

**PARLATILMIŞ PORSELEN KARONUN
LEKELENME DİRENCİNİN
ARTTIRILMASI**

Neslihan TAMSÜ
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Nisan - 2010

ÖZET

Doktora Tezi

PARLATILMIŞ PORSELEN KARONUN LEKENME DİRENCİNİN ARTTIRILMASI

Neslihan TAMSÜ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ender SUVACI

2010, 208 Sayfa

Bu çalışmada, parlatılmış porselen karoların mikroyapıları incelenmiş ve mikroyapıda yer alan porların aspekt oranlarının lekelenme direncini etkileyen kritik bir faktör olduğu görülmüştür. Porselen karoların sinterleme şartlarının ve kompozisyonda kullanılan malzemelerin özelliklerinin bünye viskozitesine, viskozitenin mikroyapıya ve mikroyapının da lekelenme direncine olan etkileri de sistematik bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmayla, porselen karo literatüründe ilk defa viskozite ölçümleri termomekanik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Porselen karoların çalışılan sistem içerisinde sahip olmaları gereken viskozite değerlerinin alt ve üst limit değerleri üzerinde durulmuştur. Alt limit değeri, karoda düşük viskoziteden dolayı meydana gelen karo deformasyonuna göre, üst limit değeri ise, porların etkin olarak kapatılamaması ve bu nedenle kötüleşen lekelenme dayanımına göre belirlenmiştir. Yüksek lekelenme direncine sahip porselen karoların üretilebilmesi için sadece kompozisyonların tane boyutlarının değişiminin yeterli olmadığı, hem kompozisyonel hem de tane boyutunun birlikte değişiminin gerekli olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Parlatılmış porselen karo, leke dayanımı, porselen bünye viskozitesi.

ABSTRACT

PhD Dissertation

ENHANCING THE STAIN RESISTANCE OF THE POLISHED PORCELAIN TILE

Neslihan TAMSÜ

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramics Engineering Program

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ender SUVACI
2010, 208 Pages**

In this particular study, production of polished porcelain stoneware tiles with high stain resistance was utilized. Microstructural properties of the tiles were investigated and aspect ratio of the pores was defined as the critical parameter on the stain resistance of the tile. Sintering conditions and properties of the materials which used in recipes effects on the viscosity, viscosity effects on the microstructure and finally microstructure effects on the stain resistance were investigated systematically. In this study, measurements of the whole porcelain tile viscosity was carried out by thermomechanical analyzer for the first time in porcelain tile literature. Lower and upper limit of porcelain tile viscosity were emphasized. Lower limit of viscosity was determined to consider deformation of the tile, upper limit of viscosity was determined to consider stain resistance of the body. In order to produce stain resistance of the porcelain tile, modifications on grain size distribution of the composition was not effective; both composition and grain size distribution should be utilized to obtain polished porcelain tile with high stain resistance.

Keywords: Polished porcelain tile, stain resistance, viscosity of porcelain tile body.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca, çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana her zaman yol gösteren, bilgi ve tecrübeleri ile çalışmalarımı yönlendiren, her umutsuzluğa kapıldığımda beni cesaretlendiren, çalışmaktan büyük bir onur duyduğum, tez danışmanım, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Ender SUVACI'ya,

Tez izlemelerime katılarak beni çalışmalarım hakkında yönlendiren ve her tez izleme sonrasında yeni fikirlerle çalışmama devam etmemi sağlayan, çok değerli hocalarım Prof. Dr. Ferhat KARA ve Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya,

Fikirleri ile çalışmamı yönlendiren ve doktora çalışmamı destekleyen teknik danışmanım aynı zamanda Eczacıbaşı Yapı Grubu AR-GE Direktörü Sayın Hidayet ÖZDEMİR'e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana her türlü çalışma olanağı sağlayan Vitra Karo Hammadde Müdür'ü Vedat BAYRAK'a, çamur hazırlama departmanı laboratuvarında çalışan ve yardımlarıyla destek olan Aydın KÖSE, İsmail YILMAZ, Kamil ACET, Sedat TOPÇU ve İlyas ÖZKAN'a, ayrıca çalışmalarım boyunca yardımı olan tüm stajyer arkadaşlarıma, tüm yardımları için Ülkü ZORBA'ya,

Çalışmalarım boyunca zamanımın büyük bir bölümünü birlikte geçirdiğim ve her zaman güzel anılarla hatırlayacağım Endüstriyel Doktora Programı'ndaki arkadaşlarıma,

Ailemden sık gördüğüm ve artık bir aile gibi olduğumuz İleri Teknoloji Laboratuvarı'ndaki bütün arkadaşlarıma,

Bana her konuda yardımcı olan ve çoğu haftasonunu üniversitede beraber çalışarak geçirdiğim çok değerli arkadaşlarım Betül YILDIZ ve Ayşe TUNALI'ya,

Maddi-manevi olarak her zaman yanımda olan, beni hiç yalnız bırakmayan, hayatımdaki önemlerini kelimelerle ifade edemeyeceğim canım aileme, sevgili ablam Rahşan TAMSÜ POLAT'a ve eniştem Yusuf POLAT'a,

Sonsuz teşekkürler, iyi ki varsınız.

Neslihan TAMSÜ

Nisan 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARDA MİKROYAPI VE LEKE DAYANIMI ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ	2
2.1. Giriş.....	3
2.2. Deneysel Çalışmalar.....	8
2.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	10
2.3.1. Lekelenme sınıflarına göre numunelerin toplam por alanlarının incelenen yüzey alanı içindeki dağılımlarının incelenmesi	11
2.3.2. Porların alanlarına göre por sayısının değişimi ve bunun leke dayanımı ile ilişkilendirilmesi.....	12
2.3.3. Leke dayanımı- porların küresellik değerleri arasındaki ilişkinin incelenmesi.....	23
2.3.4. Numunelerin por aspekt oranlarının-toplam por alanı içindeki dağılımlarının lekelenme sınıflarına göre incelenmesi	30
2.3.5. Lekelendirme sınıflarına göre numunelerin toplam por alanlarının incelenen yüzey alanı içindeki dağılımlarının incelenmesi	40
2.3.6. Parlatılmış porselen karolarda kalıntı kuvars miktarının leke dayanımı üzerine etkisinin incelenmesi	55
2.3.7. Parlatılmış porselen karolarda kalıntı kuvars miktarının leke dayanımı üzerine etkisinin incelenmesi	60
2.4. Bu Bölümde Elde Edilen Sonuçların Değerlendirmesi.....	63

3. PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARDA SİNERLEME PARAMETRELERİNİN LEKE DAYANIMI ÜZERİNE OLAN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI.....	64
3.1.Giriş.....	64
3.2.Viskoz Akış İle Sinterleme Mekanizması.....	65
3.2.1. Viskoz akışta kullanılan modeller	66
3.3. Porselen Karolarda Sinterleme.....	71
3.3.1. Isıtma hızı ve fırın atmosferinin sinterleme üzerine etkisi.....	73
3.4. Çeşitli Malzemelerin Belirli Sıcaklık Aralıklarında Viskozite Değerlerinin Hesaplanması	76
3.4.1. Camların, sır ve fritlerin viskozitesinin ölçümü.....	76
3.4.2. Seramik bünyelerde sinterleme esnasındaki camsı fazın fleksimetre ile viskozitesinin ölçümü.....	78
3.4.3. Porselen karoların termomekanik analiz cihazı yardımıyla viskozite değerlerinin hesaplanması	80
3.5. Deneysel Çalışmalar.....	89
3.6. Sonuçlar ve Tartışma.....	92
3.6.1. Sinterleme sürecinde ısıtma hızının porselen karoların sinterleme davranışına ve nihai mikroyapısına etkisinin incelenmesi.....	92
3.6.2. Porselen Karonun Viskozitesinin Sıcaklığa ve Isıtma Hızına Bağlı Olarak Termomekanik Analiz Cihazı Yardımıyla Ölçülmesi ve Elde Edilen Sonuçlar	99
3.6.3. Porselen karolarda ölçülen viskozite değerlerinin cam, frit, sır gibi malzemelerin viskozite değerleri ile karşılaştırılması.....	101
3.6.4. Sinterleme sürecinde atmosfer değişiminin porselen karoların özelliklerine ve nihai mikroyapısına etkisinin incelenmesi	105
3.7. Bu Bölümde Elde Edilen Sonuçların Değerlendirmesi.....	109

4. PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARDA CAMSI FAZ KOMPOZİSYONUNUN LEKELENME DİRENCİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI.....110

4.1. Giriş.....	110
4.2. Feldispatların Özellikleri ve Geleneksel Seramiklerde Kullanımları	114
4.2.1. Alkali Feldispatlar	114
4.2.2. Plajioklaslar	114
4.2.3. Feldispatların Kullanım Alanları.....	116
4.3. Kompozisyon Çalışmalarında İzlenilen Yöntem	119
4.4. Deneysel Çalışmalar.....	121
4.5. Sonuçlar ve Tartışma.....	124
4.6. Bu Bölümde Elde Edilen Sonuçların Değerlendirmesi.....	144

5. KOMPOZİSYONLARDAKİ TANE BOYUTUNUN DEĞİŞİMİNİN PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARIN LEKELENME DİRENCİ ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ 145

5.1. Giriş.....	145
5.2. Porselen karolarda mekanik özellikler ve mekanik özellikler için geliştirilen hipotezler	146
5.2.1. Matris güçlendirme hipotezi	146
5.2.2. Müllit hipotezi.....	147
5.2.3. Dağılan faz ile mukavemetin artırılması hipotezi	149
5.3. Porselen Karolarda Öğütme Süreci	152
5.3.1. Öğütülecek malzemeye bağlı olarak öğütme verimliliğini etkileyen özellikler	152
5.3.2. Öğütme çeşitleri: Kuru öğütme ve yaş öğütme.....	154
5.3.3. Öğütme teoremleri	155
5.3.3.1. Süreksiz bilyeli değirmenler	157
5.3.3.2. Sürekli bilyeli değirmenler.....	161
5.4. Deneysel Çalışmalar.....	163
5.5. Sonuçlar ve Tartışma.....	165
5.6. Gerçekleştirilen İşletme Denemeleri ve Maliyet Analizleri.....	191

6. GENEL SONUÇLAR	194
7. ÖNERİLER	196
KAYNAKLAR	198

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Çalışmanın bölümlerinde izlenen yöntemin şematik olarak gösterimi.....	2
2.1. Parlatılmış porselen karoya ait mikroyapı görüntüsü	6
2.2. Numunelerin sahip olduğu toplam por alanlarının incelenen yüzey alanlarına oranı.....	11
2.3. Leke sınıfı 1 olarak sınıflandırılan S0-1 numunesine ait mikroyapı görüntüleri.....	13
2.4. S0-1 Numunesindeki Por Alanı-Por Miktarı (%) Değişim Grafiği	14
2.5. S1-1 Numunesine ait mikroyapı görüntüleri	15
2.6. S1-1 (Sınıf 1) Numunesindeki Por Alanı-Por Miktarı (%) Değişim Grafiği.....	16
2.7. S5-1. Numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	17
2.8. S5-1. Numunesine ait PorAlanı-Por Yüzdesi Değişim Grafiği.	17
2.9. S7-1 numunesine ait por alanına göre por yüzdesi dağılım grafiği.	18
2.10. S6-2 numunesine ait mikroyapı görüntüleri.....	20
2.11. S6-2 numunesine ait por alanı-por sayısı dağılım grafiği..	21
2.12. S2-2 numunesine ait por alanı-por sayısı dağılım grafiği.	21
2.13. S8-5 numunesine ait por alanı-por sayısı dağılım grafiği.	22
2.14. S1-1numunesi ve S7-1 numunelerine ait porların por küresellik değerleri ve yüzeydeki por sayısı değişimlerinin karşılaştırılması.....	24
2.15. S0-1 ve S5-1 numunelerine ait porların por küresellik değerleri ve yüzeydeki por sayısı değişimlerinin karşılaştırılması.	25
2.16. Leke dayanımları Sınıf 1 olarak sınıflandırılan S5-1 ve S7-1 numunelerine ait porların por küresellik değerleri ve yüzeydeki por sayısı değişimlerinin karşılaştırılması	26
2.17. Lekelenme dayanımları Sınıf 1 olarak sınıflandırılan numunelerin Küresellik Değeri-Por Sayısı (%) grafiklerinin karşılaştırılması	27

2.18. Leke dayanımları sınıf 2 olarak sınıflandırılan S6-2 ve S2-2 numunelerine ait porların por küresellik değerleri ve yüzeydeki por sayısı değişimlerinin karşılaştırılması	28
2.19. S4-4 ve S8-5 numunelerine ait porların por küresellik değerleri ve yüzeydeki por sayısı değişimlerinin karşılaştırılması	28
2.20. Por oluşum nedenlerinin sınıflandırılması	31
2.21. S0-1 ve S1-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarını gösteren grafik	32
2.22. S1-1 numunesi ve S0-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi	33
2.23. S1-1 numunesi ve S0-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi	34
2.24. S1-1 numunesi ve S5-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi.	34
2.25. S5-1 ve S7-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi	35
2.26. S5-1 ve S7-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi.	36
2.27. S6-2 ve S2-2 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının karşılaştırılması.....	37
2.28. S6-2 ve S2-2 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi	37
2.29. S6-2 ve S2-2 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi	38
2.29. S6-2 ve S2-2 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi	38
2.30. S4-4 numunesi ve S8-5 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi	39
2.31. S0-1 numunesi ve S7-1 numunesinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranları.....	40
2.32. S0-1 numunesi ve S7-1 numunesinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranları.....	41

2.33. S1-1 numunesi ve S5-1 numunesinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranları.....	42
2.34. S1-1 numunesi ve S5-1 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının gösterimi.....	42
2.35. S2-2 numunesi ve S6-2 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının karşılaştırılması.	43
2.36. S2-2 numunesi ve S6-2 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının gösterimi.....	43
2.37. S4-4 numunesi ve S8-5 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının karşılaştırılması	44
2.38. S4-4 numunesi ve S8-5 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının gösterimi.....	45
2.39. Lekelenme sınıflarına göre aspekt oranı(boy/en oranı) 4 ve 5 değerinden büyük olan porların, incelenen yüzey alanlarına oranlarının grafik halinde gösterilmesi	46
2.40. Lekelenme sınıflarına göre aspekt oranı(boy/en oranı) 6 ve 8 değerinden büyük olan porların, incelenen yüzey alanlarına oranlarının grafik halinde gösterilmesi	47
2.41. E-S-1 numunesine ait mikroyapı görüntüleri	49
2.42. S1-1 numunesi ve E-S-1 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının karşılaştırılması.	50
2.43. E-S-2 numunesine ait mikroyapı görüntüleri.	51
2.44. E-S-2 numunesinin, por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranı	52
2.45. İncelenen tüm numunelerin por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oran değişimlerinin sayısal verilerinin gösterimi	52
2.46. Pişirim sonrası bünyede kalan porların gösterimi. a) Yüzeydeki küresel şekilli porlar, b) Boy/en oranı 4'ten büyük olan porlar	54
2.47. S8-5 numunesine ait mikroyapı görüntüleri.....	56
2.48. S5-1 numunesine ait (Sınıf 1), EDX sonucuyla desteklenen, kuvarsın neden olduğu çatlak	57
2.49. S7-1'ye ait (Sınıf 1), EDX sonucuyla desteklenen, kuvarsın neden olduğu çatlak	58

2.50. İncelenen numunelerin dilatometre analizi sonucu elde edilen eğrileri	59
2.51. İncelenen numunelerin dilatometre eğrilerinin türevinin alınmasıyla elde edilen eğriler.....	59
3.1. 1000°C’de sinterlenen cam kürelerin (3mm çapında), iki partikül modeliyle gösterimi. x ve a , sırasıyla boyun yarıçapını ve kürenin yarıçapını göstermektedir	66
3.2. Cam tozlarının viskoz akışla yoğunlaşması.	66
3.3. Viskoz sinterleme için Scherer’in modeli. a) a yarıçaplı silindir ve kenar uzunluğu l olan birim hücre yapısı. b) ≈ 0.1 relatif yoğunluktaki mikroyapı c) ≈ 0.5 relatif yoğunluktaki mikroyapı.....	70
3.4. Mackenzie-Shuttleworth Modeli ve Scherer Modelinde relatif yoğunluk ve azalan zaman eğrilerinin karşılaştırılması.	71
3.5. Endüstriyel porselen karo bünyesi için sabit hızda sinterleme eğrisi	72
3.6. Sıcaklığa bağlı olarak hacimsel değişimin gösterimi.....	78
3.7. Fleksimetre cihazında numunedeki boyutsal sapmanın gösterimi.....	79
3.8. Numunelerin boyutsal değişimlerine göre yoğunluk değerlerinin saptanması.....	80
3.9. Cai ve ark. tarafından yapılan çalışmada kullanılan 1. Sıcaklık rejiminin gösterimi	82
3.10. Cai ve ark. tarafından yapılan çalışmada kullanılan 2. Sıcaklık rejiminin gösterimi	83
3.11. Cai ve ark. tarafından yapılan çalışmada kullanılan 3. Sıcaklık rejiminin gösterimi	83
3.12. Cai ve ark. tarafından yapılan çalışmada kullanılan 4. Sıcaklık rejiminin gösterimi.....	84
3.13. Maxwell Modelinin şematik olarak gösterimi.....	82
3.14. Malzelerin belirli süreler aralığında gösterdikleri davranışların elastisite modülü ve viskozite parametreleri ile gösterimi	86
3.15. Numunelerin sıcaklığa ve yüke bağlı olarak % küçülme miktarı eğrisinden boyut değişim hızı eğrisine geçişin gösterimi.	86
3.16. Tek eksenli gerilim ve boyut değişim hızının değişimini gösteren grafik.....	87

3.17.	Numunelerde meydana gelen a) Radyal b) Eksenel boyut değişiminin uygulanan yük değerlerine bağlı olarak gösterimi	88
3.18.	Farklı sinterleme hızlarının standart karo kompozisyonundaki sıcaklıkla genleşme değerindeki farkı ve sinterleme evrelerini gösteren grafik.....	93
3.19.	Isıtma hızlarına bağlı olarak karoların yığinsal yoğunluk değerlerindeki değişimi gösteren grafik	94
3.20.	Isıtma hızlarına bağlı olarak karoların toplam porozite değerlerindeki değişimi gösteren grafik	94
3.21.	30°C/dak ısıtma hızı ile sinterlenen karoya ait mikroyapı görüntüsü.	96
3.22.	50°C/dak ısıtma hızı ile sinterlenen karoya ait mikroyapı görüntüsü	96
3.23.	Numunelerin ısıtma hızlarına bağlı olarak gösterdikleri lekenme direncinin renk değişim değerlerine (ΔE) bağlı olarak ifade edilmesi	98
3.24.	Standart porselen karo reçetesine ait TG-DTA analizi sonucu	99
3.25.	Sıcaklığa bağlı olarak soda-kireç camının sıcaklığa bağlı olarak viskozitesindeki değişimi gösteren grafik	101
3.26.	Sıcaklığa bağlı olarak porselen karonun viskozitesindeki değişimi gösteren grafik.....	102
3.27.	Sıcaklığa bağlı olarak porselen karonun viskozitesindeki değişimi gösteren grafik.....	102
3.28.	Sıcaklığa bağlı olarak cam-seramik malzemelerin viskozitesindeki değişimi gösteren grafik.	104
3.29.	Cam-seramik malzemelerin Mg-CZS (Magnezyum-Zirkonyum Kalsiyum Silikat) ve K-CZS (Potasyum-Zirkonyum Kalsiyum Silikat) kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağlı olarak viskozitedeki değişimi gösteren grafik	104
3.30.	Rulolu fırında sinterlenen standart bünye kompozisyonuna ait mikroyapı görüntüsü..	107
3.31.	Oksijen atmosferinde sinterlenen standart bünyeye ait mikroyapı görüntüsü	107

3.32. Argon atmosferinde sinterlenen standart bünyeye ait mikroyapı görüntüsü	108
4.1. Kuvars ve feldispatın kafes yapısını gösterimi	118
4.2. Standart olarak belirlenen kompozisyonunun sinterleme sıcaklığının Belirlenmesine ait grafik	123
4.3. Standart kompozisyonuna ait ısıtma programı uygulanan numuneye ait grafik.....	134
4.4. N1 reçetesinin sinterleme sıcaklığının belirlenmesine ait grafik.....	127
4.5. N1 reçetesinin 1210-1220-1230°Clerde gösterdiği sinterleme davranışlarını gösteren grafik.....	128
4.6. N2 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığının belirlenmesine ait grafik	128
4.7. N2 kompozisyonuna ait optik dilatometre eğrileri.....	129
4.8. N3 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığının belirlenmesine ait grafik.....	130
4.9. N3 kompozisyonuna ait çeşitli sıcaklıklarda çekilen optik dilatometre eğrileri	130
4.10. N4 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığının belirlenmesine ait grafik....	132
4.11. N4 kompozisyonuna ait optik dilatometre eğrileri	129
4.12. N5 kompozisyonuna ait optik dilatometre eğrileri	133
4.13. Reçetelerdeki $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranına bağlı olarak numunelerdeki tek eksenli viskozite ve % kapalı porozite değerlerini gösteren grafik	135
4.14. Reçetelerdeki $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranına bağlı olarak numunelerdeki tek eksenli viskozite ve su ile temzilenmesi sonuc renk değişim değerlerini gösteren grafik.....	135
4.15. Standart kompozisyona ait bünyenin mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 5,8).....	139
4.16. Standart kompozisyona ait bünyenin diğer mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 5,8).	139
4.17. Alkali oranı attırılan N1 reçetesine ait mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 8,8)	140
4.18. Alkali oranı arttırılan N5 reçetesine ait mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 9,1).	140

4.19. N2 reçetesine ait bünyenin mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 5,5)	141
4.20. N2 reçetesine ait bünyenin mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 5,5)	141
4.21. N4 reçetesine ait bünyenin mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 10,6).	142
4.22. Alkali oranının değişimiyle değişen camlı faz viskozitesinin, porselen karonun mikroyapısındaki porların boy/en oranlarına etkisini gösteren grafik	142
4.23. 1220°C’de pişirilen Standart porselen karo numunesine ait görüntü.	143
4.24. 1220°C’de pişirilen N4 numunesinin pişme sonrası görüntüsü.....	143
5.1. Seramiklerde çatlak oluşumlarının gösterilmesi a) Çevresel Çatlak Oluşumu b) Yarıçapsal Çatlak Oluşumu.....	146
5.2. a) Kuvars (Q) tanelerini, kuvars tanelerini çevreleyen camlı fazı (R), porları (O), kil bölgelerini (P) ve camlı matris içinde kalan feldispatları (S) gösteren ikincil elektron görüntüsü. b) Kuvars tanelerini (Q), porları (O), kil bölgelerini (P) ve feldispat (S) kalınlarını gösteren ikincil elektron görüntüsü	148
5.3. 1200°C’de 3 saat pişirilen kaolen kil peletlerinin dağlanmış halde çekilen ikincil elektron görüntüleri a) Müllit partiküllerinin görünümü b) Birincil müllit (PM) tanelerinin enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) analizleri c) İkincil müllit tanelerinin (SM) enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresi(EDX)analizleri	149
5.4. Seramiklerde çatlak oluşumlarının gösterilmesi a) Çevresel Çatlak Oluşumu b) Yarıçapsal Çatlak Oluşumu.....	158
5.5. Bilyeli öğütme esnasında değirmenin dönme hızına bağlı olarak bilyelerin gösterdikleri hareketler a) Kaskad etkisi b) Kaskad ve katarakt etkisi c) katarakt etkisi	158
5.6. Öğütücü ortamın etkinliğini belirleyen şekil faktörleri a) Küresel şekilli bilyeler b)Düzensiz şekilli bilyeler	159
5.7. Elek üstünde kalan miktar ile öğütme süresi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik	160
5.8. Değirmen doluluk oranının öğütmeye etkisi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik	161

5.9. Sürekli değirmenin şematik olarak gösterilişi	162
5.10. Hazırlanan numunelerin parlatılabilmesi için hazırlanan diskin gösterimi	164
5.11. Hazırlanan kompozisyonlar ve özelliklerinin belirlenmesi	165
5.12. 12 dakika öğütme süresi sonucunda elde edilen I-7-I-R kompozisyonuna ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği	166
5.13. 16 dakika öğütme süresi sonucunda elde edilen I-7-I-R kompozisyonuna ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği	167
5.14. 20 dakika öğütme süresi sonucunda elde edilen I-7-I-R kompozisyonuna ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği	167
5.15. 16 dakika öğütme süresi uygulanan standart kompozisyonuna ait ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği	168
5.16. 20 dakika öğütme süresi uygulanan standart kompozisyonuna ait ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği	168
5.17. 12 dakika öğütme süresi uygulanan I-7-I-R kompozisyonuna ait sinterleme eğrisi ve fleks noktasını gösteren eğri	169
5.18. 16 dakika öğütme süresi uygulanan I-7-I-R kompozisyonuna ait sinterleme eğrisi ve fleks noktasını gösteren eğri	170
5.19. 20 dakika öğütme süresi uygulanan I-7-I-R kompozisyonuna ait sinterleme eğrisi ve fleks noktasını gösteren eğri	170
5.20. 20 dakika öğütme süresi uygulanan I-7-I-R kompozisyonuna ait pişirim rejimi uygulanması sonucu elde edilen grafik	171
5.21. 16 dakika öğütme süresi uygulanan standart kompozisyonuna ait sinterleme eğrisi ve fleks noktasını gösteren eğri	172
5.22. 16 dakika öğütme süresi uygulanan standart kompozisyonuna ait ısıtma programı uygulanan numuneye ait grafik	172
5.23. Standart kompozisyon ve I-7-I-R-20 reçetelerine ait fleksimetre cihazından elde edilen deformasyon grafikleri	174
5.24. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü	176
5.25. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait EDX analizi	176

5.26. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü	177
5.27. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait EDX analizi	177
5.28. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü	178
5.29 I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü	178
5.30. I-7-I-R reçetesinin 16 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü	179
5.31. I-7-I-R reçetesinin 16 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü	179
5.32. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü	180
5.33. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü	180
5.34. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüsü (1000 büyütme)	181
5.35. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüsü (5000 büyütme)	181
5.36. I-7-I-R reçetesinin 16 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüsü (1000 büyütme)	182
5.37. I-7-I-R reçetesinin 16 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüsü (3000 büyütme)	182
5.38. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüsü (1000 büyütme)	183
5.39. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron mikroyapı görüntüsü (3000 büyütme)	183
5.40. Görüntü analizi sonrasında I-7-I-R reçetesinin farklı öğütme sürelerine göre elde edilen kuvars boyutunun değişimini gösteren grafik	185

5.41. Bilyeli değirmende 12 dakika öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş I-7-I-R karo bünyesine ait dağlanmış, yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü.....	185
5.42. Bilyeli değirmende 16 dakika öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş I-7-I-R karo bünyesine ait dağlanmış, yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü.....	186
5.43. Bilyeli değirmende 20 dakika öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş I-7-I-R karo bünyesine ait dağlanmış, yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü	186
5.44. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası Şekil 5.42’de belirtilen işaretli alandan alınan EDX analizi sonucu	187
5.45. Kuvars (K) etrafında oluşan yarıçapsal çatlakların gösterimi.....	188
5.46. Öğütme süresi değişimlerinin parlatılmış numunelerin lekelenme dayanımlarına etkilerinin incelemesi. a) 12 dakika öğütme süresi ($\Delta E > 2.5$) b) 16 dakika öğütme süresi ($\Delta E > 2.5$) c) 20 dakika öğütme süresi ($\Delta E < 0.5$).....	189
5.47. Öğütme süresi değişimlerinin parlatılmış standart porselen karo numunelerinin lekelenme dayanımlarına etkilerinin incelemesi. a) 16 dakika öğütme süresi ($\Delta E > 2.5$) b) 20 dakika öğütme süresi ($\Delta E > 2.5$)	190

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Çalışmada kullanılan karolar ve özellikleri.....	8
2.2.	S0-1 numunesinin por alanı-por yüzdesi.....	14
2.3.	S1-1 numunesinin (sınıf 1) por alanına göre sahip olduğu por sayısı	16
2.4.	S5-1 numunesine (sınıf 1) ait por alanına göre por sayısı değişim grafiği	18
2.5.	S7-1 (Sınıf 1) numunesine ait por alanına göre por dağılımı	19
2.6.	S1-1 numunesi (sınıf 1) porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı	24
2.7.	S7-1 numunesi (sınıf 1) porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı	24
2.8.	S5-1 numunesi (sınıf 1) porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı	25
2.9.	S0-1-1 numunesi (sınıf 1) porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı	26
2.10.	S7-1(sınıf 1) numunesindeki porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı	26
2.11.	S4-4 (sınıf 4) numunesindeki porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı	29
2.12.	S8-5 (sınıf 1) numunesindeki porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı	29
2.13.	Karo yüzeyindeki porların boy/en oranlarındaki değişimin kapiler basınç, sıvı penetrasyon hızı gibi özelliklerine etkisinin gösterimi.	55
2.14.	Numunelerin pürüzlülük testi sonuçları	62
3.1.	Çalışmada kullanılan standart reçetenin kimyasal analizi.	89
3.2.	Standart porselen karo reçetesine uygulanan ısıtma rejimleri ve fırın süreleri.....	90
3.3.	Standart porselen karo reçetesinde TMA cihazında uygulanan ısıtma rejimleri ve yük değerleri.	91
3.4.	Isıtma hızlarına bağlı olarak porselen karoların aktivasyon enerjilerindeki ve reaksiyon hız sabitlerindeki değişimin gösterilmesi.	97

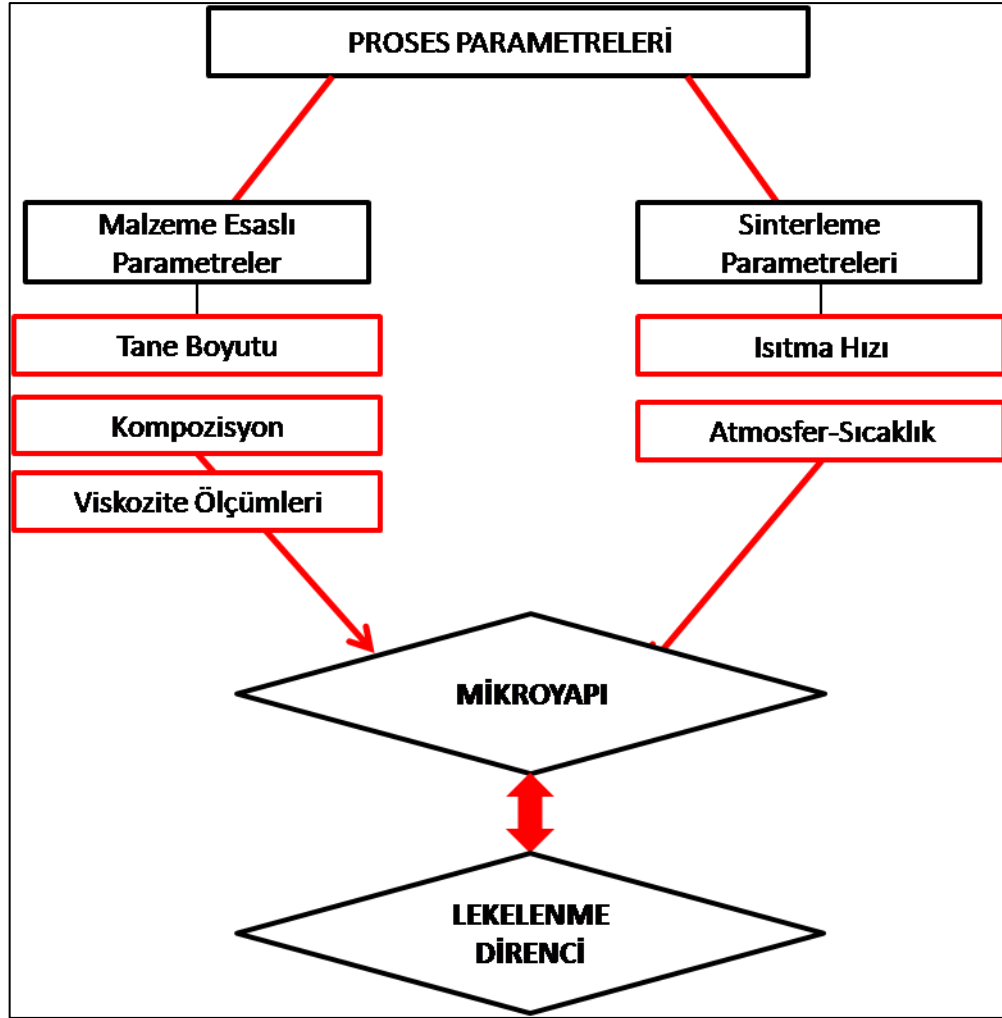
3.5. Termomekanik analiz sonucu, sıcaklık ve ısıtma hızlarına bağlı olarak elde edilen viskozite değerleri	100
3.6. Standart porselen karo reçetesinde TMA cihazında uygulanan ısıtma rejimleri ve yük değerlerini gösteren çizelge	108
4.1. Plajioloklasların oluşturduğu izomorf seriler.....	115
4.2. Çalışılan kompozisyonların kimyasal analizleri ve Na ₂ O/K ₂ O oranları.....	121
4.3. Çalışılan kompozisyonlarla hazırlanan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler	130
5.1. Temel tane boyut küçültme teknikleri ve elde edilen yaklaşık ortalama tane boyutları.....	154
5.2. Öğütme türlerinin seçimini etkileyen faktörlerin gösteren çizelge..	155
5.3. Bond yasası için kullanılan malzemelerin enerji indeksleri.....	157
5.4. Hazırlanan kompozisyonların pişirim sonrası parlatılmasında kullanılan aşındırıcıların griti, aşındırma süresini ve uygulanan kuvveti gösteren çizelge...	158
5.5. Hazırlanan Kompozisyonların alkali oranları..	158
5.6. Hazırlanan kompozisyonların öğütme sürelerine bağlı olarak elek bakiye değerlerindeki değişimin gösterimi.	159
5.7. Hazırlanan Kompozisyonların öğütme sürelerine bağlı olarak değişen fleks noktaları ve tane boyut değişimlerini gösteren çizelge	173
5.8. 20 dakika öğütme süresi sonucunda hazırlanan kompozisyonların renk ölçüm ve su emme değerlerini gösteren çizelge	173
5.9. Öğütme sürelerine bağlı olarak değişen kuvars boyutunun teorik olarak matris mukavemetine etkisini gösteren çizelge	188
5.10. İşletme denemesi yapılan reçetelerin teknolojik özelliklerini belirten çizelge	192
5.11. İşletme denemesi yapılan reçetelerin renk değişim değerleri, protek uygulamaları sonucundaki leke turma değerlerinin karşılaştırılması.....	193

1. GİRİŞ

1980 yılının sonlarında ortaya çıkan porselen karolar, gelişen üstün mekanik özellikleri ile her geçen gün daha fazla önemli hale gelmekte ve seramik karo pazar piyasasında yerini almaktadır. Porselen karolar sahip oldukları teknik özellikler sayesinde (düşük su emme değeri, yüksek aşınma ve çizilme dayanımı ve yüksek sertlik değeri) üretim açısından oldukça büyük bir gelişme göstermektedir.

Teknik özellikleri oldukça geliştirilen porselen karoların estetik özelliklerinin de gelişmesine yönelik çalışmalar yapılmakta ve günümüzde gelişen teknolojiyle beraber, ürünlerin tasarımlarında da beklentiler oldukça artmaktadır. Porselen karoların dış görünüşlerindeki albeniyi arttırmak ve yüzeye parlaklık vermek amacıyla parlatma işlemi uygulanmaktadır. Bu işlem porselen karonun yüzeyindeki pürüzlülüğü gidererek yüzeyin parlamasını sağlar, ancak bu işlemle hızlı pişirim teknolojisiyle sinterlenen ve bünyede bu rejimden kaynaklı kalan kapalı porlar açılır ve parlatma işlemi sonucunda açılan bu porlara daha sonra penetre olan katı veya sıvı lekeler çıkamaz, dolayısıyla porselen karoların leke dayanımı parlatma işlemi sonucunda genellikle kötüleşir.

Bu çalışmada parlatılmış porselen karoların leke dayanımının, bazı üretim süreç parametrelerinin kontrol edilmesiyle iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan bu tez 5 ana bölümden oluşmaktadır. Tezin ilk bölümünde, piyasadaki mevcut parlatılmış porselen karoların lekelenme dirençleri ölçülmüştür. Leke dayanımları ile mikroyapıdaki özellikler arasındaki ilişkileri dikkate alınarak incelenmiştir. Tezin ikinci bölümünde, standart olarak belirlenen bir karo kompozisyonunda sinterleme parametrelerinin (ısıtma hızı, sinterleme atmosferi vb.) mikroyapıya ve lekelenme direncine olan etkisi incelenmiştir. Üçüncü bölümde, porselen karolarda hazırlanan reçete kompozisyonlarının oluşan camsı fazın viskozitesine etkisi, elde edilen viskozite değerlerinin mikroyapıya etkisi ve mikroyapının da lekelenme direncine etkisi araştırılmıştır. Dördüncü bölümde ise, reçetelerin hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin öğütme sürelerinin değişimiyle elde edilen farklı tane boyut dağılımlarının bünyenin mikroyapısına ve lekelenme direncine olan etkisi araştırılmıştır.



Şekil 1.1. Çalışmanın bölümlerinde izlenen yöntemin şematik olarak gösterimi

2. PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARDA MİKROYAPI VE LEKE DAYANIMI ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ

2.1. Giriş

Porselen karolar (su emme değeri %0.5'ten küçük olan ve TS EN 176BI ulusal standartında özellikleri belirtilen) camsı bir matris içinde kristal fazlar içeren ve yüksek sıcaklıklarda sinterlenen (genellikle 1180-1230°C aralığında) seramik malzemelerdir [1]. Son 10 yılda, porselen karoların üretiminde hızlı bir artış gözlenmektedir. Bu ticari başarı porselen karo çeşitlerinin artmasına sebep olmaktadır. Farklı yüzey ve bünye özellikleri temel alınarak sınıflandırmaları gerçekleştirilmektedir. Hem yüzey (örneğin tabakalı, parlatılmış, sırlı, rölyefli, vb.) hem de bünye özellikleri (örneğin beyazlık vb.) ürünün performansını farklı yönlerde etkileyebilmektedir [2]. Porselen karo türleri arasında en fazla göze çarpan parlatılmış porselen karolardır. Parlatılmayan porselen karolara göre parlatılmış porselen karolar daha parlak ve daha pürüzsüz yüzeye sahiptir, fakat parlatma esnasında kapalı porların açılması ve yüzeysel çatlakların oluşmasından dolayı özellikle leke dayanımında ve aşınma direncinde önemli derecede bir azalma söz konusudur [3]. Parlatma prosesinin aşamaları, aşındırıcıların boyutlarının değişiminin karonun aşınma direncine etkileri, Sanchez ve ark. [4]. yaptığı çalışmada irdelenmiş; ancak bu çalışmada mikroyapı değişiminden söz edilmemiştir. Buna benzer başka bir çalışmada da Esposito ve ark. [5] porselen karo yüzeyleri ve farklı malzemeler arasındaki etkileşimi araştırmışlar; fakat parlatma etkisinin karo mikroyapısını nasıl değiştirdiğinden bahsetmemişlerdir. Tucci ve ark. [6] literatürde, porselen karo yüzeyleri ile ilgili yaptığı başka bir çalışmada da; parlatma prosesinin endüstriyel ve laboratuvar koşullarında ne tür değişimlere sebep olduğu tartışılmış, ancak karoların lekelenme dayanımları ve mikroyapısal özellikleri arasında herhangi bir ilişki kurulmamıştır. Parlatılmış porselen karoların leke dayanımlarının kötüleşmesi, daha çok karonun yüzey morfolojisindeki değişimlerle ilgilidir. Çünkü leke tutmaya neden olan faktör yüzeydeki süreksizliklerdir. Bu alanda literatürde yayınlanan en kapsamlı çalışma

Dondi ve ark. yaptığı çalışmadır [7]. Bu çalışmada parlatma etkisiyle mikroyapıdaki porların değişimine yer verilmiştir. Çeşitli özelliklere sahip 12 tane porselen karo seçilmiş ve bu karoların mikroyapı analizleri yapılarak (por küresellikleri, pürüzlülük değerleri, aspekt oranları lekelenme testi sonucu renk değişim değerleri dikkate alınarak) incelenmiştir. Çalışma 12 adet karo üzerinde yapılmıştır. Herbir numunenin yığinsal (bulk) yoğunluğu ve açık porozitesi Arşimet prensibiyle ölçülmüştür (ISO 10545-3). Civa porozitesiyle por boyut dağılım aralığı 0.01-0.1µm aralığındaki mikroporlar ve 1-50 µm aralığındaki makroporlar ölçülmüştür. Karoların yüzey pürüzlülüğü Talisurf profilmetresiyle ölçülmüş ve ortalama değeri (R_o) verilmiştir. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü analizleri yapılmış, por hacmi (P_{ia}), makroporların ortalaması (P_{av}), por aspekt oranı ve por küresellik değerlerine bakılmıştır. Toplam porozite miktarının numunelerde yaklaşık % 3-7 arasında, daha çok kapalı poroziteden oluşmakta olduğu, ihmal edilebilecek kadar (% 0.2), açık por fraksiyonunun var olduğu belirlenmiştir. Karoların yığinsal yoğunlukları 2.37-2.44 g/cm³ arasında değişmektedir. Görüntü analizinden hesaplanan porozite % 3-10 arasındadır. Numunelerin sahip oldukları aspekt oran değerleri 1.37-1.53 arasında değişmektedir. Ancak, kaç por üzerinde bu çalışmayı yaptıkları konusunda bir bilgi yoktur ve por aspekt oranları değerinin 1.37-1.53 olması aslında ideale yakın bir durumu oluşturmaktadır, çünkü bu makalede küresel porların leke tutmadığı söylenmekteyken bu aspekt oranına sahip olan karoların çoğu leke tutmuş ve renk değişim değerlerindeki farklılık artmıştır.

Anılan bu çalışmada diğer yandan, parlatılmış porselen karoların yüzey özellikleri hakkında bir araştırma söz konusudur. Yüzey özellikleri seramik bünyenin kimyasal yapısıyla (örneğin kalıntı porlar gibi) ilgili olabildiği gibi parlatma etkileriyle değişebilirler. Yapılan bu çalışmada porlar şu şekilde sınıflandırılmıştır (Şekil 2.1):

- a) Genellikle 10 µm'den az büyüklüğe sahip, muhtemelen gaz çıkışından kaynaklanan (gas filling) ve endüstriyel pişirim sırasında kapatılamama sonucu oluşmuştur.

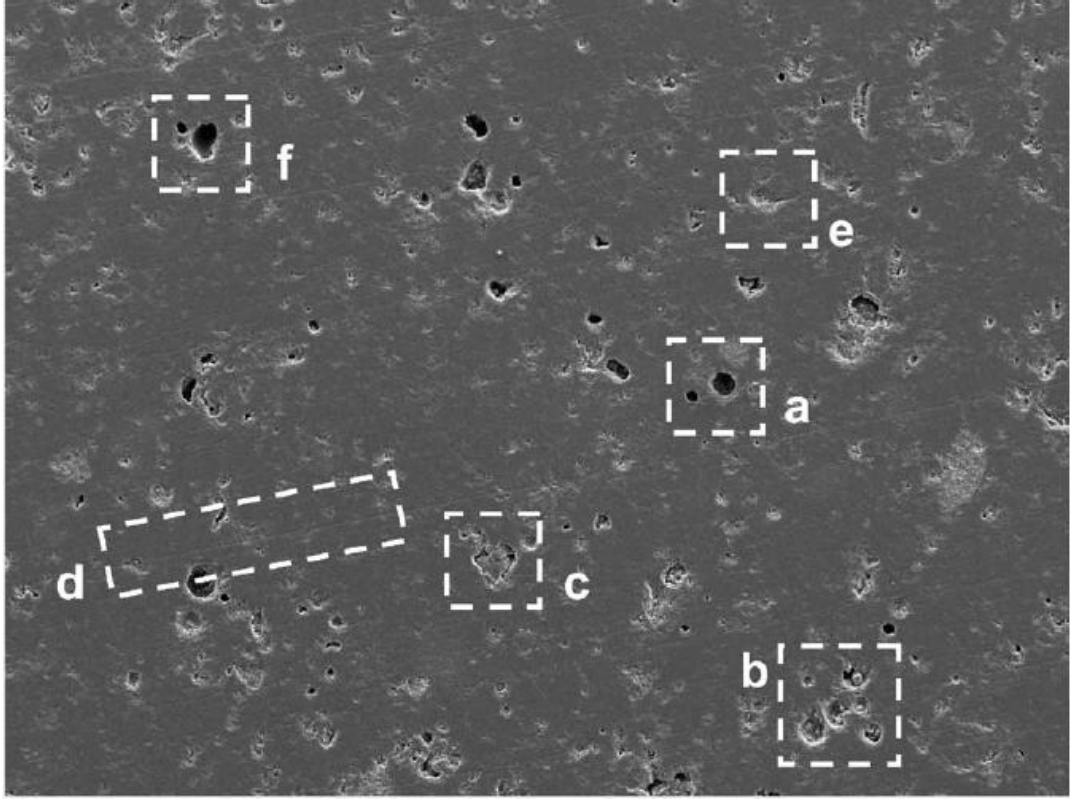
- b) 20 μm 'den büyük kaba, büyük boyut değerine sahip, düzgün bir şekle sahip olmayan porlar yer alır ve bu porlar da muhtemelen ham üründe bulunan hatalardan kaynaklanmaktadır.
- c) Büyük partiküllerin etrafındaki süreksizlikler, kısmen kalıntı streslerden kaynaklanmaktadır (örneğin, kuvarsın polimorfik dönüşümleri gibi).

Diğer yapısal özellikler (özellikle parlatmadan kaynaklanan),

- d) Birkaç milimetre ve mikrometre boyutunda çizikler ve ince oyuklar
- e) Geniş oyuklar ve kopmalar (genellikle 10-20 μm)
- f) Kaba porların etrafındaki aşınmalar.

Bu por tiplerine göre leke tutma kapasiteleri de şu şekilde verilmiştir:

- a) Kolay temizlenmiş, düşük porozite ve bazı kaba porları (50 μm 'ye kadar) bu porlara sahip karolar kolay temizlenmiş ve leke dayanımı sonucunda meydana gelen renk değişimi $\Delta E \approx 1.7$ olarak tespit edilmiştir (bu değer 0.5'ten fazla olduğunda leke farklılığı gözle görülebilmektedir.)
- b) Kaba küresel porlar kolay temizlenebilen diğer bir mikroyapı çeşitidir. Sırlı porselen karolar için sır tabakasındaki gazın hapsolmasıyla oluşabilirler ve düz yüzeye yayılmış durumdadırlar.
- c) Por kümeleşmesi sonucunda oluşurlar ve düzgün olmayan morfolojiye sahiptirler ($\Delta E \approx 3.4$).
- d) Oldukça fazla leke tutan ve fırçayla alkali özellikteki temizleyiciyle temizlendikten sonra bile leke tutan karolar bu morfolojideki por yapılarına sahip olan karolardır. Por boyut dağılım aralığı geniştir ve kaba-küresel ve granular biçimde por özellikleri değişebilmektedir ($\Delta E \approx 7.7$).



Şekil 2.1. Parlatılmış porselen karoya ait mikroyapı görüntüsü [7]

Bu çalışma özellikle mikroyapı-leke dayanımı ilişkisinin por şekline bağlı olarak açıklanmasından dolayı önem taşımaktadır, ayrıca leke dayanımı için hangi parametrelerin baskın olabileceği de tartışılmış ve deney tasarımı yapılarak sonuca varılmaya çalışılmıştır (faktörler belirlenerek deney tasarımı yapılmıştır). Bu çalışmada yapılan deney tasarımı sonucunda, leke dayanımını etkileyen parametreler yüzey pürüzlülüğü, por yuvarlaklık değerleri ve makroporların miktarı ve boyutudur. Leke dayanımında etkisi baskın olmayan parametreler ise, por aspekt oranları, ortalama por boyutu ve toplam por miktarı olarak belirlenmiştir, ancak lekelenme dayanımı açısından kritik (sayısal) değerler üzerinde durulmamıştır. Bu sonuçlarla, parlatılmış porselen karoların leke dayanımının yüksek olabilmesi için,

- Yüzeyin oldukça düzgün olması,
- Porların küresel olması (por yuvarlaklık değerinin 1'e yakın olması),
- Kaba por miktarının az olması gerekmektedir.

