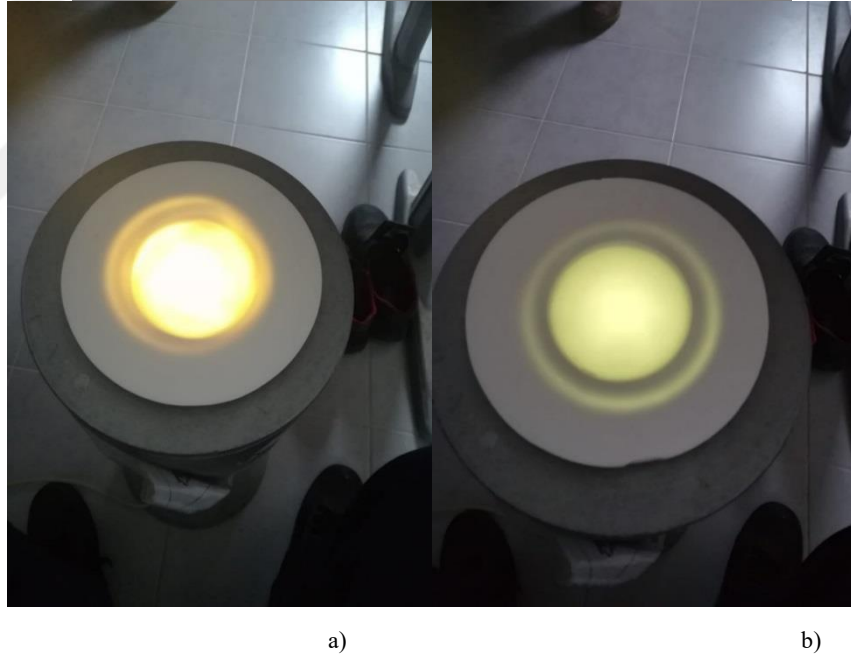
5.5. Işık Geçirgenliği

Kemik porselenlerden arzu edilen en önemli özellik ışık geçirgenliğinin yüksek olmasıdır. Kemik porselenlerde ışık geçirgenliğini sağlayan fazlar cam ve anortit fazıdır. Anortit fazının kırılma indeksi (1,58) cam fazının kırılma indeksi (1,51) yakın olduğundan porselenlerin ışık geçirgenliğinde artışa sebep olmaktadır [80]. Çalışmalar sırasında V10 reçetenin tabağında sinterlenme sırasında kasetlere yapışma olduğu için sonucu ışık geçirgenliği ölçülemedi. En yüksek ışık geçirgenliği %7.5 vollastonit içeren V7.5 reçetesinde ölçülmüştür. Bu durumun vollastonit miktarındaki artışla birlikte artan cam fazından kaynaklandığı düşünülmektedir. Camsı faz oranı arttıkça ışık geçirgenliğini olumsuz etkileyen ve 1,62 kırılma indisi sahip β -TCP kristal fazının oranında düşmektedir [81,83]. Fakat V7.5 reçetesi yüksek deformasyon verdiğinden dolayı deformasyon oranının daha düşük olup ışık geçirgenliğin standarda göre yine yüksek değer gösteren V6 reçetesi üzerinde karar verilmiştir. V6 reçetesinde meydana gelen deformasyonu düşürmek amacıyla da reçeteye %3 alümina girilmiştir. Fakat alüminanın hem kırılma indisinin 1,76 olmasının yanı sıra kristallenme miktarında da artışa neden olabileceğinden dolayı ışık geçirgenliğinde azalma görülmüştür [83] (Şekil 5.10 a).

Porselen bünyeye vollastonitin getirdiği sarımsı renk nedeniyle %0,02 oranında mavi boya girilerek renginin değiştirilmesine çalışılmıştır. Bununla birlikte mavi boya sonrası bünyenin ışık geçirgenliğinde düşüş meydana gelmekle birlikte standart reçeteye yakındır. (Şekil 5.10 b). Tablo 5.6’de tüm reçetelerin ışık geçirgenlik değerleri verilmiştir.

Tablo 5.6. Işık geçirgenliği değerleri.

Reçete Kodu	Işık Geçirgenliği (LUX)
V0	230
V2.5	250
V5	248
V5.5	245
V6	297
V6A13	252
V6A13MB	220
V6.5	272
V7	257
V7.5	347
V10	Ölçüm alınamadı.



Şekil 5.10. Porselenlerin ışık geçirgenlikleri a) V6A13 reçetesi b) V6A13MB reçetesi.

5.6. Renk Değerleri

CIE $L^*a^*b^*$ renk ölçüm değerlerine göre vollastonit miktarı arttıkça porselen numunelerin L değerinde düşüş meydana gelirken b değerinde yani sarı değerinde artış meydana gelmektedir. Bu durum vollastonitin miktarı arttıkça beyazlatıcı bir

etki yapan kemik külündeki fosfat (P_2O_5) oranının düşmesinden dolayıdır. Fosforik asidin bünyeye içerisinde olabilen demir oksidi renksizleştirdiği bilinmektedir [84]. V6Al3 reçetesinde arzu edilen deformasyon direnci ve ışık geçirgenliğine ulaşınca bünyenin sarımsı halinin giderilerek yeşilimsi bir renk alması hedeflendi. Bunun için farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunlar; demir ve titanyum oranı düşük vollastonit kullanılması, daha yüksek kaliteye sahip kaolinlerin kullanılması veya çok az oranlarda boya kullanılması şeklindedir. Vollastonit veya kaolinin değiştirilmesi durumunda yeni reçeteler oluşacağı ve birçok deney tekrarlanacağı için bünyeye çok az miktarda boya girilmesine karar verildi. Bünyedeki sarımsı renginin giderilmesi ve daha yeşilimsi renk elde edilmesi için porselen bünye reçetesine %0,02 oranında mavi renk eklenmiştir. (V6Al3MB reçetesi). Mavi renk, sarı renkle birleşerek yeşilimsi renk vermektedir. Tablo 5.7’de CIE L^*a^*b değerleri verilmektedir.

Tablo 5.7. Reçetelerin CIE L^*a^*b değerleri.

Reçete Kodu	L	a	b
V0	95,41	0,77	2,10
V2.5	94,76	0,81	2,62
V5	93,43	0,84	3,25
V5.5	93,70	0,82	3,30
V6	93,61	0,80	3,60
V6Al3	93,40	0,80	3,90
V6Al3MB	93,20	-0,50	2,00
V6.5	93,60	0,80	3,65
V7	93,60	0,81	3,70
V7.5	93,70	0,80	3,75
V10	93,48	0,60	4,13

5.7. Termal Genleşme Katsayı Analizi

260°C’de sinterlenen porselenlerde, reçetedeki vollastonit miktarı arttıkça termal genleşme katsayılarında düşüş gözlenmiştir. Vollastonit oranı arttıkça kristal/cam oranında düştüğü için termal genleşme katsayılarında da azalma olmaktadır. Vollastonit miktarı arttıkça termal genleşme katsayısına negatif etki eden β -TCP faz

oranını azalmakta ve böylece termal genleşme katsayısında da düşüş görülmektedir [80]. Tablo 5.8’de tüm reçetelerin termal genleşme katsayı değerleri verilmiştir.

Tablo 5.8. Reçetelerin termal genleşme katsayı değerleri ($\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

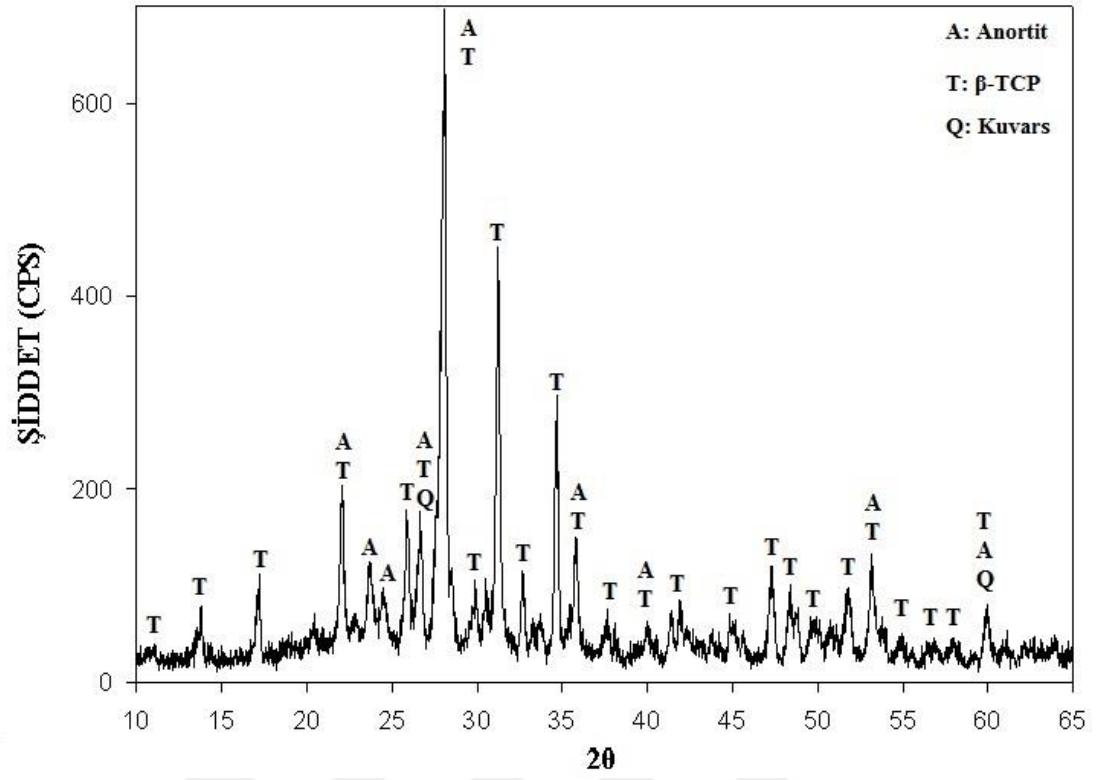
Reçete Kodu	CTE
V0	90,43
V2.5	88,72
V5	86,71
V5.5	86,26
V6	85,85
V6Al3	84,10
V6.5	85,44
V7	85,13
V7.5	84,80
V10	83,52

5.8. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

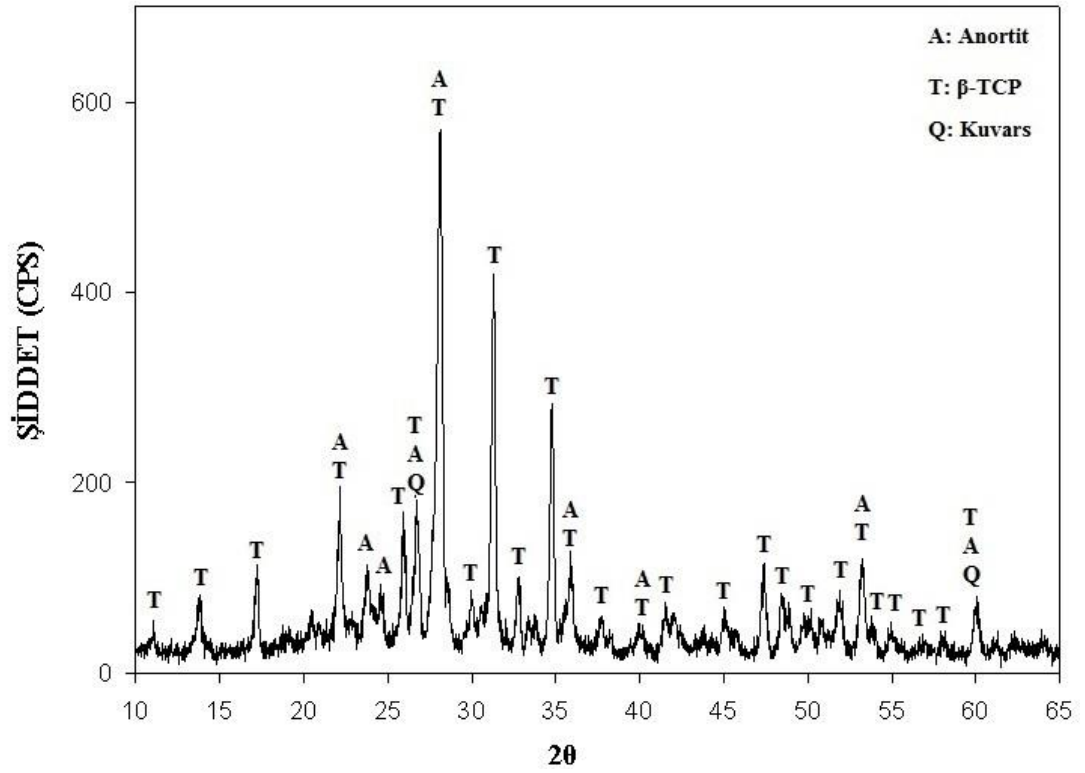
Standart kemik porselen reçetesinin XRD analizinde (V0) anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), kuvars (SiO_2) ve cam fazı içerdiği tespit edilmiştir. Işık geçirgenliği veren fazlar cam ve anortit fazıdır. β -TCP fazı ise ışık geçirgenliği düşürmektedir, fakat fosfor demirle birleşerek porselende daha beyaz bir görünüm sağlamaktadır [81,84].

Sinterlenmiş porselen reçetelerde vollastonit miktarının artışına bağlı olarak oluşan kristal fazlar XRD analizleri ile belirlenmiştir (Şekil 5.11-5.15.).

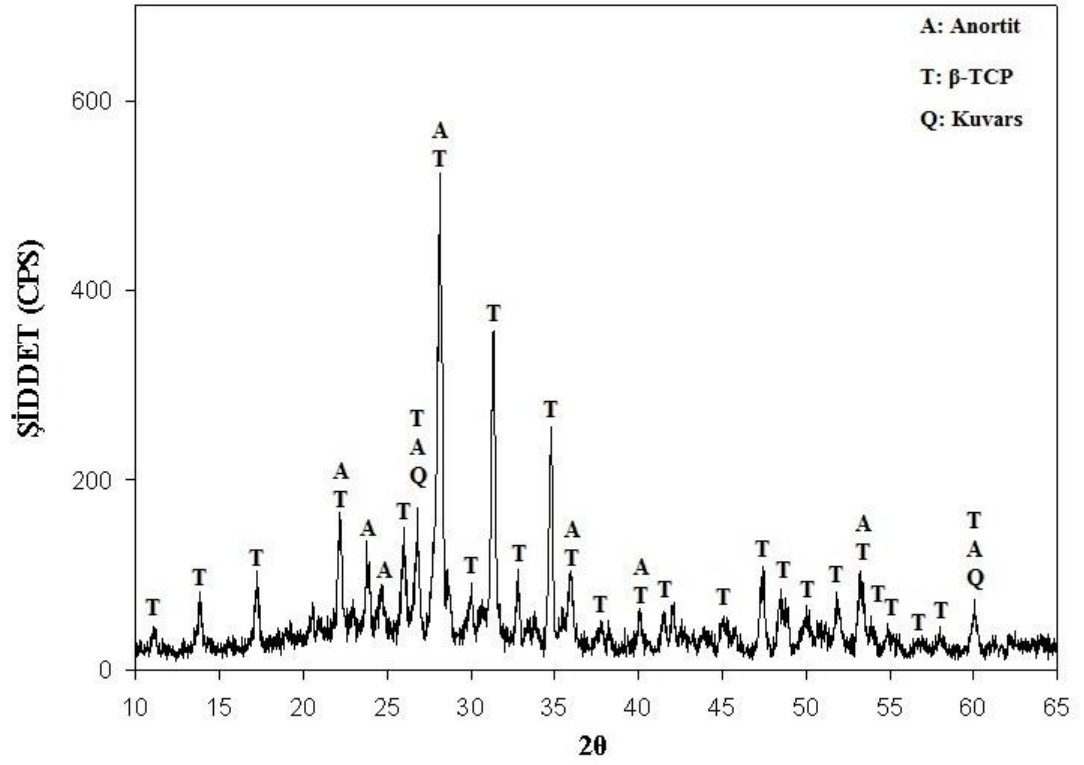
Reçetelerin yapılan XRD sonuçlarına göre vollastonit miktarı artış gösterdikçe kristal faz şiddetlerinde azalma göze çarpmakta olup bu da camsı fazın arttığına işaret etmektedir. Genel olarak vollastonit artışıyla kristal pik şiddetlerinde görülen azalma β -TCP’de de gözlenmektedir. XRD sonuçlarına göre kristallenmenin azalıp cam fazının artış göstermesi ışık geçirgenlik değerlerinin artışını desteklemektedir. Diğer piklerle birlikte β -TCP kristal pikinin düşüş göstermesi ise renk değerlerinde düşüşün normal olduğunu ve onu desteklediğinin bir göstergesidir.



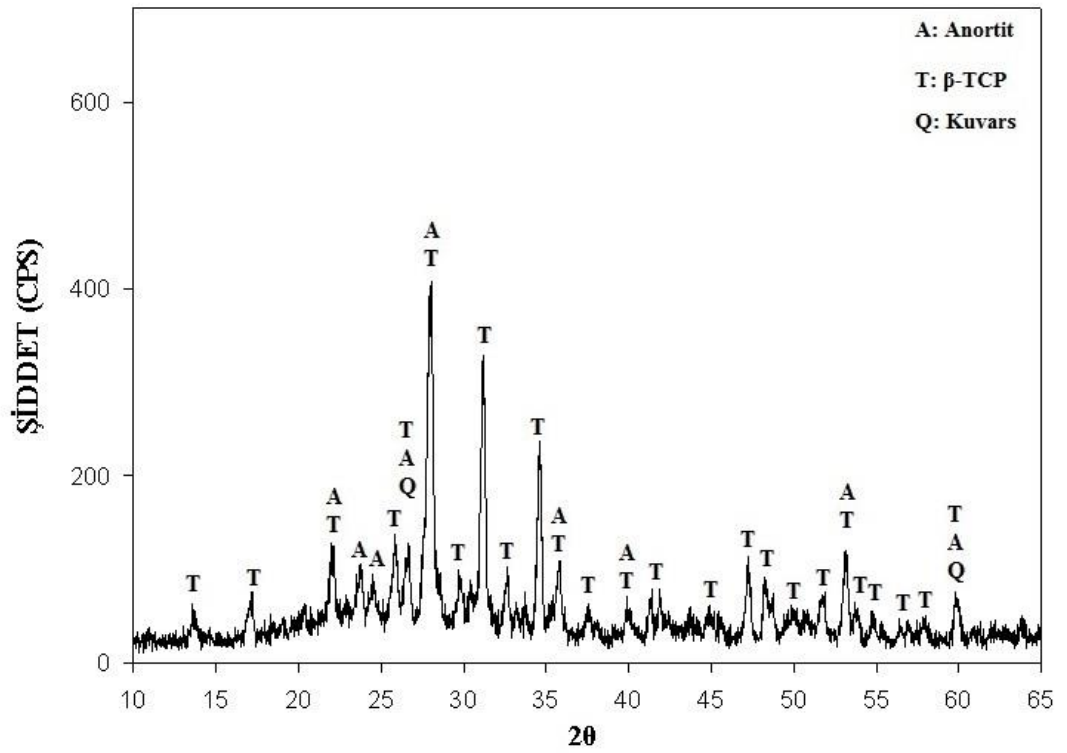
Şekil 5.11. V0 standart porselen reçetesinin XRD analizi.



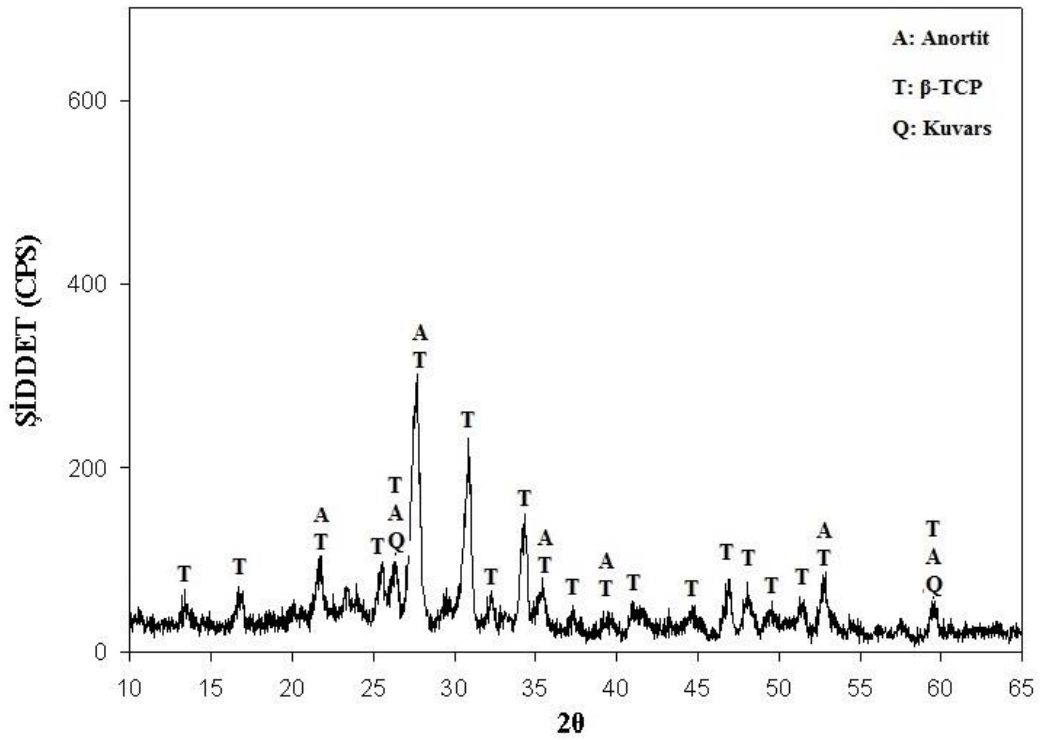
Şekil 5.12. V2.5 porselen reçetesinin XRD analizi.



Şekil 5.13. V5 porselen reçetesinin XRD analizi.



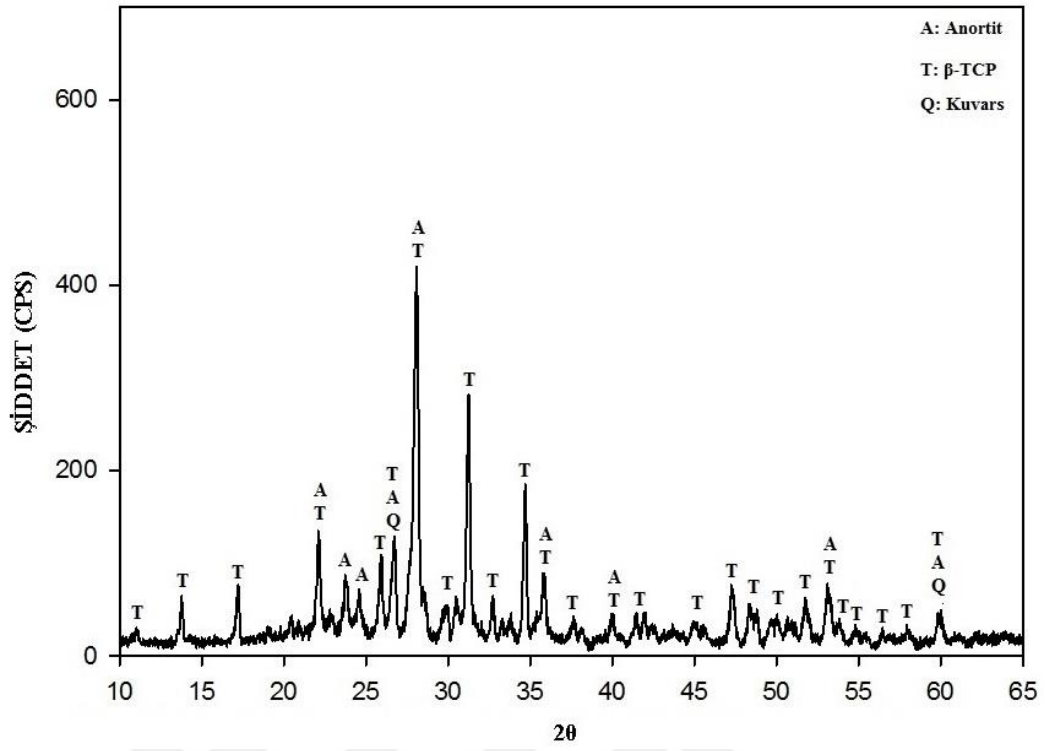
Şekil 5.14. V7.5 porselen reçetesinin XRD analizi.