Bu çalışma mikroyapı-leke dayanımı ilişkisinin kurulması üzerine yol gösterici olabilir. Ancak, bazı eksiklikler söz konusudur. 12 karonun mikroyapısı incelenmiş, por miktarları hakkında bilgi verilmiş, ancak ne kadarlık bir yüzeyin dikkate alındığı belirtilmemiştir. Kaç tane ve kaç ölçüm üzerinden böyle bir genellemeye varıldığı hakkında da herhangi bir bilgi de yer almamaktadır. Burada sadece dikkate alınan renk farklılık değerlerinin, temizleme aşamalarına göre nasıl değiştiğidir, ancak yaygın bir şekilde kullanılan karoların (lekelenme direncine göre) sınıflandırma derecelerinin mikroyapıya bağlı değişimi hakkında bir bilgi yoktur. Mikroyapısında küresel porlara sahip olan karoların leke dayanımının yüksek olduğu söylenirken, por küreselliği değeri 1'e yakın ama leke dayanımı kötü olan karolar da bu çalışmada göze çarpmaktadır. Dolayısıyla lekelenme sınıfı ve mikroyapı özellikleri arasındaki ilişkiyi açıklamak adına daha detaylı bir çalışmaya gerek vardır. Bu gereksinimden yola çıkarak bu çalışmada, parlatılmış porselen karoların mikroyapıları incelenerek, leke dayanımları, lekelenme sınıflarına göre ve mikroyapı özellikleri arasında (por miktarları, por alanları, por aspekt oranları) bir ilişki kurulması amaçlanmıştır. Bu korelasyon mikroyapının istatistiksel olarak dökümünün çıkartılması ve mikroyapı karakteristikleriyle leke dayanımının ilişkilendirilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Diğer yandan, parlatılmış porselen karoların lekelenme dirençleri, karo yüzeyine uygulanan sıvıların penetrasyonu sonrasında, yüzeyde oluşturdıkları lekelerin, hangi temizleme aşamasından sonra giderildiğine bakılarak belirlendiğinden, bu testler göreceli olarak bir sonuç vermektedir. Lekelenme direncinin, parlatılan porselen karonun yüzey özelliklerine ve mikroyapıdaki poroziteyle ilişkili olduğu göz önüne alınırsa, bu çalışmada yapıldığı şekilde lekelenme testi sınıflarını, mikroyapı karakteristiklerini belirleyerek, sayısal verilere dönüştürmek ve bu sayısal verilerle standartize etmek, lekelenme sınıfı-mikroyapı ilişkisini somut hale getirebilmek açısından fayda sağlayacaktır.

2.2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada hem kompozisyonel hem de üretim şartları açısından birbirinden farklı olan sırsız parlatılmış porselen karolar temel alınmıştır. Deneysel prosedür için 8 ayrı firmaya ait ve leke dayanımı sınıfları birbirinden farklı karolar kullanılmıştır (Çizelge 2.1). Numunelerin leke dayanımı testi ISO 10545-14 standartı temel alınarak yapılmıştır. Leke testi için zeytinyağı-iyot-alkol solüsyonu (13 g/lit krom yeşili solüsyonu %40 Cr_2O_3 -%60 myritol), yeşil renkli karolar için kırmızı renkli solüsyon (%40 Fe_2O_3 -%60 myritol) kullanılmıştır. Karo yüzeyine 3-4 damla lekelenme maddeleri konmuş, üzeri saat camıyla kapatılarak 24 saat bekletilmiştir. Süre tamamlandıktan sonra saat camı alınarak yüzey temizleme işlemine geçilmiştir.

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan karolar ve özellikleri

Numuneler	Lekenme Sınıfı	Özellikleri
S0-1-1Numunesi	1	Parlatılmış, sırsız porselen karo
S1-1 Numunesi	1	Parlatılmış, sırsız porselen karo
S2-2 Numunesi	2	Parlatılmış, sırsız porselen karo
S4-4 Numunesi	4	Parlatılmış, sırsız porselen karo
S5-1 Numune	1	Parlatılmış, sırsız porselen karo
S6-2 Numune	2	Parlatılmış, sırsız porselen karo
S7-1 Numune	1	Parlatılmış, sırsız porselen karo
S8-5 Numune	5	Parlatılmış, sırsız porselen karo

Lekelerin temizlenmesi (prosedür A) için, karo 5 dakika boyunca sıcak suyun altına tutulur, daha sonra nemli bezle silinir, leke çıktıysa Sınıf 5 olarak sınıflandırılır. Leke devam ediyorsa aşındırıcı olmayan hafif temizleme maddesi (pH değeri 6.7-7.5 arasında değişen) ile temizlenerek suyla yıkanır (prosedür B). Nemli bez yardımıyla silinir, leke çıktıysa Sınıf 4 olarak sınıflandırılır. Leke devam ediyorsa, aşındırıcı etkisi olan kuvvetli temizleme maddesi (pH:9-10) ile

(prosedür C) fırça yardımıyla mekanik olarak temizlenir ve suyla durulanır. Nemli bezle silinir, leke çıktıysa Sınıf 3 olarak sınıflandırılır. Leke hala devam ediyorsa (prosedür D) %3 HCl veya 200 g/lit'lik KOH veya aseton lekelenmenin olduğu yerde 24 saat bekletilir ve su ile durulanır. Nemli bezle silinir, leke çıktıysa Sınıf 2 olarak sınıflandırılır. Leke hala çıkmıyorsa Sınıf 1 olarak karolar sınıflandırılır. Karoların lekelenmeye karşı sınıflandırılması bu şekilde gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin mikroyapılarının incelenmesi için numunelerin yüzeyi yıkanmış, etüvde kuruması beklenmiş daha sonrada altın kaplanarak inceleme için hazır hale getirilmiştir. Daha sonra SEM'de (Taramalı Elektron Mikroskobu) mikroyapıları incelenmiştir. Kimyasal bileşimleri için EDX (Enerji Saçınımlı Spektrometre) yapılmıştır. Her bir numune için en az 400 tane por dikkate alınmış ve UTHSCSA Image Tool (Microsoft Windows-9X) ve Image J (Mac. OS.X. Applications) programları kullanılarak ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler yapılmaya başlanmadan önce, ölçüm kalibrasyonu yapılarak, mikrometre (μm) olarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

2.3. Sonuçlar ve Tartışma

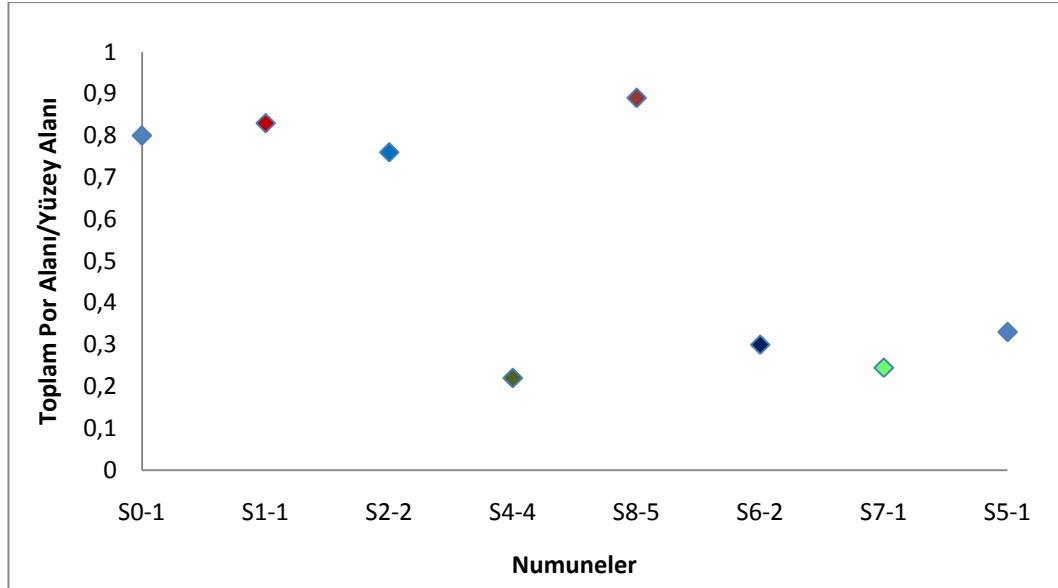
Bu çalışmada; mikroyapı ve leke dayanımı arasındaki ilişkiyi somut verilere dökme ve lekelenme sınıfı-mikroyapı arasındaki ilişkiyi açıklayabilmek istatistiksel bir çalışma hedeflenmiştir ve bu hedefe ulaşabilmek için birçok ölçüm gerçekleştirilmiştir. Öncelikle leke dayanım dereceleri aynı olan karolar ve mikroyapı özellikleri (por alanları, porların aspekt oranları vb...) kendi içlerinde karşılaştırılmış, daha sonra leke dayanımı dereceleri yüksek ve düşük olan karolarda ne gibi mikroyapısal farklılıkların olduğu incelenmiştir. Bu istatistiksel çalışma için mikroyapı görüntü analizi programları yardımıyla araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Görüntü analizi çalışmaları sonrasında ölçülen parametreler şunlardır:

- Por aspekt oranları,
- Por alanları,
- Por küresellik değerleri,
- İncelenen karoların toplam yüzey alanları,
- Karoların yüzey pürüzlülük değerleri,
- Toplam por alanlarının numunelerde kapsadığı alan değerleridir.

Kritik oranlar belirlendikten sonra bunlar ayrıca lekelenme sınıfı bilinmeyen karolar üzerinde de test edilmiştir.

2.3.1. Lekelenme sınıflarına göre numunelerin toplam por alanlarının incelenen yüzey alanı içindeki dağılımlarının incelenmesi

Bu bölümde, lekelenme sınıfına göre ayrılmış karoların sahip olduğu toplam por alanlarının, incelenen yüzey alanının ne kadarını kapsadığı da incelenmiştir (Şekil 2.2). Çalışmanın bu bölümünde, bu oranın leke dayanımı açısından önemli olup olmadığının incelenmesi ve bu orana bakarak, leke testine gerek kalmadan mikroyapı analiziyle ve sayısal verilerle leke dayanımını tahmin edilebilirliği tartışılmıştır.



Şekil 2.2. Numunelerin sahip olduğu toplam por alanlarının incelenen yüzey alanlarına oranı

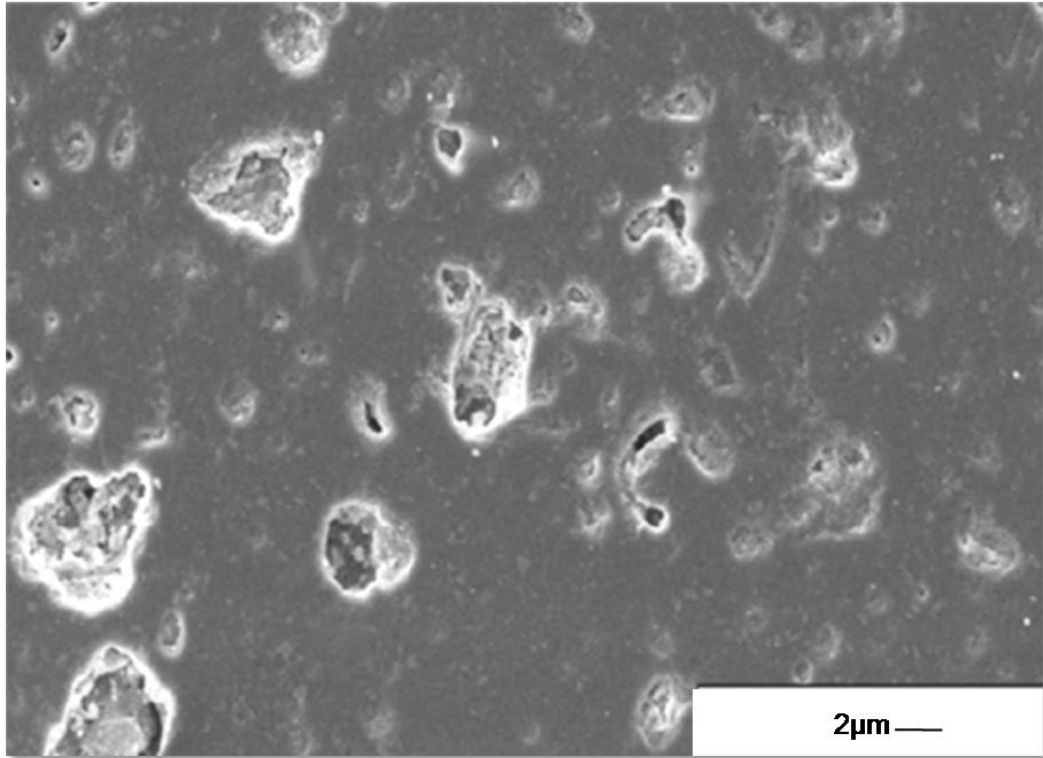
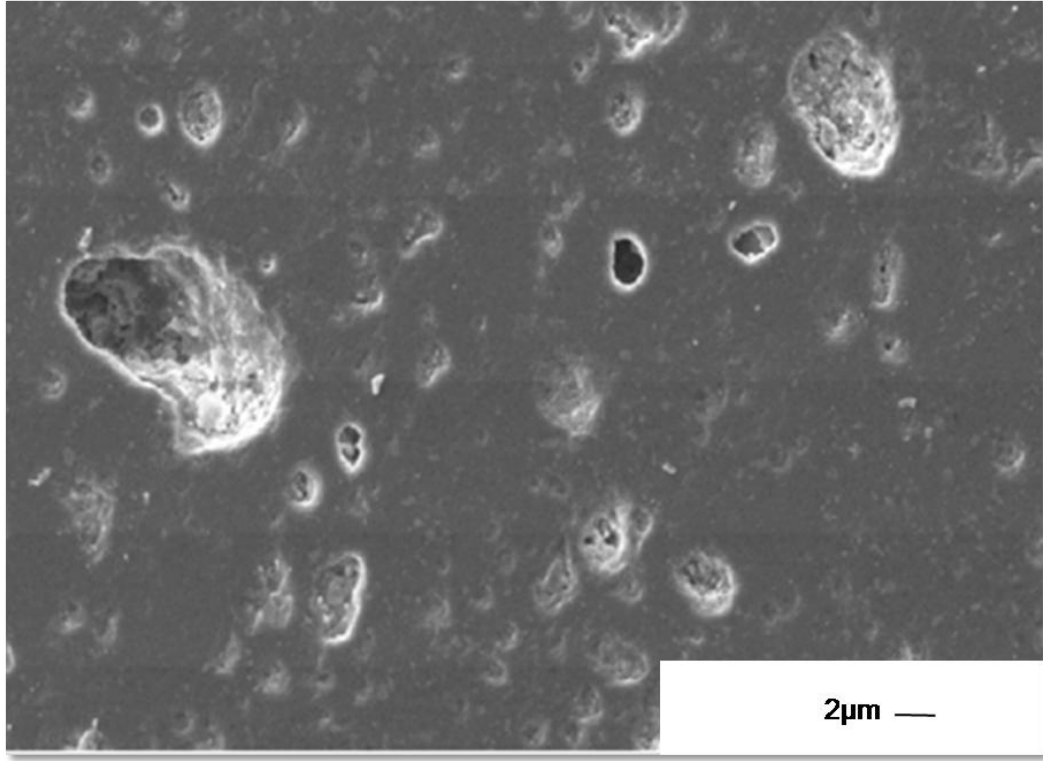
Bu grafikten de görüleceği üzere, lekelenme dayanımı kötü olan ve sınıf 1 olarak sınıflandırılan karoların sahip oldukları por alanlarının incelenen yüzey alanlarına oranları (fraksiyon olarak) farklılık göstermektedir (S0-1, S1-1, S7-1 ve S5-1). Örneğin, her ikisi de Sınıf 1 olarak sınıflandırılan S0-1 numunesine ait toplam por alanının incelenen yüzeye oranı 0.8 iken, yine Sınıf 1 olan S7-1 numunesi için bu oran 0.25'tir. Diğer taraftan, leke dayanımları yüksek olan sınıf 4 olarak sınıflandırılan S4-4 numunesinin toplam por alanının incelenen yüzeye oranı 0.25 iken, Sınıf 5 olarak sınıflandırılan ve leke tutmayan S8-5 numunesi için bu oran 0.87'dir. Bu değerlerden de görüleceği üzere numunede porların olması,

numunenin leke tutacağı anlamına gelmemektedir. Çünkü leke dayanımı yüksek olan S8-5 numunesinde de porlar bulunmaktadır. Bu sonuçlar, porların yüzeydeki miktarlarının leke dayanımını belirlemek açısından kendi başına yeterli olmadığını göstermektedir. Dondi ve ark. yaptıkları çalışmada ise, numunelerin sahip olduğu toplam por alanlarının incelenen yüzey alanlarına oranı incelenmemiş ve bu parametre dikkate alınmamıştır. Bundan dolayı, leke dayanımı-mikroyapı arasındaki ilişkiyi ifade edebilmek için mikroyapıdaki porların karakterizasyonuna diğer parametreler göz önüne alınarak devam edilmiştir.

2.3.2. Porların alanlarına göre por sayısının değişimi ve bunun leke dayanımı ile ilişkilendirilmesi

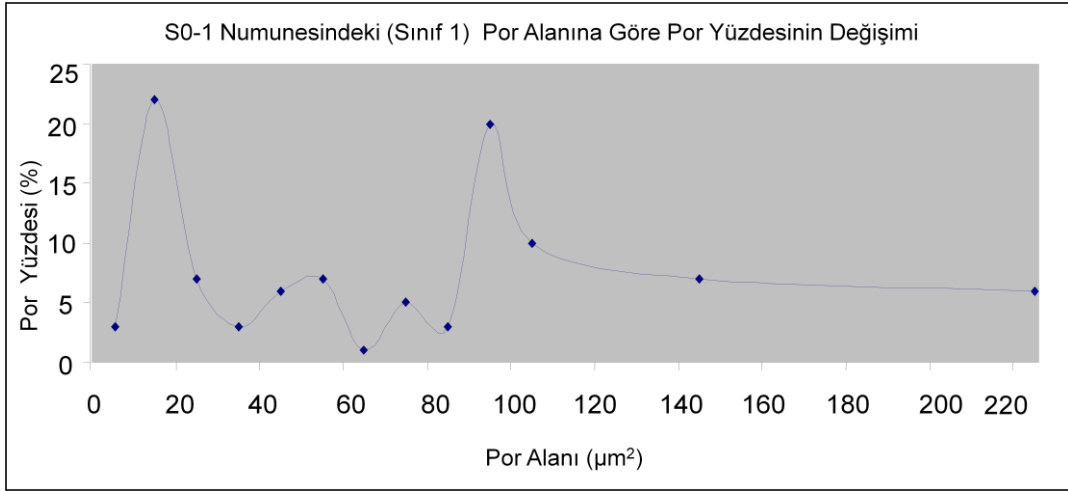
Bu bölümde, incelenen karoların mikroyapılarında yer alan porların alanları mikrometre cinsinden ölçülmüş, leke sınıfları göz önünde bulundurularak, sayıca yüzdeleri arasında, herhangi bir ilişki olup olmadığı incelenmiştir.

İlk olarak incelenen ve leke sınıfı 1 olarak sınıflandırılan, süper beyaz porselen karoya ait, S0-1 numunesinin çeşitli bölgelerinden çekilen mikroyapıları, Şekil 2.3’de verilmiştir. Bu mikroyapılardan da görüldüğü üzere, yüzeydeki porlar birbirlerine bağlı olabildiği gibi, birbirinden bağımsız, düzensiz şekilli de olabilmektedir.



Şekil 2.3. Leke sınıfı 1 olarak sınıflandırılan S0-1 numunesine ait mikroyapı görüntüleri

Şekil 2.4'deki grafik, mikroyapıları Şekil 2.3'te verilen, parlatılmış süper beyaz porselen karoya ait % Por Miktarı-Por Alanı eğrisini göstermektedir. Şekil 2.4'te de görüldüğü üzere 10-20 μm^2 değerinde alana sahip por miktarı oldukça fazladır (~%22). Grafikte ikinci pik, 90-100 μm^2 arasında görülmektedir. Çizelge 2.22'de S0-1 numunesine ait por alanına göre por yüzdesinin değişimi tablo halinde gösterilmiştir. Burada da görüleceği üzere, 10-20 μm^2 değerinde alana sahip por miktarı ile 90-100 μm^2 değerinde alana sahip por miktarı dikkat çekicidir.

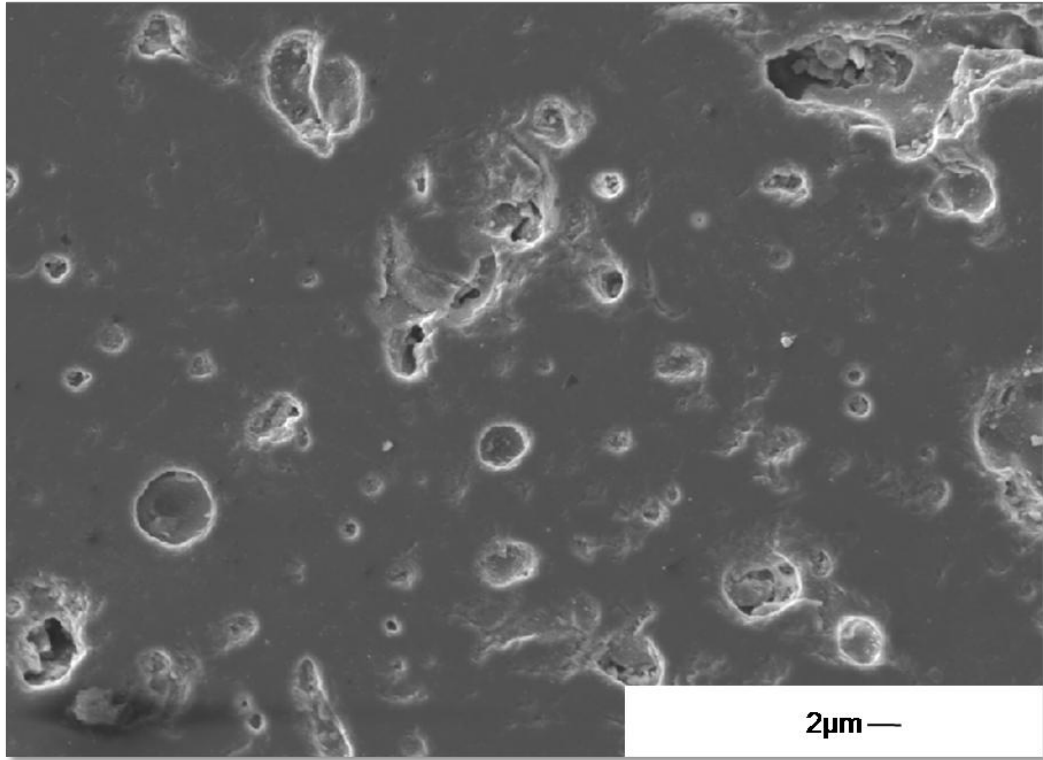
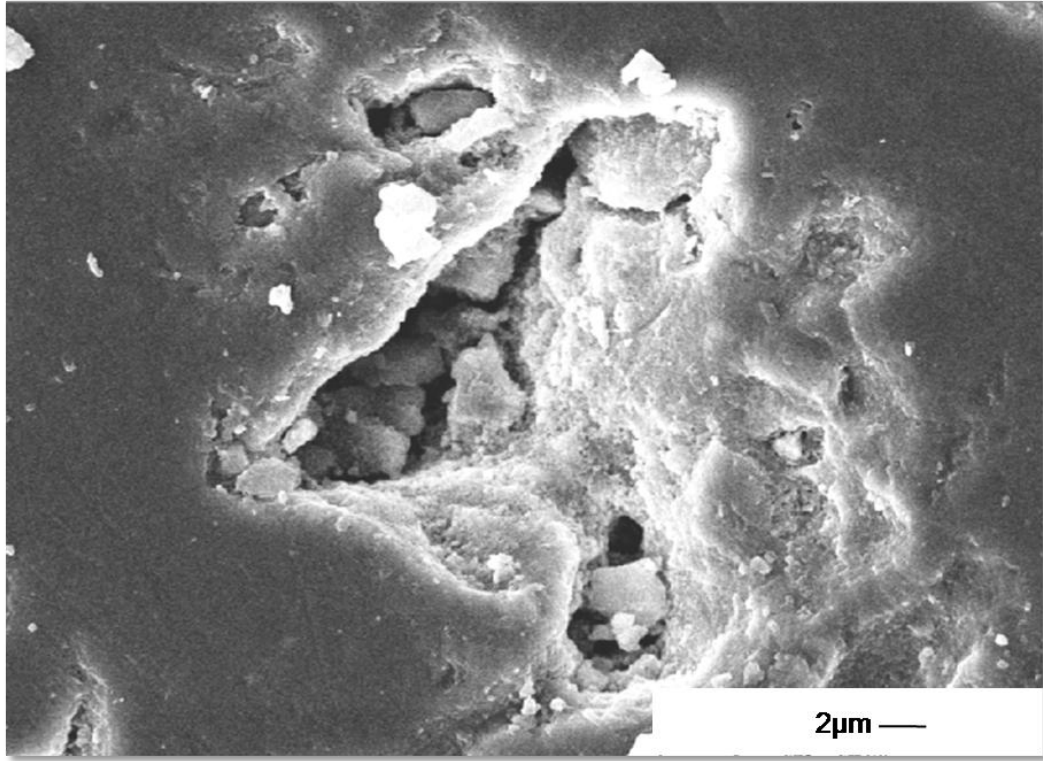


Şekil 2. 4. S0-1 Numunesindeki Por Alanı-Por Miktarı (%) Değişim Grafiği

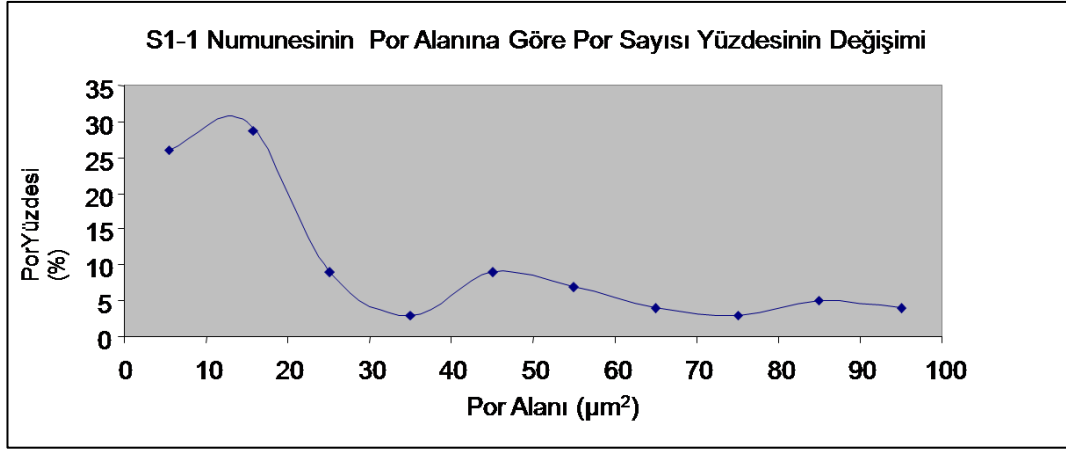
Çizelge 2.2. S0-1numunesinin por alanı-por yüzdesi

Por Alanı	Sayıcı Por Yüzdesi	Por Alanı	Sayıcı Por Yüzdesi
0-10	2	70-80	5
10-20	22	80-90	3
20-30	7	90-100	20
30-40	4	100-110	10
40-50	6	140-150	7
50-60	7	220-230	6
60-70	1		

Lekelenme derecesi sınıf 1 olan diğer bir porselen karonun (S1-1) mikroyapı görüntüleri Şekil 2.5'te verilmiştir. S1-1 (Sınıf1), numunesinin por alanı-por sayısı (%) Şekil 2.6'da verilmektedir. Bu numunede porların %28'i 10-20 μm^2 kadar bir alana sahiptir. 10 μm^2 'den küçük alana sahip porlar %25'lik bir orana sahiptir (Çizelge 2.3).



Şekil 2.5. S1-1 Numunesine ait mikroyapı görüntüleri

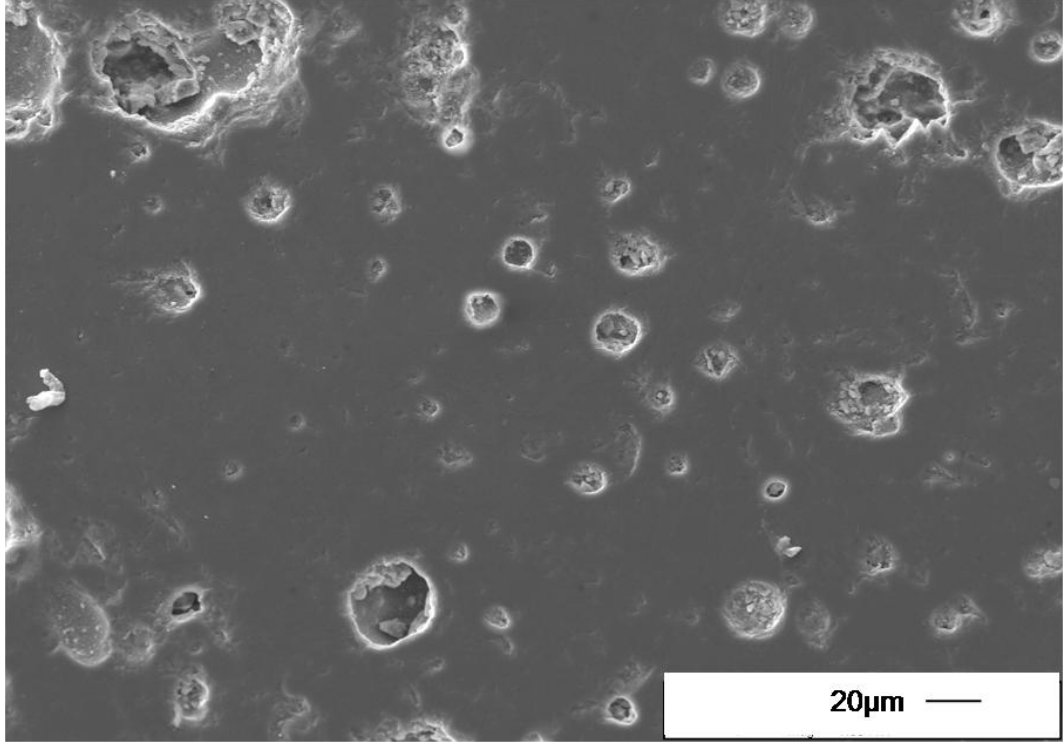


Şekil 2.6. S1-1 (Sınıf 1) numunesindeki por alanı-por miktarı (%) değişim grafiği

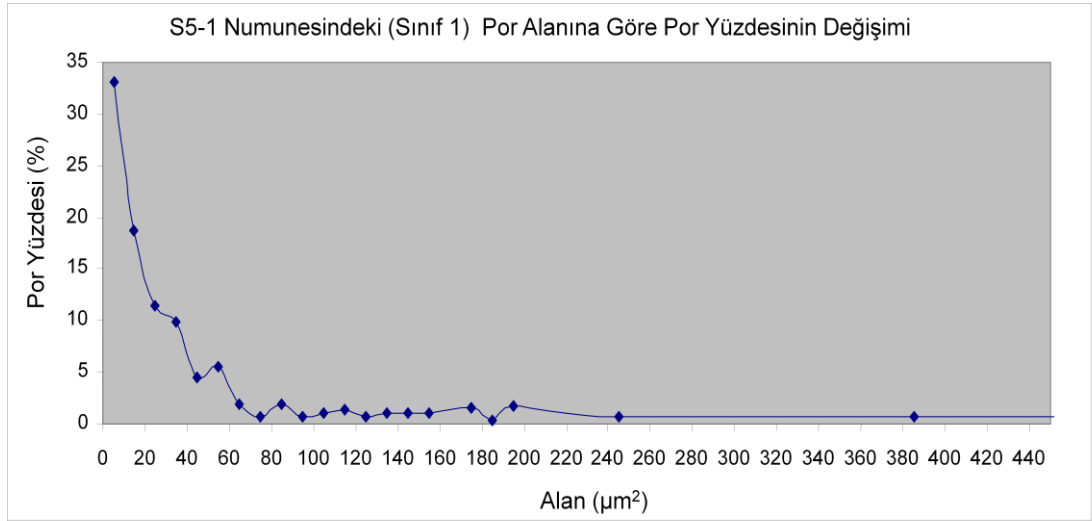
Çizelge 2.3. S1-1 numunesinin (sınıf 1) por alanına göre sahip olduğu por sayısı

Por Alanı (µm ²)	Sayıcı Por Yüzdesi	Por Alanı (µm ²)	Sayıcı Por Yüzdesi
0-10	25	50-60	7
10-20	28	60-70	8
20-30	8	70-80	3
30-40	2	80-90	6
40-50	8	90-100	5

Sınıf 1 olarak sınıflandırılan ve mikroyapı görüntüsü Şekil 2.7’de verilen diğer bir numune de S5-1 numunesidir. Bu numunede, porların %33’ü – 10 µm²’lik bir alana sahiptir (Şekil 2.8). Porların yaklaşık %18’i, 10-20 µm²’lik alana sahiptir. Sınıf 1 olarak sınıflandırılan diğer numunelere bakıldığında, bu numune de yer alan porların daha büyük bir yüzey alanını kapsadığı görülmektedir (Çizelge 2.4).



Şekil 2.7. S5-1. numunesine ait mikroyapı görüntüsü

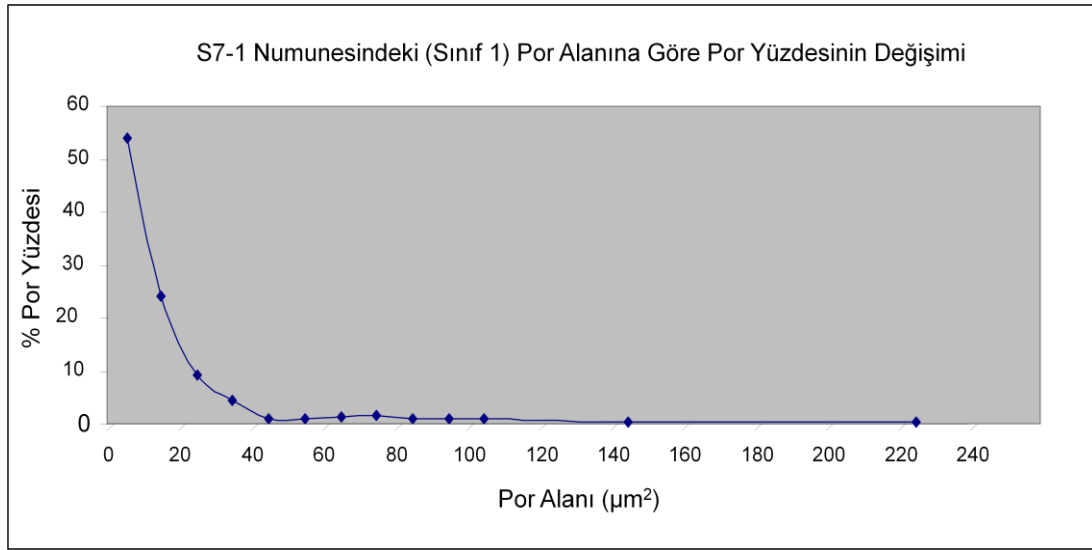


Şekil 2.8. S5-1 numunesine ait poralanı-por yüzdesi değişim grafiği

Çizelge 2.4. S5-1 numunesine (sınıf 1) ait por alanına göre por sayısı değişim grafiği

Por Alanı (μm^2)	Sayıcı Por Yüzdesi	Por Alanı	Sayıcı Por Yüzdesi	Por Alanı (μm^2)	Por Yüzdesi	Por Alanı (μm^2)	Sayıcı Por Yüzdesi
0-10	33	50-60	6	100-110	1	150-160	1
10-20	17	60-70	2	110-120	2	170-180	1
20-30	12	70-80	1	120-130	2	190-200	2
30-40	9	80-90	2	130-140	1	240-250	1
40-50	4	90-100	1	140-150	1	380-390	1

Lekelenme derecesi 1 olan diğer bir numune ise S7-1 numunesidir. Bu numunenin Por Alanı-Por Yüzdesi Değişim Grafiği Şekil 2.9’da verilmiştir. Bu numunede ise, porların yaklaşık % 55’nin 10 μm^2 ’lik alana sahip olduğu görülmüştür. Mikroyapıdaki süreksizliklerin % 23’ü, 10-20 μm^2 ’lik alana sahiptir. Porların % 9’u, yaklaşık 20-30 μm^2 ’lik alana sahiptir. Porların yaklaşık % 2’si, 30-40 μm^2 ’lik alana sahiptir (Çizelge 2.5).

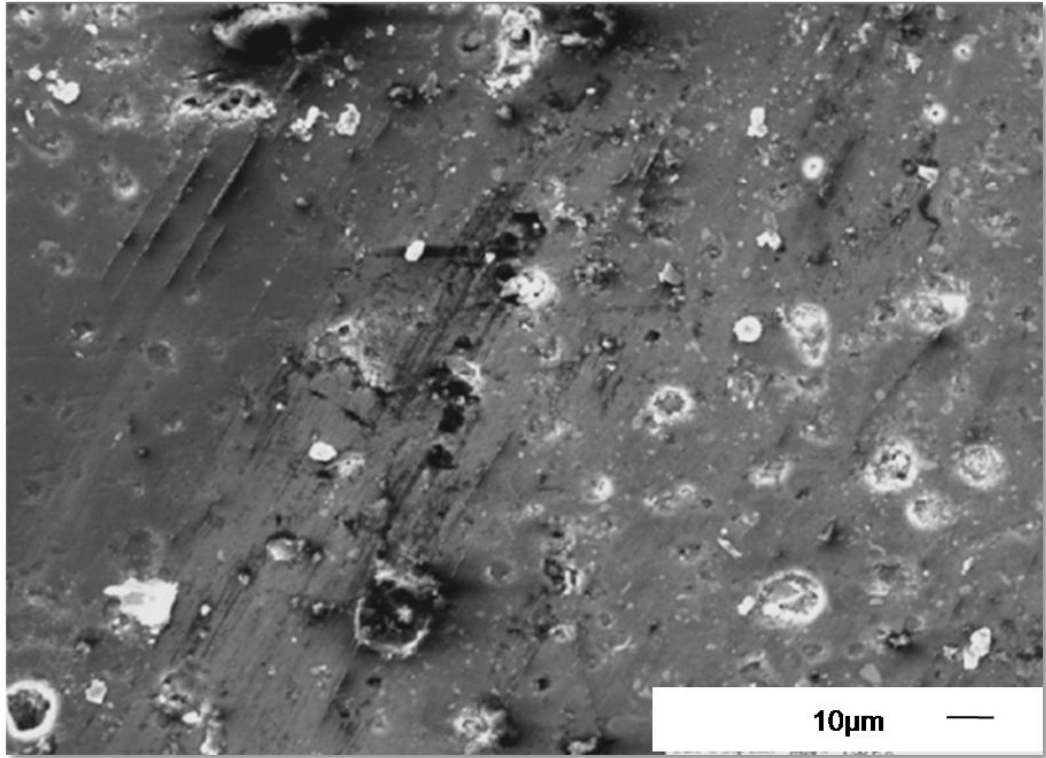
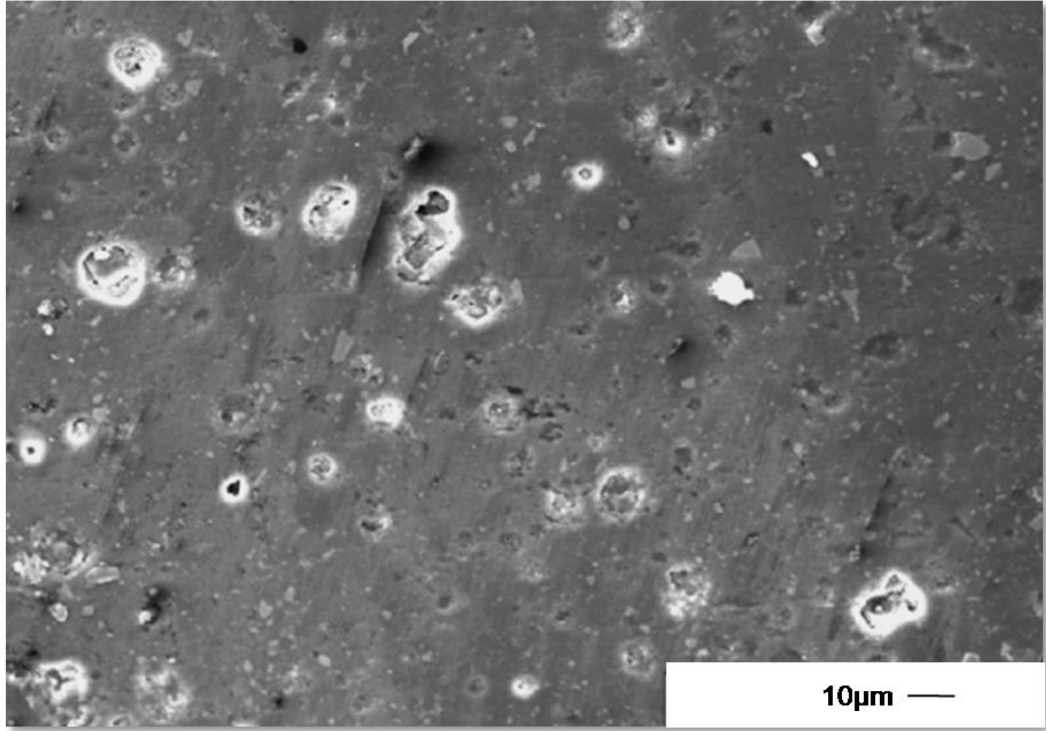


Şekil 2.9. S7-1 numunesine ait por alanına göre por yüzdesi dağılım grafiği

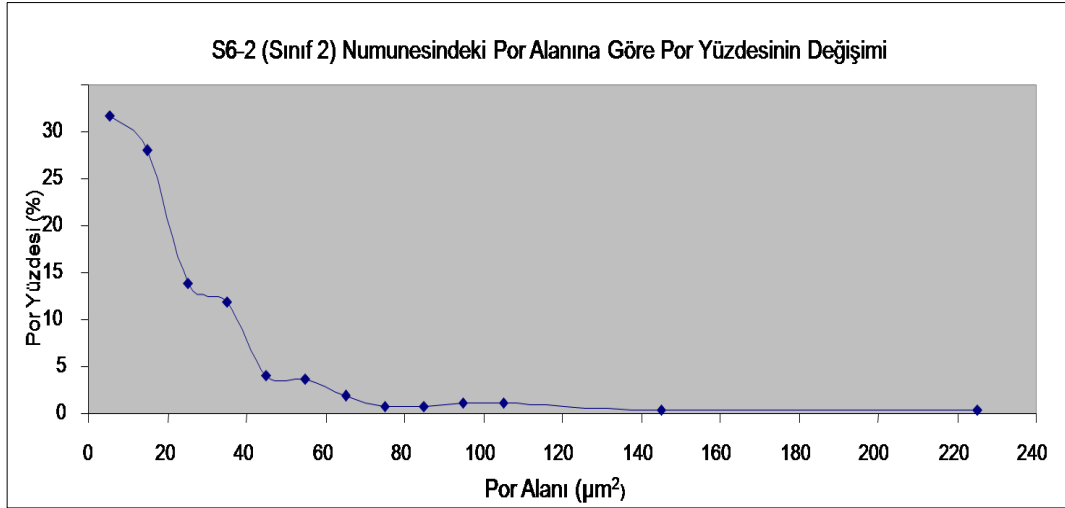
Çizelge 2.5. S7-1 (Sınıf 1) numunesine ait por alanına göre por dağılımı

Por Alanı (μm^2)	Sayıcı Por Yüzdesi	Por Alanı (μm^2)	Sayıcı Por Yüzdesi
0-10	54	70-80	1
10-20	23	80-90	1
20-30	9	90-100	1
30-40	2	100-110	2
40-50	1	140-150	1
50-60	1	220-240	1
60-70	3		

Leke dayanımı Sınıf 2 olarak sınıflandırılan numuneler de bu çalışmada incelenmiştir. Bu numuneler; S2-2 ve S6-2 numuneleridir. S6-2 numunesinin çeşitli bölgelerinden alınan mikroyapıları Şekil 2.10'da verilmiştir. S6-2 Numunesi olarak adlandırılan bu numunenin Şekil 2.11'de verilen por alanına göre-por miktarı değişim grafiğine baktığımızda porların yaklaşık olarak %32'sinin, 5-10 μm^2 'lik bir alana sahip olduğu görülmektedir. Porların yaklaşık olarak %28'i 10-20 μm^2 'lik alana sahiptir. Porların yaklaşık olarak %14'ü, 20-30 μm^2 'lik alana sahiptir. Porların yaklaşık olarak %12'si 30-40 μm^2 'lik alana sahiptir. 80-200 μm^2 'lik alana sahip olan por yüzdesi yaklaşık olarak %5 kadardır.

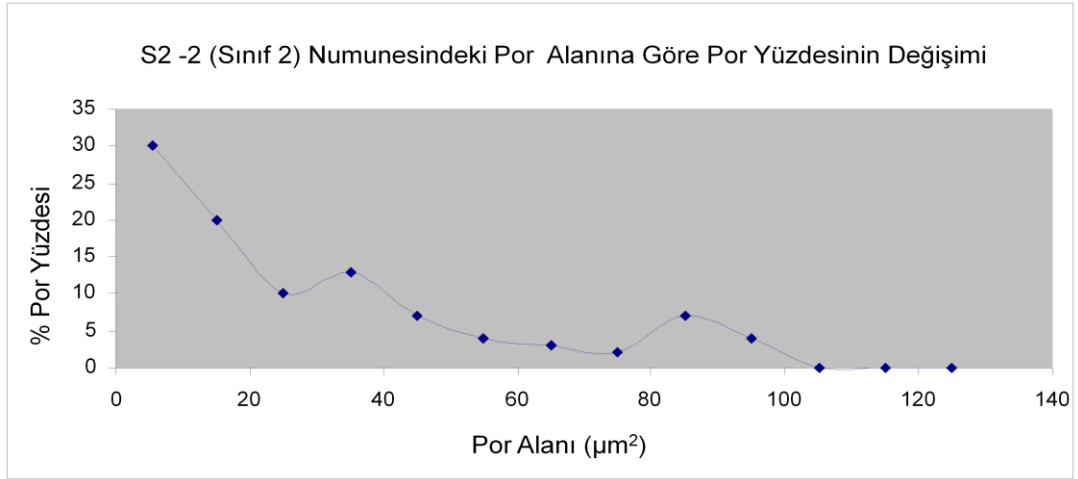


Şekil 2.10. S6-2 numunesine ait mikroyapı görüntüleri



Şekil 2.11. S6-2 numunesine ait por alanı-por sayısı dağılım grafiği

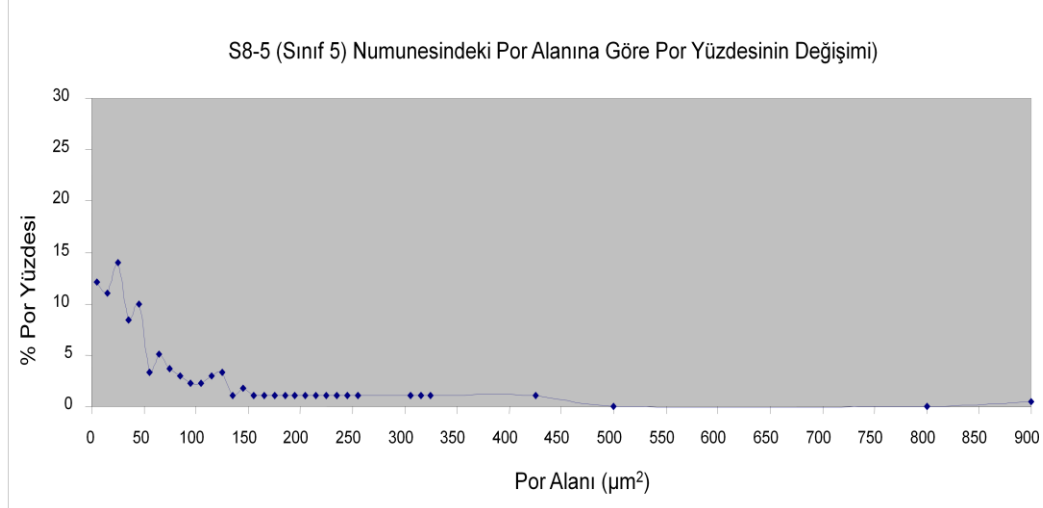
Diğer bir firmaya ait olan S2-2 numunesinin de lekelenme sınıfı sınıf 2 olarak belirlenmiştir ve Şekil 2.12’de por alanına göre por sayısı dağılım grafiği verilmiştir. Bu grafiğe baktığımızda da 10-20 μm^2 alana sahip por sayısı oldukça fazladır ve porların yüzde %30’una yakın bir kısmı bu değere sahiptir.



Şekil 2.12. S2-2 numunesine ait por alanı-por sayısı dağılım grafiği

Sınıf 5 olarak sınıflandırılan ve en yüksek leke dayanımına sahip porselen karonun por alanına göre por sayısı dağılım grafiği ise Şekil 2.13’te verilmiştir. Bu grafiğe baktığımızda, porların yüzde 12’lik kısmı 5-10 μm^2 ’lik alana sahiptir.

10-20 μm^2 'lik alana sahip porların yüzdesi ise, %11 değerindedir. Porların yaklaşık %50'si 5-50 μm^2 'lik alana sahiptir.



Şekil 2.13. S8-5 numunesine ait por alanı-por sayısı dağılım grafiği

Çalışmanın bu bölümünde, leke dayanımı ve mikroyapıda yer alan porların alanları ve mikroyapıdaki yüzdece miktarları arasındaki ilişki incelenmiştir ve yapılan ölçümler sonucunda, leke sınıflarına göre ayrılan karoların mikroyapılarında yer alan porların alanlarının oldukça geniş aralıkta değişebildiği gözlemlenmiştir. Bu alanda literatürde yayınlanan en kapsamlı çalışma Dondi ve ark. [7] yaptıkları çalışmadır Ancak bu çalışmada, porların alanları ve lekelenme direnci arasındaki ilişkiyi açıklayabilecek sonuçlar yer almamaktadır. Tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen sonuçlara göre; aynı derecede, bünyelerinde leke tutan karoların, sahip oldukları porların alanları birbirlerinden oldukça farklı değerlerde olabilmektedir. Leke sınıflarına göre ayrılan karoların mikroyapılarında yer alan porların alanlarının oldukça geniş aralıkta değişebildiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan karoların kimsayal kompozisyonları, pişme sıcaklıkları, pişme süreleri ve parlatma detayları da bilinmemektedir. Porselen karoların özellikler hızlı pişirim şartlarına uyum sağlayabilmeleri için farklı hammaddeler kullanılmaktadır. Herbir hammaddenin bünyede gösterdiği etki farklıdır ve bu hammaddelerin birbirleriyle etkileşimleri önem taşımaktadır. Dolayısıyla pişirim esnasında meydana gelen etkileşimlerle farklı morfolojilerde porlar meydana gelebilmektedir. Özellikleri birbirleriyle etkileşen ve iç içe geçmiş

düzensiz şekilli porların temizlenmesi oldukça güçtür. Ancak por alanı büyük olan bireysel (diğer porlarla birleşmeyen) porlar bu porlara göre daha kolay temizlenebilir. Dolayısıyla bu bölüm sonuçlarından da görülebileceği üzere porların alanlarına ve miktarlarına bağlı olarak lekelenme sınıfını ilişkilendirmek mümkün görülmemektedir. Bu nedenle çalışmaya, diğer etkin olabilecek parametreler de göz önüne alınarak devam edilmiştir.

2.3.3. Leke dayanımı- porların küresellik değerleri arasındaki ilişkinin incelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, porların küresellik değerleri ve lekelenme sınıfları arasında bir ilişki olup olmadığı da incelenmiştir.

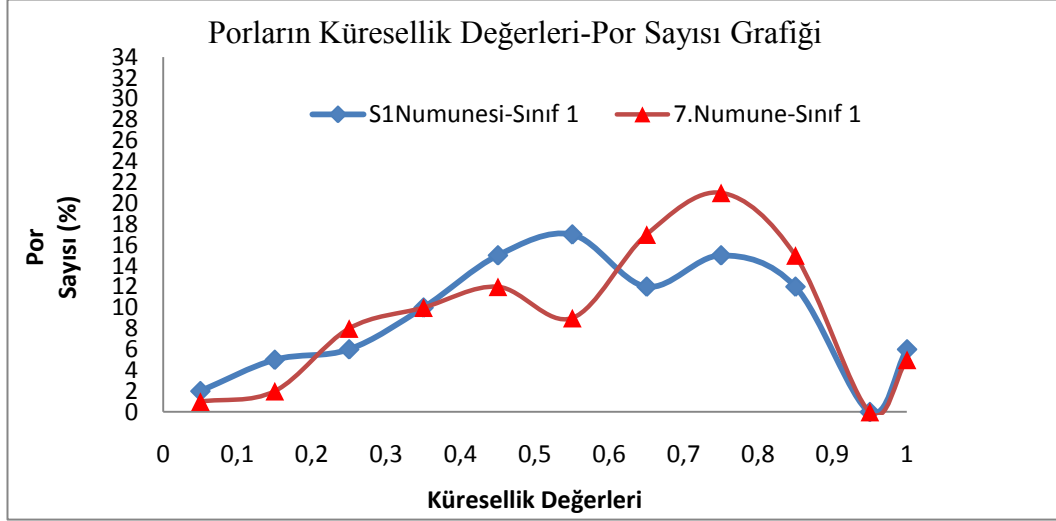
Literatürde yapılan araştırmalara göre, porların küresellik değerlerinin artmasıyla, lekeler daha kolay temizlenmektedir [7]. Bu görüşün sayısal verilerle doğrulanıp doğrulanamayacağını görmek için bu araştırma yapılmıştır. Sonuçlar, porların SEM’de görüntü analiz programları kullanılarak elde edilmiştir. Bir porun, küresellik değeri, Eşitlik (2.1) ile ifade edilmektedir. Bu değer 0’a yaklaştıkça, küresellik bozulur; değer 1’e yaklaştıkça şekiller küreselleşir ve mükemmel bir kürenin küresellik değeri 1’dir [8-11].

$$\text{Küresellik Değeri} = \frac{(4\pi)\text{Alan}}{\text{Çevre}^2} = \frac{4\pi(\pi r^2)}{(2\pi r)^2} \quad (2.1)$$

Bu bölümde, leke dayanımlarına göre sınıflandırılan çeşitli karoların, mikroyapılarındaki porların küresellik değerleri, yüzeydeki por sayıları yüzdeleri göz önüne alınarak incelenmiştir. Burada por çapları olarak Feret Çapları (Feret’s Diameter) dikkate alınmıştır. Aynı leke sınıfına ait olan numunelerin grafikleri üst üste çizilerek aradaki değişim ya da benzerliklerin ortaya çıkarılması sağlanmıştır. Lekelenme direnci kötü olan S1-1 ve S7-1 (Sınıf 1) numunelerinin küresellik değerleri-por sayısı grafikleri Şekil 2.14’te verilmiştir. Burada da görüldüğü üzere, S1-1 numunesinde porların % 17’sinin küresellik değeri 0.5-0.6 arasında değişmektedir. Küresel porların miktarı da % 6’dır.

Çizelge 2.6’da da görüldüğü üzere, S1-1 numunesindeki porların % 12’lik kısmının küresellik değeri 0.8-0.9 arasında değişmektedir. Buradan da

anlaşılabacağı üzere, leke sınıfı 1 olan S1 numunesinde küresel ve küreye yakın porların sayısı (küresellik değerleri 0.7-1 olanlar) %33'lük bir orana sahiptir.



Şekil 2.14. S1-1numunesi ve S7-1 numunelerine ait porların por küresellik değerleri ve yüzeydeki por sayısı değişimlerinin karşılaştırılması

Çizelge 2.6. S1-1 numunesi (sınıf 1) porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı

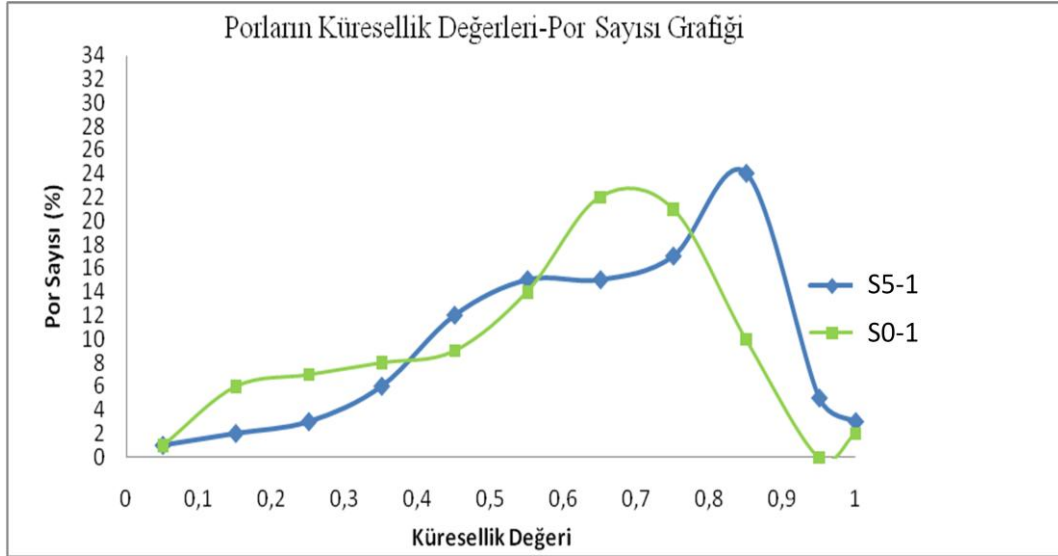
Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi	Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi
0-0.1	2	0.5-0.6	17
0.1-0.2	5	0.6-0.7	12
0.2-0.3	6	0.7-0.8	15
0.3-0.4	10	0.8-0.9	12
0.4-0.5	15	1	6

S7-1 numunesinde, küreselliğe yakın porların değeri (küresellik değerleri 0.7-1 olanlar) % 43'lük bir değere sahiptir (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7. S7-1 numunesi (sınıf 1) porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı

Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi	Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi
0-0.1	1	0.5-0.6	9
0.1-0.2	2	0.6-0.7	17
0.2-0.3	8	0.7-0.8	21
0.3-0.4	10	0.8-0.9	15
0.4-0.5	12	1	5

Leke sınıfı 1 olarak sınıflandırılan diğer numuneler ise, S5-1 ve S0-1 numuneleridir. Bu numunelerin mikroyapılarında yer alan porların küresellik değerleri ve sayıca yüzdelерinin değişimi Şekil 2.15’te verilmiştir.



Şekil 2.15. S0-1 ve S5-1 numunelerine ait porların por küresellik değerleri ve yüzeydeki por sayısı değişimlerinin karşılaştırılması

S5-1 numunesi’nde, küresele yakın ve küresel şekle sahip porlar (küresellik değerleri 0.7-1 olanlar), por sayısının % 49’unu oluşturmaktadır (Çizelge 2.8). Tam küre şekline sahip olan porların sayıca oranı %3’tür.

Çizelge 2.8. S5-1 numunesi (sınıf 1) porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı

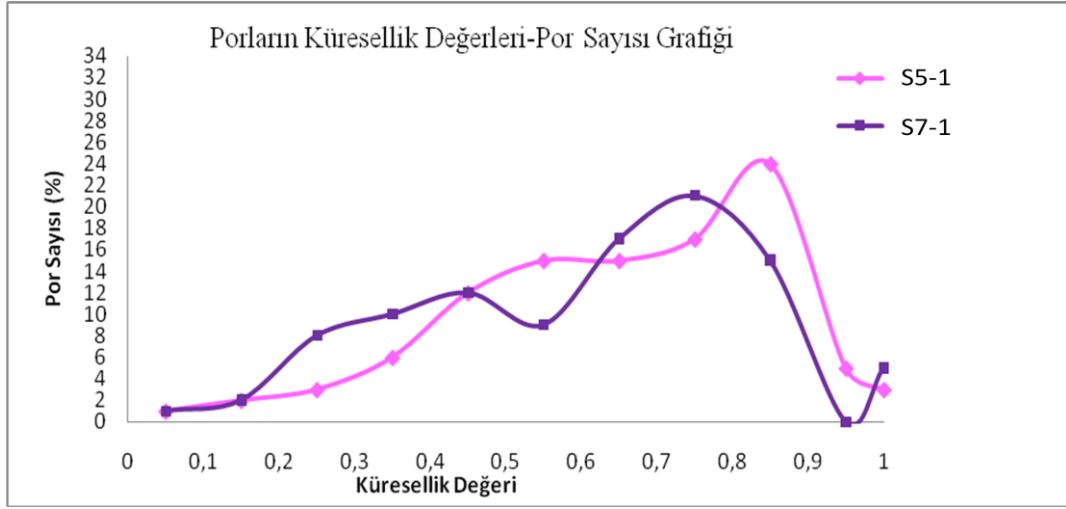
Küresellik	Sayıca Por Yüzdesi	Küresellik	Sayıca Por Yüzdesi
0-0.1	1	0.5-0.6	15
0.1-0.2	2	0.6-0.7	15
0.2-0.3	3	0.7-0.8	17
0.3-0.4	6	0.8-0.9	24
0.4-0.5	12	0.9-1	5
		1	3

S0-1 numunesinde porların küresellik değerleri ve por sayılarına baktığımızda ise, küresele yakın ve küresel şekle sahip porlar (küresellik değerleri 0.7-1 olanlar), por sayısının % 33’ünü oluşturmaktadır (Çizelge 2.9). Tam küre şekline sahip olan porların miktarsal oranı %2’dir.

Çizelge 2.9. S0-1-1 numunesi (sınıf 1) porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı

Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi	Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi
0-0.1	1	0.5-0.6	14
0.1-0.2	6	0.6-0.7	22
0.2-0.3	7	0.7-0.8	21
0.3-0.4	8	0.8-0.9	10
0.4-0.5	9	0.9-1	0
		1	2

Leke sınıfı 1 olan S5-1 ve S7-1 numunelerin küresellik değerleri ile por sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.16’da verilmiştir.



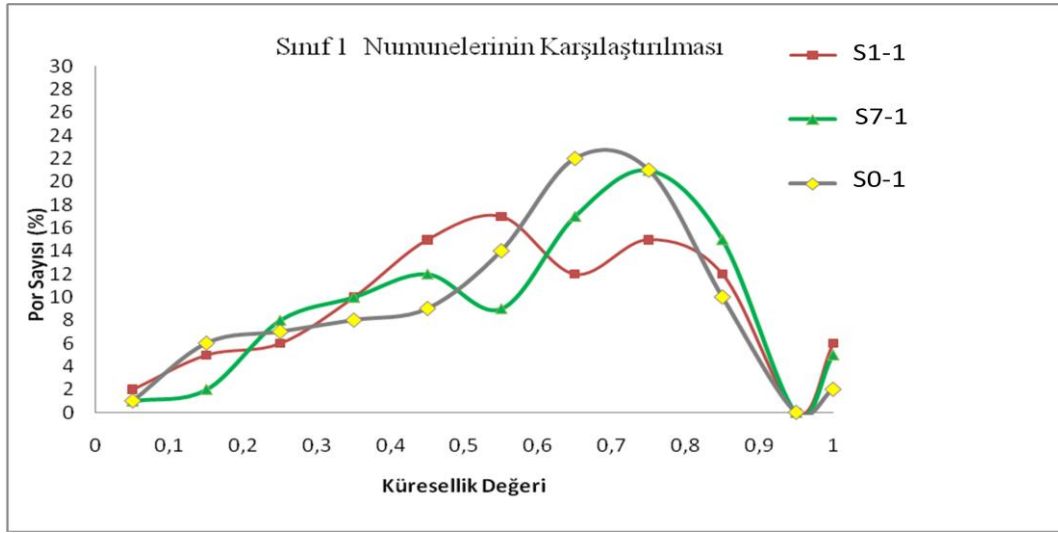
Şekil 2.16. Leke dayanımları Sınıf 1 olarak sınıflandırılan S5-1 ve S7-1 numunelerine ait porların küresellik değerleri ve yüzeydeki (%) por sayısı grafiklerinin karşılaştırılması

S7-1 numunesinde, porların küresellik değerleri ve por sayılarına baktığımızda ise, küresele yakın ve küresel şekle sahip porlar (küresellik değerleri 0.7-1 olanlar), por sayısının % 41’ini oluşturmaktadır (Çizelge 2.10). Tam küre şekline sahip olan porların miktarsal oranı %5’tir.

Çizelge 2.10. S7-1(sınıf 1) numunesindeki porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı

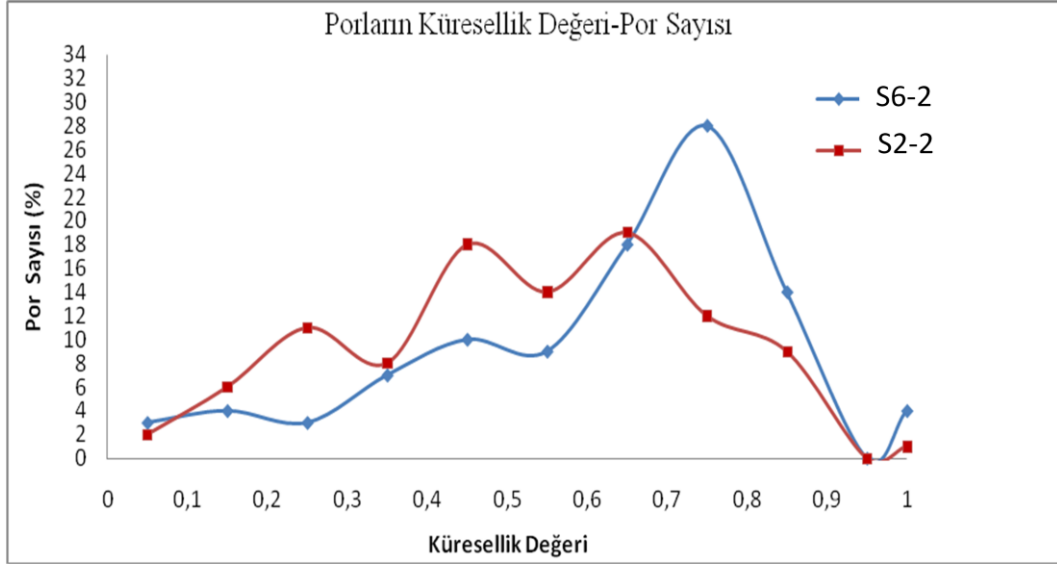
Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi	Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi
0-0.1	1	0.5-0.6	9
0.1-0.2	2	0.6-0.7	17
0.2-0.3	8	0.7-0.8	21
0.3-0.4	10	0.8-0.9	15
0.4-0.5	12	1	5

Lekelenme direnci ve porların küresellikleri ve mikroyapıda ne kadar bulunması gerektiği sorusunu cevaplayabilmek için, aynı lekelenme direncine sahip karoların mikroyapısal özelliklerinin karşılaştırılması faydalı olacağından, Sınıf 1 olarak sınıflandırılan numunelerin sahip oldukları Por Küreselliği-Por Sayısı (%) grafikleri üst üste çizilerek karşılaştırma yapılması amaçlanmıştır (Şekil 2.17). Bu grafiğe baktığımızda, numunelerin lekelenme dirençleri aynı olduğu halde, porların küresellik değerleri ve sayıca yüzdeleri oldukça farklı olduğu görülmektedir.



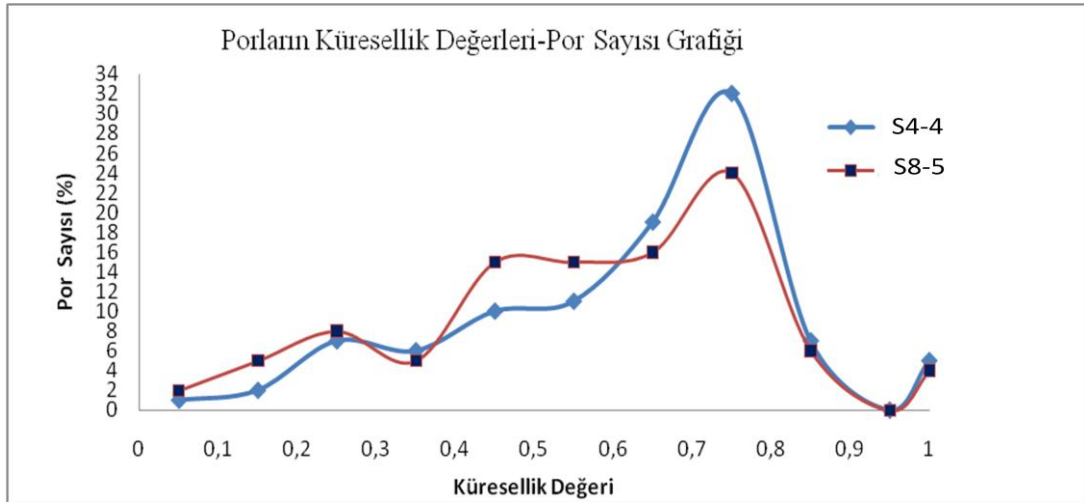
Şekil 2.17. Lekelenme dayanımları Sınıf 1 olarak sınıflandırılan numunelerin küresellik değeri-por sayısı (%) grafiklerinin karşılaştırılması

Çalışmada, leke direnci Sınıf 2 olarak sınıflandırılan numuneler ise; S6-2 ve S2-2 numuneleridir. Bu numunelerin arasındaki küresellik değerleri ve por sayısı ilişkisi Şekil 2.18’de verilmiştir. Bu grafikte de görüldüğü üzere, porların küresellik değeri ve por sayısı (%), aynı lekelenme direncine sahip numuneler olmasına rağmen; farklılık göstermektedir.



Şekil 2.18. Leke dayanımları sınıf 2 olarak sınıflandırılan S6-2 ve S2-2 numunelerine ait porların por küresellik değerleri ve yüzeydeki por sayısı değişimlerinin karşılaştırılması

Leke dayanımı yüksek olan S4-4 (Sınıf 4) ve S8-4 (Sınıf 5) numunelerinin küresellik değerleri-por sayısı grafikleri Şekil 2.19’da verilmiştir. S4-4 numunesinde, porların sayısal olarak yüzde 32’sinin küresellik değeri 0.7-0.8 arasındadır (Çizelge 2.11).



Şekil 2.19. S4-4 ve S8-5 numunelerine ait porların por küresellik değerleri ve yüzeydeki por sayısı değişimlerinin karşılaştırılması

Çizelge 2.11. S4-4 (sınıf 4) numunesindeki porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı

Küresellik Değeri	Sayıcı Por Yüzdesi	Küresellik Değeri	Sayıcı Por Yüzdesi
0-0.1	1	0.6-0.7	19
0.1-0.2	2	0.7-0.8	32
0.2-0.3	7	0.8-0.9	7
0.3-0.4	6	0.9-1	0
0.4-0.5	10	1	5
0.5-0.6	11		

Leke dayanımı en yüksek olan (Sınıf 5), S8-5 numunesinde ise, porların %24'ünün küresellik değeri 0.7-0.8 arasındadır ve mükemmel küresel porların değeri de %4 kadardır (Çizelge 2.12).

Çizelge 2.12. S8-5 (sınıf 1) numunesindeki porların küresellik değerleri-por sayısı dağılımı

Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi	Küresellik	Sayıcı Por Yüzdesi
0-0.1	2	0.5-0.6	15
0.1-0.2	5	0.6-0.7	16
0.2-0.3	8	0.7-0.8	24
0.3-0.4	5	0.8-0.9	6
0.4-0.5	15	1	4

Çalışmanın bu bölümünde her bir leke sınıfına ait numunenin, mikroyapılarında yer alan porların küresellik değerleri ve sayıcı yüzdeleri irdelenmiş, her bir sonuç ayrı ayrı belirtilmiştir. Leke dayanımı ve mikroyapıdaki porların küresellik değerlerindeki değişim, aynı sınıfta yer alan numuneler arasında karşılaştırma yapabilmek için aynı grafik üzerinde belirtilmiştir. Bu sonuçlardan sayısal olarak bir karşılaştırma yapılırsa, aynı lekelenme sınıfına ait farklı numunelerin, por küresellik değeri-por sayısı grafiklerinde farklılıklar göze çarpmaktadır. Literatürde, küresel porların daha kolay temizlenebildiğinden bahsedilmektedir [3,7]. Ancak, bu çalışmada gösterildiği gibi lekelenme direnci az olan numunelerde porların küresellik değerleri, lekelenme direnci yüksek olan numunelere göre daha fazla olabilmektedir. Örneğin, leke dayanımı Sınıf 1 olan S7-1 numunesinin yüzeyinde bulunan porların % 43'ünün küresellik değeri 0.7-1 arasındayken, leke dayanımı yüksek (Sınıf 5) olan S8-5 numunesinin yüzeyinde bulunan porların %36'nın küresellik değeri 0.7-1 arasındadır. Bu sonuçları literatürle karşılaştırdığımızda sadece Dondi ve ark. [7], yaptıkları çalışmada

porların küresellik değerlerini dikkate almışlardır. Ancak anılan çalışmada; incelenen 12 adet numunenin her biri bir tane küresellik değerine sahiptir, bir numunenin sahip olduğu porların ortalama küresellik değerleri ele alınmış ve her bir numune için 1 küresellik değeri verilmiştir. Numunelerin sahip oldukları porların küresellik değerlerine ilişkin bir dağılım verilmemiştir. Ayrıca; kaç ölçüm yapılarak bu değerlere ulaşıldıkları hakkında da bir bilgi yer almamaktadır. Sadece 1 por küresellik değeri alınarak numunelerin lekelenme dirençlerini karşılaştırmak doğru bir yaklaşım değildir. Çünkü, porselen karolarda yer alan hammaddelerin birbirleriyle etkileşimleri ve sıcaklık altında gösterdikleri davranışları, özellikle ısısal genleşme katsayıları arasındaki farklar; değişik yapıda porların oluşmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla küresellik değerleri geniş bir aralıkta olan porların oluşması söz konusu olduğundan tek bir küresellik değeri vererek lekelenme direnci arasındaki ilişkiyi kurmak mümkün görünmemektedir.

Tezin bu bölümünde porların küresellik değerleri dikkate alınmış, ancak elde edilen sonuçlar doğrultusunda, porların sadece küresellik değerlerine bakarak leke dayanımı derecelerini belirlemenin doğru bir yaklaşım olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu yüzden, porların aspekt oranları ve incelenen yüzey alanı içindeki oranları dikkate alınarak detaylı bir çalışma yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur.

2.3.4. Numunelerin por aspekt oranlarının-toplam por alanı içindeki dağılımlarının lekelenme sınıflarına göre incelenmesi

Leke dayanımı ve mikroyapı ilişkisinde porların aspekt oranları karo yüzeyinin leke tutma davranışlarını etkilediğinden önem taşımaktadır. Porların aspekt oranları lekeliendirici sıvının kapiler (kılcal) kuvvetler tarafından emilme davranışlarını etkilemesinden dolayı önemlidir. Por aspekt oranı (Boy/En oranı) 1 olan, küresel porların daha kolay bir biçimde temizlendiği literatürde yer almaktadır [2-4]. Gil ve ark. [12] porozite oluşum mekanizmaları ve por şekilleri hakkında bilgi vermişlerdir. Buradaki sınıflandırmalar por boyutlarına göre yapılmıştır. Anılan çalışmaya göre 5 μm 'den küçük olan porlar kil minerallerinin yetersiz sinterlenmesi ile oluşurlar. 10 μm 'den büyük olan kapalı porlar ise,

feldispat gibi hammaddelerin dekompozisyonu sonucu meydana gelirler ve kaba kapalı porlar olarak sınıflandırılmaktadırlar. Partiküller arası porlar olarak kuvars ve feldispattan kaynaklanan porlar tanımlanmıştır. Ancak bu porların boyutları belirtilmemiştir. Bu görüşle, lekelenme direncine göre ayrılmış karoların incelenen karo yüzeylerinde ne kadarlık bir alan kapladıkları önem taşımaktadır. Porların oluşumları mekanizmaları şüphesiz daha ayrıntılı bir çalışma gerektirmektedir, ancak por aspekt oranlarına bakarak ve EDX analizlerinin yorumlanmasıyla (örneğin kuvarsın neden olduğu çatlaklar) porların oluşum nedenleri tahmin edilebilir.

İncelenen mikroyapılarda, por aspekt oranları ve por şekillerine bakarak oluşum nedenleri sınıflandırılabilir (Şekil 2.20).

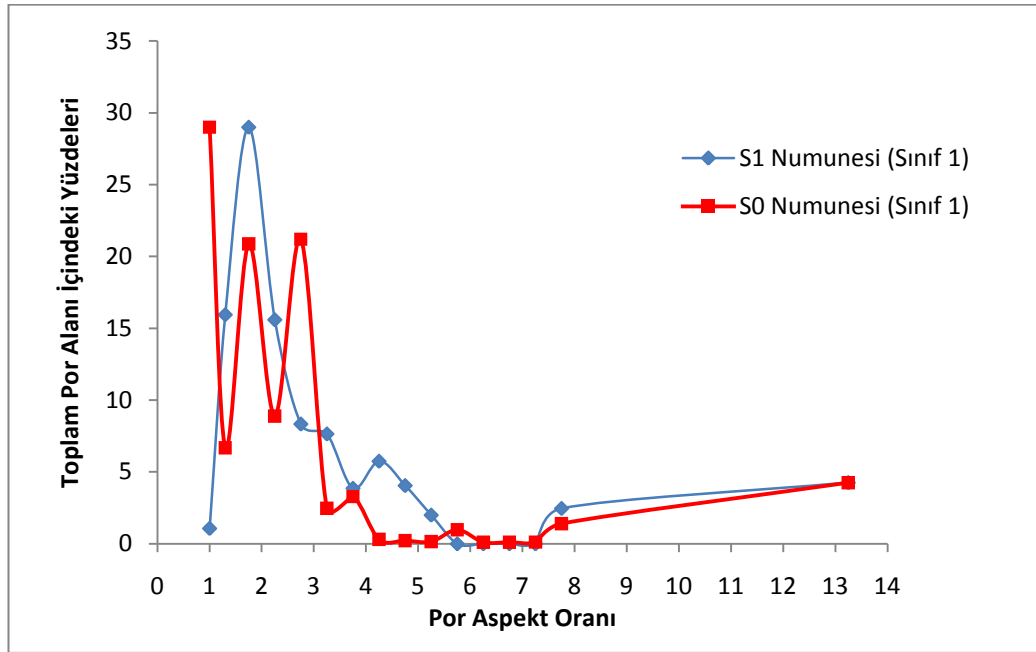


Şekil 2.20. Por oluşum nedenlerinin por boy/en oranı dikkate alınarak sınıflandırılması

Çalışmanın bu bölümünde her bir numunenin sahip olduğu porların yine por alanı ölçülmüş ve aspekt oranları dikkate alınarak sınıflandırılması yapılmıştır. Bu bölümde amaç, lekelenmeye neden olan ya da lekeyi bünyesinde tutan porların kritik bir aspekt oranına sahip olup olmadıklarını belirlemek ve varsa bu kritik aspekt oranının tespit edilmesi ve malzeme yüzeyinin ne kadarlık bir kısmı bu orana sahip porlarla kaplı olursa leke dayanımının kötüleştiği

sorusunu yanıtlayabilmektedir. Bu sayede; leke dayanımı ve mikroyapıda yer alan porların aspekt oranı (Boy/En oranı) ile lekelenme dayanımı arasındaki ilişki ortaya çıkabilecektir.

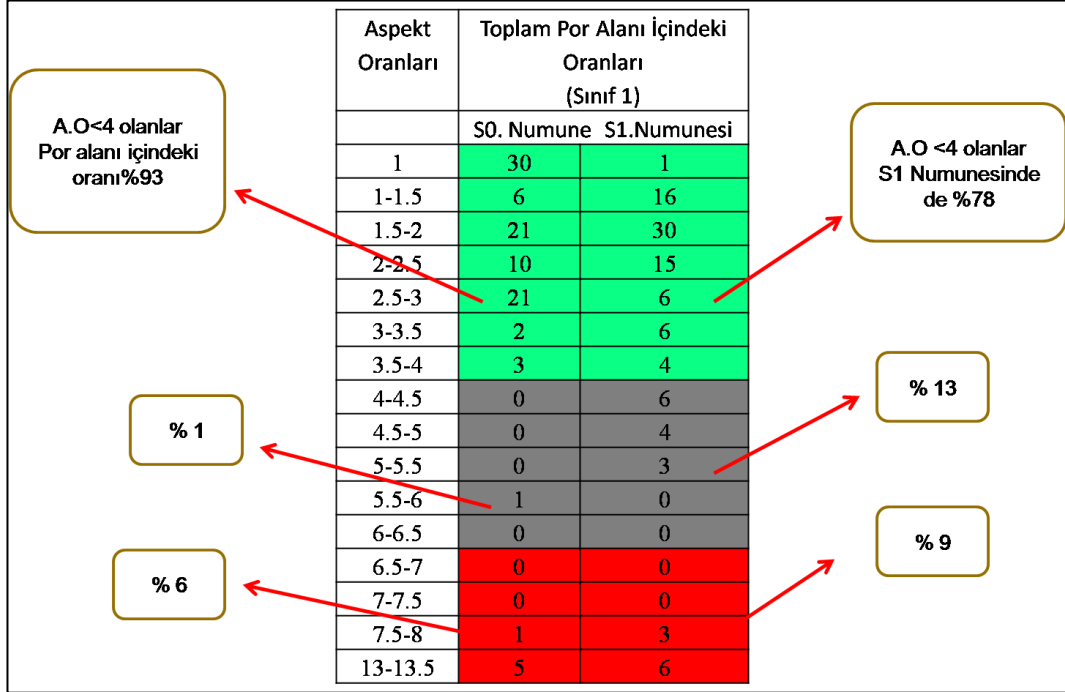
Parlatılmış porselen karo numunelerinin mikroyapılarındaki porların aspekt oranlarına karşılık toplam por alanı içindeki yüzdelerindeki değişimleri her bir leke sınıfı için ölçülmüştür. Sınıf 1 olarak sınıflandırılan S0-1-1 numunesi ve S1-1 numunesi Şekil 2.21’de verilmiştir.



Şekil 2.21. S0-1 ve S1-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarını gösteren grafik

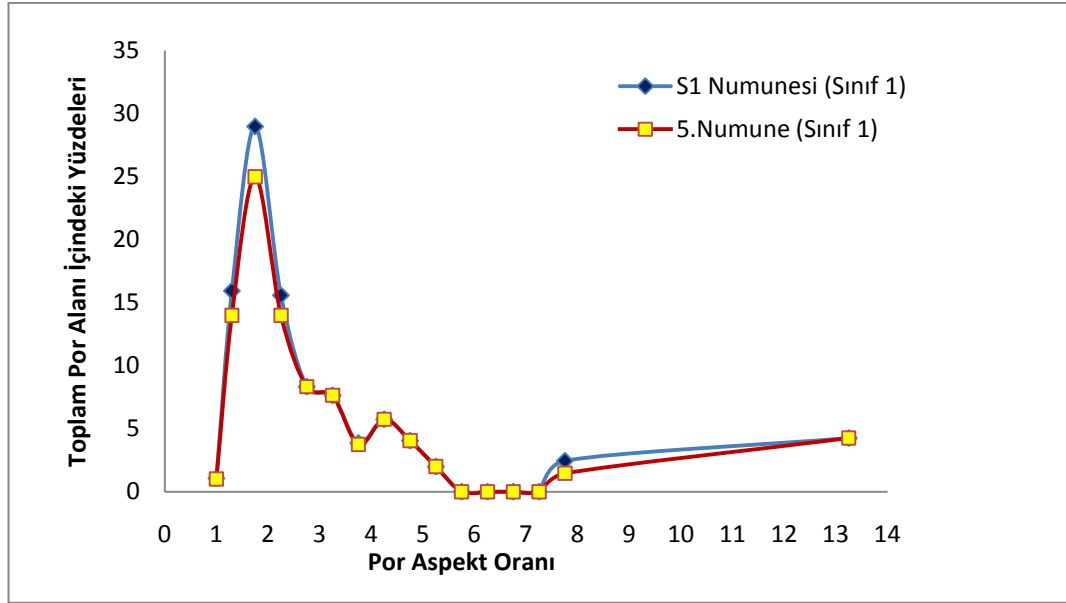
S0-1 numunesinde aspekt oranı değeri 1-4 arasında olan porların toplam por alanı içindeki yüzdesi yaklaşık % 93'lük kısmı oluşturmaktadır. Aspekt oranı 4'ten büyük porların toplam por alanı içindeki yüzdesi ise, % 7'dir. S1-1 numunesinde ise, aspekt oranı değeri 1-4 arasında olan porların toplam por alanı içindeki yüzdesi yaklaşık % 78'dir. Aspekt oranı 4'ten büyük olan porların toplam por alanı içindeki yüzdesi ise, %22'dir. Aspekt oranı ve lekelenme dayanımlarını sınıflandırmak için aspekt oranı değerleri ve toplam alan içindeki yüzde miktarları değişimini 3'e bölerek incelemek, porların aspekt oranları ve leke dayanımı ilişkisini ortaya çıkarabilmek açısından faydalı olacaktır (Şekil 2.22). Lekelenme

dayanımı kötü olan ve Sınıf 1 olarak sınıflandırılan numunelerin grafiklerine baktığımızda çeşitli benzerlikler söz konusudur.

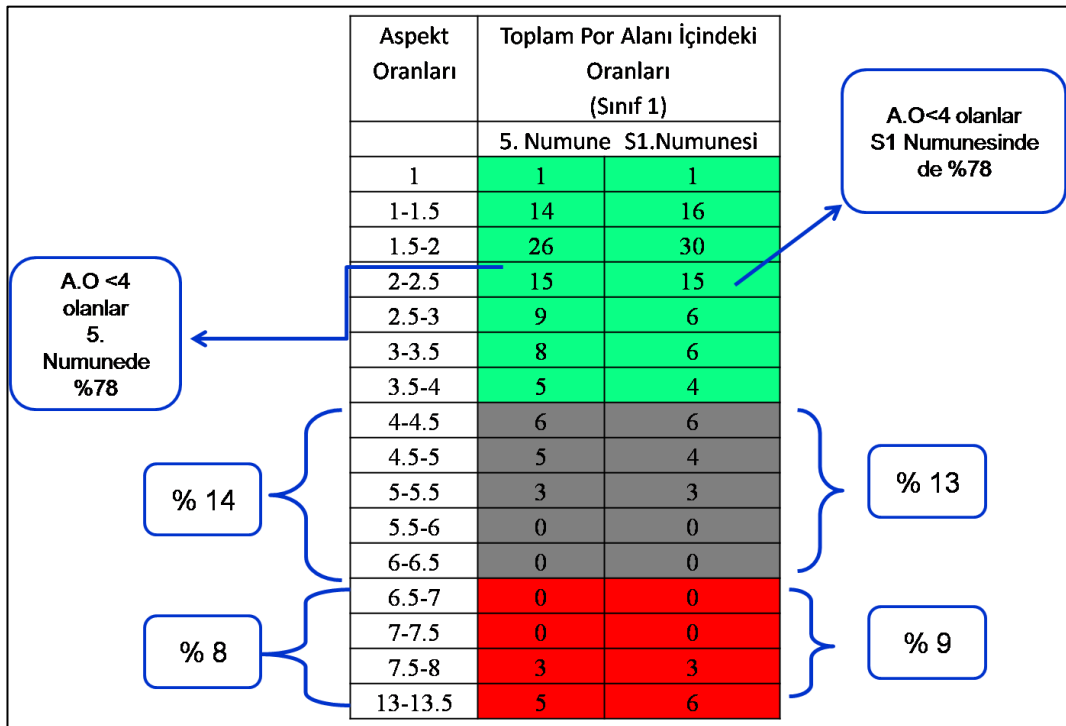


Şekil 2.22. S1-1 numunesi ve S0-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi

Lekelenme sınıfı derecesi 1 olan, S5-1 ve S1-1 numunelerinin grafiklerinin karşılaştırılması, eğrilerin birbirleriyle benzerliğini görmek açısından faydalı olacaktır (Şekil 2.23). Bu grafikten de görüleceği üzere, eğriler birbirine oldukça yakındır; sadece S1-1 numunesinde aspekt oranı değeri 2 olan porların toplam alan içindeki oranı S5-1 numunesine göre biraz daha fazladır (Şekil 2.24).

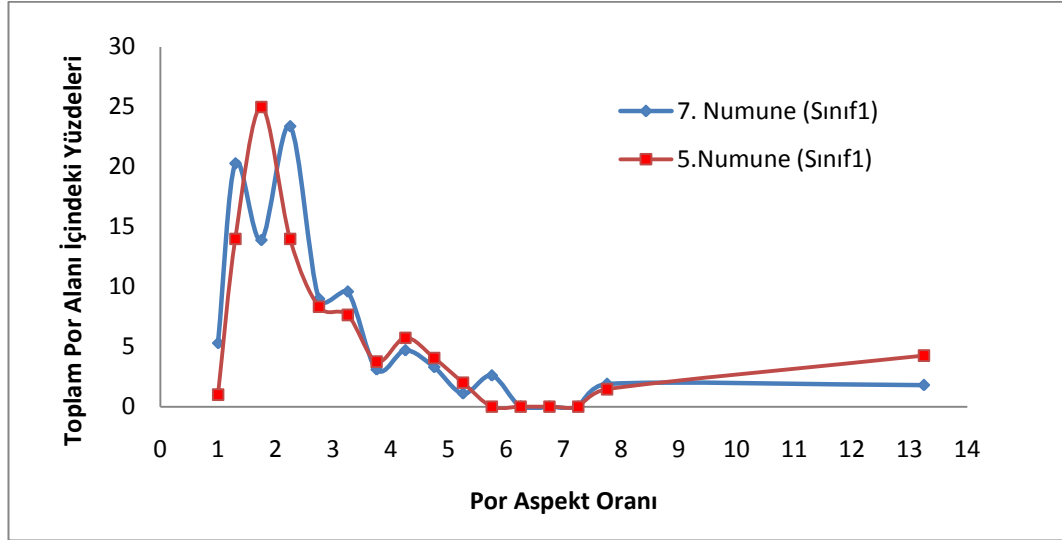


Şekil 2.23. S5-1 ve S1-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarını gösteren grafik.



Şekil 2.24. S1-1 numunesi ve S5-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi

Lekelenmeye dayanım testine göre sınıf 1 olarak sınıflandırılan diğer numuneler ise, S5-1 ve S7-1 numuneleridir, bu numunelerin por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarını gösteren grafik Şekil 2.25'te verilmiştir.



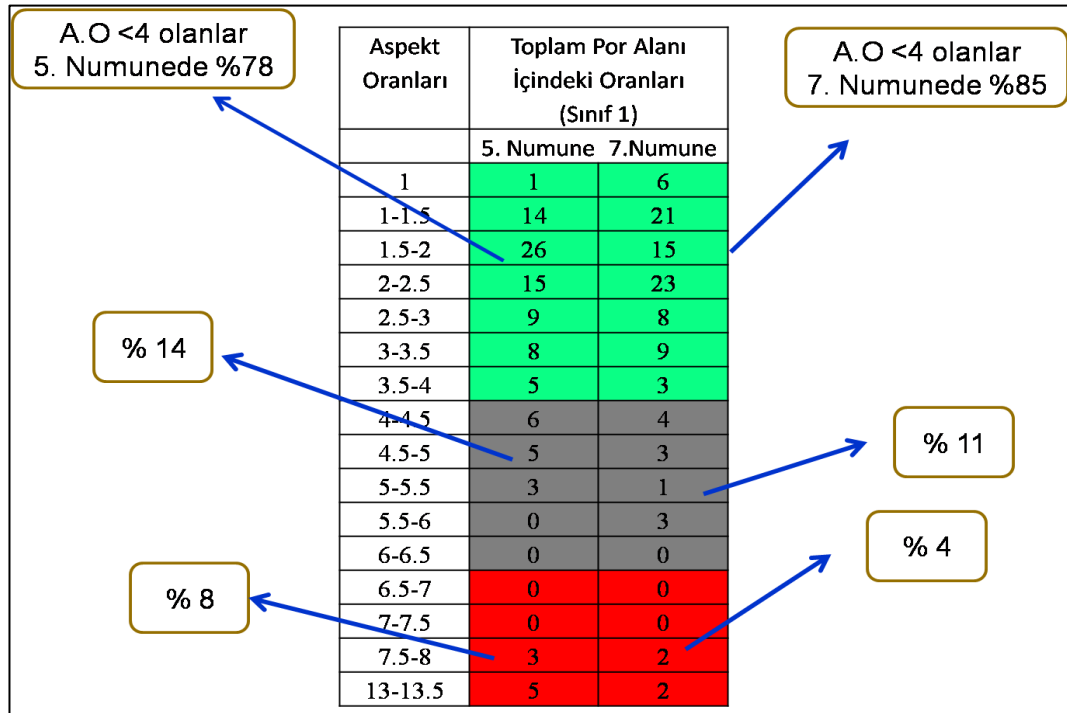
Şekil 2.25. S5-1 ve S7-1 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının karşılaştırılması

S5-1 numunesinde, toplam por alanının % 78'lik kısmı 1-4 aspekt oranı değerine sahip porlardan oluşmakta, yaklaşık olarak %22'lik kısmı ise 4'ten büyük aspekt oranı değerine sahip porlardan oluşmaktadır. S7-1 numunesinde ise por alanının % 85'lik kısmı 1-4 Aspekt Oranı (Boy/En oranı) değerine sahip porlardan oluşmakta, yaklaşık olarak %15'lik kısmı ise 4'ten büyük aspekt oranı değerine sahip porlardan oluşmaktadır (Şekil 2.26).

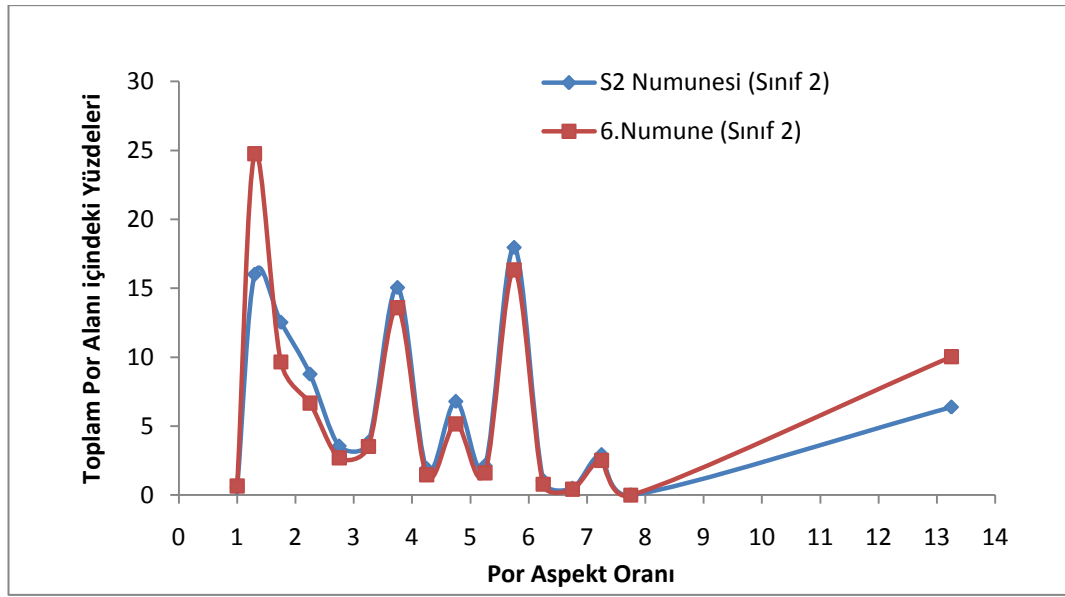
Lekelenme sınıfı 2 olarak belirlenen karoların (S2-2 ve S6-2 Numuneleri) eğrileri de Şekil 2.27'de verilmiştir. S6-2 numunesinde, toplam por alanının %61'lik kısmı 1-4 aspekt oranı değerine sahip porlardan oluşmakta, yaklaşık olarak %39'luk kısmı ise 4'ten büyük aspekt oranı değerine sahip porlardan oluşmaktadır. S2-2 numunesinde %55'lik kısmı 1-4 aspekt oranı değerine sahip porlardan oluşmaktadır (Şekil 2.28). Her iki numunede aspekt oranı-toplam por alanı içindeki oranları birbirine çok yakın değerde olduğu gözlemlenmektedir.