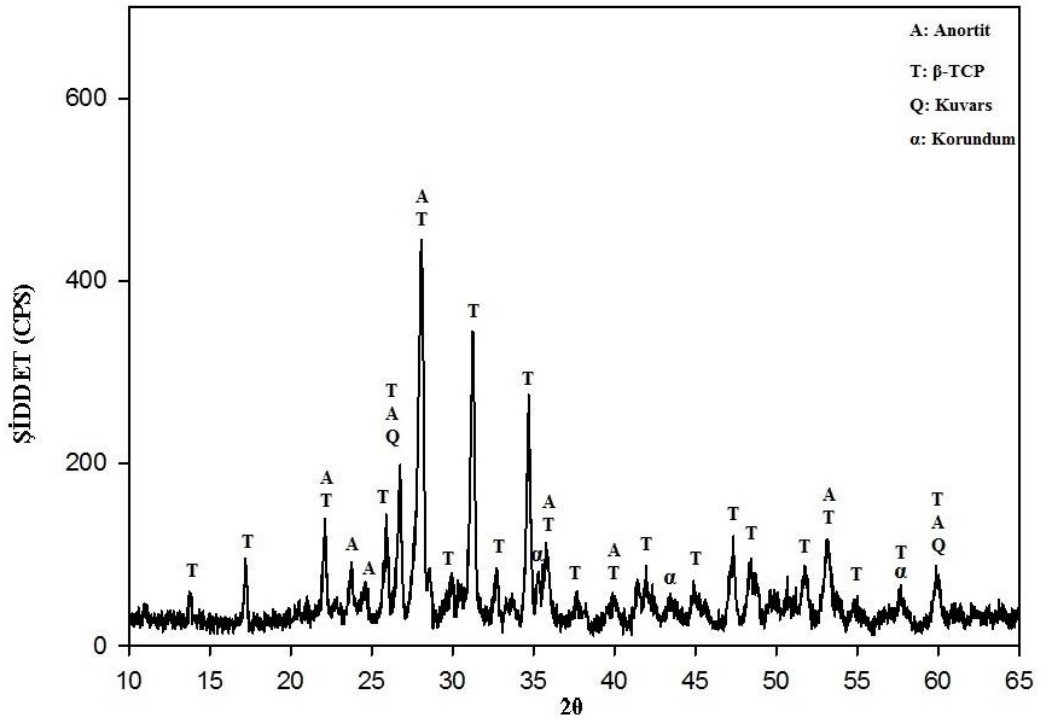
Şekil 5.15. V10 porselen reçetesinin XRD analizi.

Işık geçirgenliği sonuçları dikkate alınarak hazırlanan V6 reçetesinin XRD analizinde anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve kuvars (SiO_2) fazları tespit edilmiş olup ayrıca kristal/cam oranının V5 ile V7.5 arasında olduğu görülmüştür (Şekil 5.16.).

V6 reçetesinin deformasyon miktarlarını iyileştirilmesi için %3 feldspat yerine ilave edilen %3 alümina ilaveli V6Al3 reçetesinin XRD analizinde anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), kuvars (SiO_2) ve korundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) fazı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, V6Al3 reçetesinin XRD analizinden kristal/cam faz oranında artış gözlenmiştir (V6 reçetesine göre). V6Al3 reçetesinin XRD analizinde (Şekil 5.17.) gözlenen kristal pik şiddetlerinin azalma eğilimi ışık geçirgenlik değerlerinin düşüşünü desteklemektedir. Işık geçirgenliğindeki bu azalmanın sebebi; cam fazı (1,50), anortit (1,58) ve β -TCP (1,62) fazlarına göre alüminanın daha yüksek kırılma indisine (1,765) sahip olmasıdır [83].



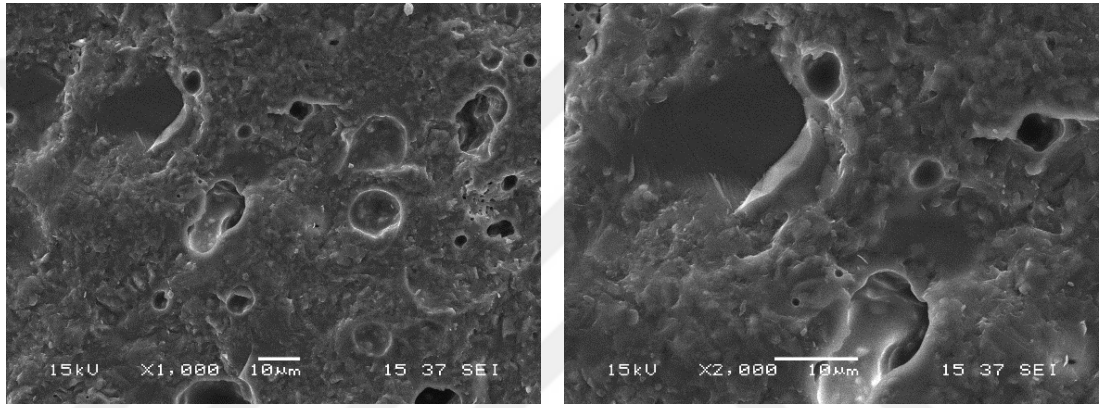
Şekil 5.16. V6 porselen reçetesinin XRD analizi.



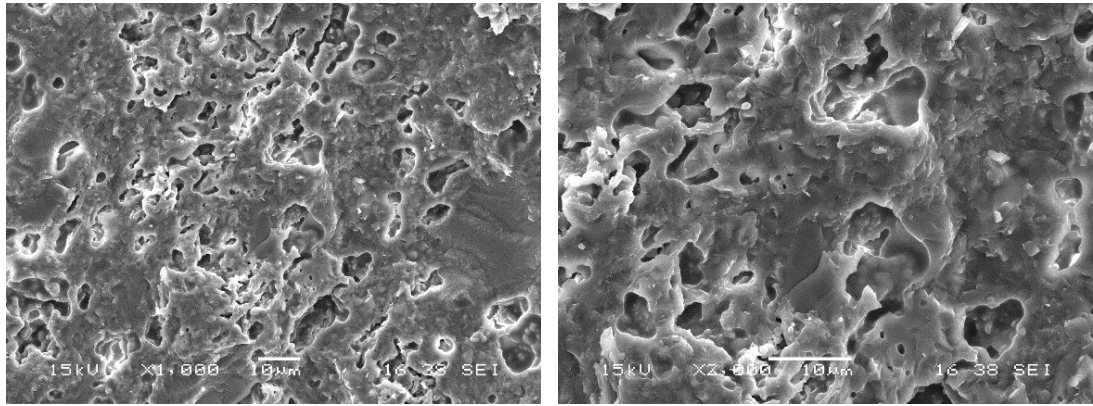
Şekil 5.17. V6Al3 porselen reçetesinin XRD analizi.

5.9. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

V6 porselen reçetesinin SEM mikroyapısında (Şekil 5.18.) geniş karanlık alanın serbest kuvars fazı, küresel parlak tanelerin β -TCP fazı olduğu düşünülmektedir [81]. V6Al3 porselen reçetesinin SEM mikroyapısında (Şekil 5.19.) ise %3 Al_2O_3 ilavesiyle birlikte geniş serbest SiO_2 'nin Al_2O_3 ve CaO ile reaksiyona girerek anortit fazını oluşumuna katkı yaptığı, kristal oluşumlarının arttığı ve kuvars tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir [83].

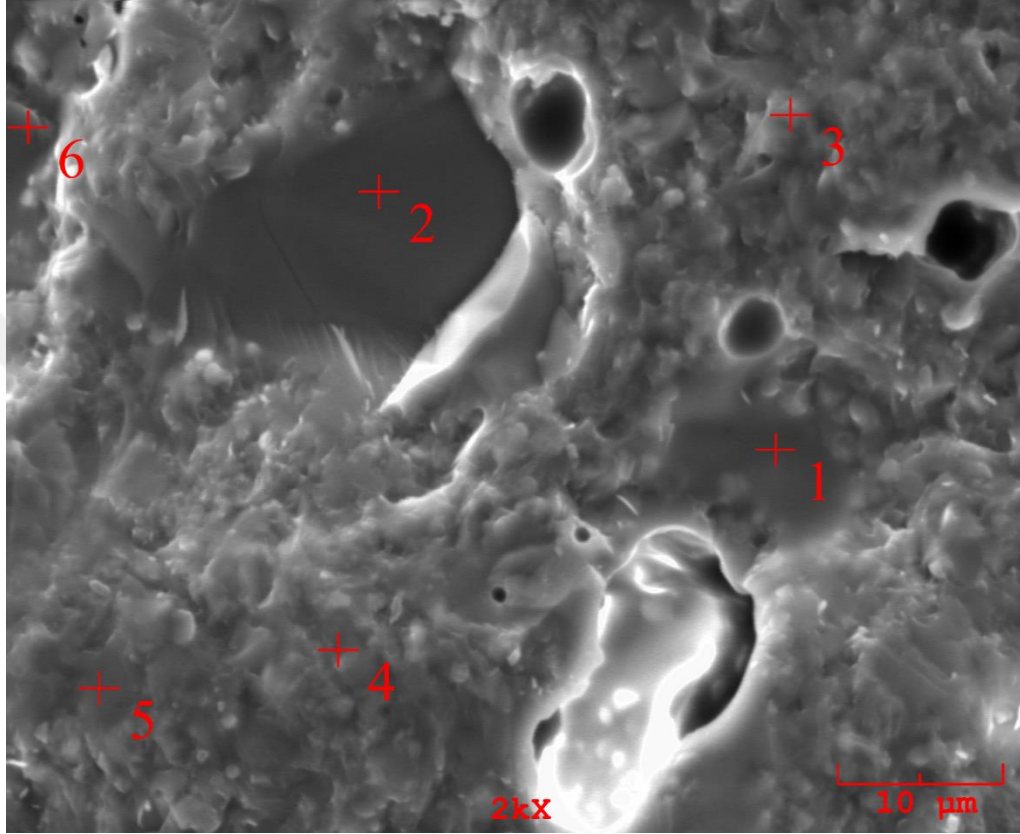


Şekil 5.18. V6 porselen reçetesinin SEM mikroyapı görüntüleri.

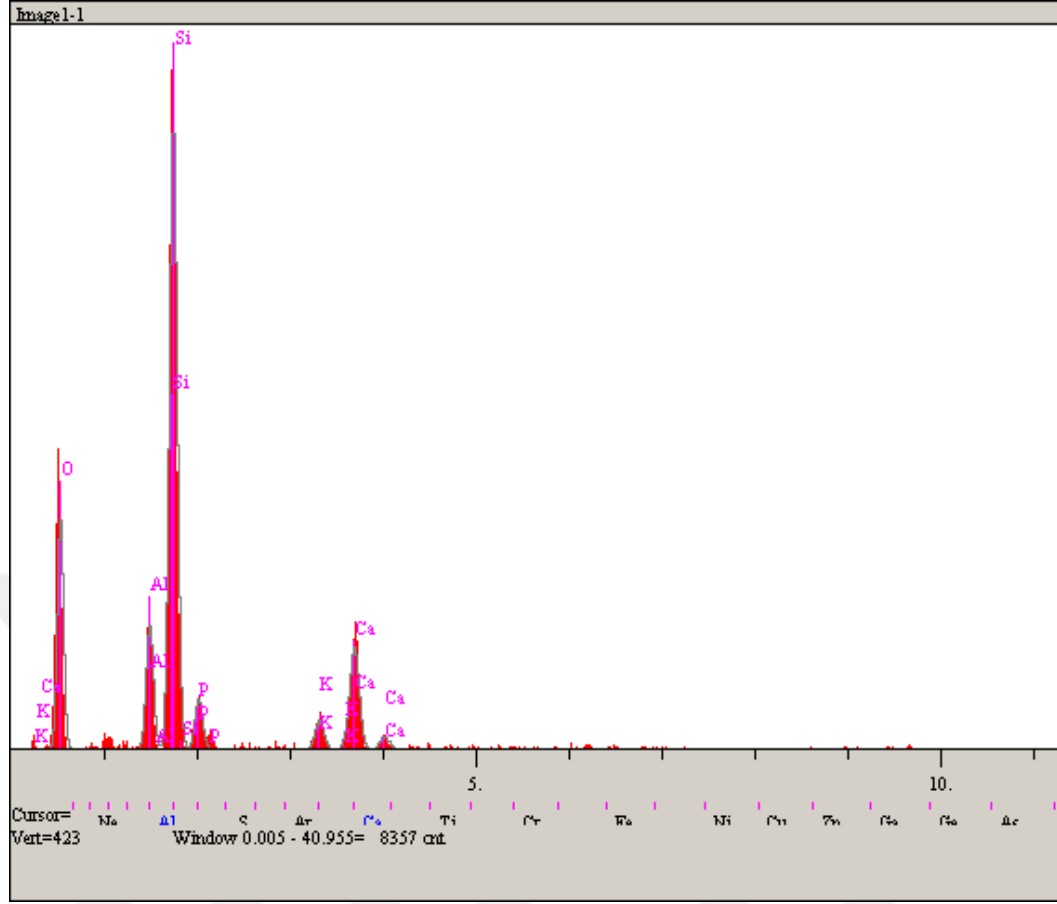


Şekil 5.19. V6Al3 porselen reçetesinin SEM mikroyapı görüntüleri.