Lekelenme sınıfları 1 ve 2 olarak belirlenen numunelerin por alanı içindeki oranlarını karşılaştırmak, lekelenme direnci ve mikroyapı ilişkisini kurmak

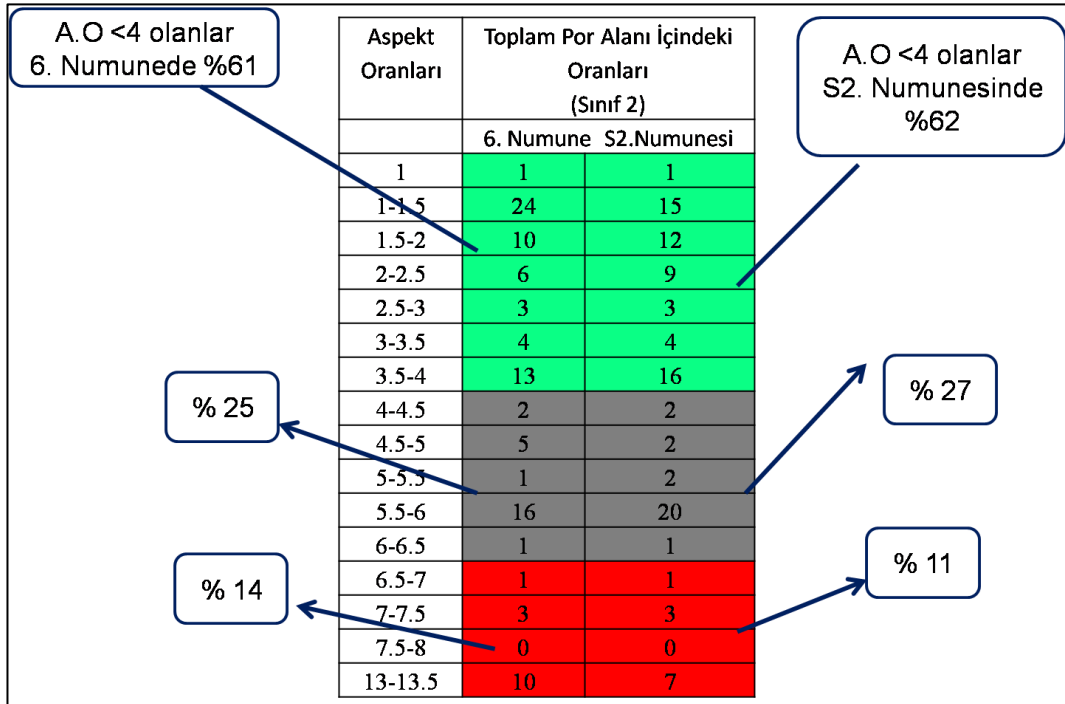
açısından fayda sağlayabilir. Sınıf 1 olarak sınıflandırılan S0-1 numunesinde aspekt oranı 4'ten büyük olan porların por alanı içindeki oranları yaklaşık olarak %7 iken, S1-1 numunesinde bu değer %22'ye ulaşmaktadır (Şekil 2.24). Lekelenme sınıfı yine Sınıf 1 olarak belirlenen S5-1 ve S1-1 numunelerinde ise bu oran %22'dir (Şekil 2.26). Lekelenme sınıfı Sınıf 2 olarak belirlenen S6-2 numunesi ile S2-2 numunelerinin karşılaştırılması da Şekil 2.28'de yer almaktadır. S6-2 numunesinde aspekt oranı 4'ten büyük olan porların por alanı içindeki oranları yaklaşık olarak %39 iken, S2-2 numunesinde bu oran %38'dir. Dolayısıyla lekelenme sınıfı, Sınıf 2 olarak belirlenen bu numunelerde Sınıf 1 olarak belirlenen numunelere göre, porların aspekt oranlarında bir artış vardır. Bu numunelerin hangi şartlarda pişirildikleri, kullanılan hammadde çeşitliliği ve parlatma sürecindeki parametreler (aşındırıcıların tipi, parlatma kademeleri, parlatma süresi vb.) bilinmemektedir. Dolayısıyla Sınıf 2 olarak belirlenen numunelerde parlatma etkisiyle oluşan ancak porlar gibi sıvı geçirimi sağlamayandolayısıyla kirlenmeye daha az neden olabilecek çiziklerin oluşumu bu farklılığa neden olmuş olabilir.



Şekil 2.26. S5-1 ve S7-1 numunelerine ait por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi



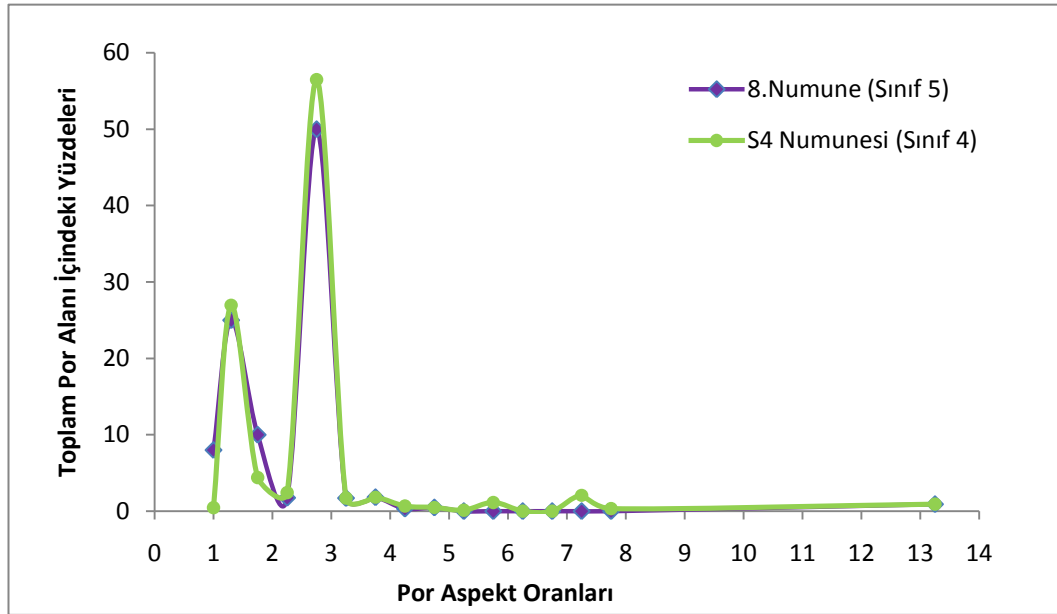
Şekil 2.27. S6-2 ve S2-2 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının karşılaştırılması



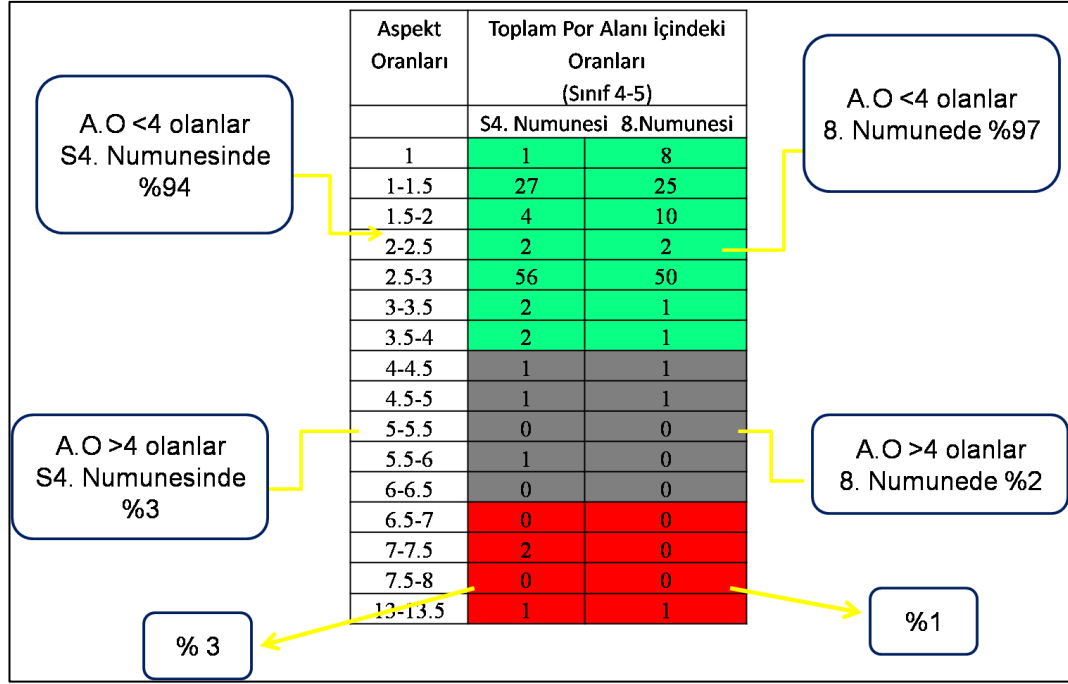
Şekil 2.28. S6-2 ve S2-2 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi

Leke dayanımları yüksek olan ve 4.dereceyle sınıflanan S4-4 numunesi ile, leke dayanımı en yüksek olan ve 5. dereceyle sınıflandırılan S8-5 numunesinin por

aspekt oranları-toplam por alanına oranlarını gösteren grafik Şekil 2.29’de verilmiştir. Buradaki grafiklere baktığımızda S4 numunesinde, toplam por alanın % 94’lük kısmı 1-4 aspekt oranı değerine sahip porlardan oluşmakta, yaklaşık olarak %6’lık kısmı ise 4’ten büyük aspekt oranı değerine sahip porlardan oluşmaktadır. 8. Numunede ise, toplam por alanın %97’lik kısmı 1-4 aspekt oranı değerine sahip porlardan oluşmakta, yaklaşık olarak %3’lük kısmı ise 4’ten büyük Aspekt Oranı(Boy/En oranı) değerine sahip porlardan oluşmaktadır (Şekil 2.30).



Şekil 2.29. S4-4 Numunesi ve S8-5 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının karşılaştırılması

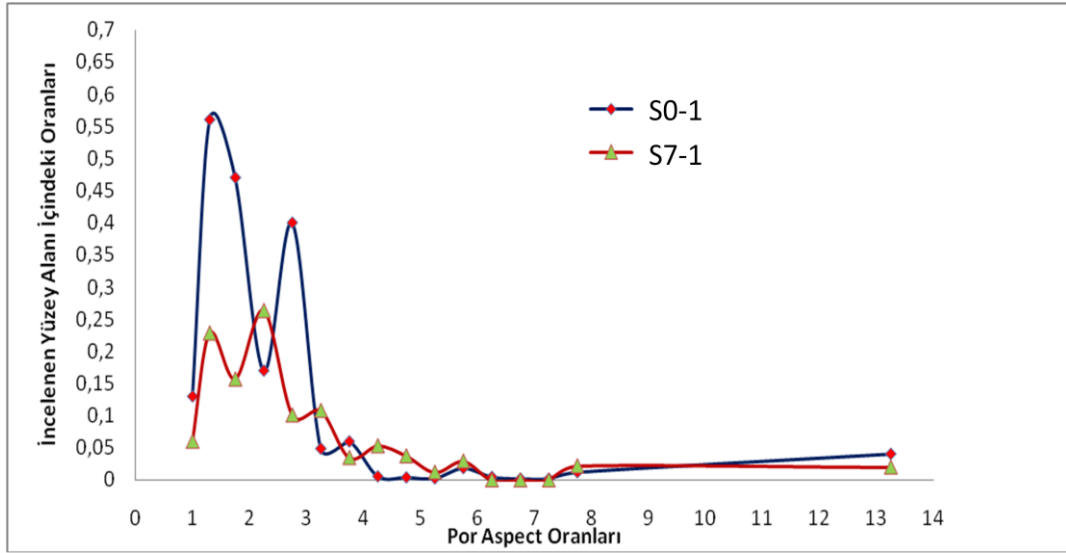


Şekil 2.30. S4-4 numunesi ve S8-5 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının gösterimi

Bu sonuçlara göre aspekt oranı değeri 4'ten büyük olan porların kapsadığı alan değeri arttıkça lekelenmeye karşı olan direnç azalmaktadır. Lekelenme dayanımı yüksek olan S4-4 ve S8-5 numunelerinde aspekt oranı değeri yüksek olan ve kılcal çatlak olarak nitelendirilen süreksizliklerin oranı, leke dayanımı az olan numunelere göre çok daha azdır. Bu nedenle aspekt oranının artması leke dayanımını olumsuz etkilemektedir. Porların küresel olması yani aspekt oranının 1 olması leke dayanımı için güçlü bir yol gösterici değildir. Çünkü aspekt oranı değeri 1 olan porların oranı, leke dayanımı kötü olan karolarda da yüksek olabilmektedir (Şekil 2.25). Örneğin, mikroyapı görüntülerinde ve yapılan analizlerde taneler arası boşlukların aspekt oranı değeri de 1 olabilmektedir, ancak bu porların belirli bir derinliğe sahip olduğu ve sıvının bu porlar içinde hapsoldüğü düşünülürse, leke dayanımına karşı dirençlerinin az olabileceği söylenebilir. Dolayısıyla por şekli, leke dayanımı üzerine etkilidir ancak, bir numunedeki porların sadece küresel olması o numunenin leke dayanımının yüksek olduğu anlamına gelmemekte, dolayısıyla porların oluşum nedenleri ve derinlikleri de önem kazanmaktadır.

2.3.5. Lekelendirme sınıflarına göre numunelerin toplam por alanlarının- incelenen yüzey alanı içindeki dağılımlarının incelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, numunelerin sahip oldukları porların aspekt oranlarına göre sahip oldukları alanlarının, incelenen toplam yüzey alanı içindeki oranlarını görebilmek ve lekelenme dirençlerine göre aralarında bir ilişki olup olmadığını belirleyebilmek amaçlanmıştır. Lekelenme sınıfı 1 olarak sınıflandırılan S0-1 numuneleri ve S7-1 numune eğrileri oldukça benzerdir (Şekil 2.31). S0-1 numunesinde aspekt oranı 1-4 arasında olan porlar karo yüzeyinin 0.76'sını kaplamakta, S7-1 numunesinde ise 0.83'ünü kaplamaktadır, her iki numunede de aspekt oranı 4-6,5 arasında olan porların yüzeyde kapladığı oranlar ise birbirine yakındır.

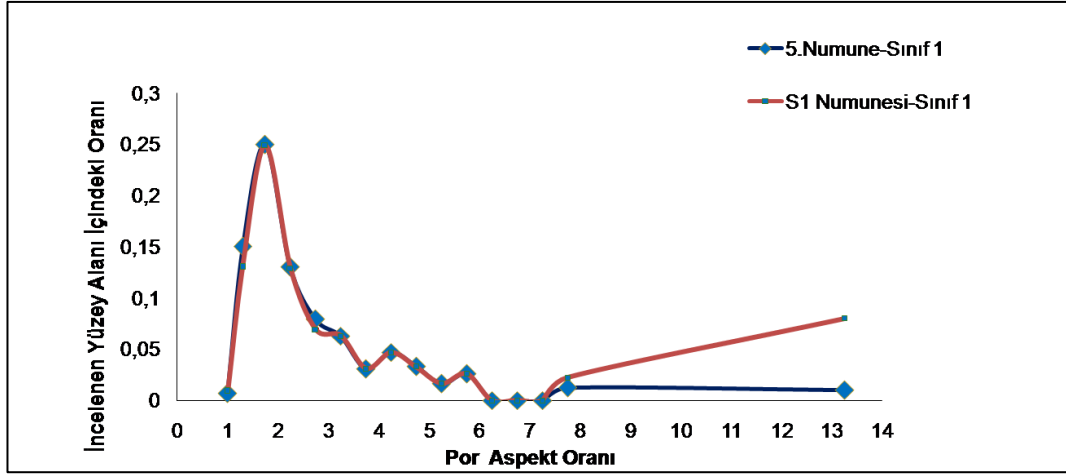


Şekil 2.31. S0-1 numunesi ve S7-1 numunesinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranları

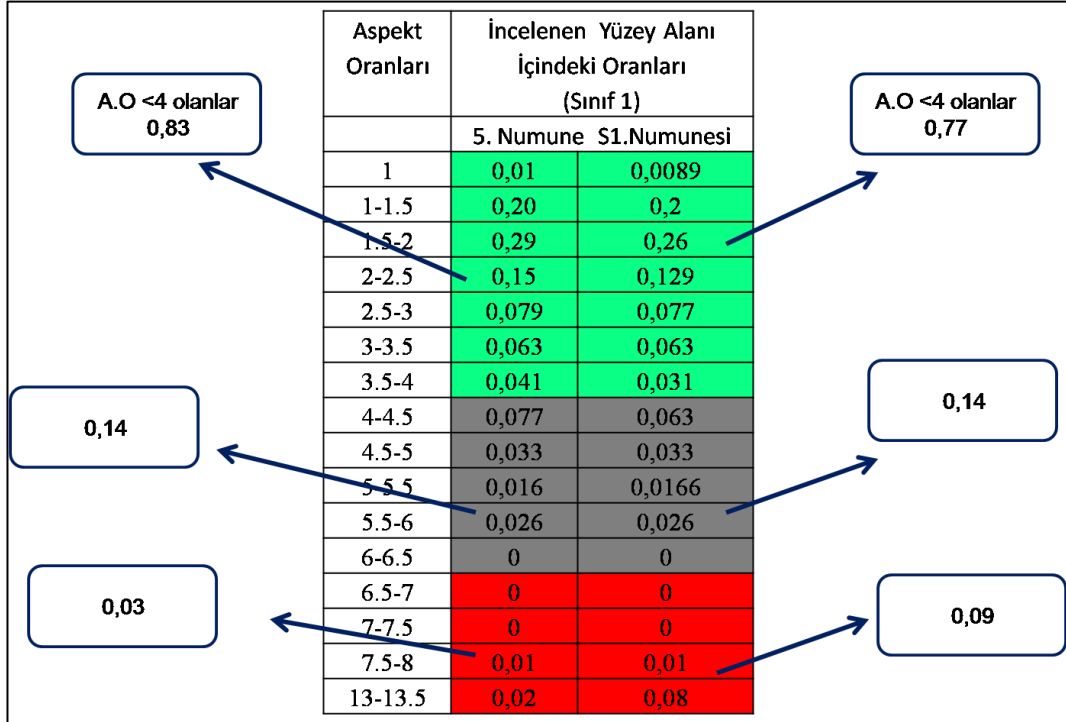
Por Aspekt Oranları	İncelenen Yüzey Alanı İçindeki Oranları (Sınıf 1)	
	S0 Numunesi	7.Numune
1	0,08	0,059
1-1.5	0,26	0,22
1.5-2	0,14	0,16
2-2.5	0,09	0,26
2.5-3	0,1	0,10
3-3.5	0,04	0,10
3.5-4	0,05	0,034
4-4.5	0,0575	0,053
4.5-5	0,061	0,037
5-5.5	0,027	0,010
5.5-6	0,0485	0,029
6-6.5	0,0047	0
6.5-7	0,0019	0
7-7.5	0,002	0
7.5-8	0,01	0,021
13-13.5	0,02	0,020

Şekil 2.32. S0-1 numunesi ve S7-1 numunesinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranları

Lekelenme sınıfı, Sınıf 1 olarak sınıflandırılan diğer numunelerin (S1-1 numunesi ve S5-1 numunesi) eğrileri de birbirlerine oldukça benzerdir (Şekil 2.33). S5-1 numunesinde aspekt oranı 1-4 arasında olan porlar karo yüzeyinin 0.83'ünü kaplamakta, S1-1 numunesinde ise 0.77'sini kaplamaktadır, her iki numunede de aspekt oranı 4-6,5 arasında olan porların yüzeyde kapsadığı oranlar ise birbirine oldukça yakındır.



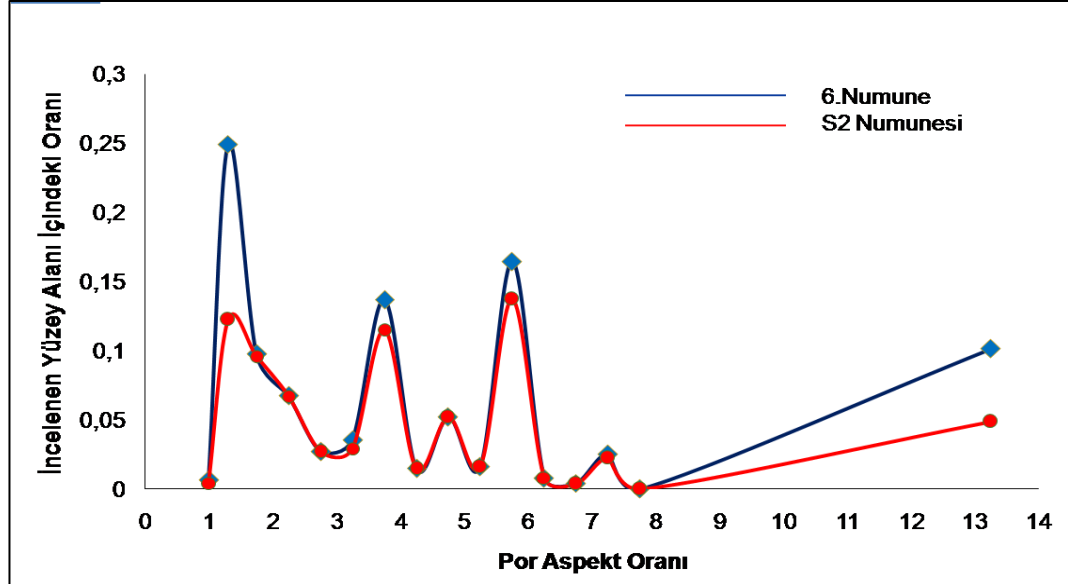
Şekil 2.33. S1-1 numunesi ve S5-1 numunesinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranları



Şekil 2.34. S1-1 numunesi ve S5-1 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının gösterimi

Lekelenme sınıfı, Sınıf 2 olarak sınıflandırılan diğer numuneler S2-2 numunesi ve S6-2 numunelerinin eğrileri de birbirlerine oldukça benzerdir (Şekil 2.34). S2-2 numunesinde, aspekt oranı değeri 1-4 arasında olan porların alanları incelenen yüzey alanının 0,60'ını kapsamakta, S6-2 numunesinde ise, 0,63'ünü

kapsamaktadır. S2-2 numunesinde, aspekt oranı değeri 4-13 arasında olan porların alanları incelenen yüzey alanının 0,30'unu kapsamakta, S6-2 Numunede ise, %0,38'ini kapsamaktadır. Her iki numunede de, 4-13 aspekt oranı değerlerine sahip porlarda artış söz konusudur (Şekil 2.35).

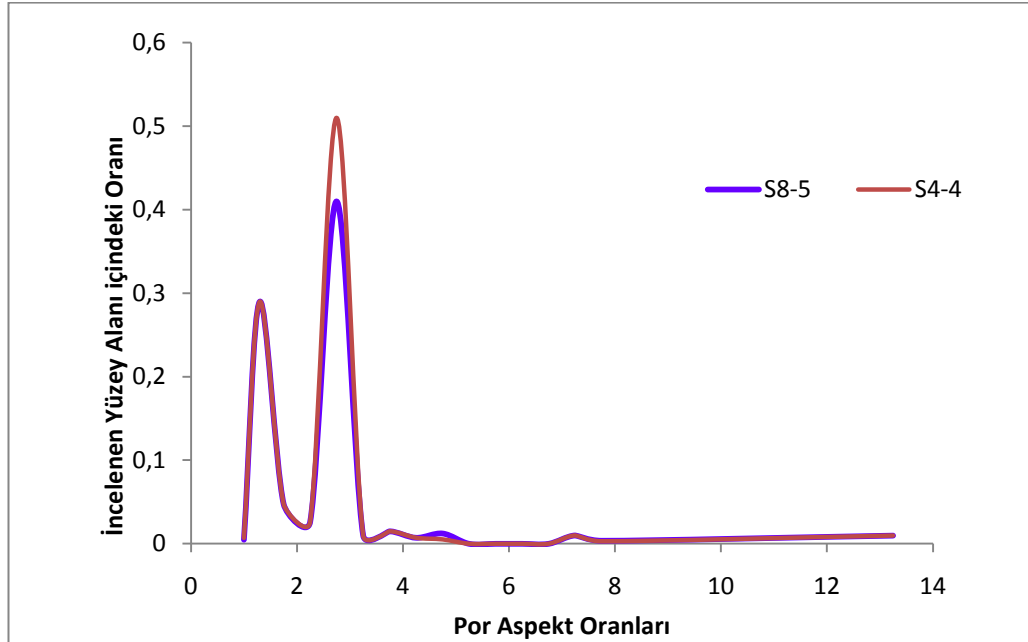


Şekil 2.35. S2-2 numunesi ve S6-2 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının karşılaştırılması

Aspekt Oranları	İncelenen Yüzey Alanı İçindeki Oranları (Sınıf 2)	
	6. Numune	S2. Numunesi
1	0,0067	0,0051
1-1,5	0,2494	0,22
1,5-2	0,0974	0,09
2-2,5	0,0673	0,067
2,5-3	0,0272	0,027
3-3,5	0,0356	0,031
3,5-4	0,1369	0,115
4-4,5	0,0147	0,0147
4,5-5	0,052	0,071
5-5,5	0,0163	0,026
5,5-6	0,164	0,17
6-6,5	0,0080	0,008
6,5-7	0,0043	0,003
7-7,5	0,0153	0,022
7,5-8	0	0,007
13-13,5	0,1012	0,068

Şekil 2.36. S2-2 numunesi ve S6-2 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının gösterimi

Leke dayanımları yüksek olan S4-4 ve S8-5 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının karşılaştırılması Şekil 2.37’de verilmiştir. Bu grafikte (Şekil 2.38), aspekt oranı 4’ten büyük olan porların alanının yüzeyde çok küçük bir değeri kapsadığı görülmektedir. Leke dayanımını düşük olan numunelerin grafiklerinde (Şekil 2.32 ve Şekil 2.34) bu değerdeki aspekt oranına sahip oldukları alan daha yüksektir, S4-4 numunesinde bu oran yaklaşık olarak 0,06 iken S0-1 numunesinde 0,23’tür (Şekil 2.38). Dolayısıyla aspekt oranı 4’ten büyük olan porların kapsadığı alan değeri arttıkça karoların leke dayanımları kötüleşmektedir. Lekelenme sınıfı, Sınıf 5 olarak belirlenen S8-5 numunesinde aspekt oranı 1-4 arasında değişen porların incelenen yüzey alanı içindeki oranı 0.96’dır. Lekelenme sınıfı Sınıf 4 olarak belirlenen S4-4 numunesinde aspekt oranı 1-4 arasında değişen porların incelenen yüzey alanı içindeki oranı ise, 0.94’tür. Bundan farklı olarak, S4-4 numunesinde 4-13 arasında aspekt oranı porların incelenen yüzey alanı içindeki oranları 0.06, aynı değerler arasında por aspekt oranına sahip olan porların incelenen yüzey alanı içindeki oranı S8-5 numunesindeki oranı 0.04’tür. Dolayısıyla numunelerin lekelenme dayanımları arttıkça aspekt oranı 4’ten büyük olan porların oranları da azalmaktadır.



Şekil 2.37. S4-4 numunesi ve S8-5 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının karşılaştırılması

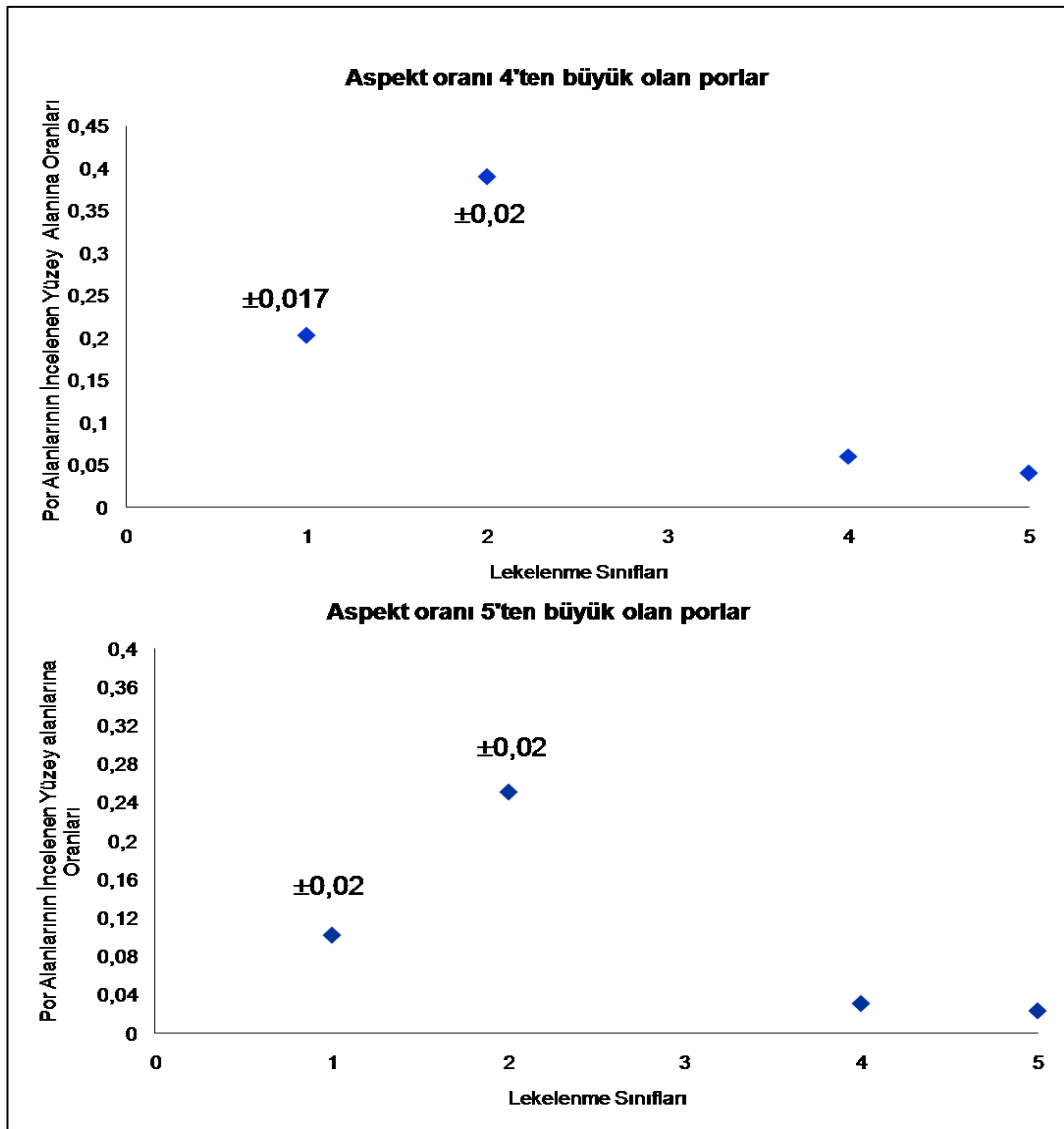
Aspekt Oranları	İncelenen Yüzey Alanı İçindeki Oranları (Sınıf 4-5)	
	S4. Numunesi	8. Numunesi
1	0,037	0,027
1-1.5	0,29	0,29
1.5-2	0,048	0,058
2-2.5	0,036	0,036
2.5-3	0,41	0,51
3-3.5	0,01	0,01
3.5-4	0,015	0,025
4-4.5	0,007	0,007
4.5-5	0,052	0,003
5-5.5	0	0
5.5-6	0	0
6-6.5	0	0
6.5-7	0	0
7-7.5	0,01	0,01
7.5-8	0,01	0,003
13-13.5	0,01	0,01

Şekil 2.38. S4-4 numunesi ve S8-5 numunelerinin por aspekt oranlarının incelenen yüzey alanlarına oranlarının gösterimi

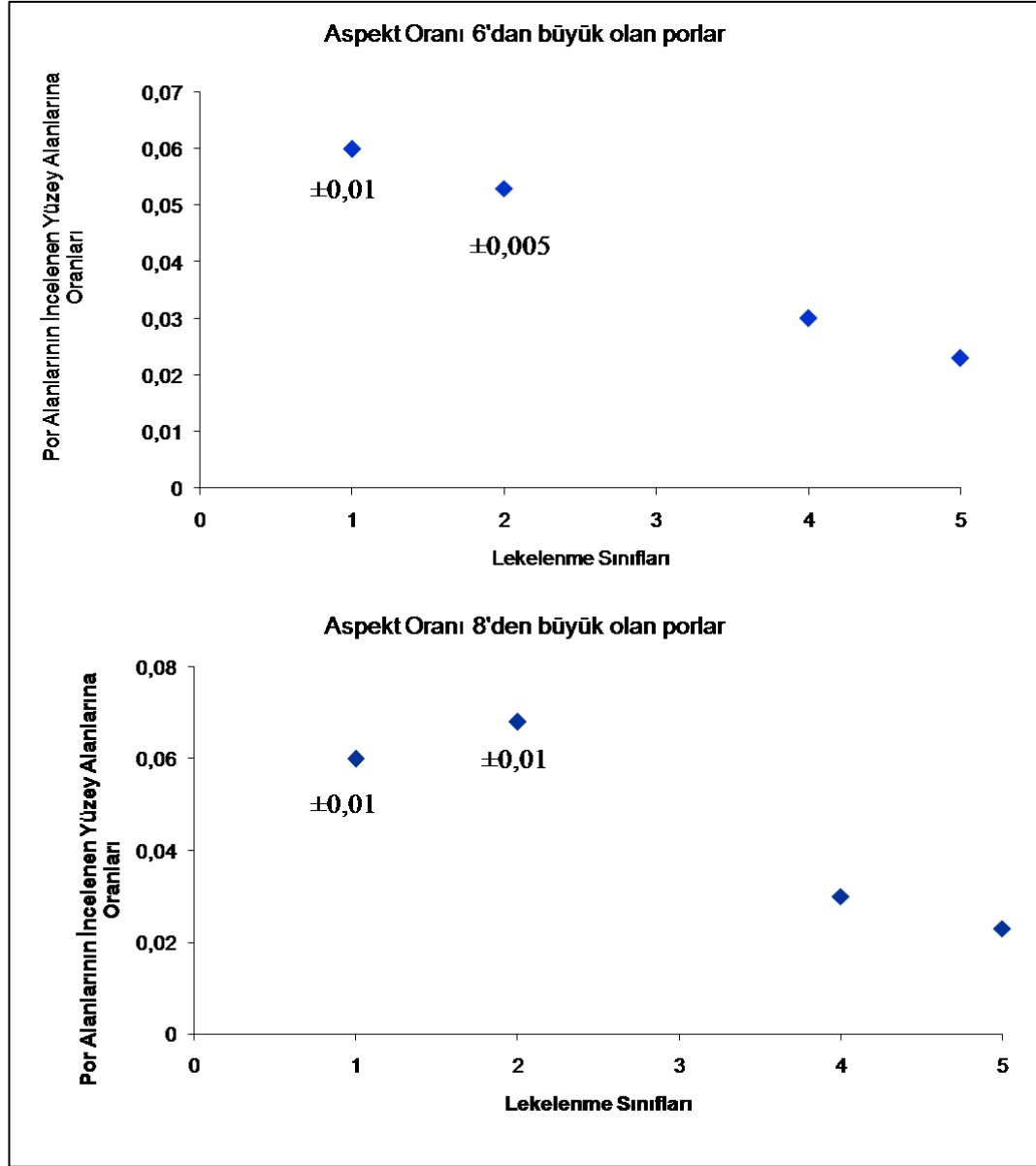
Çalışmanın bu bölümünde çizilen grafiklerden de görüldüğü üzere, porların aspekt oranları ve incelenen yüzey alanı içinde sahip oldukları oranları, karoların leke dayanımı ile ilişki kurulması açısından önem taşımaktadır. Aspekt oranı değeri 4'ten büyük olan porların kapsadığı alan değeri arttıkça lekelenmeye karşı olan direnç azalmaktadır. Lekelenme dayanımı yüksek olan S4-4 ve S8-5 numunelerinde aspekt oranı değeri yüksek olan ve kılcal çatlak olarak nitelendirilen süreksizliklerin oranı, leke dayanımı az olan numunelere göre çok daha azdır. Leke dayanımının yükselmesi için, bir karo yüzeyinin ne kadarının kritik aspekt oranına sahip porları içermesi gerektiği sorusunun cevabı bu açıdan önemli olacaktır. Lekelenme sınıflarına göre incelenen numunelerin, por alanlarının incelenen yüzey alanlarına oranları aspekt oranları dikkate alınarak da incelenmiştir. Numunelerden 4 tanesi Sınıf 1 olarak derecelendirilmiştir ve grafiklerde standart sapmaları da yer almaktadır. İncelenen numunelerden 2'si Sınıf 2 olarak sınıflandırılmış ve bunlarında standart sapmaları verilmiştir. Leke

dayanımı yüksek olan S4-4 numunesi ve S8-5 numunelerinden elimizde birer tane olduğundan standart sapmaları yer almamaktadır.

İncelenen numunelerde, aspekt oranı 4'ten büyük olan porların incelenen yüzey alanının $0.20 \pm 0,017$ olduğunda Sınıf 1, $0.39 \pm 0,02$ olduğunda Sınıf 2 olarak tespit edilmiştir (Şekil 2.39). Aspekt oranı 6'dan büyük olan porlar şayet yüzey alanının $0.06 \pm 0,01$ olduğunda leke sınıfı, Sınıf 1, $0.05 \pm 0,005$ olduğunda Sınıf 2 olarak sınıflandırılabilir. Aspekt oranı 8'den büyük olan porlar leke dayanımı yüksek olan numunelerde de görülmüştür, ancak incelenen yüzey alanlarına oranlandığında bu değer oldukça küçüktür.



Şekil 2.39. Lekelenme sınıflarına göre Aspekt Oranı(Boy/En oranı) 4 ve 5 değerinden büyük olan porların, incelenen yüzey alanlarına oranlarının grafik halinde gösterilmesi

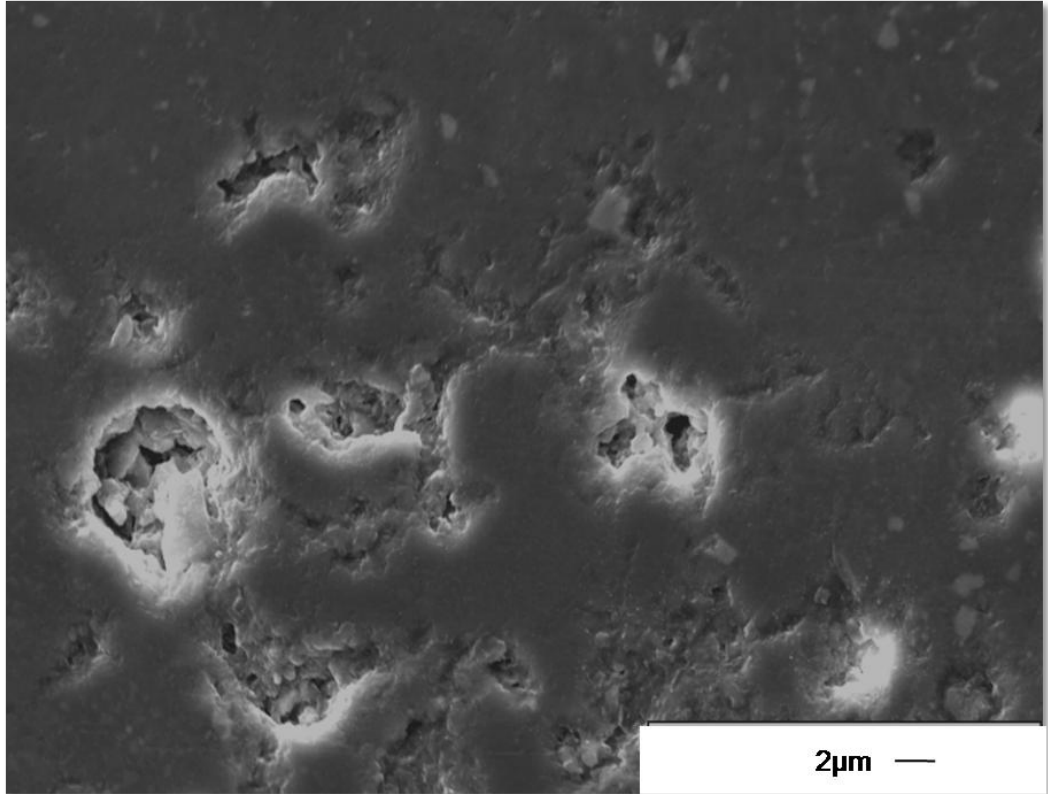
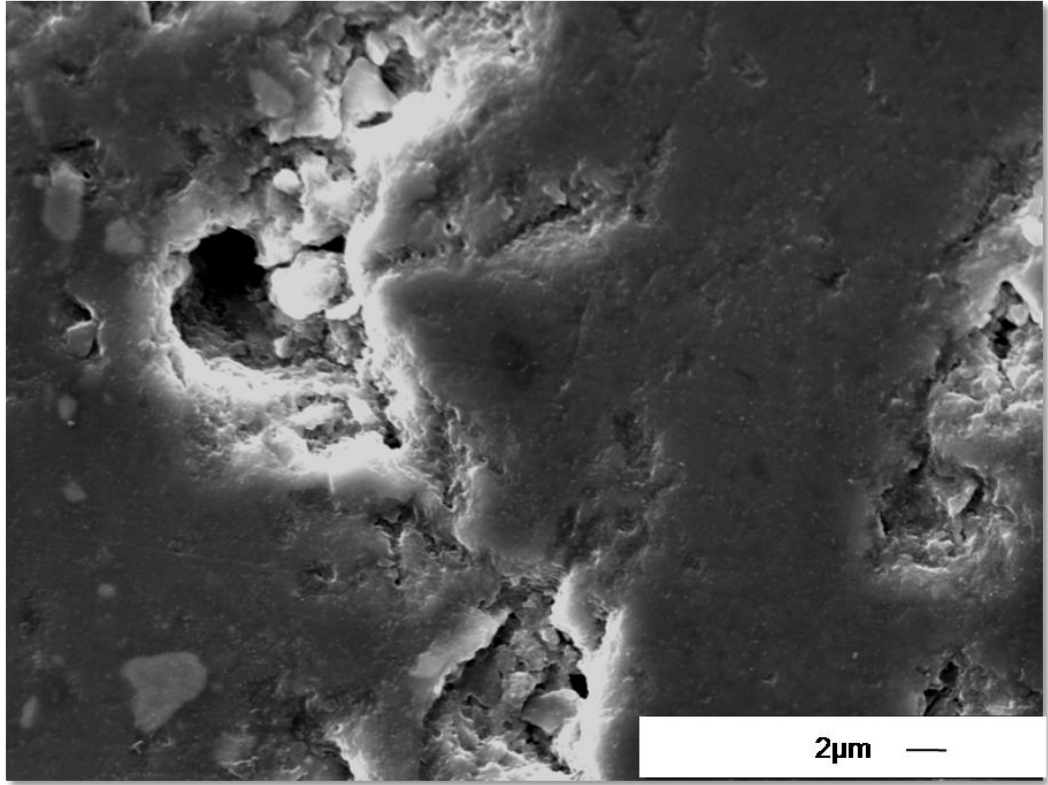


Şekil 2.40. Lekelenme sınıflarına göre Aspekt Oranı(Boy/En oranı) 6 ve 8 değerinden büyük olan porların, incelenen yüzey alanlarına oranlarının grafik halinde gösterilmesi

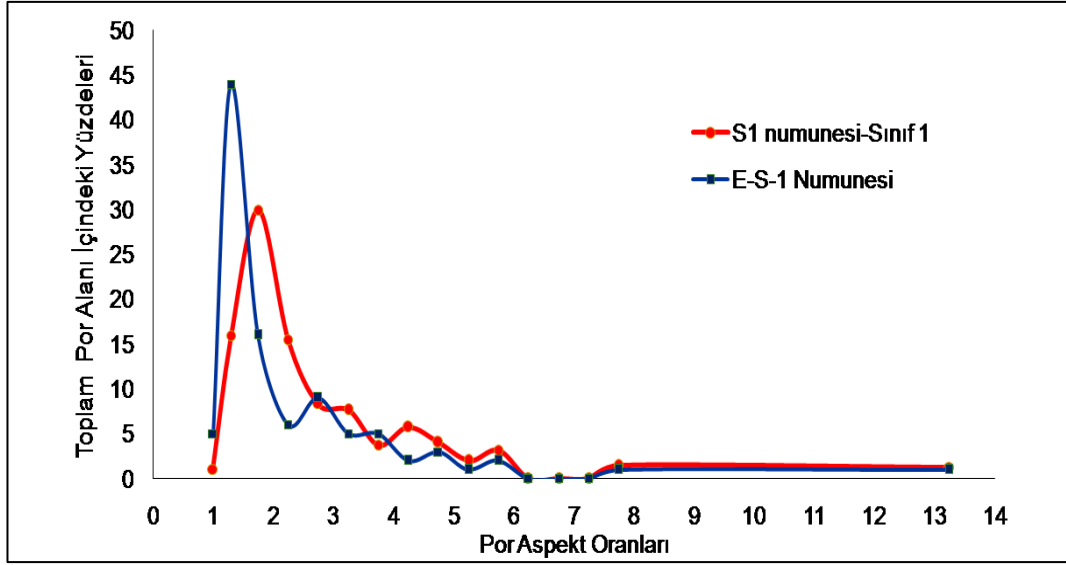
Bu çalışmada, leke dayanımı ve mikroyapıdaki por aspekt oranlarının incelenen yüzeydeki alansal oranları dikkate alınarak istatistiksel olarak incelenmiştir ve eğilimler tespit edilmiştir. Ancak lekelenme direnci hakkında mikroyapı analizi sonuçları kullanılarak daha sağlam tahminler yapılması için sınıf dereceleri birbirinden farklı daha fazla sayıda numunenin analizlerinin çıkartılması ve yorumlanmasına gerek duyulmaktadır. Leke dayanımı ve mikroyapı özellikleri arasında herhangi bir bağlantı olup olmadığını anlamak için yukarıda birçok çalışma yapılmış, mikroyapı özelliklerinin her bir değeri sayısal

verilere dökülmüştür. Bu sayısal verilerin doğruluğunu kanıtlamak üzere leke sınıfı bilinmeyen iki numune (E-S-1 ve E-S-2 Numuneleri) için yine aynı analizler tekrarlanmıştır. İlk önce mikroyapı görüntüleri Şekil 2.41’de verilen, E-S-1 numunesinin por aspekt oranı-toplam por alanı içindeki oranlarına bakılmış ve değerlerin en fazla çakıştığı eğrilerle karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda en fazla benzeyen grafiğin S1-1 numunesinin grafiğine benzediği görülmüştür ve S1-1 numunesinin lekelenme sınıfı 1’dir (Şekil 2.42). E-S-1 numunesinin 1-2 arasında aspekt oranına sahip porların toplam por alanı içindeki oranı % 45, S1-1 numunesinde ise, %26 civarındadır.

Daha sonra, E-S-1 numunesinin sahip olduğu por aspekt oranlarını, incelenen yüzey alanına oranı da incelenmiş ve yine S1-1 numunesine benzer bir grafik elde edilmiştir. Yalnızca, E-S-1 numunesinde 1-2 arasında aspekt oranına sahip porların, incelenen yüzey alanına oranı, S1-1 numunesindeki orana göre daha fazladır (Şekil 2.42). Grafiklerin eğrileri birbirine çok benzerdir ve sonuç olarak E-S-1 numunesinin leke dayanımı Sınıf 1 olarak sınıflandırılmıştır. Leke testi sonucunda da, uygulanan tüm lekелendirici kimyasallara karşı (zeytinyağı, iyot çözeltisi gibi) leke dayanımı Sınıf 1 olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla, yapılan analiz sonuçlarıyla; leke sınıfı derecelendirilmesi aynı çıkmıştır.

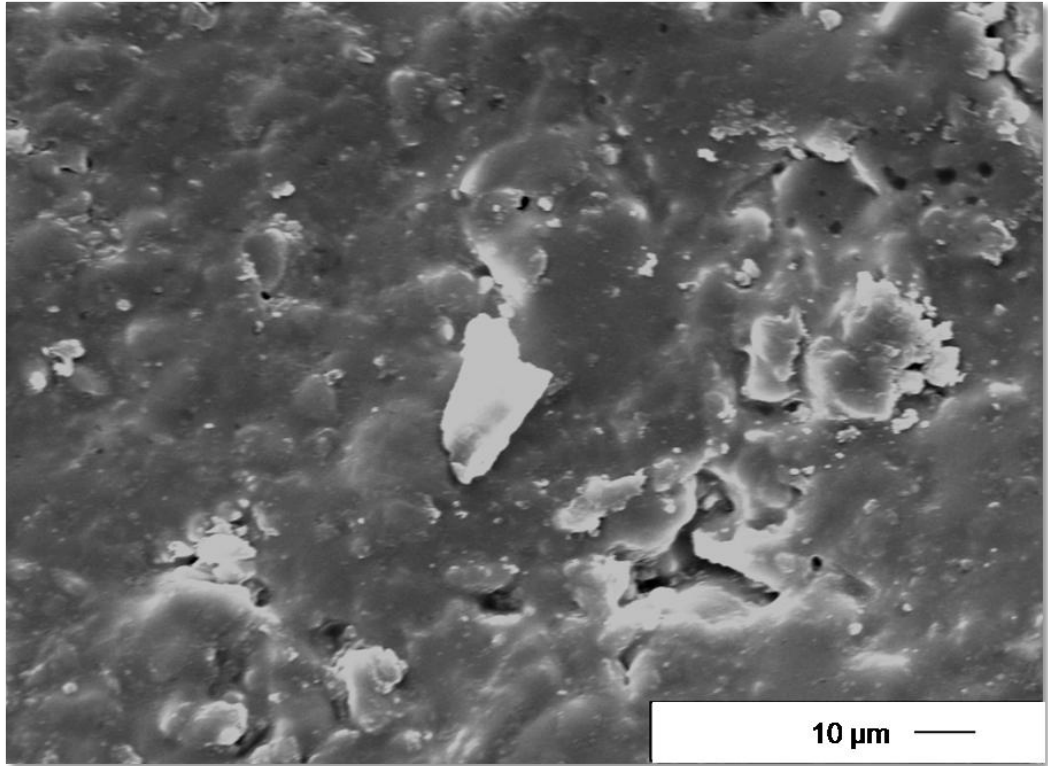
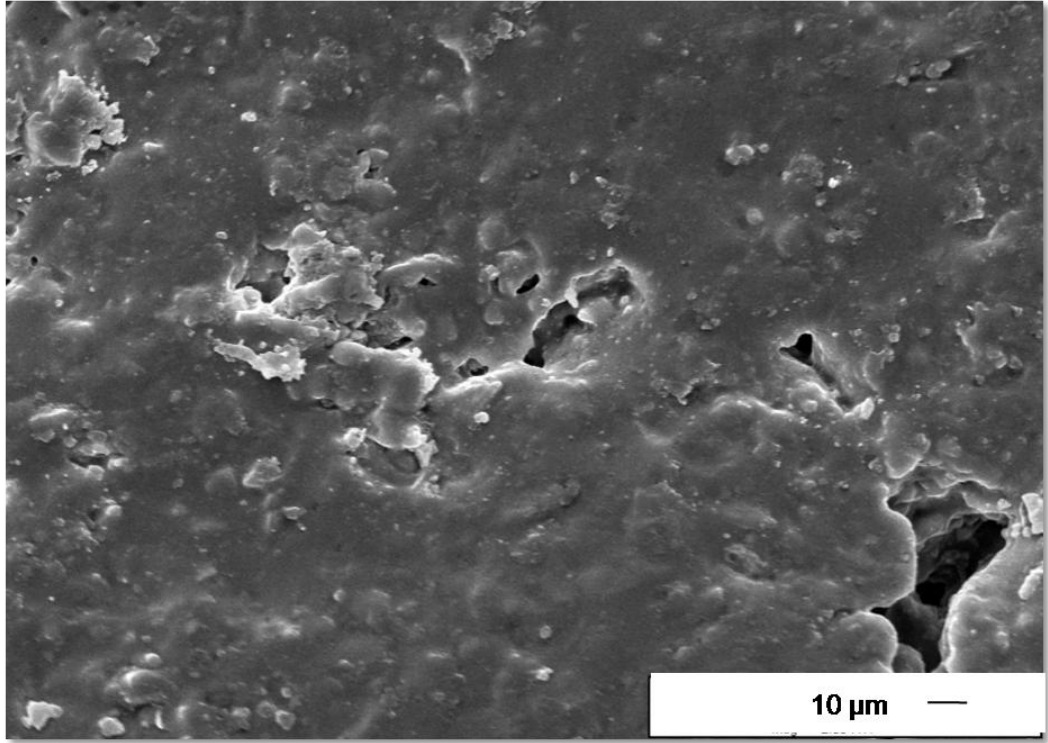


Şekil 2.41. E-S-1 numunesine ait mikroyapı görüntüleri

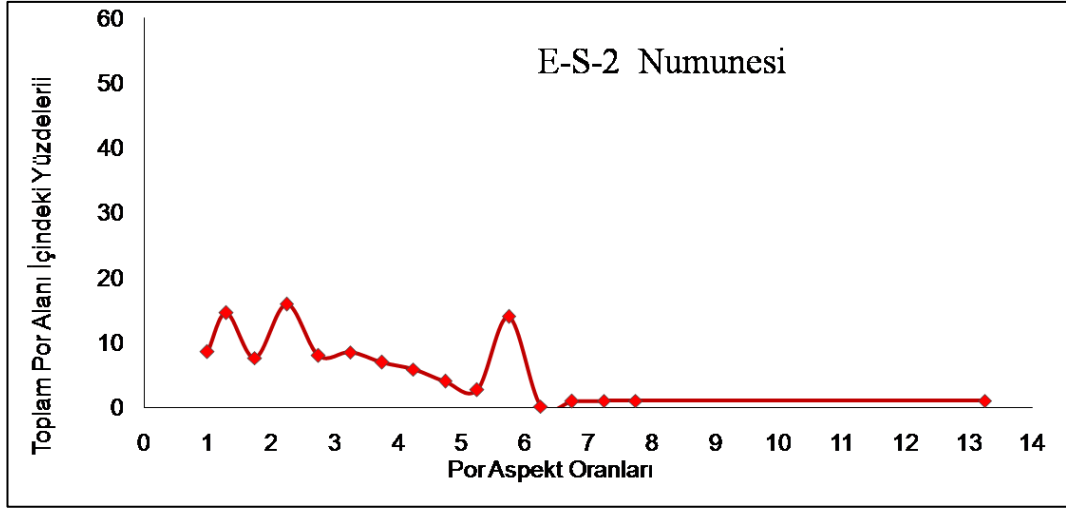


Şekil 2.42. S1-1 Numunesi ve E-S-1 numunelerinin, por aspekt oranları- toplam por alanı içindeki oranlarının karşılaştırılması

Leke sınıfı bilinmeyen ikinci bir numune ise, E-S-2 numunesidir. Bu numunenin incelenen mikroyapıları Şekil 2.43’de verilmiştir. Bu numune de, bir önceki E-S-1 numunesinin incelenme adımları uygulanmıştır, mikroyapı analizleri sonucu ölçülen por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oran değişim grafiği Şekil 2.44’de verilmiştir. Bu grafiğin eğrisini, diğer numunelerin eğrisiyle karşılaştırdığımızda tam olarak çakışan bir grafik eğrisi bulunamamıştır. Bundan dolayı, tüm numunelerin por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oran değişimi sayısal verileri çizelge haline getirilip tekrardan incelenmiştir (Şekil 2.45). Dolayısıyla sayısal veriler sonucunda bu numunenin lekelenme sınıfı, Sınıf 1 ya da 2 olabilir.



Şekil 2.43. E-S-2 numunesine ait mikroyapı görüntüleri



Şekil 2.44. E-S-2 numunesinin, por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oranı.

E-S-2 numunesine kimyasal lekelenicilerle leke testi uygulandığında elde edilen sonuç ise, zeytinyağı için Sınıf 5, Yeşil Çözelti için Sınıf 5, İyot çözeltisi için Sınıf 2 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, sayısal olarak mikroyapı analizi sonuçları iyot çözeltisi için doğrulanmıştır. Bu yüzden, tüm lekeleniciler için, leke sınıflarının bu yöntemle belirlenebilmesi, daha fazla numunenin incelenmesi sağlanarak elde edilebilir. Ayrıca kimyasal etkileşimler ve karonun kimyasal kompozisyonunun lekelenme üzerine etkisi araştırılabilir.

Aspekt Oranları		Toplam Por Alanı İçindeki Yüzdeleri						
		E-S-2	Sınıf 4	Sınıf 5	Sınıf 1	Sınıf 1	Sınıf 2	Sınıf 2
	1	8,55	1	8	30	1	1	1
	1-1.5	14,55	27	25	6	16	24	17
%70.03	1.5-2	7,62	4	10	21	30	10	12
	2-2.5	15,89	2	2	10	15	6	9
	2.5-3	7,95	56	50	21	6	3	3
	3-3.5	8,5	2	1	2	6	4	4
	3.5-4	6,97	2	1	3	4	13	16
%22,57	4-4.5	5,85	1	1	0	6	2	2
	4.5-5	4	1	1	0	4	5	2
	5-5.5	2,72	0	0	0	3	1	2
	5.5-6	14	1	0	1	0	16	20
	6-6.5	0,16	0	0	0	0	1	1
	6.5-7	0,97	0	0	0	0	1	1
	7-7.5	1	2	0	0	0	3	3
	7.5-8	1	0	0	1	3	0	0
	13-13.5	1	1	1	5	6	10	7

Şekil 2.45. İncelenen tüm numunelerin por aspekt oranları-toplam por alanı içindeki oran değişimlerinin sayısal verilerinin gösterimi.

Porların aspekt oranının değişiminin leke dayanımında oldukça önemli olduğu görülmüştür. Porların aspekt oranındaki değişimin lekeliendiricilerin penetrasyonuna olan etkisi Şekil 2.46'da gözlemlenmektedir. Porların boy/en oranının değişiminin en büyük etkisi kapiler basınca olan etkisidir. Kapiler penetrasyon birçok teknolojik alanda incelenen bir konudur ve bir sıvının poroz bir ortam içinde emilimi o ortamdaki, por geometrisine, sıvının yüzey enerjisine ve eğer ıslatılan bünyenin yüzey enerjisi sabit kalırsa sıvının viskozitesine bağlıdır [18-21]. Bir sıvının penetrasyon basıncındaki değişim (ΔP), sıvının yüzey gerilimi ve porun yarıçapı ile ifade edilmektedir. Bir sıvının penetrasyon basıncındaki değişim Eşitlik (2.2)'de verilmektedir.

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{R} \quad (2.2)$$

Burada'; γ_{LV} , sıvı-gaz ara yüzey enerjisini, r , por yarıçapını göstermektedir. Bu eşitliğe göre, kapiler basınç değişimi, penetre olacağı porun yarıçapıyla ters orantılı, sıvının sahip olduğu yüzey enerjisi ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Bir sıvının geçirgenliğini hesaplayabilmek için, Kozeny-Carman Eşitliği kullanılmaktadır. Bu eşitlik genellikle poroz bir ortamın hidrolik iletkenliğini ölçmek için tercih edilir. Eşitliğin orijinal hali küresel paketlenmiş partiküller içindir [22,23]. Ancak bazı çalışmalarda asimetric partiküller için bu eşitliğin geliştirilmiş hali kullanılmaktadır [24]. Asimetric partiküller için Kozeny-Carman Eşitliği Eşitlik (2.3)'de verilmektedir.

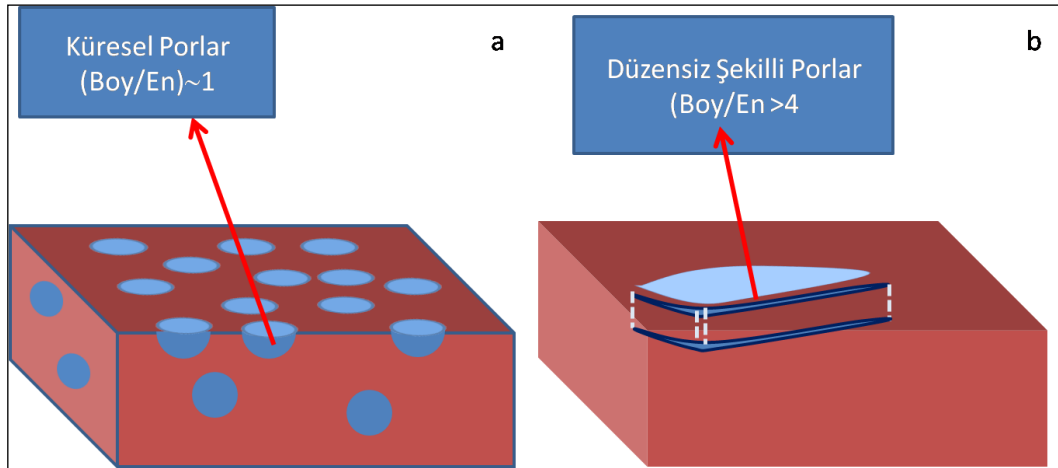
$$k_{KC} = \frac{\phi_s^2 D_p^2 \varepsilon^2}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (2.3)$$

Burada'; k_{KC} tahmini geçirgenliği, ε , porozite miktarını ve ϕ_s , ise partikül küreselliğini göstermektedir.

$$q = \frac{\Delta P k_{KC}}{L\mu} \quad (2.4)$$

Sıvının porlar içine emilim hızı ise, kapiler basınç, porların geçirimsizlik değeri, poroz ortamın kalınlığı ve sıvının viskozitesi ile ifade edilmektedir [24]. Eşitlik (2.4)'de de görüleceği üzere, P , basınç, L , poroz altlığın yüksekliği, μ , sıvının viskozitesidir. Bu eşitliğe göre sıvının penetrasyonu, kapiler basınç ve geçirimsizlikle doğru orantılı, sıvının viskozitesi ile ters orantılı olarak değişmektedir.

Porselen karolarda, porların aspekt oranlarının değişiminin (küresel ve düzensiz şekilli porlar) kapiler basınç ve sıvının penetrasyon hızı üzerindeki etkisini anlayabilmek için çeşitli hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken porların şekillerinin küreselden; aspekt oranı artan kılcal şekilli porlara doğru değiştiği var sayılmıştır. Kapiler basınç değişimi ise por çaplarının 4-2-1 μm 'ye doğru azaldığı varsayılarak hesaplanmıştır. Bu varsayımlara göre elde edilen sonuçlar Çizelge 2.13'teki verilmiştir. Dolayısıyla porlar küresellikten kılcallığa doğru bir değişim gösterdiklerinde sıvının kapiler basıncı artmakta ve buna bağlı olarak sıvının penetrasyon hızında da bir artış olmaktadır. Dolayısıyla porların boy/en oranları arttıkça karo yüzeylerine penetrasyonları daha hızlı olmakta ve düzensiz kılcal porlardan kirlerin temizlenmesi daha zor olmaktadır. Porselen karolarda boy/en oranı yüksek olan porların oluşum nedeni, pişme sonrasında dahi genellikle köşeli uçlara sahip olan ve etrafında kılcal çatlaklar oluşturan kuvars taneleridir [12,20]. Kuvarsın sinterlenme esnasında tam olarak çözünmemesi bünyede kalıntı kuvars olarak kalmasına neden olmaktadır, termal genişleme katsayıları arasındaki farklılıktan dolayı da kılcal çatlaklar oluşmaktadır [29,30].



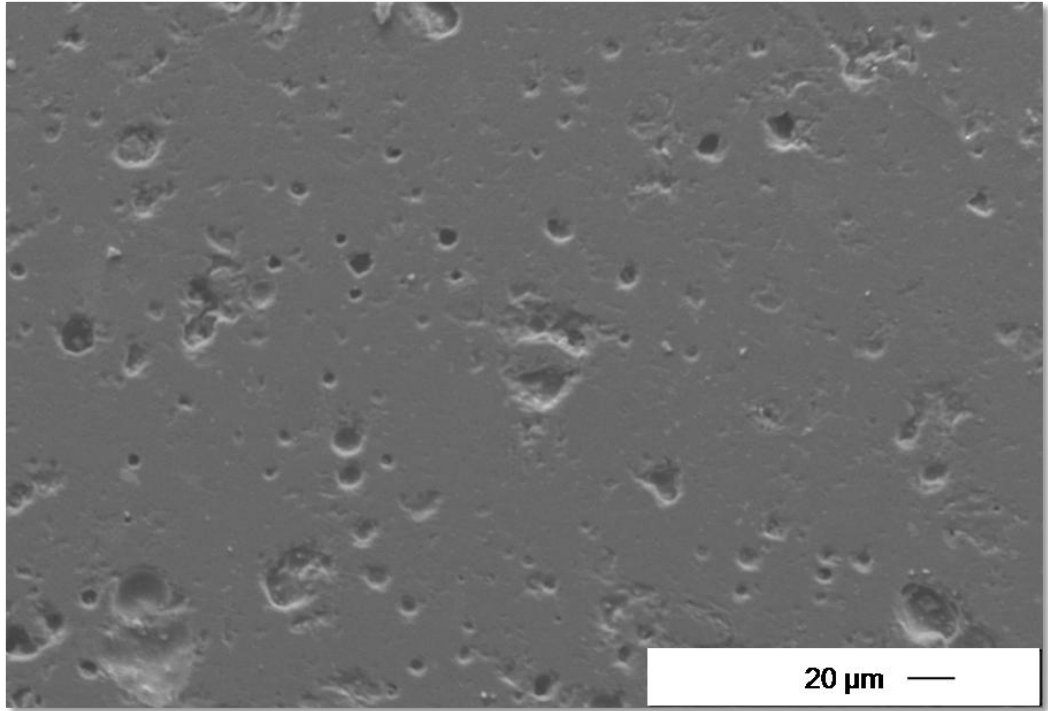
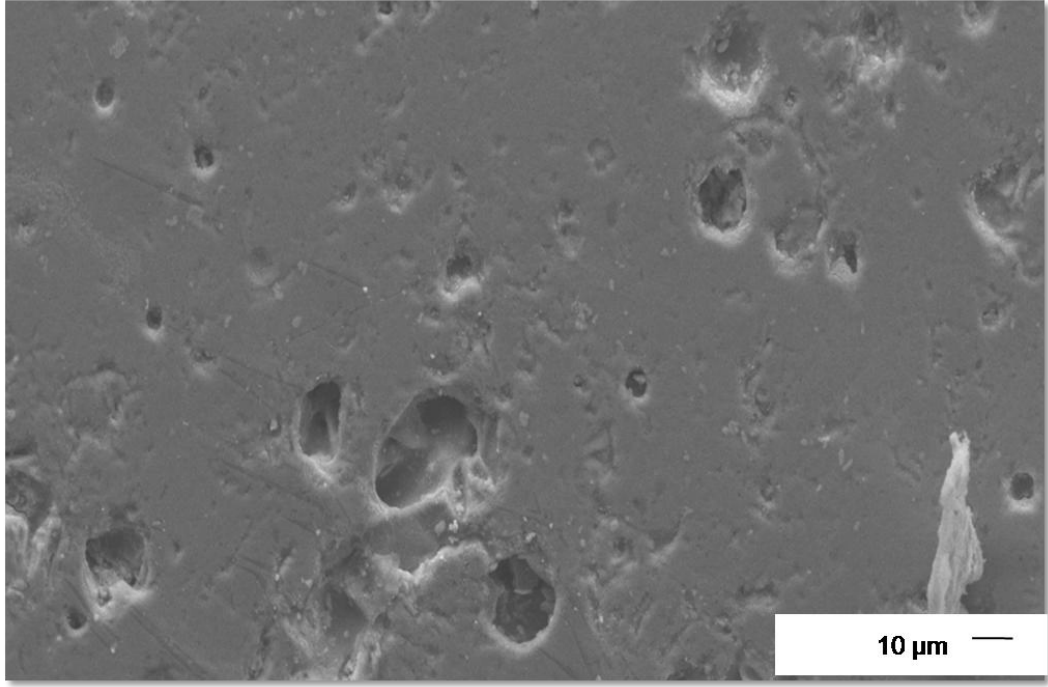
Şekil 2.46. Pişirim sonrası bünyede kalan porların gösterimi. a) Yüzeydeki küresel şekilli porlar, b) Boy/en oranı 4'ten büyük olan porlar

Çizelge 2.13. Karo yüzeyindeki porların boy/en oranlarındaki değişimin kapiler basınç, sıvı penetrasyon hızı gibi özelliklerine etkisinin gösterimi.

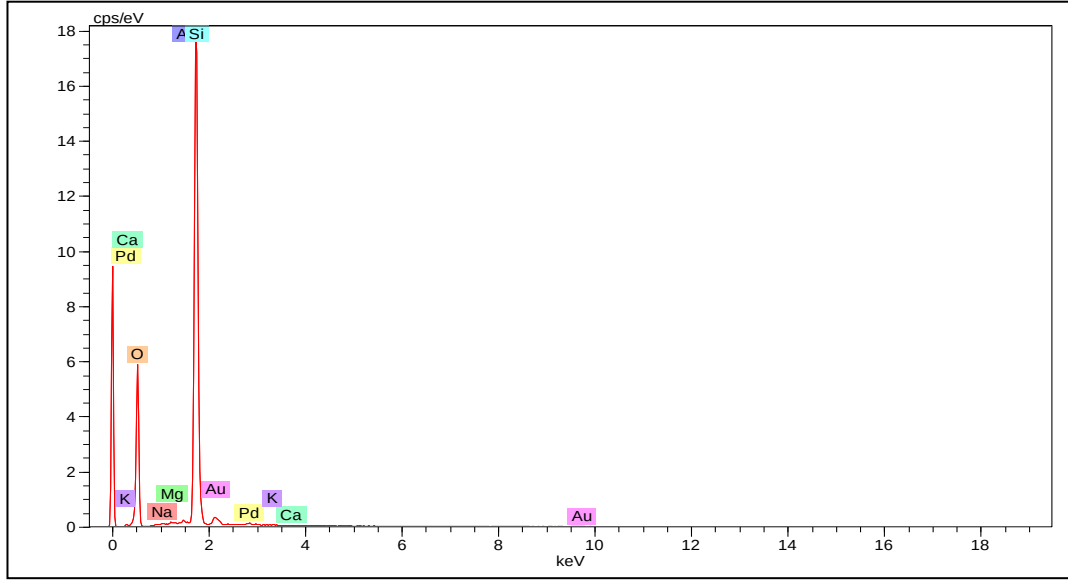
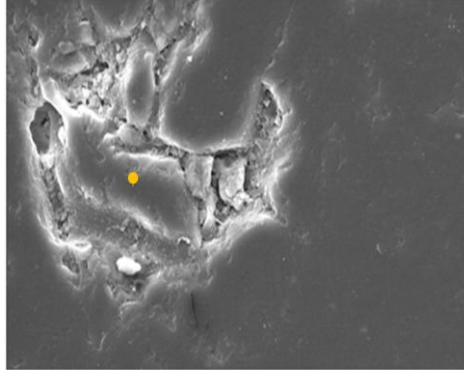
<i>Por (boy/en) Oranı</i>	<i>(k_{KC}) Geçirgenlik (m^2)</i>	<i>(q) Geçirgenlik Hızı (m/sn)</i>	<i>(ΔP) Kapiler Basınç (kPa)</i>
~ 1	$0,18 \times 10^{-16}$	$0,518 \times 10^{-8}$	14,4
~4	$0,54 \times 10^{-16}$	$0,38 \times 10^{-7}$	36
~8	$4,60 \times 10^{-16}$	$0,66 \times 10^{-6}$	72

2.3.6. Parlatılmış porselen karolarda kalıntı kuvars miktarının leke dayanımı üzerine etkisinin incelenmesi

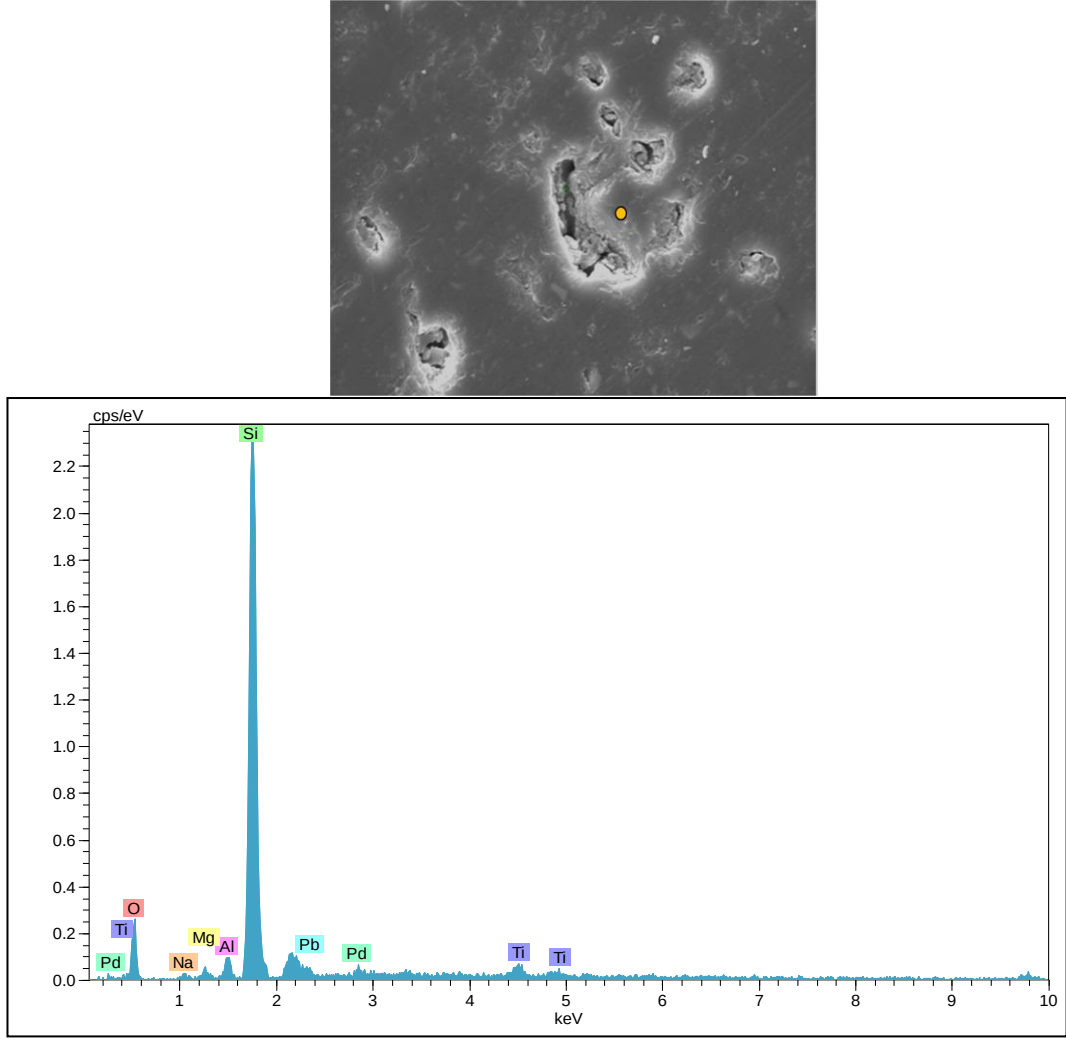
Porselen karolarda; pişmiş ürünün mekanik mukavemeti arttırmak ve bünyenin termal genişmesini kontrol edebilmek amacıyla kuvars miktarı önemli bir rol oynamaktadır [9]. Ancak, porselen karonun pişirilmesi sonrasında amorf yapıya dönüşmeyen bünyede çözünmeden kalan kuvars camsı faz ile arasındaki ısı genleşme katsayısının yarattığı farklılıktan dolayı çatlaklara neden olabilmektedir ve bu çatlaklar tane etrafında meydana gelmektedir [10]. Oluşan çatlaklar genelde kılcal çatlaklar olarak adlandırılırlar ve bu çatlakların, leke tutma kapasitesi yüksek olduğundan, parlatılmış sırsız karolarda leke dayanımını olumsuz yönde etkilemektedir [7-10]. Bu çalışmada yapılan analizler sonucunda, porların aspekt oranlarının bünyenin lekelenme davranışının belirlenmesinde oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle aspekt oranı 4'ten büyük olan porların lekelenmeye neden olan kritik faktör olduğu görülmüştür. Örneğin; leke dayanımı yüksek olan ve Sınıf 5 olarak sınıflandırılan S8-5 numunesinin mikroyapısında da görüldüğü üzere, yuvarlak porlar dikkat çekmektedir (Şekil 2.47). Yapılan ölçümlerde aspekt oranı 4'ten büyük olan porların genellikle taneler etrafında yayıldığı gözlemlenmiştir. Bu taneler, EDX (Enerji Saçınımlı Spektrometre) ile karakterize edilerek, oluşan bu süreksizliklerin nedeni araştırılmıştır. EDX sonuçlarında silisyumun pik verdiği görülmektedir ve bu da muhtemelen camsı fazda çözünmeden kalan kuvarstan kaynaklanmaktadır (Şekil 2.48 ve 2.49).



Şekil 2.47. S8-5 numunesine ait mikroyapı görüntüleri



Şekil 2.48. S5-1 numunesine ait (Sınıf 1), EDX sonucuyla desteklenen, kuvarsın neden olduğu çatlak

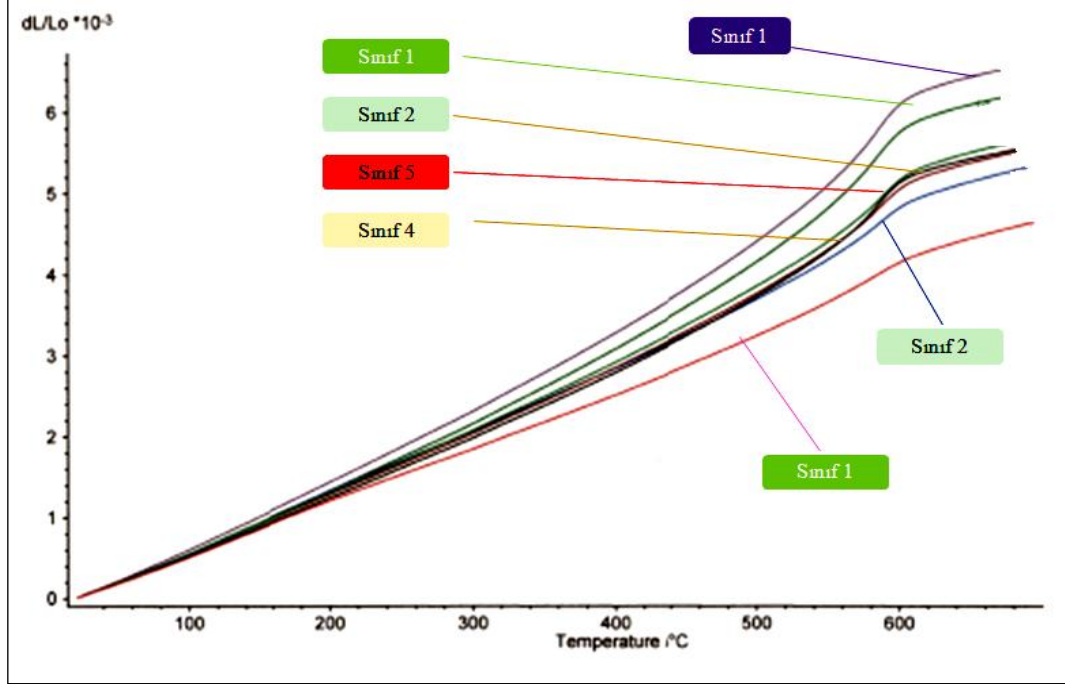


Şekil 2.49. S7-1’ye ait (Sınıf 1), EDX sonucuyla desteklenen, kuvarsın neden olduğu çatlak

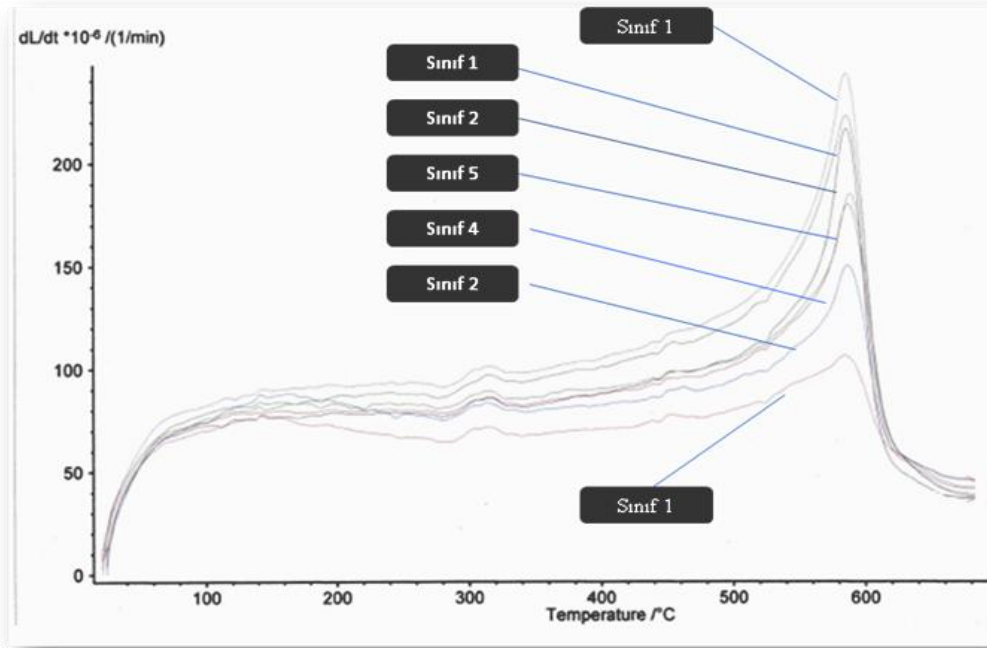
Yapılan bu analizlerden de anlaşılağı üzere; porselen karonun bünyesinde kalan serbest kuvars leke dayanımını olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak, kalıntı kuvars miktarının leke dayanımına etkisi olup olmadığı, literatürdeki herhangi bir kaynakta da yer almamaktadır. Bu yüzden, bu çalışmada; bünyede kalan serbest kuvars miktarının leke dayanımı üzerinde baskın olup olmadığını incelemek açısından pişmiş numunelerin 700°C’de dilatometre eğrileri çekilmiş (Şekil 2.49) ve daha sonra da bu eğrilerin türevi alınarak göreceli olarak kuvars miktarları karşılaştırılmıştır (Şekil 2.50).

Leke dayanımı sınıfına göre, numunelerin kalıntı kuvars miktarlarını göreceli olarak kıyasladığımızda, bünyede kalıntı kuvars miktarı yüksek olan ama leke dayanımı da yüksek numuneler görülmektedir. Bu yüzden sadece kalıntı

kuvars miktarıyla leke dayanımını ilişkilendirmek doğru bir yaklaşım değildir. Kalıntı kuvarsın, mikroyapı içerisinde oluşturduğu çatlakların boyunun, kuvarsın tane boyu ile ilgili olduğu göz önüne alınırsa, bünyede kalan kuvarsın tane boyutu ve çatlakların aspekt oranları da önem taşımaktadır.



Şekil 2.50. İncelenen numunelerin dilatometre analizi sonucu elde edilen eğrileri



Şekil 2.51. İncelenen numunelerin dilatometre eğrilerinin türevinin alınmasıyla elde edilen eğriler

2.3.7. Parlatılmış porselen karolarda yüzey pürüzlülük değerlerinin lekelenme direnci üzerine etkileri

Parlatma süreci, porselen karoların lekelenme direncini etkileyen bir süreçtir; çünkü porselen karolardaki kapalı porların açılmasına etken faktör parlatmadır. Çalışmanın bu bölümünde incelenen tüm numunelerin pürüzlülük testleri de yapılmıştır. Numuneler üzerine üçü boyuna üçü enine olmak üzere toplam 6 adet ölçüm yapılmıştır. Pürüzlülük değerlerinin lekelenme direnci üzerinde etkisi olup olmadığını kavrayabilmek için bu etmen de incelenmiştir. Alt yüzeyi düzgünleştirilen numuneler hassas elmas ucun altına yerleştirilmiştir. Numune yüzeyi elmas uç ile 5,6 mm'lik doğrusal bir uzunlukla taranmıştır. Elmas ucun bu tarama hareketinden sonra pürüzlülük değerleri cihaz tarafından kaydedilmiştir. Ölçüm sonuçlarının ortalama değerlerini (R_a) ve maksimum yükselti değerlerini (R_t) gösteren sonuçlar Çizelge 2.14'te sunulmuştur. Lekelenme derecesi 1 olarak sınıflandırılan S1-1 numunesinin ortalama pürüzlülük değeri $0,74 \mu\text{m}$; maksimum yükselti değeri ise $17,63 \mu\text{m}$ 'dir. Yine aynı lekelenme direncine sahip S5-1 numunesinde ise, bu değerler sırasıyla $0,49 \mu\text{m}$ ve $11,8 \mu\text{m}$ 'dir. Diğer taraftan, lekelenme direnci Sınıf 2 olarak belirlenen S2-

2 numunesinin ortalama pürüzlülük değeri 0,65 μm ; maksimum yükselti değeri ise 17,2 μm 'dir. S2-2 numunesiyle aynı lekelenme direncine sahip S6-2 numunesinde ise bu değerler sırasıyla 0,63 ve 13,4 μm 'dir. Lekelenme dayanımları Sınıf 4 ve Sınıf 5 olarak belirlenen S4-4 numunesi ile S8-5 numunesinin pürüzlülük değerleri de Çizelge 2.14'te yer almaktadır. S4-4 numunesinin sahip olduğu ortalama pürüzlülük değeri 0,40 μm ; maksimum yükselti değeri ise 12,4 μm 'dir. S8-5 numunesinin sahip olduğu pürüzlülük değerleri ise sırasıyla 0,58 μm ve 12,4 μm 'dir. Bu çizelgeden de görüleceği üzere, lekelenme sınıfına göre ayrılmış parlatılmış porselen karoların sahip oldukları ortalama pürüzlülük değerleri ve maksimum yükselti değeri farklıdır, ancak lekelenme sınıfları aynı olan numunelerin birbirleri içinde sahip oldukları ortalama pürüzlülük değeri ve maksimum yükselti değeri de birbirinden farklıdır. Dondi ve ark. [7] yaptıkları çalışmada da incelenen numunelerin yüzey pürüzlülük değeri de dikkate alınmıştır. Ancak, leke temizlendikten sonra renk değişim değeri, temizlenemeyen yüzeylerden küçük olan numunelerde de pürüzlülük değerlerinde bir değişim görülmemiştir. Anılan çalışmada; lekelenme sonunda renk değişim değeri küçük olan numunenin ($\Delta E \sim 1,7$) ortalama pürüzlülük değeri 0,33 μm ; maksimum yükselti değeri ise 12,73 μm iken; lekelenme sonunda renk değişim değeri yüksek olan numunenin ($\Delta E \sim 5,6$) ortalama pürüzlülük değeri 0,25 μm ; maksimum yükselti değeri ise 7,24 μm 'dir ve bu numune leke tutmasına rağmen diğer numuneye göre pürüzlülük değeri daha küçüktür. Dolayısıyla Dondi ve ark. [7] yaptıkları çalışmada da numunelerin lekelenme davranışları ile pürüzlülük değeri arasında ilişki kurulamamıştır.

Numunelerin pürüzlülük değişimleri ile lekelenme dirençleri arasındaki ilişkinin kurulamamasının nedenleri şu şekilde açıklanabilir: Porselen karo üretimi çok farklı renk , çeşitlilik ve farklı tasarımlarda üretilebilmektedir. Numunelerin preslenme şartları, kullanılan kalıp özellikleri ve basınç gibi etmenler önem taşımaktadır. Dolayısıyla pürüzlülük numunenin yaş şekillendirme özellikleri ile alakalı olabilir. Bunun yanında yüzeydeki pürüzlülük parlatma şartlarına da bağlıdır. Numunelerin parlatılması esnasında maruz kaldıkları kuvvet, aşındırıcı miktarları ve boyutları, aşındırma kademeli ve süreleri de önemlidir. İncelenen bu numunelerin hepsi birbirinden farklı olduğundan ve parlatma şartları da

bilinmediğinden, pürüzlülük değerleri ile lekelenme dayanımları sonuçları tutarlılık göstermemektedir. Sadece pürüzlülük değerleri ile lekelenme dayanımını tahmin edebilmek doğru bir yaklaşım olmamaktadır. Ancak ileride, aynı şartlarda üretilen parlatılmış porselen karolar için pürüzlülük değerleri ile bir çalışma yapılabilir.

Çizelge 2.14. Numunelerin pürüzlülük testi sonuçları.

Numuneler	Lekelenme Sınıfları	Ra (μm)	Rt (μm)
S1-1	Sınıf 1	0,74	17,63
S5-1	Sınıf 1	0,49	11,8
S0-1	Sınıf 1	0,71	13,2
S7-1	Sınıf 1	0,35	12,1
S2-2	Sınıf 2	0,65	17,2
S6-2	Sınıf 2	0,63	13,4
S4-4	Sınıf 4	0,40	7,65
S8-5	Sınıf 5	0,58	12,4

2.4. Bu Bölümde Elde Edilen Sonuçların Değerlendirmesi

- ✓ Porların alanlarına ve miktarlarına bağlı olarak lekelenme sınıfını ilişkilendirmek mümkün görülmemektedir.
- ✓ Leke dayanımlarına göre sınıflandırılan karoların sahip oldukları toplam por alanlarının incelen yüzey alanına oranları da farklılık göstermektedir, dolayısıyla leke dayanımı ile bu oranın arasında bir ilişki kurulamamıştır.
- ✓ Porların sadece küresellik değerlerine bakarak leke dayanımı derecelerini sınıflandırmak doğru bir yaklaşım değildir.

Ancak, tezin bu bölümünde incelenen karoların hangi kompozisyonlara sahip oldukları, pişirme koşulları, kompozisyonların sahip oldukları tane boyut dağılımları bilinmediğinden, yukarıda belirtilen 3 parametre (por

alanları, toplam por alanlarının incelen yüzey alanına oranları, porların küresellik değerleri) ile ilişkileri kurulamamıştır. Dolayısıyla farklı sistemler ve kompozisyonlar için yine bu parametrenin etkileri incelenebilir.

- ✓ Bu bölümde yüzey özellikleri incelenen karolarda, porların aspekt oranları ve toplam por alanı içindeki oranlarının leke dayanımı ile ilişki kurulması açısından önem taşıdığı görülmüştür. Aspekt Oranı (Boy/En oranı) değeri 4'ten büyük olan porların kapsadığı alan değeri arttıkça lekelenmeye karşı olan direnç azalmaktadır. Buna etken olarak camsı faz içerisinde çözünemeyen kuvars gibi malzemeler gösterilebilir. Özellikle ısısal genleşme katsayıları farkından dolayı oluşan ve tanelerin etrafını saran kılcal çatlaklar bu gibi (aspekt oranı yüksek ve 4'ten büyük) porların oluşmasına neden olabilmektedir. Bu çatlakların oluşumunda bünyede kalan kalıntı kuvarsların etkili olduğu göz önüne alınarak, lekelenme sınıfına göre ayrılmış bu karolarda kalıntı kuvars miktarları da kıyaslanmıştır.
- ✓ Leke dayanımı sınıfına göre, numunelerin kalıntı kuvars miktarlarını göreceli olarak kıyasladığında, bünyede kalıntı kuvars miktarı yüksek olan ama leke dayanımı da yüksek numuneler görülmektedir. Bu yüzden sadece kalıntı kuvars miktarıyla leke dayanımını ilişkilendirmek doğru bir yaklaşım değildir. Kalıntı kuvarsın, mikroyapı içerisinde oluşturduğu çatlakların boyunun, kuvarsın tane boyu ile ilişkili olduğu göz önüne alınırsa, bünyede kalan kuvarsın tane boyutu ve çatlakların aspekt oranları da önem taşımaktadır.
- ✓ Lekelenme sınıflarına göre ayrılmış porselen karoların ayrıca yüzey pürüzlülük değerleri de ölçülmüş ve lekelenme direnci- yüzey pürüzlülük değerleri arasında bir ilişki olup olmadığı da incelenmiştir. Ancak numunelerin lekelenme sınıflarına göre sahip oldukları yüzey pürüzlülük değerleri, aynı lekelenme direncine sahip numunelerde bile farklı değerlere sahip olabilmektedir.

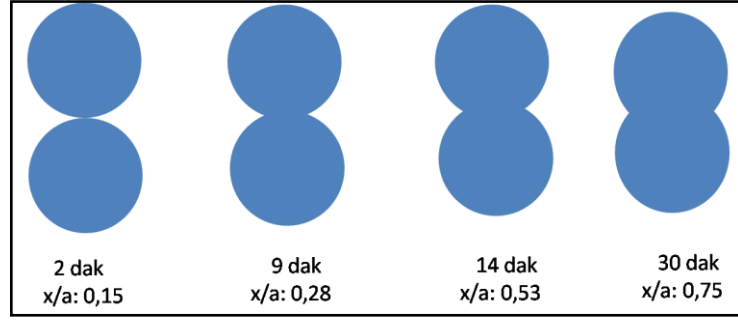
3. PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARDA SİNERLEME PARAMETRELERİNİN LEKE DAYANIMI ÜZERİNE OLAN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

3.1. Giriş

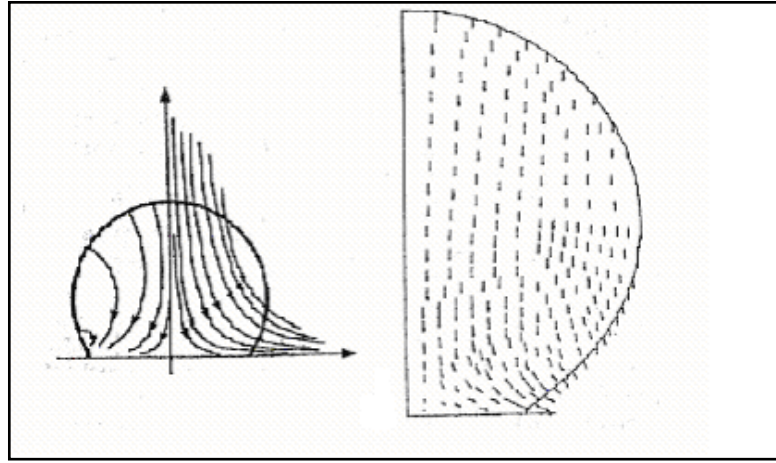
Birçok teknik özelliğe sahip olan porselen karolar için temel gereksinimler genellikle düşük su emme, dona ve darbelere dayanım ve yüksek lekelenme direncidir ve bu özelliklerinin derecelerine göre porselen karoların kullanım yerleri ve fonksiyonları belirlenmektedir [31]. Endüstriyel olarak üretilen porselen karolarda, genellikle hızlı pişirim teknolojisi kullanılmaktadır [32]. Bu proses esnasında, bünyedeki kapalı porlar tamamen uzaklaştırılamamakta ve bünyede hacimce %2-10 arasında kapalı por kalmaktadır [33]. Bu porlar içleri gaz dolu küresel 10 μm 'den küçük olabildiği gibi boyutları 50 μm 'yi bulan düzensiz şekilli kaba porlardan da oluşabilmektedir [34]. Kapalı porların tamamen bünyeden uzaklaştırılamaması, parlatma işlemi sonrasında porselen karoların lekelenme dayanımını kötüleştirmektedir. Kapalı porların bünyeden uzaklaştırılabilmesi için porselen karoların sinterleme evreleri ve mekanizmaları dikkatle incelenmeli ve sinterleme parametrelerinin karo yoğunluğu ve mikroyapı üzerine olan etkisi dikkate alınmalıdır. Bundan dolayı, tezin bu bölümünde, önce porselen karoların sahip oldukları sinterleme mekanizmalarından viskoz akış mekanizması açıklanmış, daha sonra da porselen karolarda bu sinterlenme mekanizmasının nasıl meydana geldiği, sinterleme evreleri dikkate alınarak incelenmiştir. Parlatılmış porselen karoların leke dayanımını arttırmak açısından ise, porselen karoların sinterleme parametrelerinden ısıtma hızı ele alınmıştır. Bunun yanında standart olarak belirlenen bir porselen karo kompozisyonunda sıcaklıkla birlikte meydana gelen camsı fazın, viskozite değerlerinin ölçümü termomekanik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sinterleme açısından önem taşıyan sinterleme atmosferinin etkileri de araştırılmıştır.