SEM analizlerine paralel olarak V6 porselen reçetesinin SEM mikroyapısında nokta ve genel analizler şeklinde EDS  l  m  de gerçekleştirilmiştir ( ekil 5.21-5.26). V6 porselendeki EDS analizleri aşağıda verilen SEM mikroyapısındaki değişik noktalardan alınmıştır.

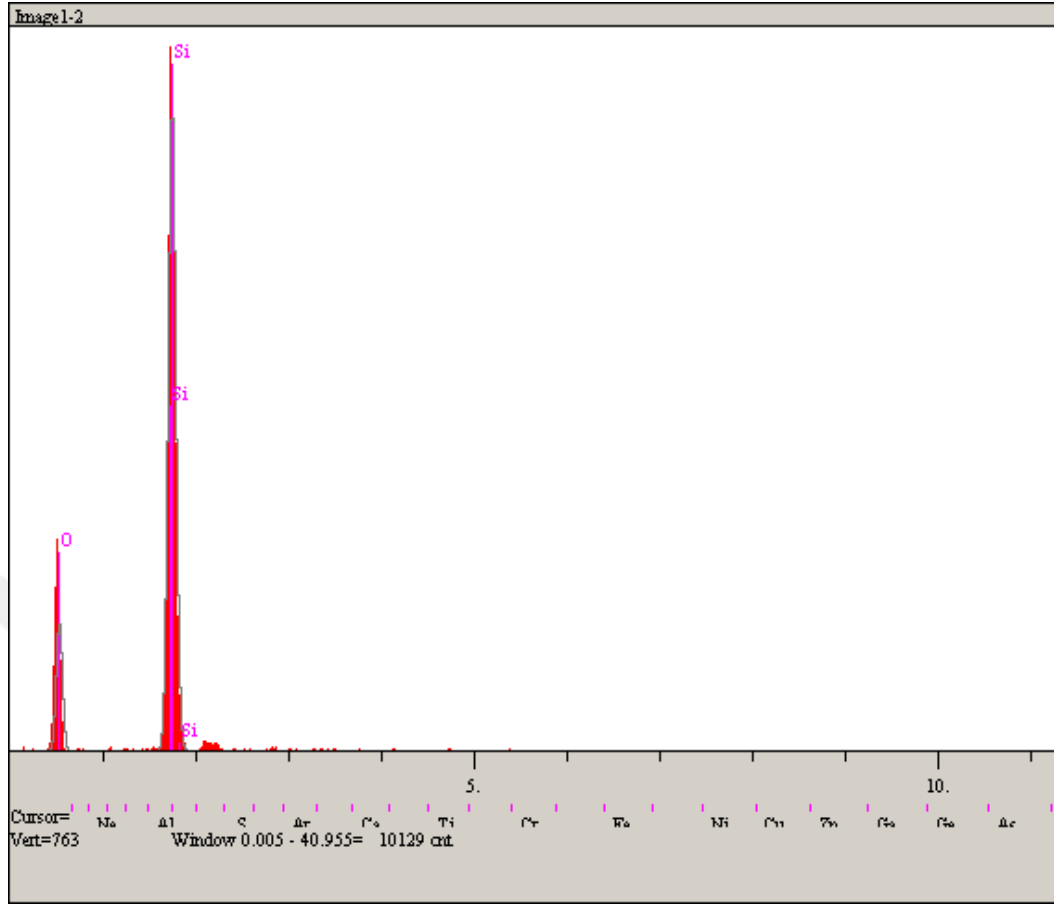


Şekil 5.20. EDS analizi yapılan V6 porselen reçetesinin SEM mikroyapı ve analiz noktaları görüntüsü.



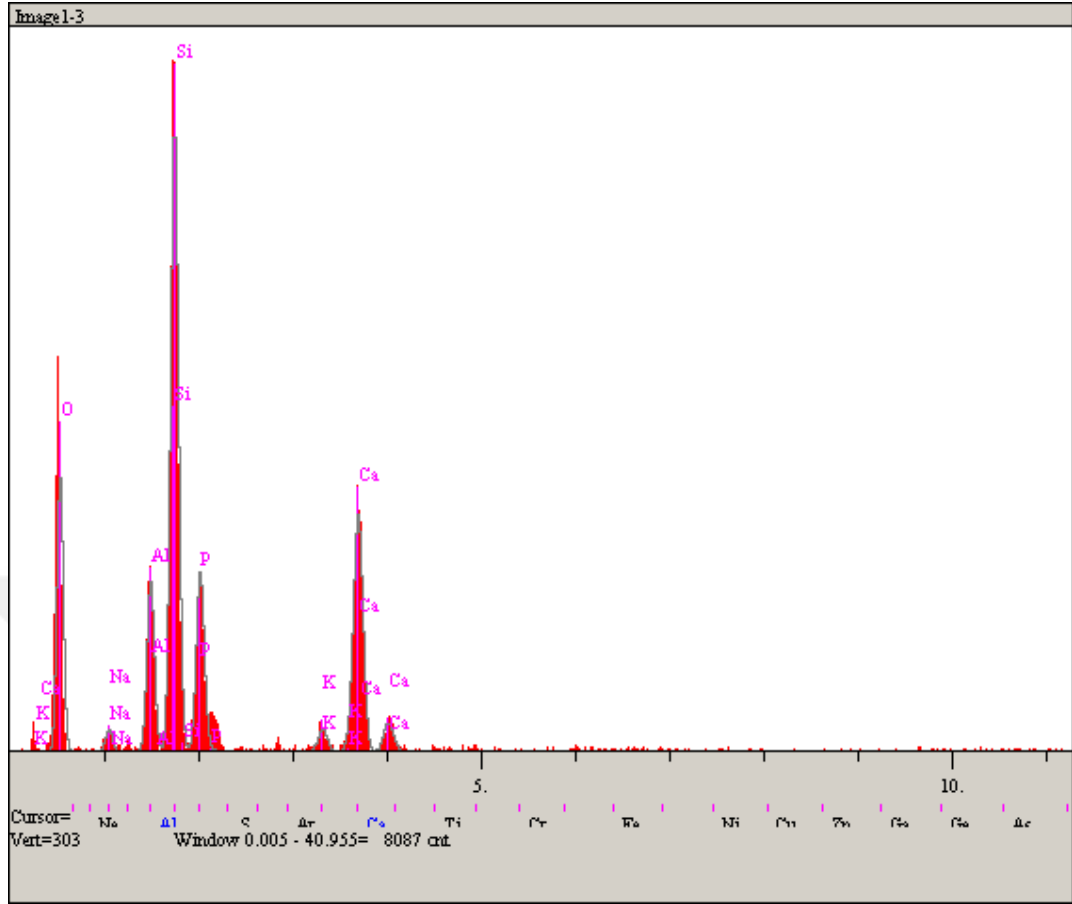
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	114.87	6.777	40.459	wt.%	
Al	Ka	72.73	5.393	6.544	wt.%	
Si	Ka	381.92	12.358	35.304	wt.%	
P	Ka	31.78	3.565	4.043	wt.%	
K	Ka	20.53	2.865	2.717	wt.%	
Ca	Ka	77.05	5.551	10.932	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.21. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 1 nolu bölgenin EDS analizi.



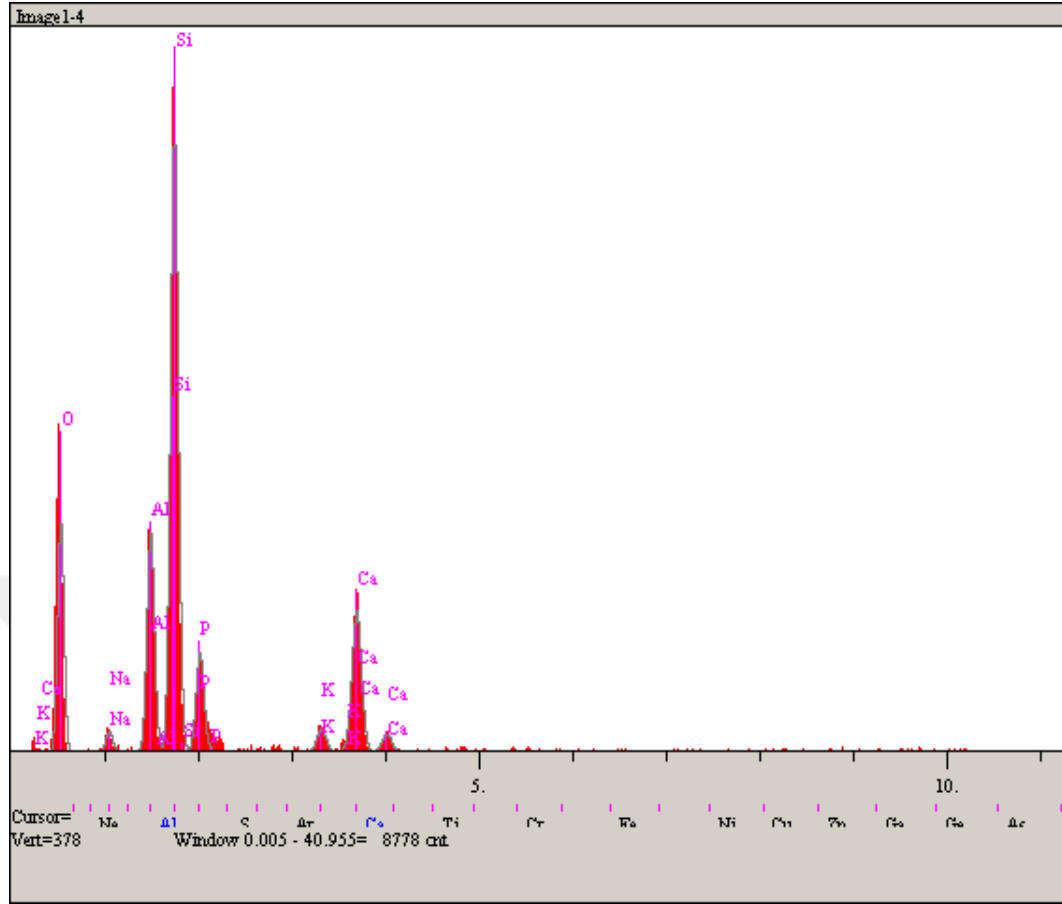
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	116.27	6.819	35.862	wt.%	
Si	Ka	707.71	16.823	64.138	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.22. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 2 nolu bölgenin EDS analizi.



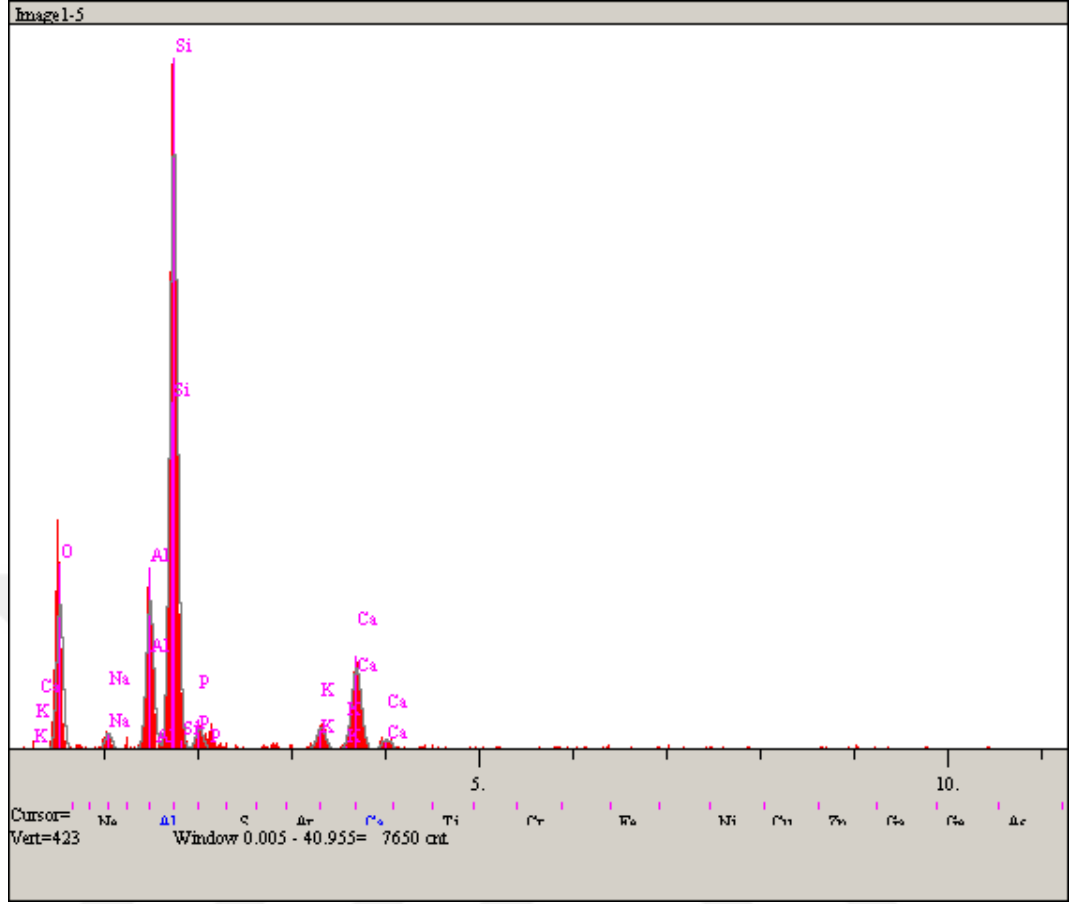
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	98.64	6.279	38.731	wt.%	
Na	Ka	8.65	1.860	1.115	wt.%	
Al	Ka	70.64	5.314	6.452	wt.%	
Si	Ka	273.08	10.448	25.204	wt.%	
P	Ka	80.56	5.675	9.480	wt.%	
K	Ka	11.31	2.126	1.452	wt.%	
Ca	Ka	126.60	7.114	17.565	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.23. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 3 nolu bölgenin EDS analizi.



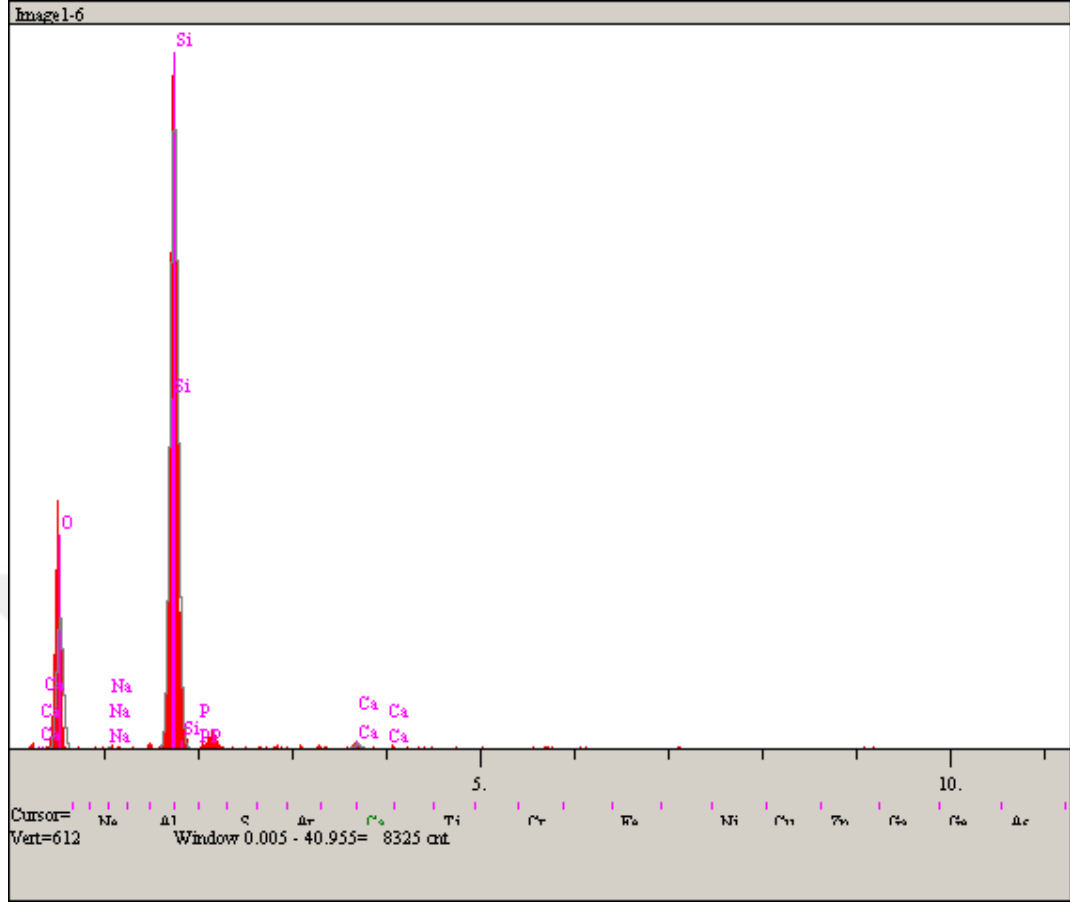
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	102.25	6.395	36.495	wt.%	
Na	Ka	10.10	2.009	1.218	wt.%	
Al	Ka	114.08	6.755	9.965	wt.%	
Si	Ka	335.47	11.583	30.977	wt.%	
P	Ka	55.00	4.690	6.694	wt.%	
K	Ka	14.43	2.402	1.848	wt.%	
Ca	Ka	93.38	6.111	12.804	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.24. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20'de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 4 nolu bölgenin EDS analizi.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	73.29	5.414	32.476	wt.%	
Na	Ka	9.21	1.919	1.331	wt.%	
Al	Ka	86.29	5.875	9.169	wt.%	
Si	Ka	368.68	12.143	41.727	wt.%	
P	Ka	13.23	2.300	2.136	wt.%	
K	Ka	16.39	2.560	2.652	wt.%	
Ca	Ka	60.88	4.935	10.510	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.25. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 5 nolu bölgenin EDS analizi.



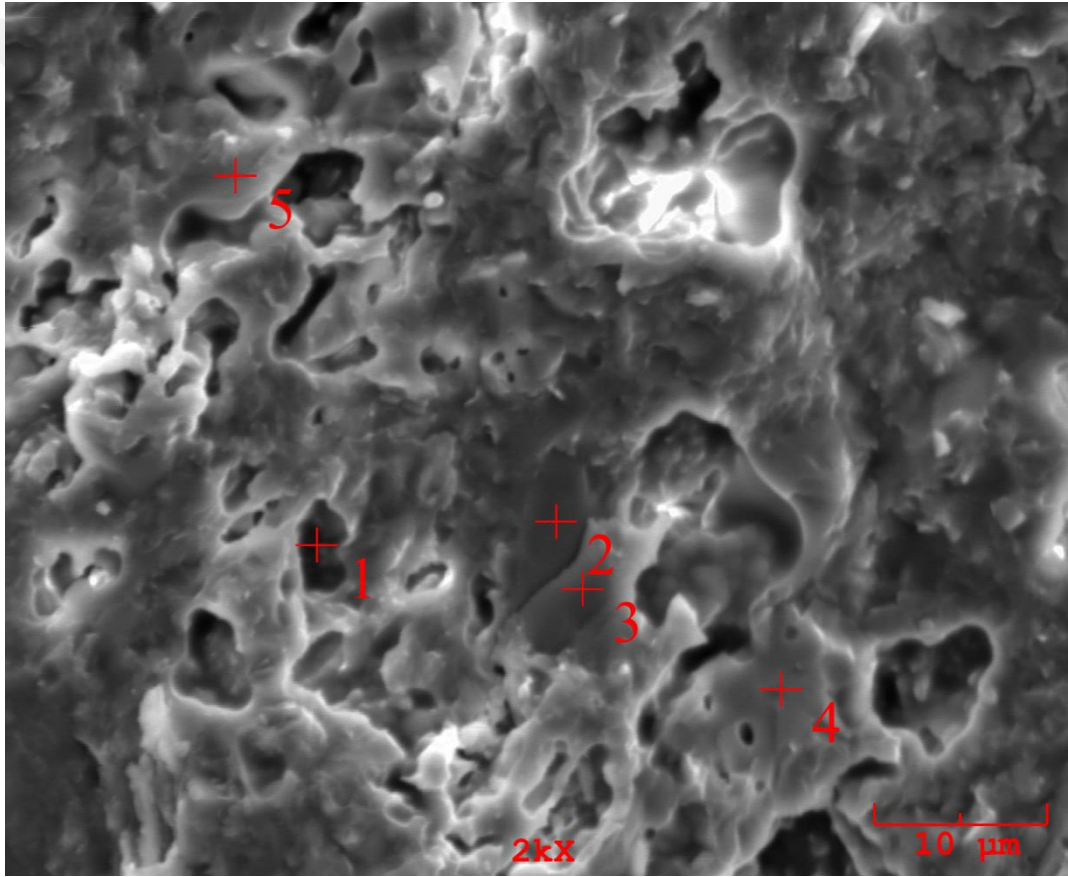
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	95.78	6.189	36.642	wt. %	
Na	Ka	1.42	0.752	0.216	wt. %	
Si	Ka	555.17	14.901	61.798	wt. %	
P	Ka	1.28	0.714	0.245	wt. %	
Ca	Ka	5.75	1.517	1.099	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.26. V6 porselen reçetesinin Şekil 5.20’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 6 nolu bölgenin EDS analizi.

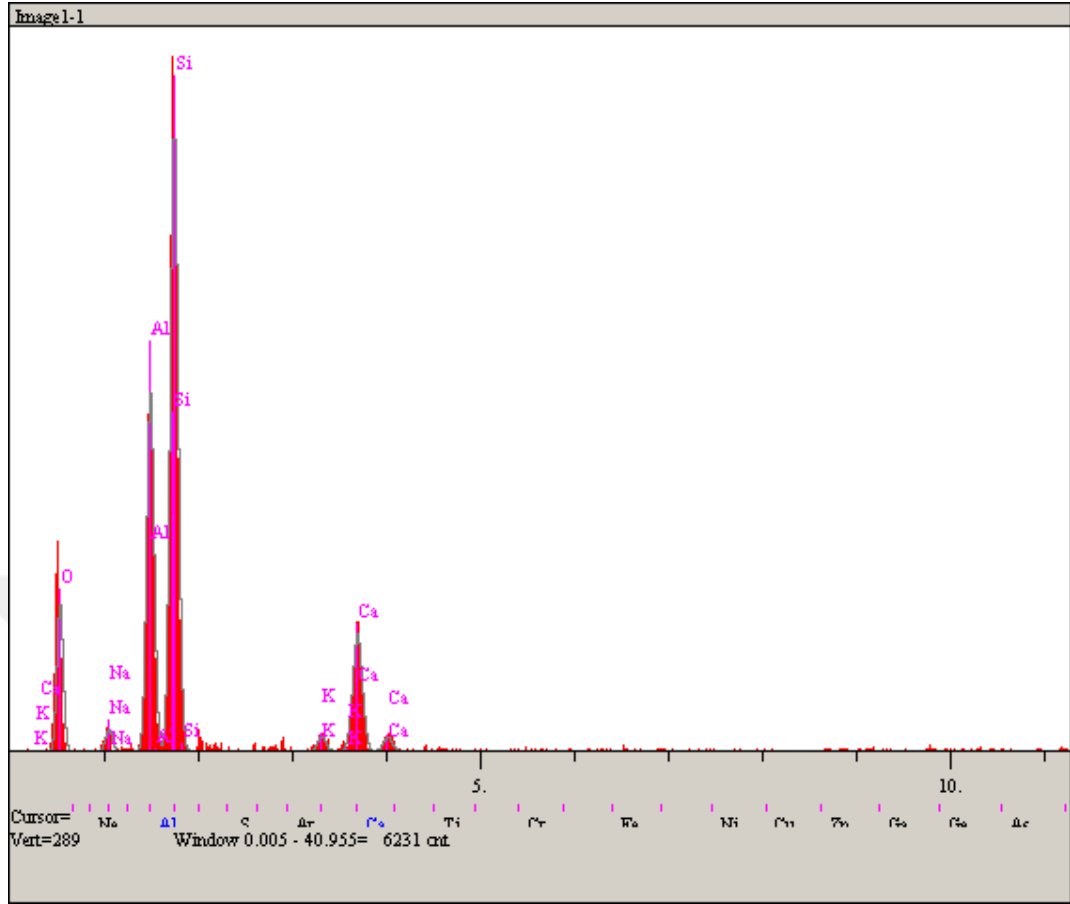
Şekil 5.20’deki 1 nolu bölgede Si, O, Ca, ve Al pikleri fazla olduğundan muhtemelen Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) fazına ait olduğu düşünülmektedir (Şekil 5.21). 2 nolu bölgede sadece Si ve O olması Kuvarsın (SiO_2) mevcut olduğuna göstermektedir (Şekil 5.22.). 3 nolu bölge de Si, O, Ca, Al ve P piklerinin şiddetli olduğundan muhtemelen Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) ve β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) fazlarını işaret

etmektedir (Şekil 5.23.). 4 nolu bölgenin 3 nolu bölgeyle benzer olduğu görülüp, Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) ve β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) fazlarının olduğunu görülmektedir (Şekil 5.24.). 5 nolu bölgenin 1 nolu bölgeyle benzer olduğu görülüp, Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) fazının olabileceğini göstermektedir (Şekil 5.25.). 6 nolu bölgenin de 2 nolu bölgeyle benzer olduğu görülmekte olup, Kuvars (SiO_2) fazının olduğuna işaret etmektedir (Şekil 5.26.).