3.2. Viskoz Akış İle Sinterleme Mekanizması

Gevşek paketlenmiş partiküller için sinterleme süreci araştırma alanı oldukça geniştir. Farklı atomik yapıdaki malzemeler, farklı sinterleme davranışı gösterirler. Yüksek sıcaklıklarda sinterlemede düşük ergime noktasına sahip ya da tüm partikülleri ıslatabilen ve bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşan ikinci bir faz kapiler etki yaratarak yoğunlaşmaya yardımcı olur. Cam bünyelerinde yoğunlaşma kinetikleri bilindiği üzere yüzey alanının azalması ile ifade edilir. Çeşitli camsı sistemlerde partikülün yüzey enerjisi itici güç sağlar ve viskoz akış yüzey alanının azalmasıyla kinetik bir yol oluşturmaktadır [35]. Bazı durumlarda yüzey kristalizasyonu da meydana gelebilmektedir. Bu durumda partiküllerin yüzeyi kristalleşir ve akmaya karşı direnç gösterirler ve sinterleme kinetiklerini yavaşlatırlar. Kristalizasyon, cam-seramiklerin üretimi açısından istenen bir etkidir ve kontrol edilebildiğinde istenen bir özellik de olabilir. Porselen karo kompozisyonunu dikkate alacak olursak viskoz akışla sinterleme gerçekleşmektedir çünkü, sıvı faz miktarı yaklaşık olarak hacimce %35'ten büyüktür. Burada sinterleme için itici güç, sıvı fazın yüzey gerilimidir ve sinterleme hızını camsı fazın viskozitesi kontrol etmektedir. Şekil 3.1'de iki cam kürenin viskoz akışla sinterlenmesi görülmektedir. Bu şekilden de görüldüğü üzere, malzemenin akış yolu net bir şekilde belli değildir. Dolayısıyla viskoz akış esnasındaki geometrik değişimler oldukça karmaşıktır ve malzeme taşınımı için birkaç varsayımda bulunularak bu mekanizmayı tanımlayan eşitlikler geliştirilmiştir [35,36]. Cam kürelerin viskoz akışla sinterlenebilmesi için Şekil 3.2'de meydana gelebilecek 2 taşınım yolu gösterilmektedir. Sol tarafta gösterilen gerçek sistemlerde kabul edilen malzeme taşınımı yoludur ve sağ tarafta gösterilen ise, simülasyonlar sonucunda elde edilen malzeme akış yoludur [36,37].



Şekil 3.1. 1000°C'de sinterlenen cam kürelerin (3mm çapında), iki partikül modeliyle gösterimi x ve a , sırasıyla boyun yarıçapını ve kürenin yarıçapını göstermektedir [36]



Şekil 3.2. Cam tozlarının viskoz akışla yoğunlaşması. Kristal tozların sinterlenmesi gibi, malzeme taşınımında belirli yollar yoktur. a) Kürelerin viskoz akışla sinterlenmesi esnasında mümkün olabilecek 2 akış yolu gösterimi. b) Sonlu elemanlar analiziyle yapılan simülasyonlar sonucu elde edilen sağ taraftaki gösterim daha gerçekçidir [36]

3.2.1. Viskoz akış mekanizmasında kullanılan modeller

Viskoz akışla sinterlemede, malzeme akışı viskoz akışla gerçekleşmektedir, fakat malzeme akışının takip ettiği yol belirli bir düzende gerçekleşmez. Viskoz akışla enerji dağılımı hızı, yüzey alanının azalmasıyla kazanılan enerjiye eşit sayıldığı, enerji dengesinin kurulduğu Frenkel Eşitliği ile tanımlanmaktadır. Enerji dengesi temel alınarak yapılan tüm modellemeler, amorf malzemelerin sinterleme davranışını tanımlanması açısından faydalıdır. Sinterlemede kapsamlı bir teori, mikroyapının gelişimi açısından bütün sinterleme sürecini kapsayarak sunulmalıdır (Tane boyutu, por boyutu, tane boyutu ve por

boyut dağılımları vb.). Sürecin karmaşıklığı göz önüne alındığında, böyle bir teorinin geliştirilmesi olanaksız gibi görülmektedir. Daha gerçekçi bir yaklaşımla, ilk önce yoğunlaşma (densification) daha sonra kabalaşma (grain growth) konuları, birbirinden ayrı olarak, daha sonra ise, birbiriyle etkileşimleri incelenmelidir [37].

Birkaç teorik yaklaşım sinterleme esnasında, yoğunlaşma sürecini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu teorik yaklaşımlar, analitik modellemeleri, ölçekleme kanunlarını ve sayısal simülasyonları içermektedir. Bu yaklaşımlardan özellikle analitik modellemeler, eleştiriye açıktır, çünkü bu modelleri basitleştirmek için yapılan varsayımlar gerçek toz sistemlerinin sinterleme davranışını belirlemek ya da tahmin etmek için uygun değildir. Genel olarak modeller, tek boyuta sahip küresel partiküllerin homojen bir şekilde paklendiğini, tek taşınım mekanizmasının gerçekleştiğini ve tane büyümesinin olmadığını varsaymaktadırlar [38]. Bu çalışmalar sadece sinterlemenin kalitatif özelliklerini anlamak açısından kullanılabilir. Bu dezavantajlarının yanı sıra, sinterlemenin rolünü anlamak adına geliştirilen teorik modellerin rolü, göz ardı edilmemelidir. Diğer yaklaşımlar, fenemolojik eşitlikler ve sinterleme haritaları, eşitlikler ya da diyagramlar sinterleme açısından veri oluşturmaktadırlar, fakat süreci derinlemesine anlayabilmek açısından çok küçük bir kavrayış sağlamaktadırlar. Viskoz akışla sinterleme kinetiğini açıklayabilmek için farklı modeller geliştirilmiştir. Frenkel Modeli sinterlemenin başlangıç evresini tanımlamaktadır. Burada sinterlenen partiküllerin hepsinin tek bir boyuta ve küresel şekle sahip olduğu varsayılmaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla ortaya çıkan enerji viskoz akış için kullanılır ki, bu da yoğunlaşmayı sağlayan kütle taşınımından sorumludur. Frenkel modeli kabaca lineer küçülmenin ilk %10'luk kısmı için kullanılmaktadır [39]. Kompaktların sinterlemeye başlamadan önce yoğunluğu yaklaşık olarak %60'tır. Sinterlemenin başlangıç evresinde %80 yoğunluğa kadar ulaşır. Mackenzie ve Shuttleworth modeli ise, tek boyutlu küresel porların bir matris içinde olduğu sinterleme basamaklarından son evreyi açıklamak için kullanılmaktadır [40]. Bu model malzemelerin teorik yoğunluğun %90'ından büyük olduğu zaman kullanılmaktadır. Dolayısıyla %80 ve %90 yoğunluk değerleri arasında bir boşluk söz konusudur ve bu değerlerde hiçbir

model uygulanmamıştır. Jel gibi malzemeler için başlangıç yoğunluğunun yaklaşık %15 olduğu düşünülürse, modeller arasındaki bu boşluk bu malzemeler için oldukça önemlidir. Bu sorun da Scherer tarafından çözülmüştür. Burada jel gibi olan malzemelerin yapısı dikkate alınmış ve partiküllerin geometrik düzenleri bu malzemelere göre belirlenmiştir [41]. Scherer oldukça düşük yoğunluktan yüksek yoğunluklara kadar (%15-94) sinterlenen bünyelerin sinterleme davranışlarını açıklamak için bir model tasarlamıştır [36,37].

Frenkel Modeli : Bu model tek boyutta dağıtılmış küresel partiküllerin sinterlenmesinin başlangıç aşamasında kullanılmaktadır. Eşitlik (3.1) ve Eşitlik (3.2) malzemedeki küçülme miktarına bağlı olarak yoğunluk değişimini ifade etmektedir. Burada l_0 , numunenin ilk boyutunu; Δl , belirli bir süre sonrasında numunenin boyutundaki değişim miktarını; t , sinterleme süresini; $\eta(T)$, sıcaklığa bağlı viskoziteyi; γ , cam/gaz ara yüzey enerjisini; r , başlangıç partikül yarıçapını; ρ_0 , başlangıç aşamasında malzemenin yığınsal yoğunluğunu; ρ_g , malzemenin ulaşılan son yoğunluğunu ifade eder. Eşitlik (3.1) partiküllerin küresel olduğu durumlar için kullanılır.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 3 \frac{\gamma}{8\eta(T)r} t \quad (3.1)$$

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r} \right)^{-3} \quad (3.2)$$

Eşitlik (3.1) genellikle partiküllerin lineer bir düzende olduğu geometriler için türetilmiştir. Hacimsel küçülmeye geçildiğinde Eşitlik (3.2) kullanılmaktadır. Burada partiküllerin kübik düzene sahip olduğu varsayılmaktadır. Böylece her bir partikül 6 tane komşu partiküle sahiptir ve dolayısıyla sinterlemenin başlangıç aşamasında 6 tane boyun oluşacaktır. Fakat bu değer, sinterlenen sistemlerin özelliklerine bağlı olarakta değişmektedir [38].

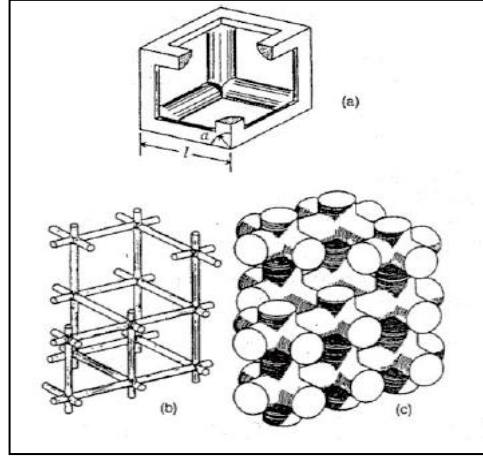
Mackenzie-Shuttleworth Modeli: Yüksek yoğunluk değerleri (genellikle literatürde teorik yoğunluğun %94'ünden büyük olduğu sistemler) için geçerli bir modeldir [36]. Yoğunluğun arttığı ve yaklaşık bu değere ulaştığı noktada camı matris içindeki porlar yuvarlak (küresel) ve izole durumdadırlar. Bu modelde yoğunlaşma hızı Eşitlik (3.3) ile ifade edilmektedir.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{(2\eta(T) a_0) (1-\rho)} \quad (3.3)$$

Burada, a_0 , başlangıçtaki küresel porların yarıçapıdır. $\eta(T)$, sıcaklığa bağlı viskoziteyi; γ , cam/gaz ara yüzey enerjisini; ρ , numunenin son yoğunluğunu ifade eder. Por boyut değişim hızı, Eşitlik (3.4) ile hesaplanmaktadır. Bu eşitlikde de görüleceği üzere, baskın parameterler viskozite, yoğunluk ve malzemenin tane boyutudur.

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{\gamma}{a(t)\rho(t)} \quad (3.4)$$

Scherer Modeli : Amorf malzemelerin ara evresi için bir model Scherer tarafından geliştirilmiştir. Scherer Modeli basit bir hücre yapısı dikkate alınarak çıkartılmıştır [35]. Düşük yoğunluktaki mikroyapılar için tasarlanan bu model, kübik düzende birbiriyle kesişen silindir halindeki bir yapı ile açıklanır (Şekil 3.3). Silindirler partiküllerin uç taraflarından bağlanır ve bu şekilde kübik yapısal birimi sağlanmış olur. Zaman içinde herbir partikülün komşu sayısı azalır ve daha az partikül teması gerçekleşir.

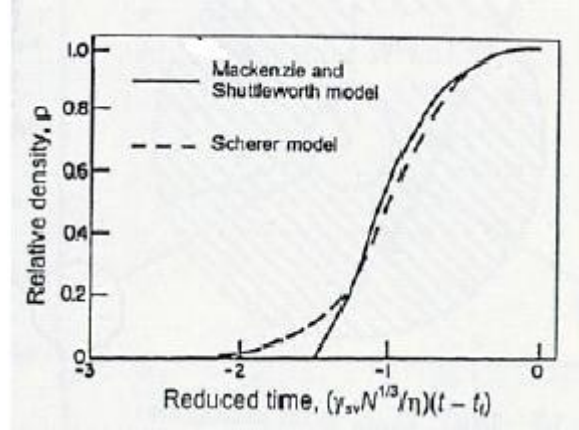


Şekil 3.3. Viskoz sinterleme için Scherer'in modeli. a) a yarıçaplı silindir ve kenar uzunluğu l olan birim hücre yapısı. b) ≈ 0.1 relatif yoğunluktaki mikroyapı c) ≈ 0.5 relatif yoğunluktaki mikroyapı [36].

Scherer Modeli, düşük yoğunluktaki mikroyapılar (jel malzemeler vb.) için oldukça başarılıdır. Yüksek yoğunluktaki sistemlerde uygulanabilmesine rağmen, birim hücrenin geometrisiyle paketlenen partiküllerin geometrisinin farklı olma olasılığından dolayı, genellikle düşük yoğunluktaki malzemeler için tercih edilir.

Mackenzie ve Shuttleworth modeliyle Scherer'in modelindeki tahminlerin karşılaştırılması Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Modellerin geometrilerindeki büyük farklılıklara rağmen, birbirleriyle benzeşimleri geniş bir yoğunluk aralığını kapsamaktadır. En önemli sapmalar, relatif yoğunluk değeri (ρ) $\sim 20\%$ 'ye düştüğünde görülür. Mackenzie ve Shuttleworth modeli relatif yoğunluk değeri (ρ) değeri ~ 0.94 den büyük olduğu durumlarda geçerlidir, tahminler daha geniş bir aralıkta yorumlanabilmektedir.

Scherer Modeli için de aynı durum söz konusudur. Sadece Mackenzie Shuttleworth'un modeli değil ayrıca Frenkel'in başlangıç evresinin modeliyle de benzerlik söz konusudur. Amorf malzemelerin sinterleme davranışı yapısal detaylarla çok fazla hassaslık göstermezken, polikristal malzemeler geometrik detaylarla ilişkilendirilerek açıklanmaktadır [36].



Şekil 3.4. Mackenzie-Shuttleworth Modeli ve Scherer Modelinde relatif yoğunluk ve azalan zaman eğrilerinin karşılaştırılması. 0.942'den yüksek olan relatif yoğunluklar için Mackenzie-Shuttleworth Modeli uygulanır. Sinterleme tamamlandığında t_i zamanında eğriler birbiriyle çakışmaktadır [36].

3.3. Porselen Karolarda Sinterleme

Porselen karolarda sıvı faz miktarı hacimce %35'ten büyüktür ve viskoz akışla sinterleme meydana gelmektedir. Burada sinterleme için itici güç, sıvı fazın yüzey gerilimidir ve sinterlemenin hızını genellikle camsı fazın viskozitesi kontrol etmektedir. Ham bünyedeki geniş tane boyut ve por oranından dolayı sinterlama esnasında pek çok olay (ergime, porların birleşmesi ve kabalaşma) aynı anda aktif halde olabilmektedir. Bu da, porselen karo bünyesi için istenen mikroyapı eldesini zorlaştırmaktadır. Yoğunlaşma, belirli sıcaklıkta eriyiğin viskozitesine bağlı olarak, sıvı faz içindeki partiküllerin çözünürlüğü ile beraber meydana gelmektedir. Özellikle son evrede, kabalaşma ve kapalı porları dolduran gazların çözünürlüğü mikroyapıyı etkileyen en önemli olgu haline gelir [30-42].

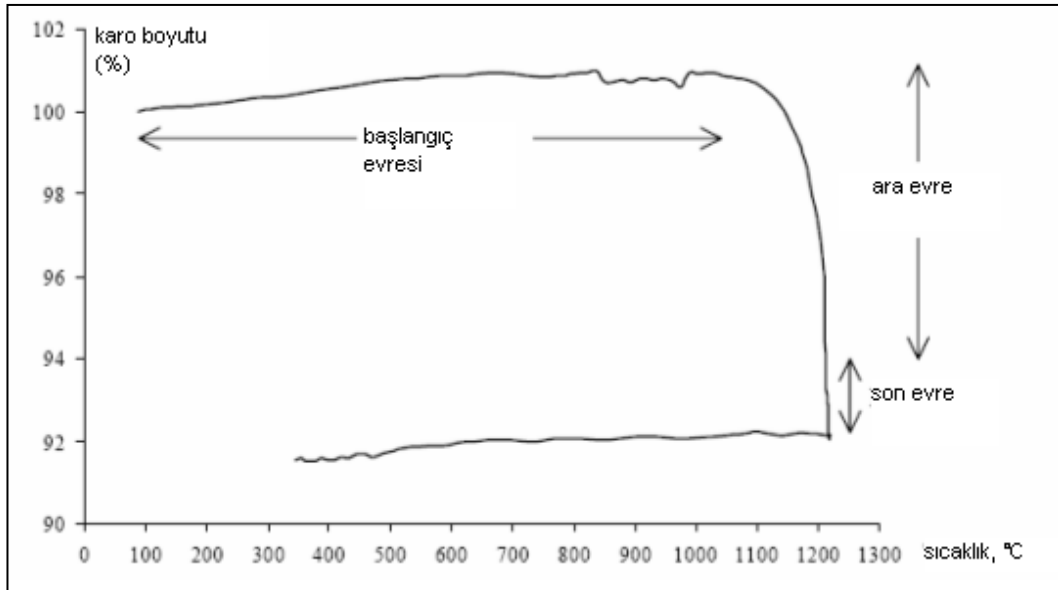
Başlangıç Evresi:

Porselen karonun sinterleme esnasında gerçekleşen ilk evresi başlangıç evresinde Şekil 3.5'teki gibi, küçük boyut değişimleri, meydana gelmektedir. Spesifik yüzey alanındaki değişimle beraber lineer çekme görülür. Başlangıç evresinde lineer çekme miktarı yaklaşık %1'den azdır. 1000°C'ye kadar baskın olan mekanizma yüzey difüzyonudur ve yüzey difüzyonu tane büyümesine yol açmaktadır [30].

Ara Evre:

Yoğunlaşmanın en fazla olduğu evredir. Yoğunlaşma hızı, açık porların ağdalı akan bir sıvı tarafından doldurulmasıyla artar. Şekil 1’de görüldüğü üzere tipik bir endüstriyel porselen karo bünyesi için çekme 1100-1150°C’de en büyük değere ulaşır. Bu sıcaklıkların üzerinde çekme miktarında büyük bir değişim gözlenmez .

Sıvı fazın düşük viskoziteye sahip olması daha hızlı çekme anlamına gelir. Yoğunlaşma hızı bu evre sırasında sıvının viskozitesindeki değişime bağlıdır. Ayrıca, sıvı faz içerisindeki katı çözünürlüğünü de göz ardı etmemek gerekir. Katı çözünürlüğü, sistemin viskozitesinin belirlenmesi açısından önemlidir. Viskozitenin çok düşük olması, sıvı faz içerisine daha fazla por alınmasına (süpürülmesine) neden olmaktadır.



Şekil 3.5. Endüstriyel porselen karo bünyesi için sabit hızda sinterleme eğrisi [30]

Son Evre:

Sinterlemenin son evresi 1170-1200°C arasında porların sistemden elimine edildiği evredir. Bu evrede fazlar belirli bir dengeye ulaşır [42,44]. Porlar içindeki gazların çözünürlüğü ve porların kabalaşması açısından bu evre oldukça

önemlidir. Hızlı pişirim uygulanarak sinterlenen porselen karolarda porların tane içlerine süpürülmesi gibi etkilerde söz konusu olabilmektedir. Dolayısıyla porların içindeki gazların atılması ve sistemden uzaklaşmaları için yeterli zaman verilmesi sinterlenen malzemenin hem yoğunluğunu arttıracak hem de bünyedeki kapalı poroziteyi azaltacaktır. Lekelenme dayanımının kötüleşmesi, parlatma işlemi sonrası açıklan kapalı porlardan ve bünyede yer alan düzensizliklerden kaynaklandığı için kapalı por miktarını azaltacak şekilde kontrollü şartlarda gerçekleştirilecek sinterleme, bünyenin özelliklerini değiştirebilir. Bu yüzden endüstriyel porselen karo üretiminde sinterleme olayları önem taşımaktadır.

3.3.1. Isıtma hızı ve fırın atmosferinin sinterleme üzerine etkisi

Sinterleme parametrelerinden ısıtma hızı, numunelerin sinterlenme sonrasında sahip oldukları yoğunluk değerini büyük miktarda etkiler. Sacks [45] ve Orts'un [46] yaptıkları çalışmalarda sinterleme süreci esnasında malzemenin boyutsal küçülmesi Eşitlik (3.5) ile ifade edilmektedir.

$$L_s = \frac{dL}{L_0} = kt^n \quad (3.5)$$

Burada L_s , seramik bünyenin küçülme miktarını, dL , sinterleme öncesi (L_0) ve sinterleme sonrası numunenin boyutları arasındaki farkı (L), t , sinterleme süresini, k , hız sabitini tanımlamaktadır. n ise, Kingery ve ark. [47] çalışmaları sonucunda elde ettikleri baskın sinterleme mekanizmasını gösteren bir parametre olarak tanımlanır (Örneğin, n değeri $1/2$ olduğunda latis difüzyonu kontrollü sinterleme, n değeri $1/3$ olduğunda ise, tane sınırı difüzyonu ile sinterleme gerçekleşir). Salem ve ark. [48], porselen karolarda nefelin siyenit hammaddesinin porselen karo bünyesindeki etkilerini dilatometrik bir çalışma yaparak incelemişler ve ısıtma hızının malzemenin boyutsal küçülmesine etkisini Arrhenius eşitliği (3.6) ve reaksiyon hız sabitinin değişimi ile açıklamışlardır.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.6)$$

Burada k_0 , frekans faktörü, E_a , aktivasyon enerjisi, R , gaz sabitidir. Bu eşitlik numunenin çekme hızı ile ilişkilendirilirse Eşitlik (3.7) ortaya çıkar.

$$L_s = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left(\frac{T-T_i}{\beta}\right)^n \quad (3.7)$$

Burada T_i , başlangıçtaki sıcaklık, β , ısıtma hızı, $(T - T_i)/t$ olarak ifade edilir. Bu

eşitlikte, sinterleme sürecinin karakteristiği olarak boyutsal küçülme dikkate alınarak sinterleme sürecinin kinetiği yorumlanmıştır.

Isıtma hızın değişimi viskoz akışla sinterlenen malzemeler için genellikle yoğunlaşma ve kristalizasyon aşamalarında önem taşır. Özellikle sıcak haddeleme tekniği ile üretilen malzemelerde hem yük hem de sıcaklık uygulandığından numune üzerine uygulanan iki ayrı etki söz konusudur. Panda'nın [49] yaptığı bir çalışmada bu yöntem ile üretilen, B_2O_3 ve P_2O_5 ilaveli kordierit tipi cam dikkate alınmış ve bu kompozisyon için ısıtma hızının kristalizasyona etkisi araştırılmıştır. Burada uygulanan eşitlikte ise, numune üzerinde bir yük uygulandığı için gerilim de aynı zamanda dikkate alınmıştır.

$$\epsilon_e = \frac{\sigma_e}{T\eta_e}(\rho, t) \quad (3.8)$$

Burada ϵ_e , malzemedeki boyut değişim hızı, σ_e , etkin gerilim, η_e , yoğunluğa bağlı etkin viskozite, T ise, sıcaklık olarak tanımlanır.

Her iki eşitlikte de görüleceği üzere (3.7) ve (3.8), ısıtma hızının artışı malzemenin yoğunlaşma hızında azalmaya neden olmaktadır. Dolayısıyla ısıtma hızının azalması ile daha yoğun bünyeler elde edilebilir. Daha yoğun bünyelerin elde edilmesi, porların bünyeden uzaklaşabilmesi ve gaz çıkışının tamamlanması için gereken zamanın verilmesi ile sağlanabilir.

Porselen karo bünyesinin endüstriyel şartlarda hızlı pişirim teknolojisi kullanılarak pişirilmesi sonucunda, bünye içerisindeki porların tam olarak uzaklaştırılamamaktadır. Bu yüzden çalışmanın bu bölümünde ısıtma hızları azaltılarak standart karo üzerinden çalışmalar yapılmış ve yoğunluğa olan etkisi ve nihayetinde lekelenme direncine etkisi karşılaştırılmıştır.

Sinterleme sırasında sinterleme atmosferi mikroyapısal gelişim ve yoğunlaşma üzerine etkilidir. Kontrollü tane boyutu ile yüksek yoğunluğa ulaşma da sinterleme atmosferinin önemli bir etkisi vardır. Atmosfer, sinterleme modellerinde direkt olarak yer almaz, fakat teoriler atmosferik koşulların etkilerini anlamak için bir temel oluştururlar. En önemli etkiler hem fiziksel hem de kimyasal temeller üzerinedir. Fiziksel olarak sinterlemenin son evresinde atmosferik gazın izole porların içine hapsolmesi ve kimyasal olarak oksitlenme ve hata boşlukları oluşturması örnek verilebilir [50].

Sinterlemenin son evresinde atmosferden gelen gaz (malzemelerin bileşimlerinden kaynaklanan uçucu malzemelerden kaynaklanan gazlar da olabilmektedir), porlar içerisine girip, porların izole olmasına neden olabilirler. Gaz atomlarının bir katı içerisindeki çözünümünün sinterleme üzerindeki etkisi Coble tarafından Al_2O_3 malzemesi için açıklanmıştır [51]. Coble, MgO ilaveli Al_2O_3 'nın O_2 ve H_2 ile teorik yoğunluklarda sinterlenebildiğini gözlemlemiştir. Eğer gaz katı içerisinde yüksek bir çözünürlüğe sahipse, gazın sinterleme üzerinde bir etkisi yoktur. Çözünemeyen gazlarda, gaz kurallarının uygulanması söz konusudur ve burada (P_L) basınç değerine ulaşıldığında, sınırlı porozitede sinterleme durmaktadır (Eşitlik 3.8). Bu eşitliğe göre, sınırlanan yoğunluk gaz atmosferinin basıncına ve porların izole hale geldiği andaki por yarıçapına bağlıdır. Az miktarda çözünen ya da çözünmeyen gazların porlar içine hapsolmesiyle por kabalaşması meydana geldiğinde, porlar birleşerek kaynamaya neden olur ve bu etki sonucunda bünye daha az yoğunluğa sahip olmaktadır. Atmosferin sinterleme esnasındaki değişimi ayrıca buhar transferine de yol açar. Sinterleme atmosferi daha önceden de belirtildiği üzere, yoğunlaşma hızı ve por kabalaşmasını kontrol etmek açısından oldukça önemlidir. Diğer taraftan , bazı toz kompozisyonları için sinterleme sırasında uçucu bileşenlerin buharlaşması da meydana gelebilir. Bundan dolayı sinterlenen malzemelerin mikroyapısını ve kompozisyonlarını kontrol etmek zorlaşmaktadır. Sinterleme atmosferi belirli katyonların oksidasyonuna da neden olabilir. Bazı oksitlerin sinterlenmesi atmosferdeki kısmi oksijenin basıncına da bağlıdır. Çünkü bu malzemeler büyük iyonik yarıçapa sahip anyona sahip olabilirler. Büyük yarıçapa sahip anyonlar (oksijen gibi), daha yavaş hareket ederler. Bu yüzden atmosfer, oksijen boşluk konsantrasyonunu arttırarak sinterlemenin hızlanmasına neden olur. Dolayısıyla sinterlemede kullanılan atmosfer yoğunlaşmayı etkileyen bir faktördür.

$$P_L = P_0 \left(\frac{\rho_0 r_0}{2\gamma_{sv}} \right)^{2/3} \quad (3.8)$$

P_0 : Sinterleme atmosferinin basıncı

r_0 : Por yarıçapı (porlar izole hale geldiğindeki por yarıçapı)

γ_{sv} : Katı/gaz ara yüzey enerjisidir.

Porselen karoların pişirilmesinde ise, hızlı pişirim ısıtma programları uygulanmaktadır. Endüstriyel fırınlarda fırın atmosferi, basıncındaki

farklılıklardan dolayı, hava-gaz karışımı olarak belirlenmiştir. Burada poroz bünye ile atmosferin teması önemlidir. Burada iki faktör önem taşır. Birincisi, oluşan sıvı faz içerisindeki gazların çözünürlüğü, ikincisi ise, gaz moleküllerinin sıvı faz boyunca difüzyonudur. Porselen karolarda atmosfer değişiminin sinterleme etkisi ve mikroyapıdaki değişime ne kadar etkisinin olduğu yine bu bölümde tartışılmış ve elde edilen sonuçlar irdelenmiştir.

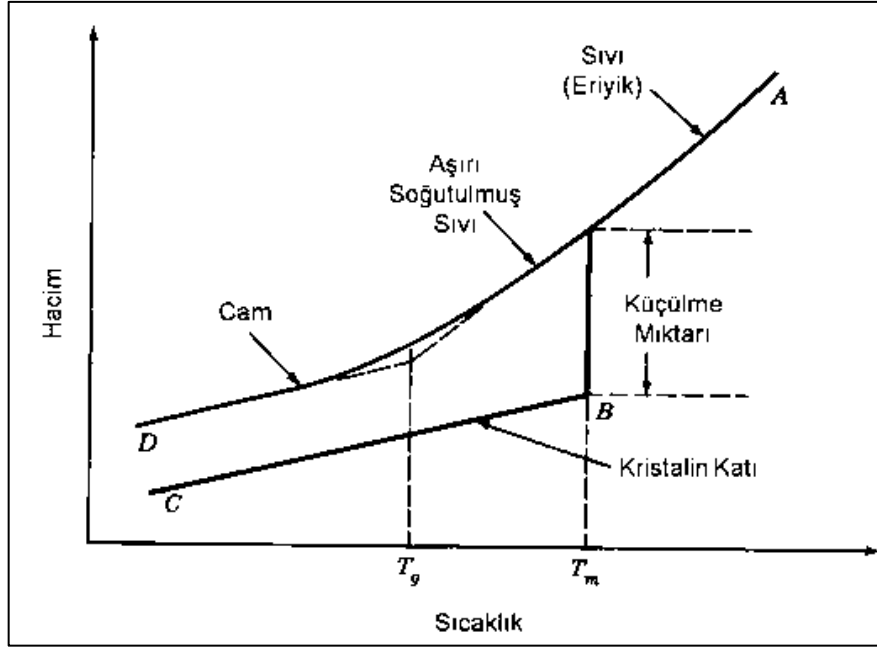
3.4. Çeşitli Malzemelerin Belirli Sıcaklık Aralıklarında Viskozite Değerlerinin Hesaplanması

Malzemelere belirli sıcaklıkların uygulanması ile çeşitli dönüşüm reaksiyonları gerçekleşmekte ve bunlar malzeme özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Özellikle porselen karo gibi sıvı fazın hacimce %35'ten büyük olduğu malzemeler için, sıcaklıkla beraber oluşan sıvı fazın viskozitesinde de değişimler meydana gelmektedir. Malzemenin sinterlenmesi de oluşan bu ağıdalı sıvının porların içini doldurması ile gerçekleşmektedir. Frit, sır gibi amorf malzemelerin sıcaklığa bağlı değişen viskoziteleri ısı mikroskobu, porselen karo gibi malzemelerin viskoziteleri ise termomekanik analiz cihazı ve fleksimetre cihazları yardımıyla ölçülebilmektedir.

3.4.1. Camların, sır ve fritlerin viskozitelerinin ölçümü

Cam malzemeler sıcaklığa bağlı olarak çeşitli mekanik davranışlar gösterirler. Çevre şartlarında elastik katı olarak davranırlar [52]. Sıvılar soğutulurken bazı özellikleri değişir. Erime sıcaklığının (T_m) altına düşülünce normal koşullarda kristallenme ve ani hacimsel bir küçülme olur. Fakat bazı eriyikleri kristallenmeye fırsat vermeden soğutarak katılaştırmak mümkündür. Şekil 3.6'da soğuyan bir eriyikteki hacimsel değişime sıcaklığa bağlı olarak gösterilmektedir. Erime noktasında kristalleşme sonucunda hacimde ani bir düşüş olurken, kristalleşmeye fırsat verilmezse erime noktasının altındaki belli bir sıcaklığa kadar eriyiğin davranışları devam eder. Camlar sıcaklık arttırıldığında, cam geçiş sıcaklığına ulaşırlar (T_g). Bu sıcaklıkta viskozite değerleri 10^{13} dPa.s

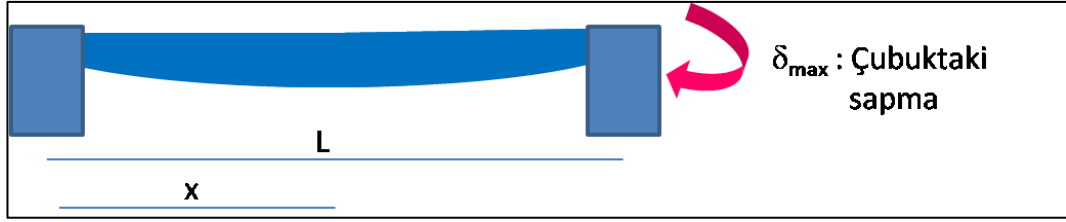
(Poise)'e kadar ulaşır ve yaklaşık 5 dakika içinde gerilim giderilir. Camın viskozite değerinin sıcaklıkla 10^{12} dPa.s (Poise)'e düşmesiyle cam, sıvı gibi davranmaya başlar. Endüstriyel proseslerde viskozitenin sıcaklıkla değişme aralığı oldukça geniştir. Yüksek sıcaklıklarda ise camlar sıvı gibi davranmaktadırlar ve sıcaklıkla birlikte viskozitelerinde azalma görülmektedir. Cam geçiş sıcaklığı ve ergime noktası arasındaki sıcaklık aralığında, cam viskoelastik olarak davranır. Diğer bir deyişle, viskoz akışın meydana gelebilmesi için yeterli miktarda süreye ihtiyaç vardır, ancak kısa süreli gerilim altında bu malzeler elastik davranış gösterirler. Değişkenlerin değişim aralığının oldukça geniş olması ölçümlerin tek bir ekipmanla yapılmasını sınırlı kılmaktadır. Farklı aralıklarda camın viskozitesinin ölçülmesi farklı metotlarla gerçekleştirilmektedir [53]. Camlar, oldukça karmaşık sistemlerdir ve yapıları uzun ve düzenli bir yapı olmadığından anlaşılması oldukça zordur ve termodinamik olarak kararlı değildirler. Seramik sırlar ise, şüphesiz camlardan daha da karmaşıklardır, çünkü birçok koşulda sırlarda camsı faz ve kristalin faz birlikte bulunmaktadır [54]. Bu fazlar pişirim süreci içerisinde birbirleriyle etkileşim içerisindeyler. Fritlerin ve sırların cam geçiş sıcaklığının altında viskoziteleri, moleküllerin yeterli hareket edememelerinden dolayı oldukça yüksektir. Cam geçiş sıcaklığına ulaşıldığında molekül grupları çok hızlı bir şekilde hareket eder. Frit ve sırların yüksek yumuşama sıcaklığı ve ergime noktalarından dolayı viskozite değerleri hızlı pişirim programı uygulanarak belirlenmelidir. Camların, sırların ve fritlerin sıcaklık ve viskozite arasındaki ilişki direkt olarak ısı mikroskobu kullanılarak ölçülebilir [53]. Bu teknikte, numunelerin cam geçiş sıcaklıkları, yumuşama sıcaklıkları, küre ve yarı küre oluşturdıkları sıcaklıklar dikkate alınarak viskozite eğrileri çizilir ve istenen sıcaklıktaki viskozite değeri bulunabilir.



Şekil 3.6. Sıcaklığa bağlı olarak hacimsel değişimin gösterimi

3.4.2. Seramik bünyelerde sinterleme esnasındaki camsı fazın fleksimetre ile viskozitesinin ölçümü

Seramik bünyelerin sinterleme esnasında oluşturdukları sıvı fazın viskozitesi ısıtma sırasında kompozisyon değişimiyle oldukça karmaşık bir hal alır. Numunenin sıcaklıkla beraber, hiçbir yük uygulamaksızın kendi ağırlığının etkisiyle deformasyona uğraması piropplastiklik olarak adlandırılmaktadır [55]. Malzemelerde sıcaklıkla birlikte meydana gelen deformasyon fleksimetre cihazı kullanılarak ölçülmektedir. Bu cihazda iki destek arasına belirli boyutlarda hazırlanan numune yerleştirilir ve uygulanan ısıtma rejimiyle numunedeki deformasyon tesbit edilir (Şekil 3.7). Bu numune üzerine gönderilen ışıkla numune şeklinde meydana gelen değişimler kameralar vasıtasıyla kaydedilir ve malzemenin deformasyonu ölçülür.



Şekil 3.7. Fleksimetre cihazında numunedeki boyutsal sapmanın gösterimi

Fleksimetre cihazı kullanılarak ve ilgili eşitlikler kullanılarak da numunenin viskozitesi ölçülebilmektedir. Gary. L. Messing ve ark. [56], çalışmalarında viskozitenin Eşitlik (3.5) ile hesaplanabileceğini açıklamışlardır:

$$\delta = \frac{5\rho g L^4}{32 E h^2} \quad (3.5)$$

δ : Numunenin boyutundaki sapma

ρ : Numunenin yoğunluğu

g : Yer çekimi ivmesi (gavitasyonel sabit)

E : Elastisite modülü

L : Mesnetler arası uzaklık

h : Numunenin kalınlığı

Eşitlik (3.5) elastik davranışla deformasyonu gerçekleştiren malzemeler içindir, bu yüzden Elastisite Modülü (E) ve boyuttan sapma (δ) kullanılmaktadır. Sıcaklıkla beraber cihazdan gönderilen ışık demetinde sapma meydana geldiğinde, bu olay viskoz akışla gerçekleşecek ve zamanın bir fonksiyonu olarak boyuttan sapma değeri artacaktır. Numunedeki deformasyon hızı bu yüzden viskozitenin bir fonksiyonudur ve elastisite modülündeki küçük değişimler viskozite ile yer değiştirebilir. Bundan dolayı $E \rightarrow \eta$ ve $\delta \rightarrow \delta'$ ile yer değiştirir. Boyuttan sapma γ , boyuttan sapma hızı δ' ile ifade edilirse ve sadece numunenin merkezindeki boyuttan sapma değeri alınırsa (δ'_{max}) formülü elde edilir.

$$\delta'_{max} = \frac{5\rho g L^4}{32 \eta h^2} \quad (3.6)$$

Formüldeki tüm parametreler kolayca ölçülebilir, fakat numunenin yoğunluk değerinin bilinmesi problem yaratır. Pişirimden önce, pişirme sıcaklığındaki yoğunluk değeri her bir sıcaklık için numunenin boyutsal değişimlerine göre

yapılır (Şekil 3.8). Sıcaklıkla beraber meydana gelen boyutsal değişimlerin bilinmesi viskozite için gereken, doğru yoğunluk değerinin tespit edilmesini sağlar. Mohanram ve ark. [57], düşük sıcaklıkta eş zamanlı pişirilen seramikler (LTCC) için viskozite hesaplamalarını termomekanik analiz cihazını kullanarak gerçekleştirmişler ve boyutsal değişimlere göre sinterlemenin ara evresindeki yoğunlukları hesaplamışlardır. Diğer taraftan, porselen ve porselen karo gibi seramik bünyeler için pişme sıcaklığında malzemede ulaşılan yoğunluk değeri oldukça dar aralıkta değişmektedir. Bu nedenle numunedeki boyutsal değişimler yoğunluk hesaplaması için oldukça yol gösterici bir yöntem olarak kabul edilebilir.



Şekil 3.8. Numunelerin boyutsal değişimlerine göre yoğunluk değerlerinin saptanması

3.4.3. Porselen karoların termomekanik analiz cihazı yardımıyla viskozite değerlerinin hesaplanması

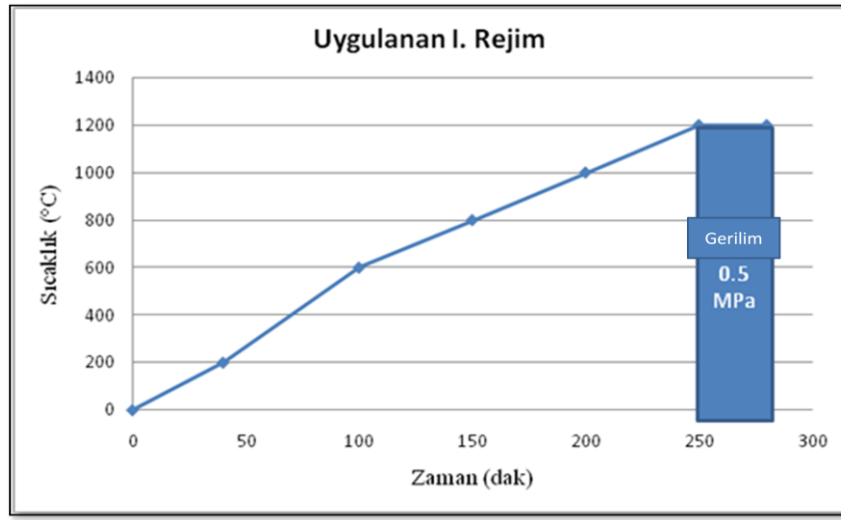
Termomekanik analiz cihazı (TMA) yük uygulama yeteğine sahip bir dilatometredir [58]. Sinterlenen bir kompaktın, sinterleme basıncı, elastisite modülü ve viskozitesi gibi özelliklerinin ölçülmesi açısından TMA cihazı oldukça önemlidir [59]. Bu cihazın avantajı; tek bir deneyle deneyi bölmeksizin verilen bir ısıtma programında ve sıcaklığında bütün bir sistemin viskoz ve elastik özelliklerinin ölçülebilmesidir [60]. Literatürde yapılan çalışmalarda porselen karoların viskozitesinin ölçümü genellikle camsı faz kompozisyonu üzerinden gidilerek ölçülmüştür [61], ancak bünyenin tamamının camsı fazdan oluşmadığı göz önüne alınırsa bulunan bu viskozite değerleri bünyenin bütününe ifade

etmemektedir. Bu nedenle porselen karoların viskozitesinin ölçümü için bu çalışmada termomekanik analiz cihazı kullanılmıştır ve literatürde de ilk kez porselen karo üzerinde böyle bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde, sinterlenen bünyelerin mekanik davranışlarının belirlenmesi için yapılan birçok analiz izotermal sinterleme temel alınarak yapılmaktadır. İzotermal sinterleme; bünyenin hızlıca sinterleme sıcaklığına çıkartılması ve bu sıcaklıkta belirli bir süre bekletilmesi ile gerçekleşmektedir. Fakat bu zaman aralığında izotermal sıcaklığa ulaşıldığında, malzeme bir miktar sinterlenmiş olmaktadır. Sinterleme sıcaklığında kompaktın viskoz davranışta olduğu varsayılır, fakat bu düşük sıcaklıklar için geçerli değildir, çünkü yaş kompakt genellikle oda sıcaklığında ve çeşitli gerilimler altında elastiktir. Sonuç olarak sıcaklıkla beraber malzemede elastikten viskoz dönüşüme bir geçiş söz konusudur. Sinterlemenin başlangıç evrelerinde gerilimler arasında bir uyumsuzluk vardır ve çok küçük yoğunlaşmalardan sonra çatlaklar meydana gelebilir. Bundan dolayı, sınırlı ısıtma koşulları, sadece son sıcaklıktaki mekanik özelliklerin değerlendirilmesi ve çeşitli faktörlerin sinterleme prosesini nasıl etkilediğini yorumlama açısından yetersizdir. Isıl etkilerin mekanik özelliklere nasıl yansıdığını anlayabilmek açısından sinterleme prosesinin tamamının anlaşılması gerekmektedir. Bundan dolayı çeşitli sıcaklıklarda belirli ısıtma hızları ve dönüşümlü olarak yükün uygulanması ile sinterleme prosesinin tamamı anlaşılabilir. Cai ve ark. [62], çalışmalarında Al_2O_3 ve Ce-TZP kompaktları ve bunların kompozit karışımlarını kullanmışlardır. Dilatometre verileri sonucunda sinterlemenin başlangıcında ve sinterlemenin başlangıç aşamalarında kompaktın elastik davranış sergilediği ve yoğunlaşmanın son evresine doğru viskoz davranışa bir geçişin söz konusu olduğunu belirlemişlerdir. 0,25-1 MPa arasında değişen yük uygulamasıyla kompaktın viskozitesi 1100°C'nin üzerinde uygulanan gerilim aralığında lineer bir değişim göstermektedir. Rahaman, De Jonghe ve ark. [63] yük uygulayan bir dilatometre ile sinterlenen bir kompaktın sürünme ve yoğunlaşma davranışlarını incelemişlerdir, fakat deneyleri sabit ve tek yönde uygulanan bir yük ile sınırlıdır. Bunun tersine, Cai ve ark. [62] tarafından yapılan çalışmada birçok yük ve ısıtma profilleri uygulanmıştır. Bunlar; izotermal ısıtma, sabit hızda ısıtma, çoklu basamaklı izotermal ısıtma, sabit ve dönüşümlü yük

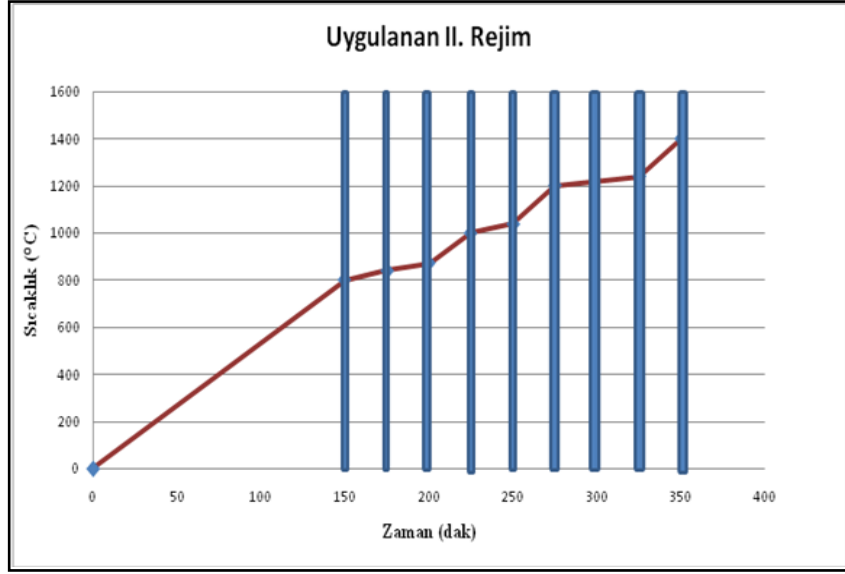
uygulanması şeklindedir. Uygun sıcaklık ve yük profillerinin seçilmesiyle elastisite modülü ve tek eksenli viskozite değerleri yoğunlaşma esnasında çeşitli sıcaklıklar için hesaplanmıştır. Sinterleme gerilimi viskozite değerlerinden ve serbest küçülme verilerinin değerlendirilmesi ile hesaplanmıştır. Anılan bu çalışmada, farklı yüklerin ve ısıtma profillerinin etkileri tartışılmıştır. Anılan çalışmada, 4 farklı rejim kullanılmıştır:

I) Isıtma hızı 5°C/dak ile 1200°C ya da 1400°C (maksimum sıcaklıkta 30 dakika bekleme süresi) sabit yük maksimum sıcaklıkta uygulanmış ve 30 dakika beklenmiş ve deneyin sonuna kadar uygulanmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Cai ve ark. tarafından yapılan çalışmada kullanılan 1. Sıcaklık rejiminin gösterimi [62]

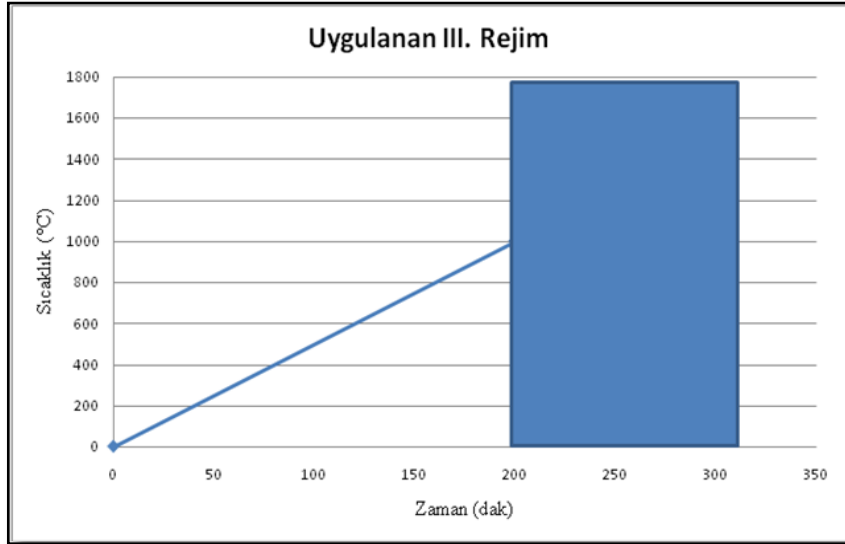
II) 100-900-1530°C arasında 10 dakika bekleme süresinde 0-0,5MPa dönüşümlü (çevrimli) yük uygulanması sağlanmıştır (Şekil 3.10).