V6Al3 porselendeki EDS analizleri aşağıda verilen SEM mikroyapısındaki değişik noktalardan alınmıştır (Şekil 5.28-5.32).

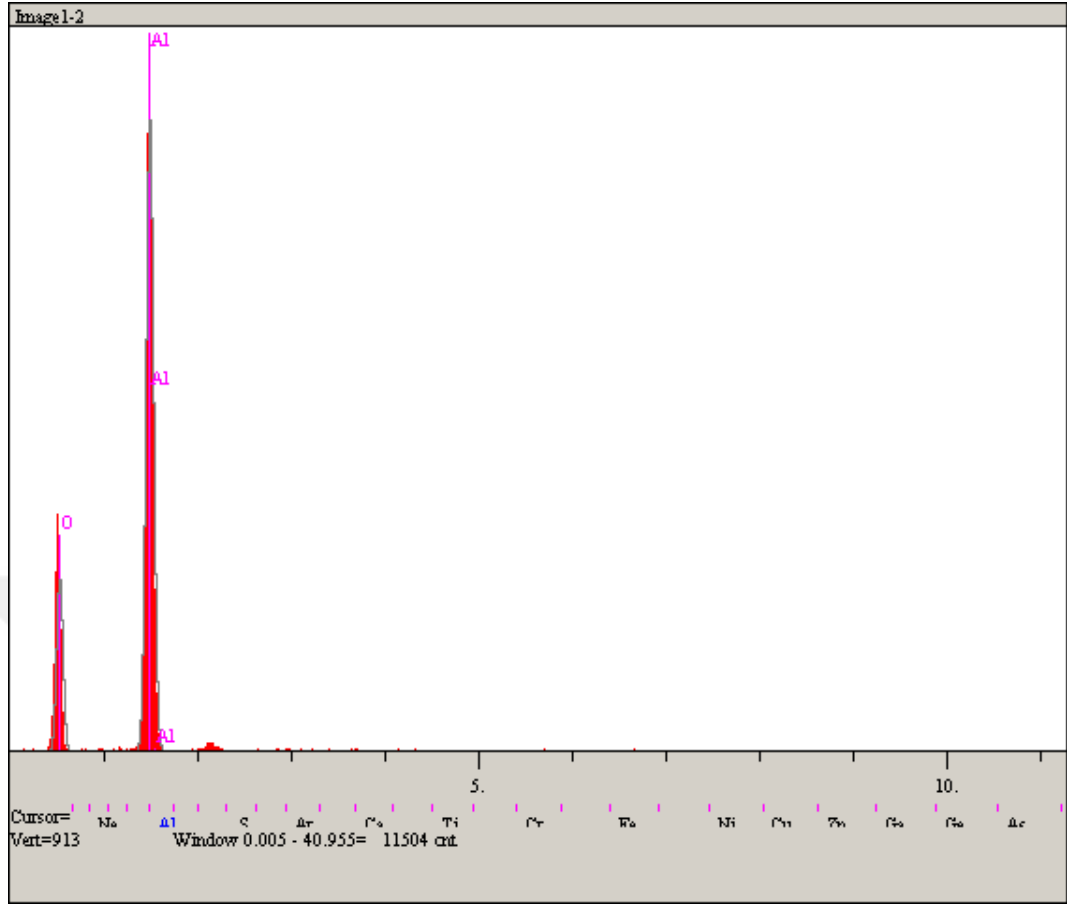


Şekil 5.27. EDS analizi yapılan V6Al3 porselen reçetesinin SEM mikroyapısı ve analiz noktaları görüntüsü.



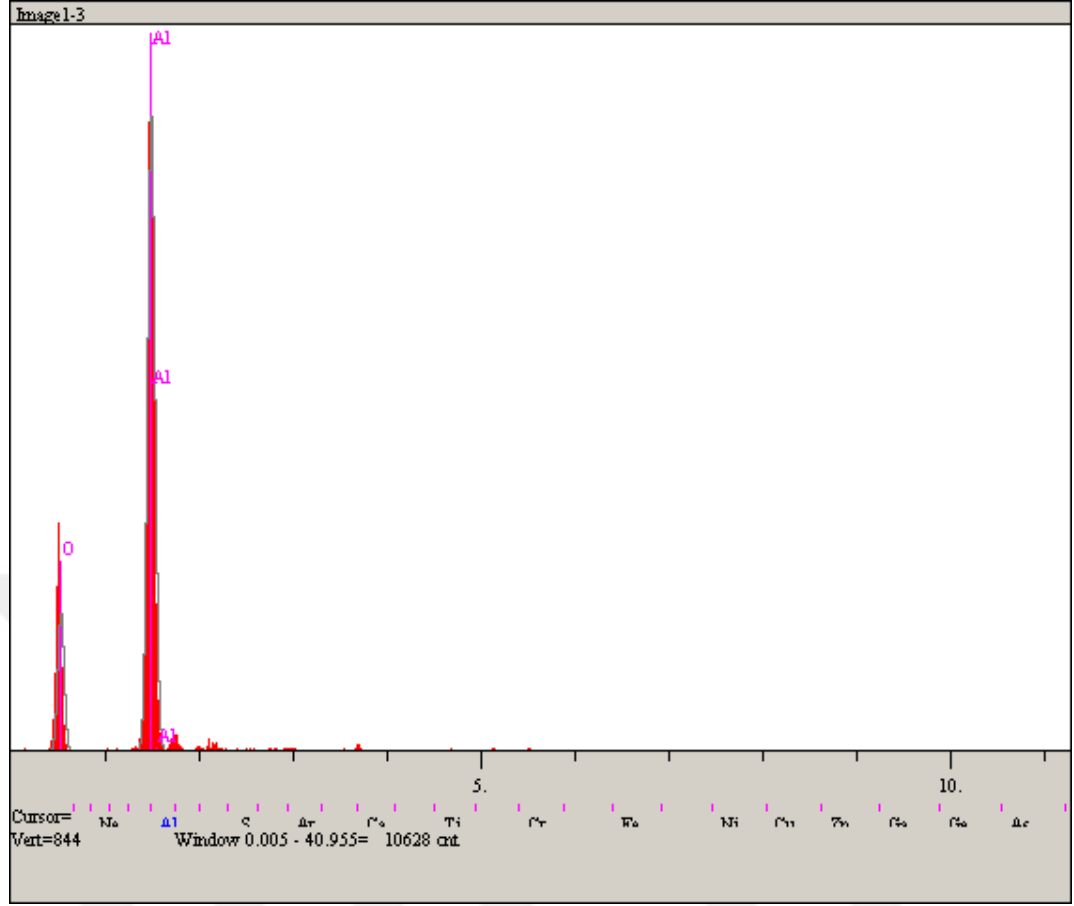
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	50.20	4.481	27.875	wt.%	
Na	Ka	7.90	1.778	1.343	wt.%	
Al	Ka	143.22	7.569	18.312	wt.%	
Si	Ka	259.73	10.192	38.540	wt.%	
K	Ka	7.92	1.780	1.556	wt.%	
Ca	Ka	59.15	4.864	12.375	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.28. V6Al3 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 1 nolu bölgenin EDS analizi.



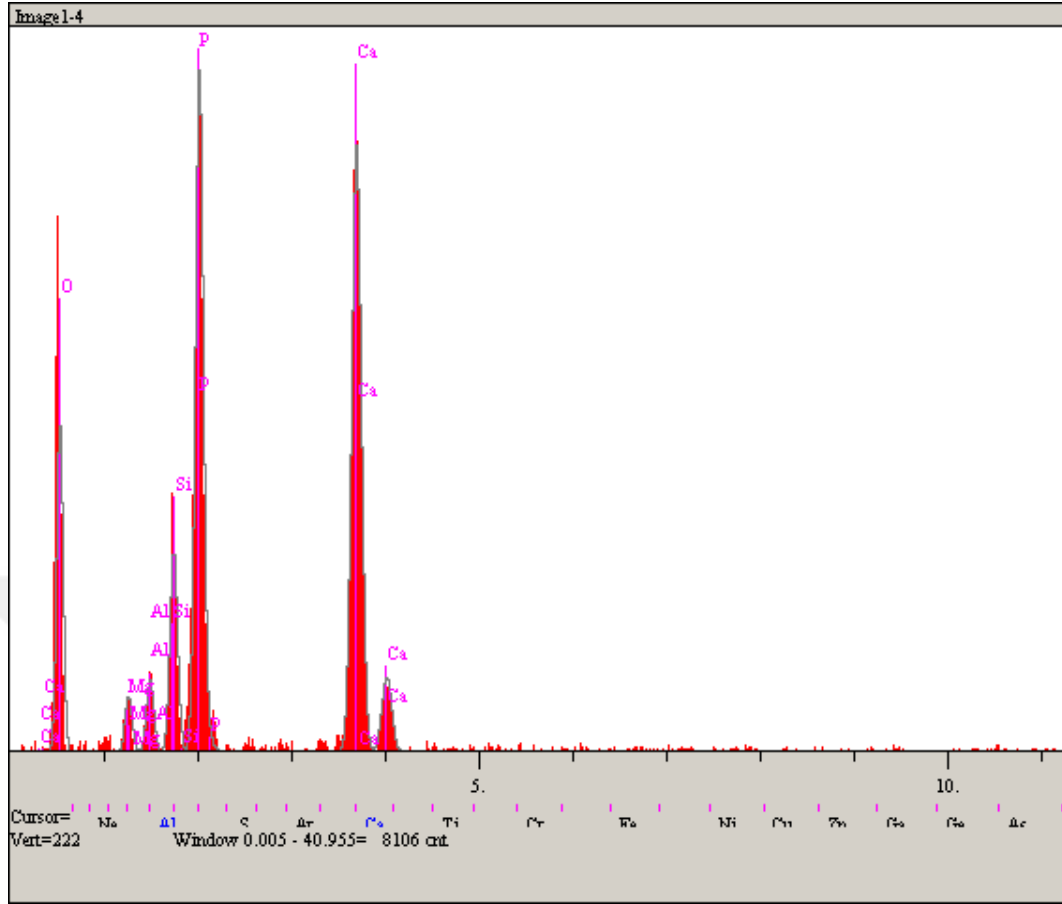
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	186.82	8.643	38.464	wt.%	
Al	Ka	794.05	17.819	61.536	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.29. V6Al3 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 2 nolu bölgenin EDS analizi.



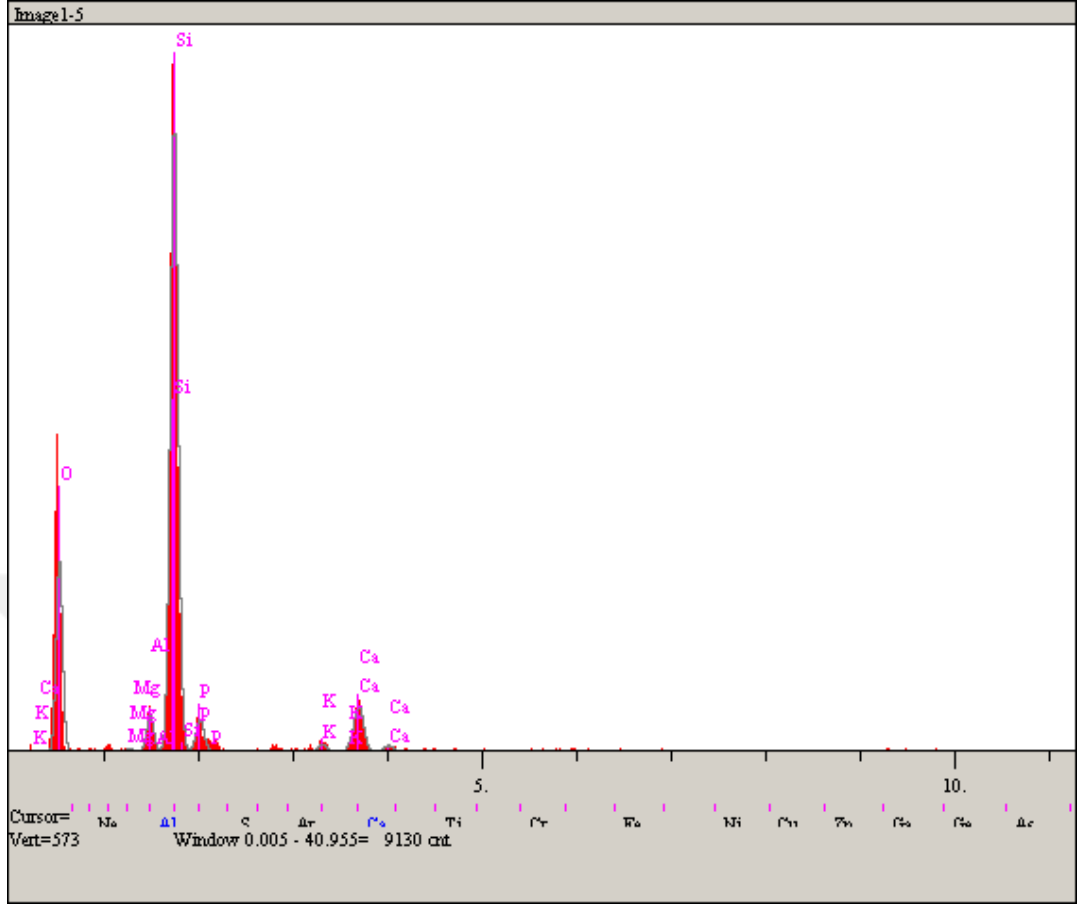
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	137.05	7.404	34.294	wt.%	
Al	Ka	735.63	17.153	65.706	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.30. V6Al3 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 3 nolu bölgenin EDS analizi.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	85.89	5.860	39.307	wt. %	
Mg	Ka	16.43	2.563	1.614	wt. %	
Al	Ka	21.70	2.945	1.975	wt. %	
Si	Ka	64.02	5.059	5.456	wt. %	
P	Ka	224.43	9.472	21.213	wt. %	
Ca	Ka	236.93	9.732	30.435	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.31. V6Al3 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 4 nolu bölgenin EDS analizi.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	128.94	7.178	40.807	wt.%	
Mg	Ka	2.32	0.963	0.219	wt.%	
Al	Ka	27.38	3.308	2.406	wt.%	
Si	Ka	515.83	14.358	45.368	wt.%	
P	Ka	27.57	3.319	3.659	wt.%	
K	Ka	6.39	1.598	0.861	wt.%	
Ca	Ka	46.94	4.331	6.680	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.32. V6Al3 porselen reçetesinin Şekil 5.27’de verilen SEM mikroyapı görüntüsünde 5 nolu bölgenin EDS analizi.

1 nolu bölgede Si, O, Al ve Ca pikleri çok şiddetli olduğundan muhtemelen Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) fazının yoğun olduğu bölgedir (Şekil 5.28). 2 ve 3 nolu bölgelerde Al ve O pikleri şiddetli olduğundan Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) fazına işaret etmektedir (Şekil 5.29-5.30). 2 ve 3 nolu bölgedeki EDS sonuçları XRD sonuçlarını

desteklemektedir. 4 nolu bölgede ise, Ca, O ve P olması muhtemelen β -TCP (β -Ca₃(PO₄)₂) olduğunu göstermektedir (Şekil 5.31). 5 nolu bölgede ise çok şiddetli derecede Si ve O olması Kuvarsın (SiO₂) mevcut olduğuna işaret ettiği düşünülmektedir (Şekil 5.32.).



BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Standart kemik porselenlerde kemik külü yerine vollastonit kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmektedir.

1. Porselen reçetelerinde kemik külü yerine vollastonit kullanımıyla birlikte artan vollastonit ilavesiyle birlikte porselenlerin kuru ve pişme küçülme değerleri düşmektedir. Kuru küçülme değerleri % 1,5 – 0,96 arasında, pişme küçülmeleri de %11,7 – 9,3 arasındadır.
2. Vollastonit miktarı artışı ile kuru mukavemet değerlerinde artış, pişme mukavemet değerlerinde ise azalma meydana gelmektedir. Kuru mukavemet değerleri 1,33–1,87 MPa arasında, pişmiş mukavemet değerleri de $77,2 \pm 1,5$ – $74,7 \pm 1,5$ MPa arasındadır. En yüksek kuru mukavemet (2,30 MPa) ve pişme mukavemeti (81,1 MPa) %6 Vollastonit + %3 Alümina içeren V6Al3 reçetesinde tespit edilmiştir.
3. Vollastonit miktarı artışı ile birlikte deformasyon direnci değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Deformasyon miktarları $9,5 \pm 1$ ile 22 ± 1 mm arasında ölçülmüş, V10 yapıştığı için ölçüm alınamamıştır. %3 Alümina ilavesiyle (V6Al3 reçetesi) deformasyon direncinde artış olduğu görülmüştür (10 ± 1 mm).
4. Su emme değerleri kemik porselen standartları ile uyum göstermektedir. İncelenen tüm vollastonit içeren porselen reçetelerinin su emme değeri %0,001'in altında belirlenmiştir.

5. Porselen reçetelerin ışık geçirgenliği değerleri 230 ile 347 LUX arasında tespit edilmiştir (V10 yapıştığı için ölçüm alınamamıştır). Reçetede ki vollastonit miktarı artışı ile birlikte ışık geçirgenlik değerleri artış gösterirken %3 Alümina ilavesiyle birlikte düşüş göstermiştir. Bileşimde V6Al3 252 LUX, V6Al3MB bileşimde ise 220 LUX ölçülmüştür.
6. Vollastonit miktarı artışı ile birlikte L değerlerinde azalma, b değerlerinde artış ve daha sarımsı renk gözlenmiştir. V6Al3 reçetesine (b = 3,90) %0,02 oranında mavi boya eklenerek oluşturulan V6Al3MB reçetesinde sarı renk azaltılmış (b= 2,0) ve yeşil renk oluşturulmuştur.
7. Porselen reçetelerinde reçetede ki vollastonit miktarı arttıkça β -TCP faz oranı azaldığı için termal genleşme katsayılarında düşüş gözlenmiştir ($90,43 - 83,52 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).
8. Farklı oranlarda Vollastonit katkısı içeren deney numunelerin XRD ve EDS analizler sonucunda Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), ve Kuvars (SiO_2) fazlarından meydana geldiği tespit edilmiştir. Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) fazı ise %3 Al_2O_3 ilavesiyle ortaya çıkmıştır. Porselen reçetelerinde reçetede ki vollastonit miktarı arttıkça cam faz miktarında artış, β -TCP'de azalma gözlenmiştir. Camsı fazın artmasıyla da ışık geçirgenlik değerleri artmıştır. V6Al3 reçetesinde kristal/cam faz oranında artış gözlenmiştir. 1,76 kırılma indisine sahip korund fazının oluşuyla birlikte ışık geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlenmiştir.
9. 1260°C sıcaklıkta sinterlenen V6 ve V6Al3 porselen reçetelerin SEM mikroyapı ve EDS incelemelerinde XRD analizlerinde tespit edilen fazların mevcudiyeti belirlenmiştir. %3 Al_2O_3 ilavesiyle serbest kuvars tanelerin boyutları küçülmüştür.

6.2. Öneriler

1. Bu çalışmada kemik külünün azaltılmasıyla standart kemik porselen özelliklerine en uygun reçete %6 vollastonit ve %3 alümina katkılı olarak tespit edilmiştir. Bu reçetenin, farklı sinterleme sıcaklığı ve sürelerindeki özellikleri araştırılabilir.
2. İncelenen porselenlerin sır tutma özellikleri araştırılabilir.
3. Benzer çalışmalar daha az demir ve titanyum içeren vollastonit ile de gerçekleştirilip etkileri araştırılabilir.
4. Geliştirilen vollastonit katkılı porselen reçeteleri farklı şekillendirme yöntemleri kullanılarak ta araştırılabilir.
5. Porselen reçetelerinde deformasyonun direncini arttıran farklı hammaddeler incelenebilir.
6. Anortit fazını sağlayan farklı hammaddelerin kemik porselen bünyelerde davranışları araştırılabilir.
7. Fosfat içeriğine sahip bir hammadde kullanılarak vollastonit ile birlikte kemik porselen bünyelerde kullanılması araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] BSI Standarts Publication, BS 8654:2015, Domestic and hospitality use ceramic tableware articles intended for contact with foodstuffs-Specification.
- [2] Yılmaz, Ş., Toplan, Ö. H., Demirkıran, Ş. A., Seramikler, Seramik Malzemeler, Ders notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2018.
- [3] Büyükçingil, B., Cam sektöründe kullanılan sodyum feldspat yan ürünlerin sırlı porselen üretiminde kullanılması. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- [4] Saçlı, M., Alüminyum titanat katkılı porselenlerin üretilmesi ve karakterizasyonu. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [5] Çetin, M., Uçucu kül ve cam atıklarından üretilen seramiklerin özelliklerine ZnO katkısının etkisinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [6] Canikoğlu, N., Seramik malzemelerin mekanik özellikleri, Yapısal seramik malzeme teknolojisi, Ders notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2018.
- [7] Aksoy, A. F., Porselen üretiminde bazaltın kullanılabilirliğinin araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [8] Yıldız, H., Bazı seramik ve porselen örneklerinin X-ışınları toz kırınım yöntemi ile incelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [9] <https://insaathesabi.com/blog/tugla-nedir/>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [10] https://sillecomlek.com/wp-content/uploads/2015/11/IMG_8475-copy.jpg, Erişim Tarihi: 20.04.2020.

- [11] <https://termorefrakter.com/images/products/kiln-furnitures/silicon-carbide/silicon-carbide-kiln-furnitures-01.jpg>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [12] <http://www.arkofcrafts.com/tr/iznik-cini-tabak>., Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [13] <http://www.atestugla.com.tr/silika-refrakter-tuglalar.html>., Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [14] <https://www.turkishexporter.net/tr/seramik-yer-karosu-perge-kahverengi45x45-turkey-286957>., Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [15] <https://www.madamecoco.com/olive-new-bone-china-kase-beyaz-1>., Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [16] https://www.gurtaselektrik.com/?page_id=71., Erişim tarihi: 20.04.2020.
- [17] <http://www.pakates.com/kordiyerit.html>., Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [18] Özdemir, A., Seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin üç boyutlu sonlu elemanlar yöntemi ile teorik olarak belirlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [19] Canikoğlu, N., Teknolojik seramikler, Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- [20] Baş, S, G., Karbon içeren kordiyerit / müllit kompozitlerin karakterizasyonu. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [21] <http://serhatkrmgry.blogspot.com/2012/12/seramik-malzemelerin-muhendislik.html>., Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [22] Boch, P., Niepce, C, J., Ceramic Materials Process, Properties And Applications, published in Great Britain and the United States by ISTE ltd, 2007.
- [23] <https://docplayer.biz.tr/10984674-Slip-dokum-yontemiyle-seramik-malzeme-uretimi.html>., Erişim Tarihi: 20.04.2020
- [24] Faddoul, R., Printing processes dedicated for the mass production of ceramic based microelectronic devices. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, Doktora Tezi, 2012.
- [25] <https://engineeringinsider.org/wp-content/uploads/2018/03/extrusion.jpg>., Erişim Tarihi: 20.04.2020.