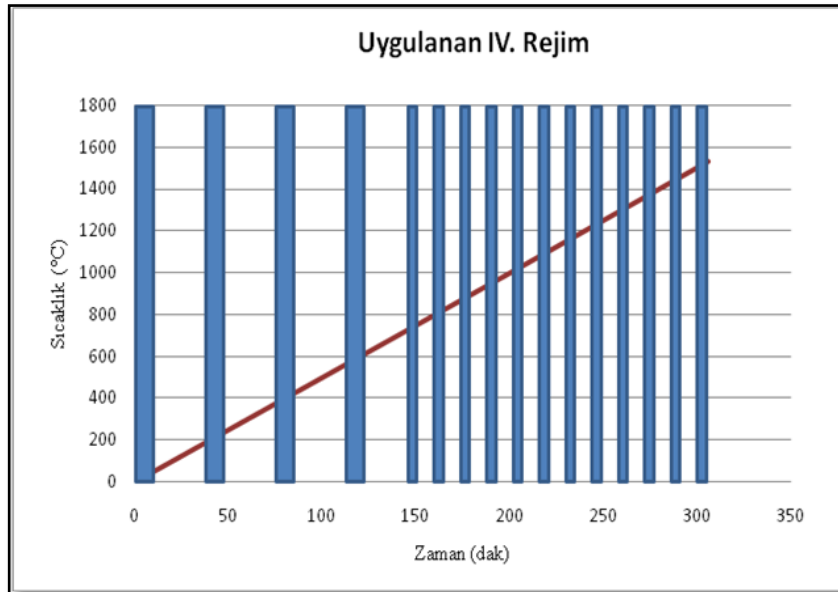
Şekil 3.10. Cai ve ark. tarafından yapılan çalışmada kullanılan 2. Sıcaklık rejiminin gösterimi [62]

III) 1530°C'ye 5°C/dak ile çıkılmış ve yük 1000°C'de uygulanmaya başlanarak deneyin sonuna kadar yük uygulanmaya devam edilmiştir (0-1.00MPa).

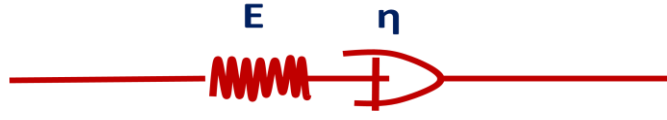
IV) 1530°C'ye 5°C/dak ile çıkılmış ve yük 10 dakika boyunca dönüşümlü olarak (0-0,25-0,50-0,75-1,00MPa) uygulanmıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.11.Cai ve ark. tarafından yapılan çalışmada kullanılan 3. Sıcaklık rejiminin gösterimi [62]



Yükün numune üzerine birden bire uygulanmasına rağmen yükün uygulanma hızı deneysel düzeneğe ve numune geometrisine bağlı olarak değişmektedir. Tüm yük uygulama testlerinde gerekli olan gerilim 2 dakika içinde numuneye ulaşır. Yük testlerine ilave olarak gerçekleştirilen dilatometrik testler sinterlenecek numunelere yük uygulamadan da gerçekleştirilmiştir (Rejim 1 ve 4). Bu işlem numunelerin serbest sinterleme karakteristiklerini incelemek için yapılmıştır. Özellikle kompozit tipi tabakalı yapıların oluşturulmasında, tabakalar arasındaki termal uyum ve mekaniksel davranışların uyumunun tespiti açısından 4 farklı sıcaklık rejimi denenmiş ve bunların sonuçları tartışılmıştır. Lamine (katmanlı) yapıların üretilmesi açısından kullanılan malzemelerin birbirleri ile uyumları ve gerilim sırasındaki davranışları dönüşümlü yük uygulanmasıyla tartışılmış ve buna bağlı olarak malzemelerin viskozite ve elastisite modülleri arasındaki oran değişimleri ile elastik, viskoelastik ve viskoz davranış gösterdiği aralıklar belirlenmiştir. Termomekanik analiz cihazında (TMA), viskozitenin tespit edilmesi Maxwell Element Modeli uygulanarak yapılmaktadır. Bu modelde, sinterlenen bir kompakt için mekanik etkisi Hooke yayı ve bir amortisörle seri bağlı bir devre olarak gösterilir [60]. Bu devrede dolayısıyla elastisite modülü ve viskozite birbirine bağlı seri bağlı olarak gösterilmektedir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Maxwell Modelinin şematik olarak gösterimi

Bir malzemenin belirlenen süreler ve sıcaklıklar arasında elastik, viskoelastik veya viskoz davranış gösterip göstermeyeceği numunenin elastisite modülü değeri ile viskozite arasındaki orana bağlı olarak değişmektedir (Şekil 3.14). Malzemeler üzerine uygulanan yüklerle beraber numuneler çeşitli deformasyon davranışları gösterirler. Malzemenin elastisite modülünün viskozitesinden düşük olduğu durumlarda numuneler elastik davranış gösterirler, elastisite modülü viskozite değerinden oldukça büyük olduğu durumlarda ise numune viskoz davranışa sahip olur. Elastik malzemede yük uygulandıktan sonra belirli bir zaman aralığında kendini toplar, viskoz davranış gösterdiğinde ise, malzemeye yük uygulandıktan sonra kendini bu zaman aralığında toplama süresi oldukça yüksektir. Viskoelastik malzemeler de ise, malzeme sadece belirli bir zaman aralığında kendini yük kaldırıldıktan sonra toplar. Numunelerin viskoelastik davranış gösterdiği aralık çeşitli yük ve süre deneyleri ile bulunmaktadır (Şekil 3.14).

Numunelerin belirli sıcaklık ve gerilim altında gösterdikleri özelliklerin belirlenmesi ölçüm sonrasında elde edilen sonuçlarla belirlenmektedir. Asıl olarak sinterlenen kompaktın viskozitesi, gerilim-gerinim eğrisi arasındaki ilişkiden hesaplanmaktadır [62].

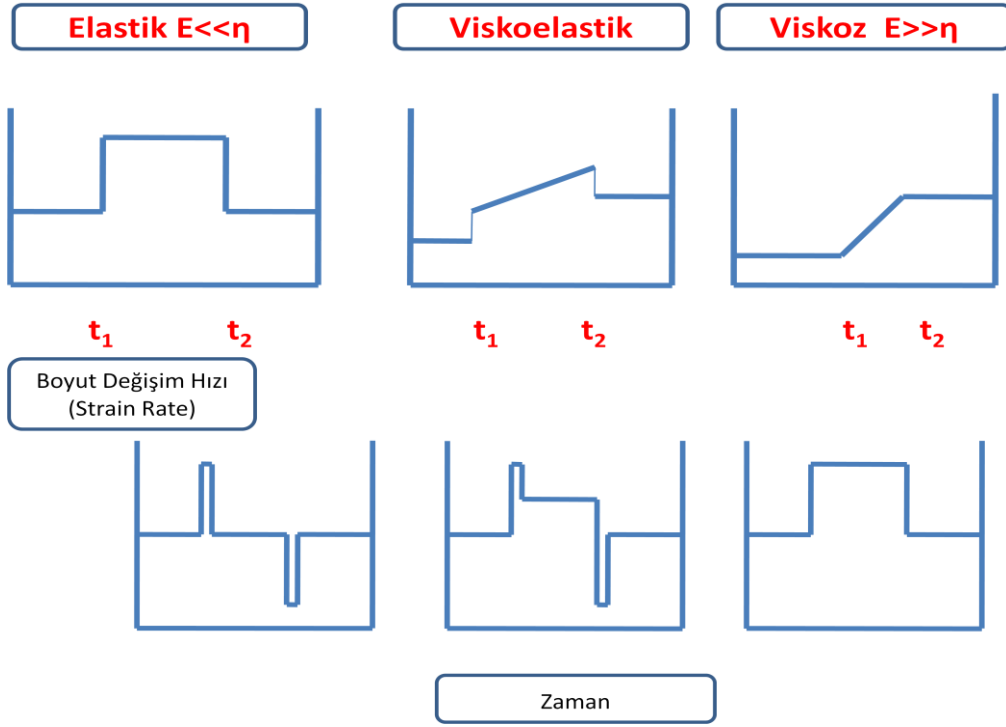
$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \quad (3.7)$$

$$\epsilon' = \epsilon'_1 - \epsilon'_f \quad (3.8)$$

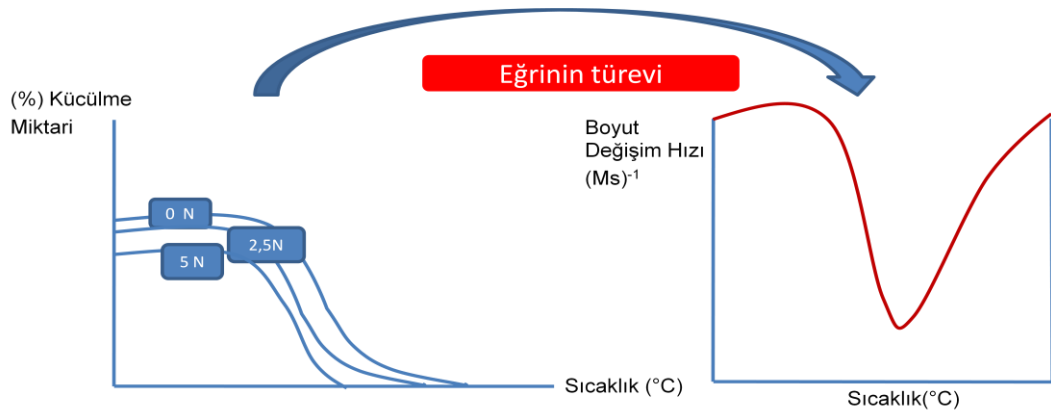
ϵ'_f : Serbest sinterleme sırasındaki (yük uygulanmaksızın) numunenin boyut değişim hızı.

ϵ'_1 : Yük uygulandığı zaman numunedeki boyut değişim hızı.

Bir sinterleme sisteminde viskozite sıcaklık değişimlerine bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklıkla beraber numunede çeşitli boyutsal değişimler de gerçekleşmektedir. Boyut değişim eğrisinin zamana bağlı olarak türevinin alınmasıyla belirli bir sıcaklığa karşı boyutsal değişim hızı elde edilir (Şekil 3.15).



Şekil 3.14. Malzelerin belirli süreler aralığında gösterdikleri davranışların elastisite modülü ve viskozite parametreleri ile gösterimi [60]



Şekil 3.15. Numunelerin sıcaklığa ve yüke bağlı olarak % küçülme miktarı eğrisinden boyut değişim hızı eğrisine geçişin gösterimi

Numunede uygulanan tek eksenli gerilim ise,

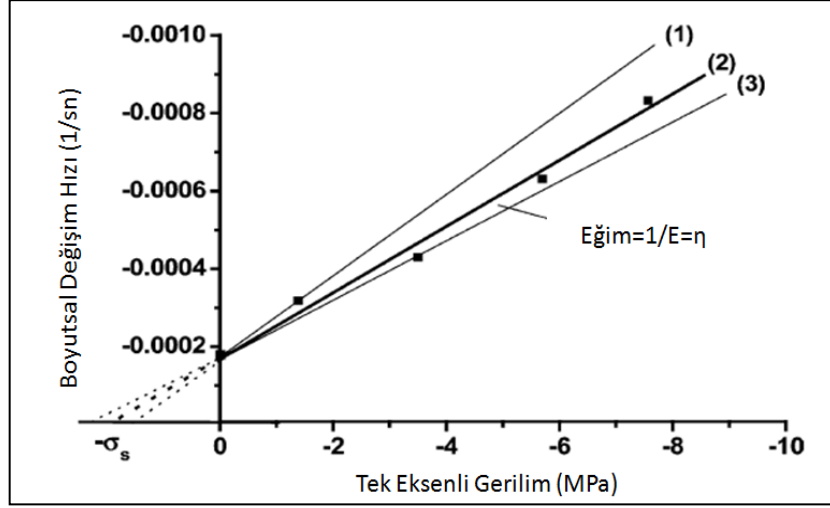
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.9)$$

Formülünden hesaplanmaktadır. Burada:

F: Numune üzerine uygulanan kuvveti

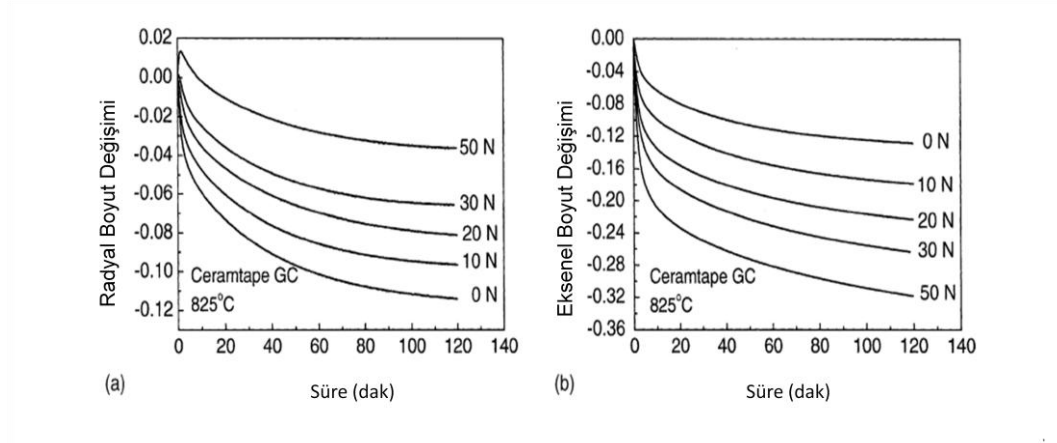
A: Probun numuneye temas eden kısmının birim kesit alanıdır.

Zuo ve ark. [34], çalışmalarında 3 mm çapa sahip, yük uygulayan prop (probe) kullanmışlardır. Daha sonra numunenin boyutsal değişim hızı ve tek eksenli gerilim değişim grafiğini çizmişlerdir (Şekil 3.16) ve grafikten elde edilen eğrinin eğiminin tersini ($1/\text{eğim}$) alıp numunenin bu sıcaklıktaki viskozite değerini hesaplamışlardır.



Şekil 3.16. Tek eksenli gerilim ve boyut değişim hızının değişimini gösteren grafik [59]

Termomekanik analiz cihazında, numune üzerindeki boyutsal değişim, hem radyal hem de eksenel olarak gerçekleşmektedir. Numunede anisotropik küçülme gerçekleştiğinde hem radyal hem de eksenel küçülme hızları dikkate alınmalıdır. Örneğin, Xie, Zuo ve ark. [59] yaptıkları bir çalışmada, düşük sıcaklıkta sinterlenen cam-seramik ve toz cam kompaktlar için (LTCC), hem eksenel hem de radyal değişim hızı göz önüne alınmış ve ölçümler bu verilere göre gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. Numunelerde meydana gelen a)Radyal b) Eksenel boyut değişiminin uygulanan yük değerlerine bağlı olarak gösterimi [59]

Malzemenin yoğunluk değişimi göz önüne alınarak viskozitenin hesaplanabilmesi için eksenel küçülme miktarı, radyal küçülme miktarı, sinterleme esnasındaki hacimsel değişim de göz alınır:

Eksenel küçülme miktarı ε_z ,

$$\varepsilon_z = \ln \frac{L(t)}{L(0)} \quad (3.10)$$

Radyal küçülme miktarı ε_r ,

$$\varepsilon_r = \ln \frac{R(t)}{R(0)} \quad (3.11)$$

eşitlikleri ile ifade edilmektedir.

Sinterleme esnasındaki hacimsel değişim ε_v ;

$$\varepsilon_v = 2\varepsilon_r + \varepsilon_z \quad (3.12)$$

ile hesaplanmaktadır [37,38].

3.5. Deneysel Çalışmalar

Çalışmanın bu bölümünde standart olarak belirlenen bir porselen karo kompozisyonu üzerinden gidilmiştir. Sinterleme parametrelerinin karo yoğunluğuna ve mikroyapısına olan etkileri incelenmiştir. Standart olarak belirlenen karo reçetesine ait bileşimlerin aralığı Çizelge 3.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan standart reçetenin kimyasal analizi

Oksitler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO
%Ağırlıkça Oranları	%65-70	%15-20	%0,4-0,5	%3-3,5	%0,5-1	%0,5-1	%2-4

Standart reçetede kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri XRF (X-Işınları Floresans Spektroskopisi) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Belirlenen oranlarda hammaddeler 100 gr üzerinden tartılarak bilyalı jet değirmenlerde 45 µm üzerinde elek bakiyesi %1,5-2 arasında olacak şekilde öğütülmüştür. Yaklaşık %60 katı oranında çalışılmıştır. Kurutulan çamurlar %5 nem oranına sahip olacak şekilde nemlendirilmiş daha sonrada preslenmiştir. Presleme işlemi için laboratuvar ölçekli Gabrielli (Minipressa) marka maksimum 230 bar basınç uygulayabilen preste, 50 mm çapındaki tablet kalıbında 44 bar basınç uygulayarak hazırlanmıştır. Hazırlanan tabletler etüvde bekletildikten sonra pişirime hazır hale getirilmiştir. Standart reçetenin üzerinden gidilerek ilk olarak hızlı pişirim programı Misura marka 3,32 ODHT-HSM 1600/80 model optik dilatometre cihazında uygulanmış daha sonra da pişirim hızları değiştirilerek Nabertherm Roller Marka (max.1300°C, 15kW,400V) fırında pişirilmiş ve elde edilen bünyelerin çekme davranışları incelenmiştir. Farklı ısıtma hızları (Çizelge 3.2) uygulanarak pişirilen bünyelerin yoğunlukları Helyum piknometresi kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin mikroyapıları yüzeyleri parlatılıp altın kaplandıktan sonra EVO 50 EP marka taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir.

Çizelge 3.2 Standart porselen karo reçetesine uygulanan ısıtma rejimleri ve fırın süreleri

Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklıkta (1220°C) bekleme süresi (Dakika)	Toplam süre (Dakika)
30°C/dak	5	~45
40°C/dak	5	~35
50°C/dak	5	~28

Porselen karoların sinterleme sırasında gösterdikleri sıcaklığa bağlı davranışları da üretim prosesi ve karonun karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önemli rol oynamaktadır. Dolayısıyla sinterleme esnasındaki bünyenin davranışının kontrol edilmesi de oldukça önemlidir. Porselen karonun viskoelastik özellikleri ve viskozite gibi özelliklerin tespiti için TMA (Termomekanik Analiz Cihazı- Shimadzu-TMA-60-H model) kullanılmıştır. Bu analizlerde uygulanan ısıtma rejim ve yük değerleri Çizelge 3.3’de verilmiştir. Viskozitenin hesaplanması için numunelere kesikli deneyler de yapılmıştır. Bu cihazda uygulanabilen maksimum yük değeri 5N olduğundan dolayı numunelere uygulanan maksimum yük değeri 3N olarak seçilmiştir. Numunelerin sinterlenmesi sırasında porselen karonun yük uygulayan proba yapışmaması ve cihaza zarar vermemesi açısından platin folyo numunenin hem proba temas eden kısmına hem de tabanına yerleştirilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler bittikten sonra, platin için de aynı ısıtma hızları ve yük değerleri uygulanarak ölçümler yapılmış, daha sonra da platinin genleşme değerleri çıkartılarak, sadece numunenin küçülme değerleri bu sayede elde edilmiştir. Standart bünyenin TG-DTA (Termogravimetrik- Diferansiyel Termal Analiz) analizi için Netzsch (STA 409 PG) marka TG-DTA cihazı kullanılmıştır. Numunelerin sinterlenmesi sırasında atmosfer değişiminin numunelerin mikroyapısına etkilerini araştırmak üzere fırın atmosferleri de değiştirilmiştir. Atmosfer değişiminin etkisini görebilmek için numuneler Hassas Atmosfer Kontrollü Tüp Fırın (Protherm Marka-1450°C) kullanılarak hem azot, hem de argon kullanılarak sinterlenmiş, mikroyapısal gelişimleri, endüstriyel rulolu fırında pişirilen standart bünye ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.3. Standart porselen karo reçetesinde TMA cihazında uygulanan ısıtma rejimleri ve yük değerleri

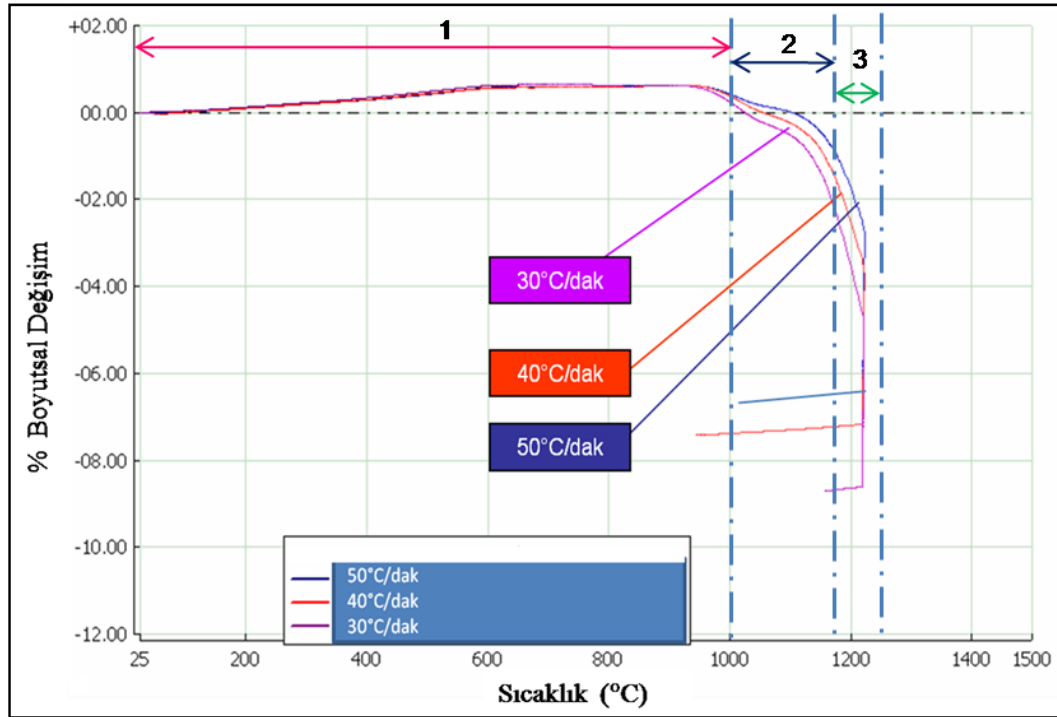
Reçete	Uygulanan Yük Değeri	Sıcaklık	Isıtma Hızı	
STD	0 N	900°C	5°C/dak	10°C/dak
STD	0 N	1100°C	5°C/dak	10°C/dak
STD	0 N	1200°C	5°C/dak	10°C/dak
STD	1-2-3N	900°C	5°C/dak	10°C/dak
STD	1-2-3N	1100°C	5°C/dak	10°C/dak
STD	1-2-3N	1200°C	5°C/dak	10°C/dak

3.6. Sonuçlar Ve Tartışma

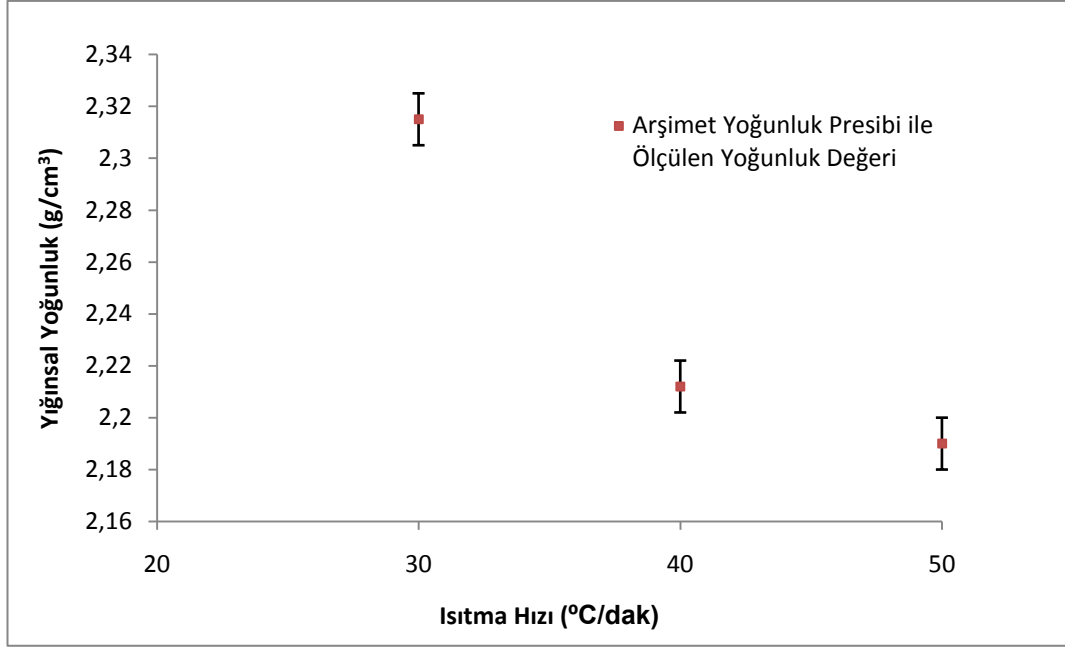
3.6.1. Sinterleme sürecinde ısıtma hızının porselen karoların sinterleme davranışına ve nihai mikroyapısına etkisinin incelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde standart porselen karo kompozisyonunda fırının ısıtma rejiminin yoğunluklar üzerine nasıl bir etkisi olduğu araştırılmıştır. Isıtma rejimleri olarak 30°C/dak, 40°C/dak ve 50°C/dak değerlerinde çalışılmıştır. Maksimum sıcaklıkta yaklaşık 5 dakika beklenmiştir. Optik dilatometre de bu sıcaklık programları uygulanmış ve numunelerin sıcaklıkla beraber çekme davranışları arasındaki farklılıkların ortaya çıkarılması için sonuçlar aynı grafik üzerinde üst üste çizilerek karşılaştırılmıştır. Seçilen standart porselen karo kompozisyonunun optik dilatometre analizinden elde edilen ve sıcaklığa karşı % boyutsal değişimi gösteren analiz sonucu Şekil 3.18’de verilmiştir. 1. Bölgede, sıcaklık 1000°C’ye ulaşana kadar boyutsal değişimde yaklaşık olarak %1 civarında bir artış (genleşme) söz konusudur. Bu kompozisyon içerisinde yer alan kuvars dönüşümleri sonucunda meydana gelen hacimsel artış olarak yorumlanabilir. 1. Bölgede baskın olan mekanizma yüzey difüzyonudur ve porselen karonun sinterleme evresinin başlangıç evresini oluşturmaktadır. 2. Bölgede ise, numunenin çekme miktarında hızlı bir artış gözlenmektedir. Kūçölme yaklaşık olarak 1100-1190°C arasında maksimum değere ulaşmaktadır. Bu bölgede porselen karoların sinterleme evresinin ara evresini göstermektedir. 3. Bölge ise, numunedeki çekme miktarında azalma meydana gelmiş ve 1220°C’ye ulaşıldıktan sonra çekme durmuştur. Bu bölge de porselen karoların sinterleme evresinin son evresi olarak belirlenebilir. Optik dilatometre eğrilerinden de görüleceğı üzere 30°C/dak ısıtma hızı ile sinterlenen numunede çekme miktarı yaklaşık %8,3 iken; 40°C/dak ısıtma hızı ile sinterlenen numunede çekme miktarı yaklaşık %6,7’dir ve en hızlı ısıtma hızı ile sinterlenen numunede çekme miktarı yaklaşık olarak %6,4’dür. Bu sonuç, ısıtma hızı yüksek olan karonun yüzdece çekme miktarı, ısıtma hızı daha yavaş olanlara göre daha azdır, ısıtma hızı yüksek olan karoda sinterleme yoğunluğuna ulaşması için gerekli olan sürenin yeterli olmadığını önermektedir. Buna ek olarak, daha yavaş bir ısıtma hızı

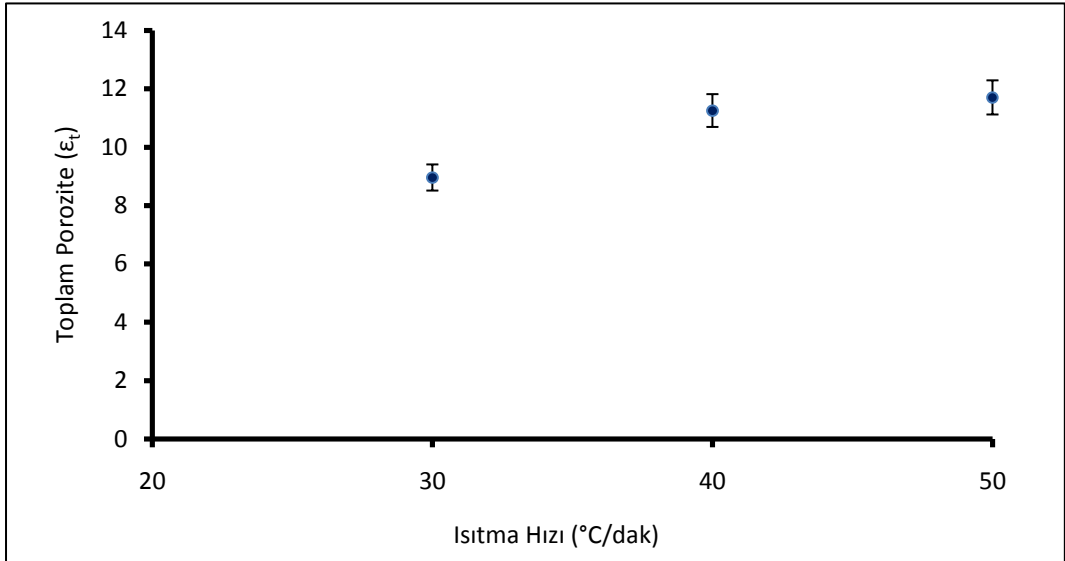
uygulandığında numunede daha fazla bir küçülme söz konusudur. Bu eğrideki sonuçları teyit etmek için numunelerin sinterleme sonrası yoğunlukları ölçülmüş ve kapalı porozitedeki değişimleri Arşimet yoğunluk ölçümüyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.19’da verilmiştir. Numunelerin yığinsal yoğunluk değerlerine baktığımızda, 30°C/dak, ısıtma hızıyla pişirilen numunelerin yığinsal yoğunluk değeri 2,31g/cm³, 50°C/dak,ısıtma hızıyla pişirilen numunelerin yığinsal yoğunluk değeri ise, 2,19 g/cm³’tür. (Şekil 3.19). Numunelerin yığinsal yoğunluk değerleri, numunelerin boyutsal değişimleri göz önüne alınarak da hesaplanmıştır. Her iki yöntemle hesaplanan yoğunluk değerleri Şekil 3.19’da karşılaştırılmıştır. Bu grafikten de görüleceği üzere, her iki yöntemle de elde edilen yoğunluk değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Ayrıca, ısıtma hızına bağlı olarak numunelerin toplam porozite miktarları da karşılaştırılmıştır. 30°C/dak ısıtma hızı ile ısıtılan numunenin toplam porozite değeri %8,9 iken, 50°C/dak ısıtma hızıyla ısıtılan numunenin toplam porozite değeri yaklaşık olarak % 11’dir (Şekil 3.20).



Şekil 3.18. Farklı sinterleme hızlarının standart karo kompozisyonundaki sıcaklıkla genleşme değerindeki farkı ve sinterleme evrelerini gösteren grafik



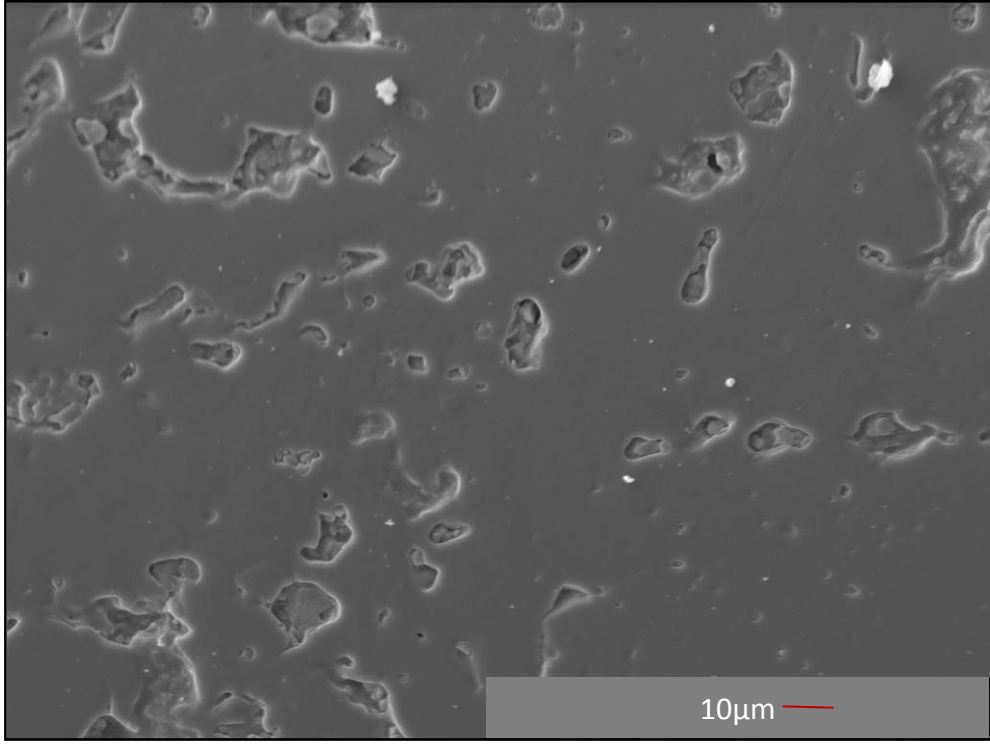
Şekil 3.19. Isıtma hızlarına bağlı olarak karoların yığmsal yoğunluk değerlerindeki değişimi gösteren grafik



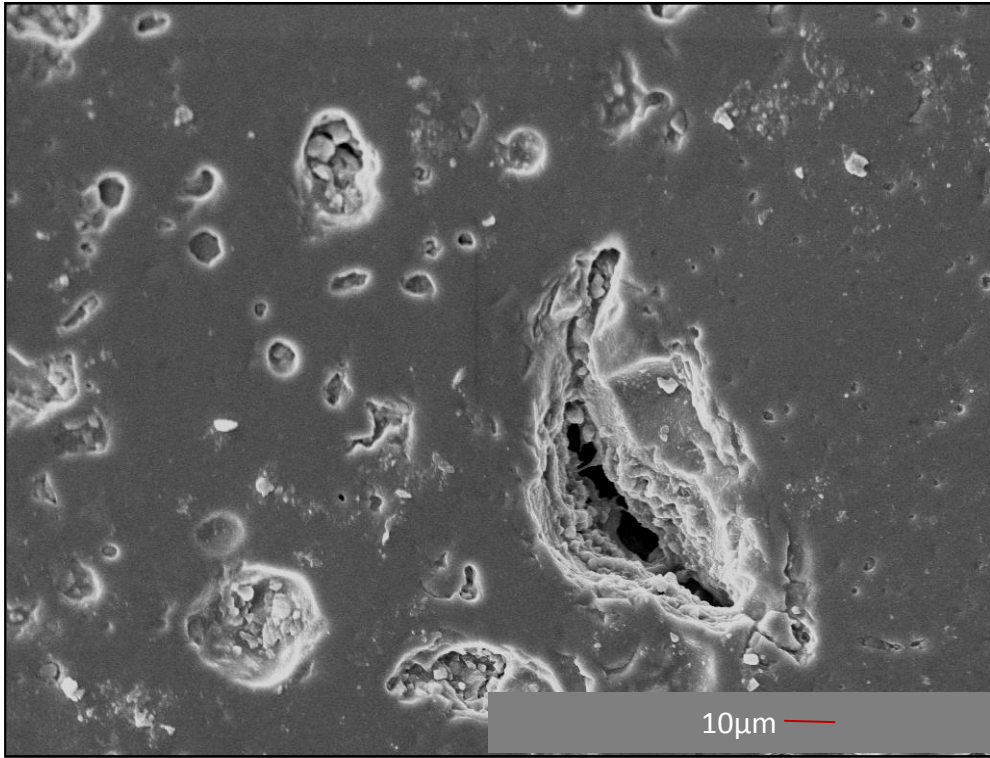
Şekil 3.20. Isıtma hızlarına bağlı olarak karoların toplam porozite değerlerindeki değişimi gösteren grafik

Bu sonuçlardan da görüleceği üzere, sinterleme esnasında uygulanan ısıtma hızındaki değişim, numunelerin yoğunlaşma davranışlarını etkilemektedir. Isıtma hızındaki değişimin mikroyapı üzerindeki etkileri de lekelenme direncinin

belirlenmesi açısından önemlidir. Isıtma hızlarına göre numunelerin mikroyapılarındaki değişim Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de gösterilmektedir. Numunelerin mikroyapıları incelendiğinde 30°C/dak ısıtma hızı ile sinterlenen bünyede, porların boyutlarını 5-35 µm arasında değişmektedir. Isıtma hızının artışıyla beraber porların boyutu ve birbirleriyle etkileşimleri artmakta, porlar ve mikroçatlak oluşumları görülmektedir (Şekil 3.18). 50°C/dak ısıtma hızı ile sinterlenen numunede ise porların kabalaşması ve küçük boyuttaki porların birbirleri ile daha çok etkileşmesi dikkat çekicidir. Por boyut dağılımı 5-75 µm’ye kadar değişebilmektedir ve porların aspekt oranında artış söz konusudur (Şekil 3.19). Isıtma hızı yavaş olan numunelerde (30°C/dak), ısıtma hızı yüksek olan numunelere göre por boyutunda bir küçülme söz konusudur. Bünyede yer alan porların ısıtma hızına bağlı olarak gösterdiği bu değişimler meydana gelen reaksiyonların hızlarındaki değişimlerden kaynaklanabilir. Bu yüzden standart porselen karo bünyesinin farklı ısıtma hızlarında sahip olduğu aktivasyon enerjisi ve reaksiyon hız sabitleri de Eşitlik (3.7) dikkate alınarak hesaplanmıştır. Standart porselen karo kompozisyonu için belirlenen ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjileri ve reaksiyon hız sabitleri Çizelge 3.4’te verilmiştir. Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonu başlatmak için gereken enerjidir ve yavaş ısıtma hızında reaksiyonları başlatabilmek için daha büyük bir enerjiye gerek duyulmaktadır. Örneğin, 30°C/dak ısıtma hızı uygulanan standart porselen karo bünyesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi 67,455kj/mol, 40°C/dak ısıtma hızı uygulanan standart porselen karo bünyesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi 55,844kj/mol ve 50°C/dak ısıtma hızı uygulanan standart porselen karo bünyesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi 50,828kj/mol’dür. Numunelerde ısıtma hızının artışıyla reaksiyonu başlatmak için gereken enerji (aktivasyon enerjisi) azalmaktadır. Reaksiyonların gerçekleşme hızını tanımlayan hız sabitinde de ısıtma hızına bağlı olarak değişimler gözlemlenmiştir. Isıtma hızının artışı ile beraber numunelerin reaksiyon hız sabitlerinde de artış söz konusu olmuştur. Dolayısıyla ısıtma hızının artışı ile birlikte porselen karo kompozisyonunda meydana gelen reaksiyonlar daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Yavaş ısıtma hızında bünyeden çıkan gazların uzaklaştırılması için daha çok zaman verilirken, hızlı ısıtma hızlarında bu zaman verilmemektedir.



Şekil 3.21. 30°C/dak ısıtma hızı ile sinterlenen karoya ait mikroyapı görüntüsü

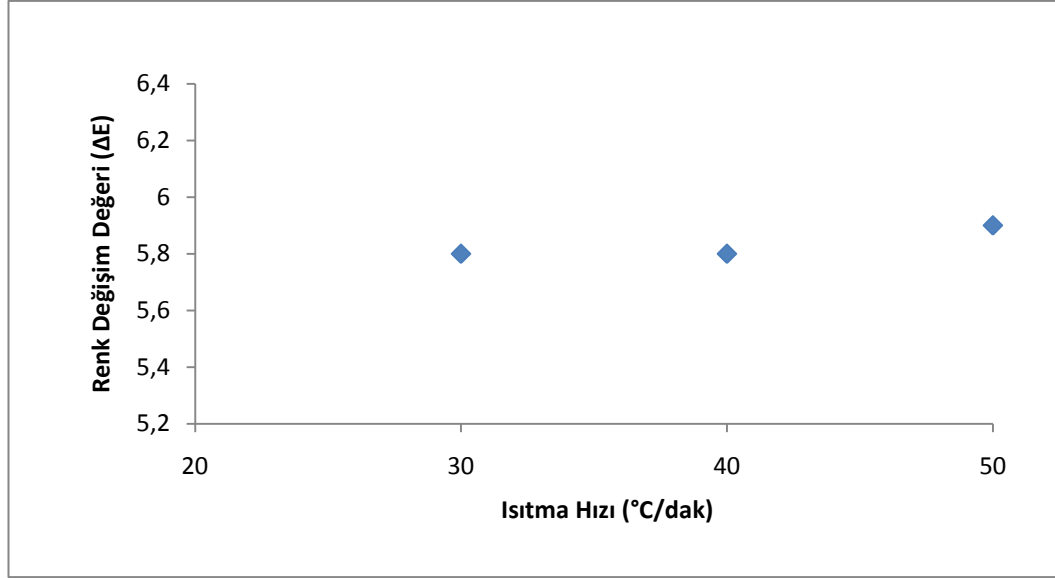


Şekil 3.22 50°C/dak ısıtma hızı ile sinterlenen karoya ait mikroyapı görüntüsü

Çizelge 3.4. Isıtma hızlarına bağlı olarak porselen karoların aktivasyon enerjilerindeki ve reaksiyon hız sabitlerindeki değişimin gösterilmesi

Isıtma Hızı (°C/dak)	Aktivasyon Enerjisi (kj/mol)	Reaksiyon Hız Sabiti (k*10 ⁻⁵)
30	67,355	1,1125
40	55,844	2,840
50	50,828	3,632

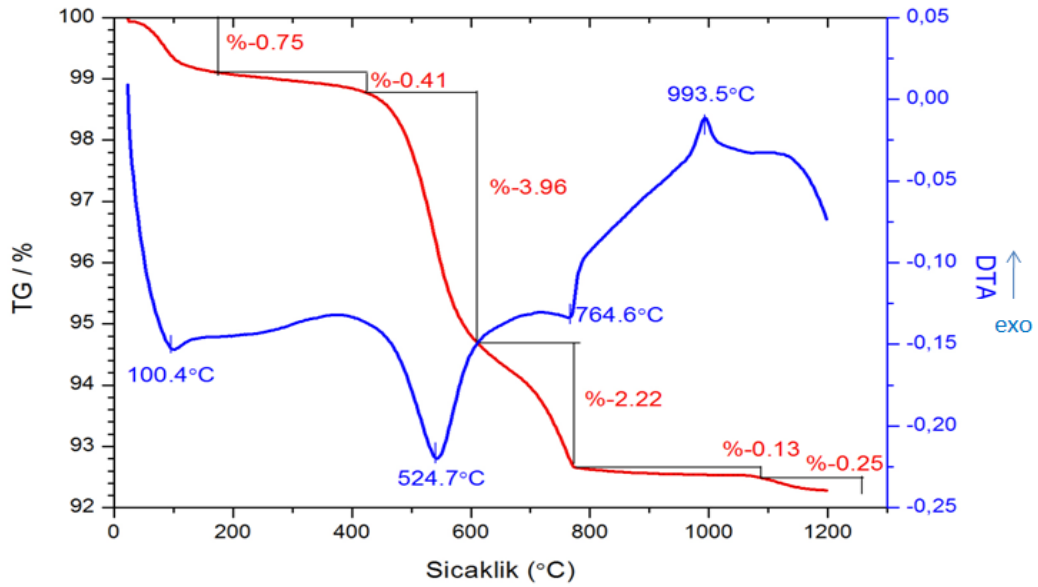
Isıtma hızının lekelenme direncine etkisini görebilmek için farklı ısıtma hızlarında pişirilen bünyelerin lekelenme dirençleri de ölçülmüştür. Lekelenme direnci önce kalıcı kalem yardımıyla numune üzerinin lekelenmesi ve suyla temizlenip temizlenmediğinin gözle kontrolü ile yapılmıştır. Ancak bu yöntem, ısıtma hızının etkisinin görülmesi açısından hassas bir yöntem olmadığından, spektrometre cihazı ile numunelerin renk değişim değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.23'te numunelerin ısıtma hızlarına bağlı olarak, gösterdikleri lekenme dirençleri, renk değişim değerleri (ΔE) ile ifade edilmiştir. Renk değişim değeri 0,5'ten büyük olduğunda numune leke tutmaktadır. Şekil 3.23'e bakıldığında numunelerdeki renk değişim değerleri 0,5'ten büyüktür. 30°C/dak ısıtma hızı uygulanan numunede renk değişim değeri yaklaşık olarak (ΔE) 5,8, 40°C/dak ısıtma hızı uygulanan numunede renk değişim değeri yaklaşık olarak (ΔE) 5,8, 50°C/dak ısıtma hızı uygulanan numunede renk değişim değeri yaklaşık olarak (ΔE) 6'dır ve numunelerdeki lekeler temizlenememiştir. Sonuç olarak, numunelerde ısıtma hızının artışı numunedeki por boyutlarının bir miktar değişmesine yol açmış, ancak leke dayanımı açısından büyük bir iyileşme sağlamamıştır.



Şekil 3.23. Numunelerin ısıtma hızlarına bağlı olarak gösterdikleri lekenme direncinin renk değişim değerlerine (ΔE) bağlı olarak ifade edilmesi

3.6.2. Porselen karonun viskozitesinin sıcaklığa ve ısıtma hızına bağlı olarak termomekanik analiz cihazı yardımıyla ölçülmesi ve elde edilen sonuçlar

Bu çalışmada, porselen karonun sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerlerini hesaplayabilmek için belirli bir programda çalışılmıştır. Isıtma programlarını belirlemeden önce porselen karolarda meydana gelen reaksiyonlar tanımlanmıştır. Meydana gelen reaksiyonlar termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz gerçekleştirilerek belirlenmiştir (Şekil 3.24). Termogravimetrik analiz ve Diferansiyel Termal Analiz sonuçlarına göre, ilk endotermik pik yaklaşık 100°C’de görülmüştür. Bu fiziksel suyun bün-yeden atılmasını göstermektedir. İkinci endotermik pik yaklaşık 525°C’de görülmüştür. Bu da kaolen dönüşümünü göstermektedir. 765°C’de görülen üçüncü endotermik pik ise kalsit dekompozisyonuna aittir. Son olarak yaklaşık 994°C’de görülen ekzotermik pik ise, kaolenden spinel dönüşümünü gösteren kristalizasyon pikidir. Bu grafikte 1000°C’nin üzerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ise, sülfat bileşiklerinin bün-yeden uzaklaşması olarak yorumlanabilir [60].



Şekil 3.24. Standart porselen karo reçetesine ait TG-DTAanalizi sonucu

Termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analizinden sonra numunenin sıcaklıkla beraber yüzdeye küçülme eğrisine bakıldığında (Şekil 3.18), yaklaşık

olarak 900°C’de ve 1100°C’de sinterleme hızında bir değişiklik olduğu gözlenmiştir. Burada eğride başlangıçta görülen kademeli olarak küçülme katı hal sinterlemesinin görüldüğünü akla getirmektedir. Sinterlemenin başlangıç aşamasından sonra ara evreye doğru sinterlenen partiküller arasında sert bir ağ (network) oluşarak boyun oluşumu gerçekleşebilir [36]. Sonuç olarak, belirli bir sıcaklığın üzerinde sadece viskoz deformasyon genel olarak bir boyut değişimine neden olabilmektedir.