- [26] <http://www.idmaterial.com/2015/08/18/injection-molding-enjeksiyon-kaliplama/>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [27] http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_79.html, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [28] <https://malzemebilimi.net/soguk-izostatik-presleme-nedir-nasil-uygulanir.html>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [29] Demirkıran, ř, A., Porselen üretiminde kuvars yerine zeolit ilavesi etkisinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2006.
- [30] İnan, U., Farklı sinterleme sıcaklıklarının ağırlıkça %2 MnO ve %2 TiO₂ katkılı alümina seramiğin mikroyapısal ve fiziksel özelliklerine olan etkileri. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [31] Akınalp, A, Y., Silisyum karbür esaslı ileri teknoloji seramiklerin dökümü sinterlenmesi ve karakterizasyonu. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [32] Addemir, O., Sıcak preslenmiş WC-CO/B₄C kompozitlerinin mekanik, manyetik ve mikroyapısal incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [33] Karakuş, N., Nitrür esaslı seramik tozların yerli hammaddelerden üretilmesi ve karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2010.
- [34] İlgar, F., TiO₂ katkısının alümina sinterlenme davranışına etkisinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [35] <https://studylibtr.com/doc/844898/serami%CC%87k-malzemeler-dersi%CC%87-do%C3%A7-dr.-fatih-%C3%A7ali%C5%9Fkan>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [36] Çınar, O., Seramik malzemelerin mekanik davranışlar açısından incelenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Mekanik Programı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [37] <http://www.aybitak.com/resimler/2522017142323.jpg>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.

- [38] <https://www.robomarket.com.tr/2sb772-b772-transistor.>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [39] <https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/content/endeavourin-isi-kalkani.>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [40] [https://www.kuantumtedavi.com/ortopedik-hastaliklar/kalca-protezi/.](https://www.kuantumtedavi.com/ortopedik-hastaliklar/kalca-protezi/), Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [41] <http://www.seramikbul.com/vitrifiyedetay-39-lavabo-tezgah-ustu-lavabolar-gural-vitrifiye-g-fc14tul01.>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [42] [https://www.titanit.com.tr/pvd-kaplama/super-tin/.](https://www.titanit.com.tr/pvd-kaplama/super-tin/), Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [43] American Society For Testing and Materials, ASTM C242, Standart terminology of ceramic whitewares and related products.
- [44] Arcasoy, A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Ders Notu.
- [45] Scoot, D., Clays and Glazes In Studio Ceramics. The crowood press Ltd. Ramsbury, Marlborough Wiltshire, 1998.
- [46] Magagnin, D., Margarete, C., Wanderlind, A., Jiusti, J., Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and müllite content of porcelain stoneware tiles. Materials & Science Engineering, A 618: 533-539, 2014.
- [47] Eygi, S, M., Seramikte kaolen kullanımının polielektrolit katkısıyla geliştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisli Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2009.
- [48] Uygun, F., Seramik çamurunda kullanılan silikat içeriğinin döküm özelliklerine etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisli Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [49] Yelliler, Ç., Sodyum feldspat, kuvarz, talk ve kaolin karışımli yumuşak porselen araştırmaları ve uygulamaları (1250°C). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Seramik Anasanat Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [50] Boyraz, T., Diş porselen tozları. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 1998.
- [51] Hancıoğlu Ç., Kaolin ve bentonit türlü killerde bulunan silikaların belirlenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.

- [52] Yürüyen, S., Talk-Kaolen-Alumina seramik sisteminde kordiyerit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [53] Gökçen, S, H., Sodyum feldispatın karıştırmalı bilyeli değirmende kuru olarak çok ince boyutta öğütülebilirliğinin araştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [54] Karasu, B., Çakı, M., Kaya, G., The effects of albite flotation wastes on the properties and microstructure of stoneware and porcelain bodies. Seramik Türkiye No:04, 2004.
- [55] Bayraktar, İ., Ersayın S., Temel seramik ve çam hammaddelerimizdeki (feldspat, kuvars, ve kaolin) kalite sorunları ve çözüm önerileri, Researchgate, 237311627, 1999.
- [56] Mahdi, D., Studying the effect of MgO addition on the thermal and electrical properties for Iraqi porcelain. Journal of Al-Nahrain University, Volume 20 (1): 78-86, 2017.
- [57] Haner, S., Zenginleştirilmemiş talkın duvar karosu massesinde kullanılabilirliğinin araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü Dergisi, 17 (1): 179-185, 2013.
- [58] Topateş, G., Farklı magnezyum kaynaklarından kordierit üretimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [59] Yeprem, A, H., Dolomit refrakter üretiminde kullanılacak yerli bir dolomitin sinterlenme karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2003.
- [60] Askeland, R, D., Fulay, P, P., Wright, J, W., The Science and Engineering of Materials. 6. Edition, Cengage Learning, 2010.
- [61] Milani, S, S., Kakroudi, G, M., Vafa, P, N. Properties of alumina sol prepared via inorganic route. Ceramic International, Volume 46, Issue 7: 9492-9497, 2019.
- [62] Safarian, J., Kolbeinsen, L., Sustainability in alumina production from bauxite. Starkey Intl. Symp., Volume 5: 75-81, 2016.

- [63] Mathur, L., Hossain S., Bhardwaj, A., Pyare, R., Effect of wollastonite on the physico-mechanical and optical properties of bone-china ceramics. Journal of Emerging Technologies and Innovative Research, Volume 3, Issue 4: 206-213, 2016.
- [64] Azarov, G. M., Maiorova, E. V., Obirina, M. A., Belyakov, V. A., Wollastonite raw materials and their applications. Science for Ceramic Production No:9, 13-16, 1995.
- [65] Haner, S., Çuhadaroglu, D., Wollastonit: Bir Gözden Geçirme. Jeoloji Mühendisli Dergisi, 37 (1), 63-82, 2013.
- [66] Tünaydın, G., Dental uygulamalar için opak porselen toz üretimi ve karakterizasyonu. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [67] <http://www.namwoll.co.za/what-is-wollastonite/>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [68] Uzuner, O., Seramik çamurlarının renklendirilmesi ve renkli seramik çamurları ile şekillendirme aşamasında yapılan dekor yöntemleri. Anadolu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Seramik Anasanat Dalı, Sanatta Yeterlilik Tezi, 1998.
- [69] Yılmaz, Ş., Toplan, Ö. H., Demirkıran, Ş. A., Porselen, Seramik Malzemeler, Ders notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2018.
- [70] Aslan, C. T., Silis dumanının porselen sektöründe kullanılabilirliğinin araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [71] Özen, P., Sert porselen gövdelerde bor atığı kullanımı ve karakterizasyonu. Bilecik Şeyh Edabali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [72] <https://tr.aliexpress.com/item/32858016517.html>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [73] <http://hakkindabilgial.com/seladon-porseleni-nedir/>, Erişim Tarihi: 20.04.2020
- [74] <https://www.bernardaud.com/en-gb/gb/kintsugi-potiche-bleu-de-four-h-57-cm>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [75] <https://www.lafsozluk.com/2016/12/porselen-nedir-neden-uretilir-yapilir.html>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [76] Singer, F., Singer, S. 1960. Industrial Ceramics. London, Chapman And Hall

- [77] <https://dentbb.com/tam-seramik-disler/>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [78] <https://www.lempertz.com/es/catalogos/lot/1056-2/920-a-saint-cloud-soft-paste-porcelain-trembleuse-covered-cup-and-saucer.html>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [79] www.porland.com.tr, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [80] Ke, S., Cheng, X., Wang, Y., Wang, O., Wang, H., Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain. *Ceramic International*, 39 (2013):4953-4960, 2012.
- [81] Zhang, Y., Zhou, N., Li, W., Li, J., Nian, S., Li, X., Sui, J., Fabrication and characterization of bone china using synthetic bone powder as raw material. *Ceramic International*, 42 (2016): 14910-14917, 2016.
- [82] Kara, A., Stevens, R., Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases. *Journal of the European Society*, 22 (2002): 731-736, 2002.
- [83] Zhang, Y., Effect of Al₂O₃ addition on the flexural strength and light-transmission properties of bone china. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1-10, 2014.
- [84] Çakır, F. A., Kemik porselen üretiminin incelenmesi, sanatsal çalışmalarda uygulanabilirliğinin araştırılması ve estetik niteliklerinin değerlendirilmesi. Hacettepe Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Seramik Anasanat Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2004.
- [85] Çapoğlu, A., A novel low-clay translucent whiteware based on anorthite. *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011): 321-329, 2011.
- [86] Ghosh, G., Samaddar, N. B., A note on translucency of unglazed bone-china body. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 43:5, 132-134, 2014.
- [87] Batista, S. A. F., Messer, F. P., Hand R. J., Fracture toughness of bone-china and hard porcelain. *British Ceramic Transactions*, 100:6, 256-259, 2013.
- [88] Pishch, J., Chernyak, P., Pechenko, F., The effect of bone ash on the properties of china. *Glass and Ceramics Vol.54*: 1-2, 1997.
- [89] Çapoğlu, A., Elimination of discolouration in reformulated bone china bodies. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005): 3157-3164, 2005.
- [90] <https://spodehistory.blogspot.com/p/bone-china.html>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.

- [91] <https://minimalissimo.com/archive/2009/bone-china-bowls-and-tea-lights.>, Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [92] Kaya, M., Sert porselen çamur ve sır araştırmaları. Mimar Sinan Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Uygulamalı Sanatlar Anasanat Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 1990.
- [93] [https://www.luxurybonechina.com/what-is-fine-bone-china/.](https://www.luxurybonechina.com/what-is-fine-bone-china/), Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [94] Güngör, E. F., Daha az enerji ile yumuşak porselen üretiminin incelenmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2012.
- [95] Halıcı, H., Sert porselen bünyelerde mukavemet artırıcı önlemler. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2004.
- [96] Akca, G., Slip döküm ile şekillendirilen sofrta seramiklerinde tasarım hatalarının üretime etkisi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [97] Fraser, H., Seramik hatalar ve çözüm yöntemleri. Karakalem kitapevi yayımları, 2010.
- [98] Canikoğlu, N., Kurutma ve Sinterleme, Yapısal seramik malzeme teknolojisi, Ders notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2018.
- [99] Özyeşilpınar, N., Yeni geliştirilen anortit bazlı vitrifiye seramiği için sır bünyesi geliştirilmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [100] Burleson, M., The Ceramic Glaze Handbook Materials, Techniques, Formulas. Sterling Publishing, c/o Canadian manda group, 2003.
- [101] Eren, E., Çinko oksit ilavesinin porselen özelliklerine etkilerinin incelenmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [102] American Society For Testing and Materials, ASTM C 326, Standart test for drying and firing shrinkages of ceramics whiteware clays.
- [103] American Society For Testing and Materials, ASTM C 674, Standart test for flexural properties of ceramics whiteware materials.

- [104] BSI Standarts Publication, BS EN 1217:1998, Materials and articles in contact with foodstuffs- Test method for water absorption of ceramics articles.
- [105] BSI Standarts Publication, BS EN 1184:1997, Materials and articles in contact with foodstuffs- Test methods for translucency of ceramics articles.
- [106] American Society For Testing and Materials, ASTM E 308, Standart practice for computing the colors of object by using the CIE System.
- [107] <https://www5.konicaminolta.eu/tr/oelcuem-cihazlari/medya-merkezi/poster-indir.html>., Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [108] <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/TAL.pdf>., Erişim Tarihi: 20.04.2020.
- [109] Ercenk, E., Bazalt esaslı SiC takviyeli cam ve cam-seramik kaplamaların özellikleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2011.
- [110] Montoya, N., Serrano, J, F., Reventos, M, M., Amigo, M, J., Alarcon, J., Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alümina porcelain. Journal of the European Ceramic Society, 30 (2010): 839-846, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Buğra KEYVANKLI, 04.08.1992’da Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimi Kocaeli ilinin Derince ilçesinde Mevlana İlköğretim okulunda tamamladı. 2010 yılında İzmit Endüstri Meslek Lisesi’nde Makine Bakım Onarım bölümünden mezun oldu. 2010 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Makine Teknoloji bölümünü 2013 yılında tekniker olarak bitirdi. 2014 yılında Dikey Geçiş Sınavı ile geçiş yaptığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü Temmuz 2018’de tamamladı. Aynı yıl içerisinde Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. 2019 Temmuz ayından itibaren de Porland Porselen Sanayi Ticaret A.Ş Bilecik fabrikasında Ar-Ge Mühendisi olarak görev almaktadır.