Standart bünye için farklı sıcaklık ve ısıtma rejimlerinde hesaplanan viskozite değerleri Çizelge 3.5’te sunulmuştur. Sıcaklık 10°C/dak ile 900°C’ye ulaştığında, numunenin viskozite değeri yaklaşık olarak 11,42 Poise’e ulaşmaktadır. Sıcaklık 10°C/dak ile 1100°C’ye ulaştığında ise, hesaplanan viskozite değeri yaklaşık olarak $10^{10,93}$ Poise’dir. Sıcaklık 1200°C’ye ulaştığında ise, numunenin viskozite değeri düşmektedir ve yaklaşık olarak $10^{10,17}$ Poise’a ulaşmaktadır.

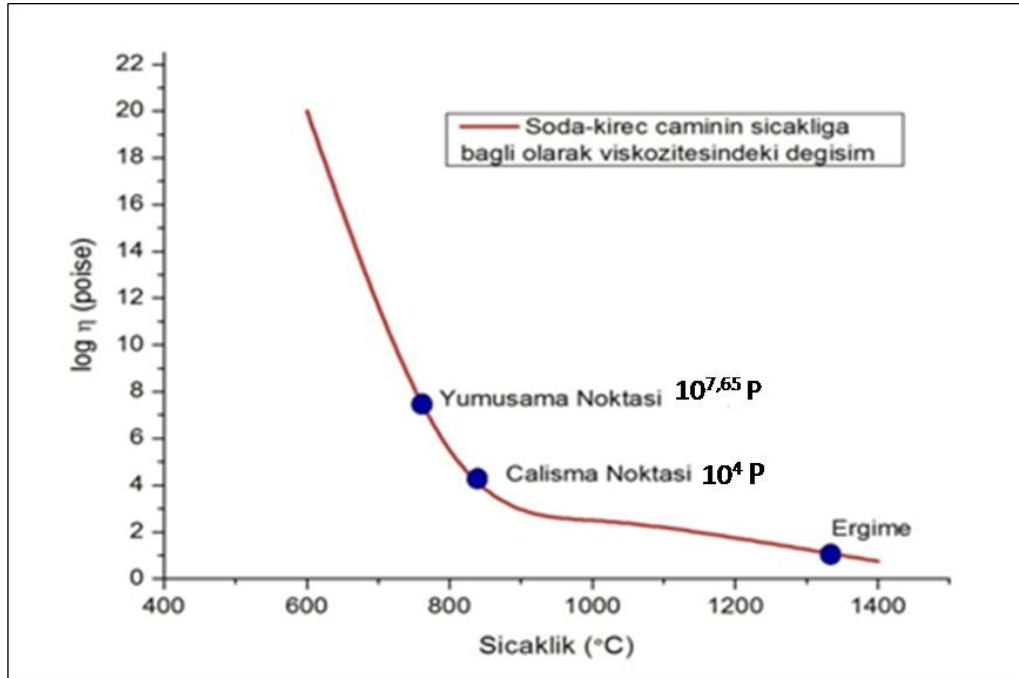
Numunelerde ısıtma hızının 5°C/dak olarak değişmesiyle 900°C’de elde edilen viskozite değeri $10^{11,29}$ Poise’dur. Sıcaklık 5°C/dak ile 1200°C’ye ulaştığında ise, numunenin viskozite değeri yaklaşık olarak $10^{10,10}$ Poise’a ulaşmaktadır. Malzeme sıcaklıkla birlikte çekmektedir. Belirli aralıkta malzemenin kendini toparlaması mümkün değildir ve viskoz davranışla sinterlenmektedir.

Çizelge 3.5. Termomekanik analiz sonucu, sıcaklık ve ısıtma hızlarına bağlı olarak elde edilen viskozite değerleri

Sıcaklık	Isıtma Hızı	Ölçülen Viskozite Değeri (Poise)
900°C	10°C/dak	$10^{11,42}$
1100°C	10°C/dak	$10^{10,93}$
1200°C	10°C/dak	$10^{10,17}$
900°C	5°C/dak	$10^{11,29}$
1100°C	5°C/dak	$10^{10,85}$
1200°C	5°C/dak	$10^{10,10}$

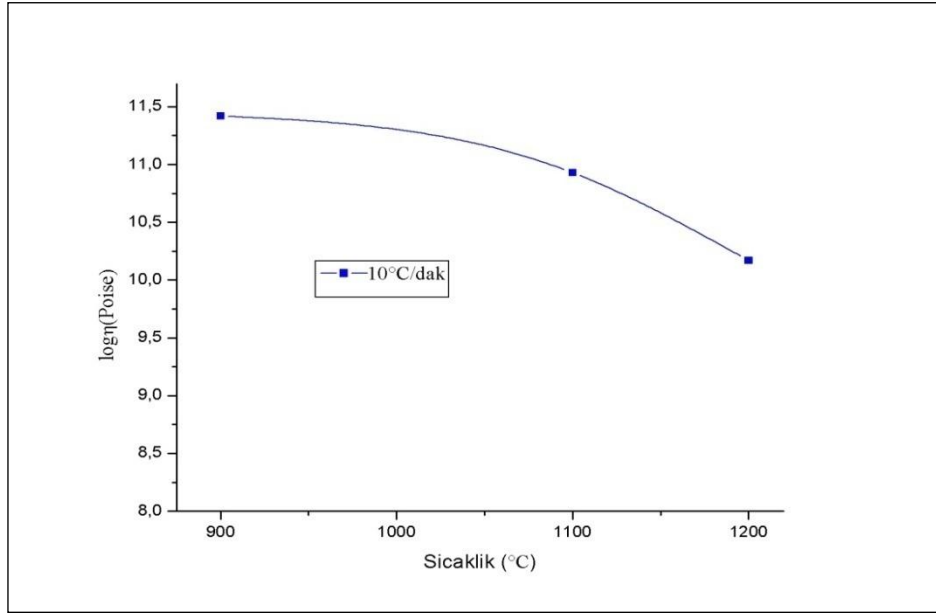
3.6.3. Porselen karolarda ölçülen viskozite değerlerinin cam, frit, sır gibi malzemelerin viskozite değerleri ile karşılaştırılması

Porselen karolar ve camların davranışlarının kıyaslanması porselen karoların sinterleme davranışlarını belirlemek açısından fayda sağlayabilir. Örneğin, soda-kireç- camı gibi malzemelerin sıcaklıkla beraber viskozitelerindeki değişim incelenirse Şekil 3.25'teki grafik ortaya çıkmaktadır [53,65]. Camların belirlenen sıcaklıktaki davranışları bu eğrideki noktaların okunmasıyla bulunmaktadır. Örneğin, camın çalışma sıcaklığı viskozitesinin 10^4 Poise olduğu sıcaklıktır. Yumuşama sıcaklığı ise, viskozitesinin $10^{7,6}$ Poise okunduğu sıcaklık olarak tanımlanmaktadır [66-69]. Cam-seramik malzemelerin sıcaklıkla birlikte viskozite değişim değerleri ise, kompozisyonların cam geçiş sıcaklıklarının TG-DTA (Termogravimetrik analiz ve Diferansiyel Termal Analiz) teknikleri ile belirlenmesi sonrasında, ısı mikroskopunda bu verinin girilmesi ve daha sonra sır ve frit gibi malzemelerin küre, yarı küre, yumuşama sıcaklıkları dikkate alınarak elde edilmektedir [69].

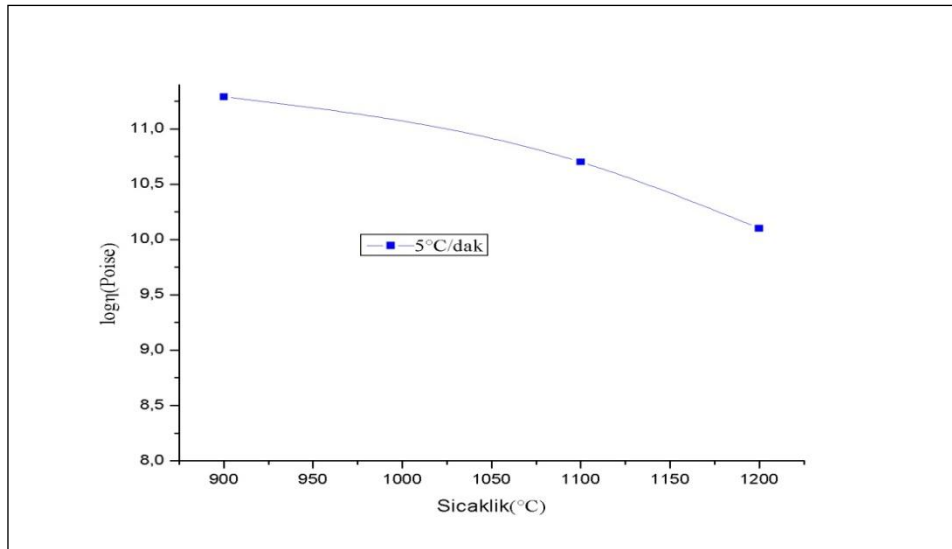


Şekil 3.25. Sıcaklığa bağlı olarak soda-kireç camının sıcaklığa bağlı olarak viskozitesindeki değişimi gösteren grafik [53]

Porselen karolarda da belirli miktarda kompozisyona bağı olarak camı fazın oluştuğu düşünülürse, bu çalışmada elde edilen sonuçların logaritmik değerleri ve Poise çevirimlerini dikkate alarak çizip, soda-kireç camı grafiği ile karşılaştırmak faydalı olabilir (Şekil 3.25 ve Şekil 3.26 ile Şekil 3.25 ve Şekil 3.27). Bu eğrilerden de görüleceği üzere, porselen karonun viskozite değişimi soda-kireç camına göre daha yavaş gerçekleşmektedir ve porselen karonun viskozite değişim aralığı cama göre daha dardır.



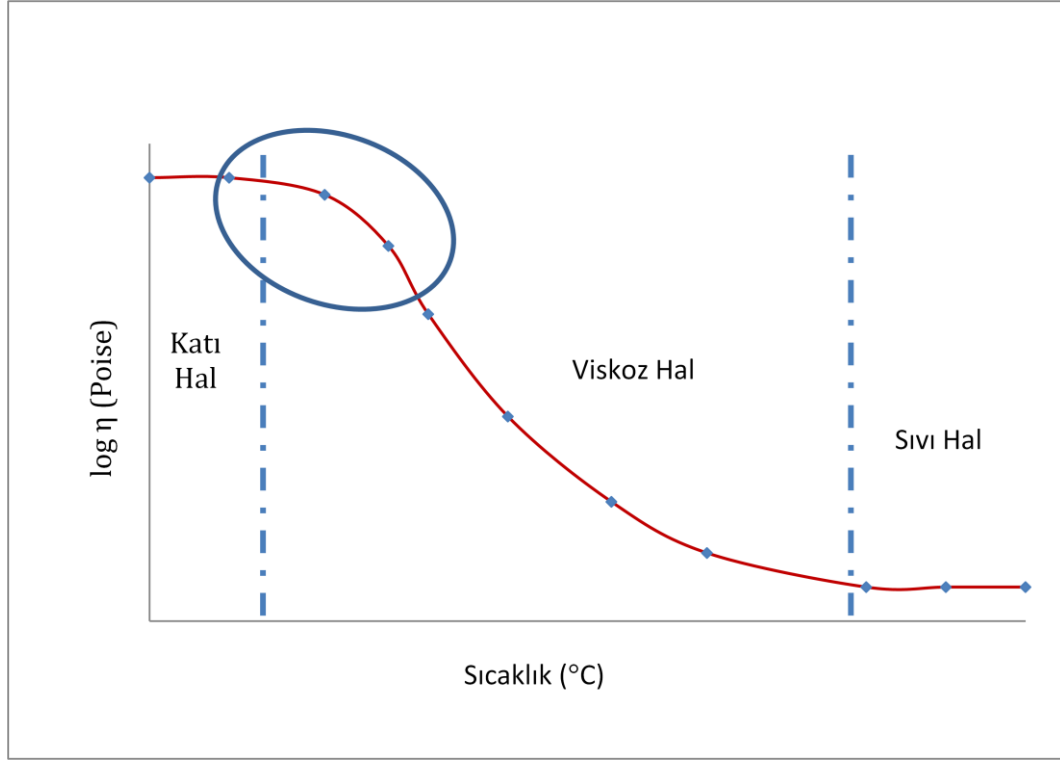
Şekil 3.26. Sıcaklığa bağlı olarak porselen karonun viskozitesindeki değişimi gösteren grafik



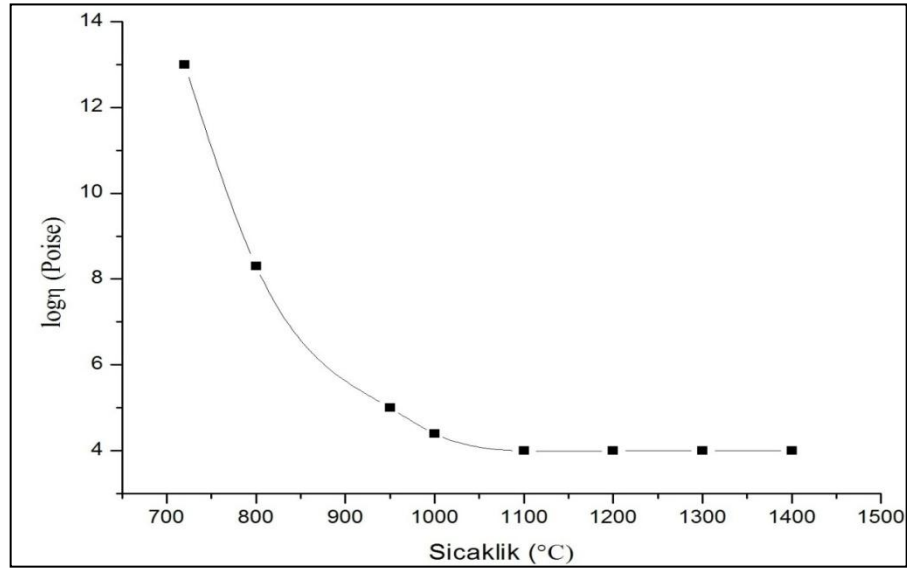
Şekil 3.27. Sıcaklığa bağlı olarak porselen karonun viskozitesindeki değişimi gösteren grafik

Bormans'ın yaptığı bir çalışmada, frit gibi camsı malzemelerin sıcaklığa karşı viskozite değişimi üzerinde durulmuştur [70]. Bu değişim Şekil 3.28'te grafik halinde gösterilmektedir. Bu grafiğe göre, malzeme 10^{13} Poise değerinde katı haldedir ve sıcaklığın artışıyla birlikte viskozitenin 10^{13} Poise'dan ve 10^1 Poise değerine düşmesi esnasında sistemde viskoz bir akış söz konusu olmaktadır. 10^1 Poise değerinin altında ise, sistem tamamen sıvı faz haline dönüşmektedir [71,72]. Porselen karoların sıcaklıkla beraber viskozite değişimlerini cam-seramik sistemlerde karşılaştırdığımızda, porselen karoların davranışı grafikte daire içinde belirtilen kısım ile aynıdır. Dolayısıyla, porselen karolarda viskozite değişimi, cam-seramik malzemelerin sinterlenmesindeki başlangıç aşamasına benzemektedir. Porselen karolarda sıcaklıkla birlikte viskozite değişim hızı daha yavaş ve viskozite değişim aralığı camsı malzemelere göre (frit veya sır) daha dardır.

Siligardi ve ark. [54], yaptığı bir çalışmada ise, çeşitli cam-seramik frit kompozisyonlarına ait sistemlerin sinterleme davranışları incelenmiştir. Bu çalışmada, Mg-CZS (Magnezyum-Zirkonyum-Kalsiyum Silikat) ve K-CZS (Potasyum-Zirkonyum-Kalsiyum Silikat) cam-seramik kompozisyonları kullanılmıştır. Bu çalışma sonucu çalışılan kompozisyonların sıcaklığa bağlı olarak değişen viskozite değeri Şekil 3.29'da verilmektedir. Bu grafikten de görüleceği üzere, bu kompozisyona ait cam-seramik fritlerin viskozitesindeki değişim, soda-kireç camının grafiğine benzemektedir (Şekil 3.25). Bu kompozisyona ait cam-seramik fritlerin soda-kireç camına göre sıcaklığa bağlı olarak viskozitelerindeki değişim daha yavaştır, bu da bu fritlerde kristalizasyonun meydana gelmesinden dolayı viskozitedeki değişimin sıcaklığa bağlı olarak, cama göre daha yavaş olmasının nedeni olabilir.



Şekil 3.28. Sıcaklığa bağılı olarak cam-seramik malzemelerin viskozitesindeki değışimi gösteren grafik [70]



Şekil 3.29. Cam-seramik malzemelerin Mg-CZS (Magnezyum-Zirkonyum Kalsiyum Silikat) ve K-CZS (Potasyum-Zirkonyum Kalsiyum Silikat) kompozisyonlarına ait sıcaklığa bağılı olarak viskozitedeki değışimi gösteren grafik [54]

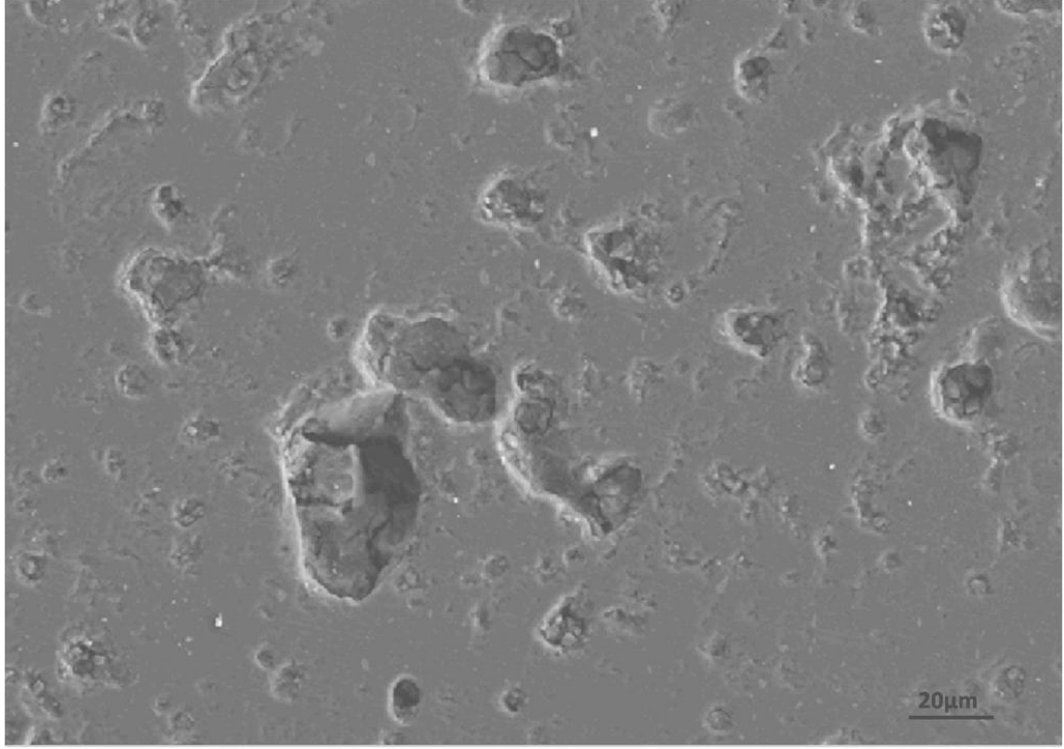
Porselen karolarla, Mg-CZS (Magnezyum-Zirkonyum Kalsiyum Silikat) ve K-CZS (Potasyum-Zirkonyum Kalsiyum Silikat) frit kompozisyonlarının sıcaklığa bağlı viskozitelerindeki değişim grafikleri kıyaslandığında ise, yine soda-kireç-camındaki benzer durum görülür. Bu eğrilerden de görüleceği üzere (Şekil 3.29), porselen karonun viskozite değişimi bu kompozisyona sahip cam-seramiklere göre daha yavaş gerçekleşmektedir ve porselen karonun viskozite değişim aralığı daha dardır. Bu eğilim, porselen karoların sadece belli bşr kısmında camsı faz oluşumu ile açıklanabilir. Çünkü sıcaklık ile viskozitesi düşen sadece camsı faz olacak diğer bileşenlerin (yaklaşık hacmin %60'ının) viskozitesindeki değişiklik kayda değer olmayacaktır.

3.6.4. Sinterleme sürecinde atmosfer değişiminin porselen karoların özelliklerine ve nihai mikroyapısına etkisinin incelenmesi

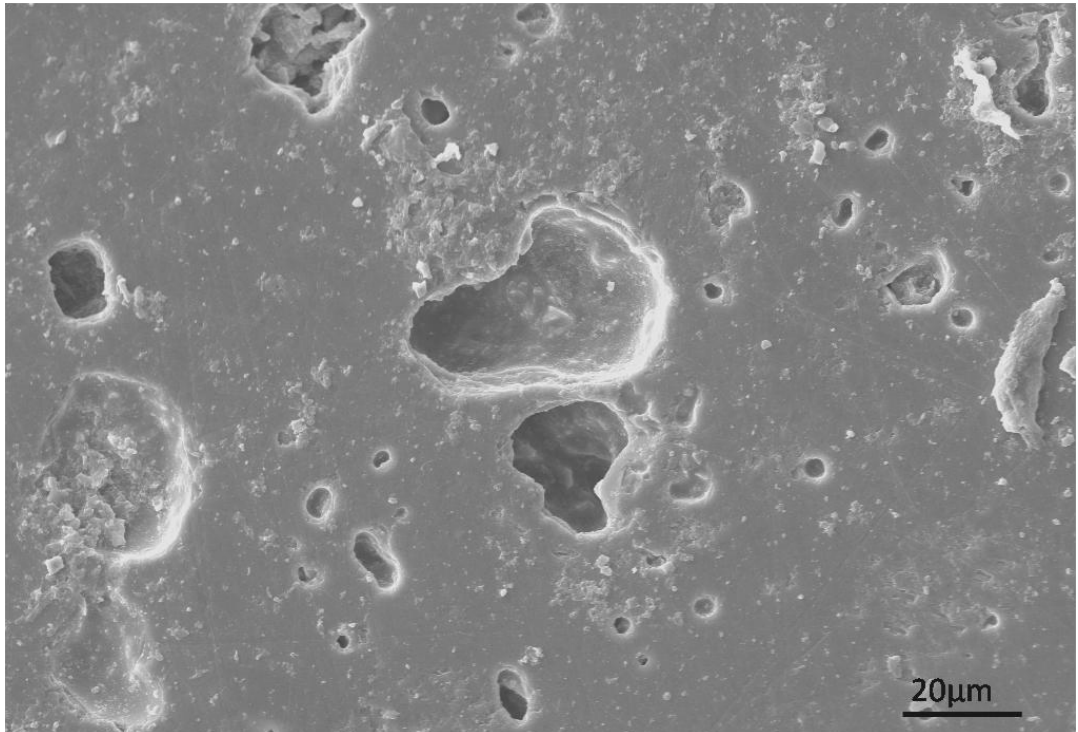
Sinterlemenin son evresinde atmosferden gelen gaz (katılardaki uçucu maddelerden de kaynaklanan gazlar olabilir), porlar içerisine girip, porların izole olmasına neden olabilirler. Bu yüzden bazı sinterleme şartlarında sinterleme atmosferi mikroyapısal gelişim ve yoğunlaşma üzerine etkili olabilir.

Çalışmanın bu bölümünde fırın atmosferinde değişimler yapılarak porselen karolar sinterlenmiştir. Atmosfer olarak, oksijen gazı ve argon gazı kullanılmış ve hızlı pişirim fırın atmosferinde (hava) pişirilen standart bünye ile mikroyapıları karşılaştırılmıştır (Şekil 3.30-3.32). Hızlı pişirim fırın atmosferinde (hava) pişirilen numunenin mikroyapı görüntüsü Şekil 3.30'da verilmiştir. Bu mikroyapıda, 20-45 µm boyutundaki porlar yer almaktadır ve porların birbiriyle etkileşmesi söz konusudur. Şekil 3.31'de oksijen atmosferinde sinterlenen standart kompozisyon bünyesine ait mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Burada da görüleceği üzere, 30-50 µm boyutları arasında değişen düzensiz şekilli kaba porlar, oyuklar ve boyutları 2-5 µm arasında değişen küresel şekilli porlar yer almaktadır. Şekil 3.32'de argon atmosferinde sinterlenen standart kompozisyon bünyesine ait mikroyapı görüntüsü yer almaktadır. Bu mikroyapıda da yine boyutları 30-50 µm arasında değişen kaba porlar yer almaktadır. Düzensiz şekilli porlar yer alabildiği gibi boutları 2-5 µm arasında değişen küresel küçük porlar da yer almaktadır.

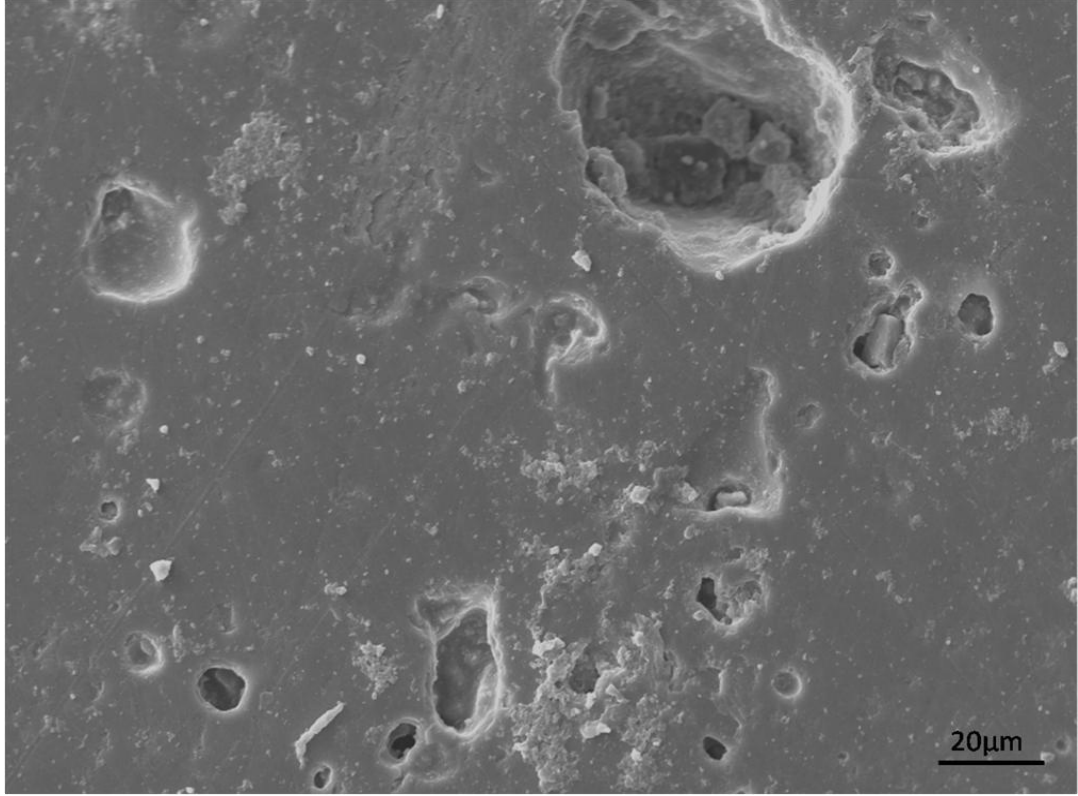
Bununla birlikte atmosfer değişiminin numunelerin yoğunluk, porozite, lekelenme direncine etkileri de incelenmiştir. Atmosfer değişimiyle birlikte standart kompozisyonun yoğunluk ve porozite değerleri Çizelge 3.5'te karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara baktığımızda, rulolu fırında hava ortamında pişirilen standart kompozisyonun yığınsal yoğunluk değeri $2,23\text{g/cm}^3\pm0,01$; oksijen atmosferinde pişirilen aynı kompozisyonun yığınsal yoğunluk değeri $2,22\text{ g/cm}^3\pm0,01$; argon atmosferinde pişirilen aynı kompozisyonun yığınsal yoğunluk değeri de $2,20\text{ g/cm}^3\pm0,01$ 'dir. Numunelerin atmosfer değişimi ile birlikte yüzde toplam porozite değerleri de incelenmiştir. Rulolu fırında hava ortamında pişirilen standart kompozisyonun toplam porozite değeri % 10,1, oksijen atmosferinde pişirilen aynı kompozisyonun toplam porozite değeri % 10,2, argon atmosferinde pişirilen aynı kompozisyonun toplam porozite değeri % 10,4'tür. Bu özelliklerin lekelenme dayanımına ne yönde yansıdığını görebilmek için numunelerin lekelenme dayanımları da incelenmiştir. Leke dayanımı lekeliendirici yüzeye uygulandıktan sonra suyla temizleme sonrası renk değişim değeri (ΔE) 0,5'ten küçükse, lekenin temizlenebildiğini göstermektedir. Ancak her iki atmosferde de sinterleme sonucunda renk değişim değerleri oldukça yüksektir ve standart karo kompozisyonu leke tutmaktadır. Bu sonuçlardan ve mikroyapılardan görüleceği üzere sinterleme atmosferinin değişimi karonun yoğunlaşma özelliklerini leke dayanımını arttıracak şekilde etki etmemiştir.



Şekil 3.30. Rulolu fırında sinterlenen standart bünye kompozisyonuna ait mikroyapı görüntüsü



Şekil 3.31. Oksijen atmosferinde sinterlenen standart bünyeye ait mikroyapı görüntüsü



Şekil 3.32. Argon atmosferinde sinterlenen standart bünyeye ait mikroyapı görüntüsü

Çizelge 3.6. Standart porselen karo reçetesinde TMA cihazında uygulanan ısıtma rejimleri ve yük değerlerini gösteren çizelge

Özellik	Standart (Rulolu Fırın)	Standart (O ₂)	Standart (Ar)
Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	2,23 ±0,01	2,22 ±0,01	2,20 ±0,01
Toplam Porozite (%)	10,1 ±0,02	10,2 ±0,02	10,4 ±0,02
Su Emme (%)	0,30 ±0,02	0,30 ±0,02	0,32 ±0,02
Renk Değişim Değeri (ΔE)	>2,5	>2,5	>2,5

3.7. Bu Bölümde Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu bölümünde ilk olarak, porselen karolarda sinterleme parametrelerinden pişirim esnasındaki ısıtma hızı dikkate alınmış ve bu parametrelerin malzemenin mikroyapısına etkisi araştırılmıştır. Lekelenme direncinin bünyedeki kapalı porların parlatma etkisi ile açılmasıyla, azalması söz konusudur. Dolayısıyla kapalı por miktarının azalması ile leke dayanımı artırılabilir öngörüsü ile çalışmanın bu bölümü gerçekleştirilmiştir. Sinterleme hızındaki azalışla numunelerde kapalı porozite miktarının bir miktar azaldığı görülmüştür. Ancak numunelerin lekelenme davranışlarına bakıldığında numunelerin hepsinin leke tuttuğu görülmüştür. Bundan dolayı, lekelenme direncinin artırılabilmesi açısından yeni bir kompozisyonla ısıtma hızının modifiye edilmesine gerek duyulmaktadır.

Çalışmada ayrıca porselen karonun yük altındaki sinterleme davranışı da göz önüne alınmıştır. Numune üzerinde meydana gelen hem radyal hem de eksenel boyut değişimlerine bakılmış, ancak her iki taraftan da numunenin küçülme hızları birbirine yakın olduğundan sadece eksenel küçülme hızları dikkate alınarak porselen karo bünyesinin viskozitesinin hesaplanmasına gidilmiştir. Numunelere yük uygulama şiddeti arttıkça numunenin çekme hızında ve çekme miktarında artış gözlemlenmiştir. Numuneye uygulanan her üç sıcaklık için, numunenin sahip olduğu viskozite değeri elastisite modülünden oldukça küçüktür. Bu da malzemenin bu sıcaklıklar arasında viskoz davranışa sahip olduğunu göstermektedir. Bunlara ek olarak, çalışmanın bu bölümünde porselen karoların viskozitelerinin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri de incelenmiş ve inorganik cam sistemlerinin eğrileri ile karşılaştırılmıştır. Burada porselen karodaki camsı fazın viskozitesinin yanında viskozitesi çok yavaş ya da hiç değişmeyen diğer bünye bileşenlerinin de etkili olduğu gözlenmiştir. Bu bilgiler ışığında, oluşan camsı fazın porların içini yeterli miktarda doldurabilmesi ve karonun leke dayanımını bu şekilde arttırabilmesi için gerekli viskozite değeri, kompozisyon ve sıcaklık arasındaki ilişki ve dolayısıyla viskozite ve karoların leke dayanımı arasındaki ilişkiden belirlenebilir.

4. PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARDA CAMSI FAZ KOMPOZİSYONUNUN LEKELENME DİRENCİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

4.1. Giriş

Parlatılmış porselen karoların nihai ürün özelliklerine, reçetelerde kullanılan hammaddelerin mineralojik özellikleri, reçetelere katıldıkları oranları, partikül boyut dağılımları önemli oranda etki etmektedir. Porselen karoların hem teknik hem estetik özelliklerine her bir süreç parametresi farklı yönlerde etki eder [1,7,70]. Üretim süreci esnasında bazı müdahaleler ile teknik porselenlerde istenilen su emme ve boyut değeri elde edilebilmektedir. Genellikle bu müdahaleler, pişirim esnasında fırın sürelerinin ve sıcaklıklarının değiştirilmesi, kompozisyonlarda kullanılan ergitici türlerinin ve reçetede ki oranlarının değiştirilmesi olarak tanımlanabilir. Porselen karo üretiminde bir çok ergitici türü reçetelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Son yıllarda, üretim sonucu oluşan çeşitli atıklar da reçetelere ilave edilerek kompozisyon değişimine gidilmektedir. Rambaldi ve ark. [73] atık soda-kireç camını feldispatlarla kısmen yer değiştirerek porselen karo reçetesinde kullanmışlardır. Bu çalışmada ergitici oranları, alüminanın camsı faz içerisindeki çözünürlüğü $[Al_2O_3:(R_2O+RO)]$ ile ifade edilmektedir. Cam atığı olarak soda-kireç camı kullanılmış ve standart bünye ile oluşturulan yeni reçetelerin su emme ve piroplastik deformasyonları karşılaştırılmıştır. Çalışılan cam atıklı reçetelerde standart reçeteye göre pişme davranışında bir değişiklik gözlenmemiştir. Esposito ve ark. [3] porselen karoların parlatma işlemi sonrası oluşan atıkları ve sodyum feldispat atıklarını değerlendirerek bir çalışma yapmışlardır. Bu atıklar, reçetelere belirli miktarlarda ilave edilmiş ve elde edilen ürünün mukavemetine ve yığınsal yoğunluktaki değişimlerine bakılmıştır ve bu atıklardan ağırlıkça % 10 ilave edilerek hazırlanan kompozisyonlara ait numunelerin mukavemetlerinde artış gözlemlenmiştir. Kompozisyonlarda çeşitli atıkların kullanılmasından farklı olarak reçetede ki hammaddelerin değişiminin, camsı fazın viskozitesine, nihai ürünün mikroyapısına ve mukavet özelliklerine etkisi de araştırılmıştır. Tucci ve ark. [74]

porcelain karonun mekanik özelliklerini arttırmaya yönelik kompozisyon çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada sodyum feldispat yerine ergitici olarak spodumen kullanılmış ve aynı zamanda reçeteye kalsine edilmiş boksit ve yüksek saflıkta alumina ilave edilmiştir. Spodumen, lityumca zengin bir ergiticidir ve sıvı fazın oluşumunu kolaylaştırır. Bu etki, bu bileşimin ötektik rekasiyonları kolayca oluşturabilmesinden ve lityum iyonunun yüksek hareketliliğinden kaynaklanmaktadır [75,76]. Dolayısıyla da bu çalışma sonucunda, spodumen ilaveli reçetelerin sinterleme hızında artış görülmüştür. Spodumen etkisiyle düşük viskoziteli sıvı faz elde edildiğinden bahsedilmiş, ancak viskozite değerleri belirtilmemiştir. Garcia-Ten ve ark. [77] yaptıkları çalışmada ise, kompozisyon değişiminin porcelain karolar üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Hazırlanan reçetelerde, alumina, nefelin siyanit ve spodumen kullanmışlardır. Nefelin siyanitten gelen Na_2O ve K_2O ile spodumenden gelen Li_2O , vallastonitten gelen CaO arasında oluşan ötektik noktalardan yararlanmak için bu hammaddeler seçilmiştir. Spodumen miktarının artışı ile vitrifikasyon sıcaklığında azalma görülmüştür. Reçetelerde kullanılan farklı hammaddelerle mikroyapısal özellikler de farklılaşmıştır. Bazı mikroyapılarda oldukça küçük ve düzensiz şekilli porlar görülürken, bazılarında yuvarlak ancak oldukça büyük boyutta porlar yer almaktadır. Vallastonit içeren numunenin mikroyapısında yer alan porların boyutlarının, spodumen içeren kompozisyona göre oldukça büyük olduğu görülmüştür. Ancak reçetelerdeki farklılıklarla birlikte değişen por boyutu dağılımı belirtilmemiştir. Ayrıca mikroyapıdaki bu değişimlerin, oluşan düşük viskoziteli camsı fazın miktarının artışı ile ilişkilendirilmiş, ancak camsı fazın viskozite değerleri belirtilmemiştir. Spodumen kullanılarak hazırlanan reçetelerde düşük sıcaklıkta sinterleme elde edilmiş, ancak kapalı por miktarı arttığından dolayı, parlatma sonrası numunelerin lekelenme dirençlerinde azalma görülmüştür. Spodumenden farklı olarak, Esposito ve ark. [78] porcelain karo reçetelerinde sodyum feldispat ve nefelin siyanit kullanmışlar ve bu kompozisyonel değişimin nihai mikroyapı özelliklerine olan etkilerini incelemişlerdir. Nefelin siyanit, düşük miktarda serbest kuvars içermektedir. Ayrıca içerdiği sodyum ve potasyum oranı diğer feldispatlara göre daha yüksektir. Bünyenin ergimesini kolaylaştırmak ve kalıntı kuvarstan kaynaklanan çatlakları

azaltmak amacıyla nefelin siyanit kullanılarak bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ayrıca maksimum sıcaklıkta bekleme süresi de arttırılmış ve bu etkinin müllit oluşumuna etkileri tartışılmıştır (1260°C’de 20-100 dakika bekleme süreleri uygulanmıştır). Bunlara ilaveten, nefelin siyanitin camsı fazın viskozitesini düşürerek, malzemedeki boyutsal küçülmeyi arttırdığı belirtilmiştir. Burada nefelin siyanitli bünyeler bu sıcaklıkta bekleyerek sinterlenmişlerdir. Modifiye edilmiş, nefelin siyanitli kompozisyonlar standart ile karşılaştırıldıklarında daha homojen bir mikroyapıya (dar por boyut dağılımı ve küresel porlar) sahip oldukları görülmüştür. Bu çalışma ergitici tipinin değiştirilmesine yönelik bir çalışmadır. Ancak bu çalışmada da sıvı faz viskozitesine ait değerlerden bahsedilmemiştir. Numuneler laboratuvar ortamında sinterlenmiştir ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi oldukça fazladır. Dolayısıyla, endüstriyel anlamda bu bünyelerin üretilebilirliği tartışmalıdır. Ayrıca, nefelin siyanitli bünyelerde artan sıcaklık ve bekleme süresi ile (ki bu çalışmada 25-30 dakika beklemenin ideal olduğu saptanmıştır) daha homojen mikroyapılar elde edildiği belirtilmektedir, ama değişen ve homojenleşen mikroyapının leke dayanımını iyileştirip iyileştirmedeği hakkında herhangi bir bilgi de yer almamaktadır.

Literatürün değerlendirilmesi sonucunda porselen karoların reçetelerinde yapılan modifikasyonlar, atıkların değerlendirilmesi, hammaddelerin değiştirilmesi, özellikle ergitici tiplerinin ve miktarlarının değiştirilmesi üzerinedir. Ergiticiler porselen karo bünyelerinde genellikle camsı fazın viskozitesini azaltarak malzemenin sinterleme miktarını arttırmak, oluşan ötektik noktalarla sinterleme sıcaklığını ve süresini düşürmek için kullanılır. Bunun yanında, literatürdeki çalışmalar kompozisyonel çalışmalarda ergitici tipi ve miktarının değişimiyle mikroyapısal özelliklerin kontrol edilebileceğini de göstermektedir. Ancak camsı faz kompozisyonlarına göre değişen viskozitenin mikroyapısal değişim ve lekelenme dayanımı üzerindeki etkisi incelenmemiştir. Oysa ki, parlatılmış porselen karolarda bünyeden uzaklaşamayan kapalı porların parlatma etkisiyle açılmasıyla leke dayanımı olumsuz yönde etkilendiğinden, sinterleme sırasında kapiler etkiyle bu porları doldurabilecek camsı fazın viskozitesi çok önem taşımakta ve değişen viskozite değerleriyle mikroyapı özelliklerinin ve lekelenme direncinin ne yönde değiştiğinin belirtilmesi

gerekmektedir. Ancak viskozitenin düşük olması belli bir seviyeye kadar mümkün olabilecektir, çünkü aşırı düşük viskozite hem kapalı porların artışına hem de karonun deforme olmasına sebep olabilir. Bu nedenlerden dolayı, çalışmanın bu bölümünde porselen karolarda detaylı bir kompozisyon çalışması yapılmış, kompozisyonlarda feldispat oranlarının değişimiyle, sodyum oksit ve potasyum oksit oranlarının ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) değişiminin viskozite üzerine etkileri incelenmiş, lekelenme direnci yüksek olan kompozisyonlar ve bunlara ait viskozite değerleri tartışılmıştır. Ayrıca bu yolla viskozite değerleri için kabul edilebilir alt ve üst limitler belirlenmeye çalışılmıştır.

4.2. Feldispatların Özellikleri ve Geleneksel Seramik Üretiminde Kullanımları

Türkiye’de seramik sektörü, ürün kalitesi ve üretim miktarı bakımından Avrupa ile yarışacak hale gelmiştir. Seramik karo üretiminde temel hammaddelerden biri olan feldispatın üretim kalitesi, ithalat ve ihracatı da Türk seramik sektörünün geleceği açısından önem taşımaktadır [79]. Yeryüzünü oluşturan minerallerden en önemlilerinden biri olan feldispatlar, mineral grubunun genel adıdır. Feldispatlar, potasyum, sodyum ve nadiren baryumlu alüminyum silikatlar olarak en önemli mineral gruplarından biridir. Feldispatlar iki ana gruba ayrılırlar. Bunlar: Alkali feldispatlar ve plajioklaslardır.

4.2.1. Alkali feldispatlar

Kimyasal yapıları aynı fakat farklı kristal şekillerine sahip bu grubun mineralleri ortoklas (KAlSi_3O_8), sanidin, mikrolin, anortoz ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)’dur.

Potasyum feldispatlar:

Bu mineraller arasında kristallografik yapı değişiklikleri vardır. Büyük çaplı bir kation olan potasyumun bulunduğu veya çok bulunduğu yapılar monoklinik, sodyum bakımından zengin olanlar trikliniklerdir. Alkali feldispatlarda potasyum (K) ve sodyum (Na) feldispatlar arasında katı çözelti oluşum alanları çok dar olup, potasyumun yerini belirli ölçülerde ve bazı fiziki şartlarda sodyum alabilir. Doğada, potasyum feldispatlar çoğunlukla sodyum feldispatlarla birlikte ve daha az olarak da kalsiyum-feldispatlarla birlikte bulunur. Bu grup içerisinde gerek oluşum gerekse seramik sektörü için en önemli olan ortoklastır.

4.2.2. Plajioklaslar

Plajioklaslar, sodyum ve kalsiyum feldispat olup, saf albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ile saf anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) arasında sürekli katı eriyik oluştururlar. Plajioklas

bileşiminde sodyum ile kalsiyum her oranda yer değiştirirken, yapıda meydana gelen yük fazlalığını yok etmek için silisyumun yerini alüminyum alır.

a) Sodyumlu Feldispatlar $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Sodyumlu feldispatlardan, plajioklas grubunun kalsiyum içermeyen üyesi albittir. Doğada albit, K-feldispat ile katı çözelti oluşturmayıp ancak bir miktar K-feldispat ile beraber bulunur. Albitlerin seramik ve cam hammaddesi olarak kullanımı oldukça fazladır.

b) Kalsiyumlu Feldispatlar

Feldispatlar doğada çok yaygın bulunmasına rağmen az sayıdaki türleri cam ve seramik sanayiye uygun özellikte hammadde içermektedir. Bunun nedeni, feldispat, özellikle K-feldispat oluşumlarının büyük çoğunluğunun ince taneli kayaların bileşeni olarak bulunması demir içeren mineraller tarafından kirletilmiş olmasıdır. Seramik ve cam sektörü için feldispatların ergime derecelerinin büyük önemi vardır. İçlerinde diğer feldispat kristallerinin izomorf halde bulunmaları da ergime derecelerini değiştirmektedir.

Kalsiyumlu feldispatların Na ve Ca miktarlarına göre oluşturdukları izomorf seri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Plajioklasların oluşturduğu izomorf seriler

		% Anortit Miktarı
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0-10
Oligoklas	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	10-30
Andezin	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	30-50
Labrador	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	50-70
Bitovnit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	70-90
Anortit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	90-100

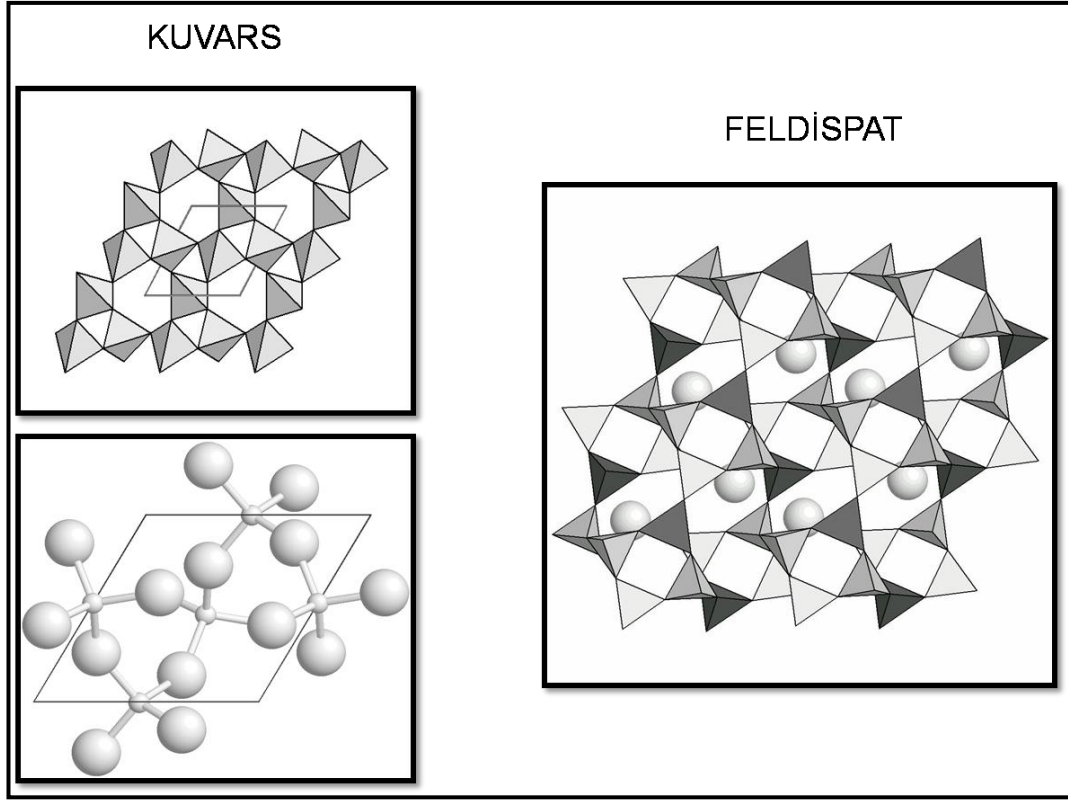
4.2.3. Feldispatların kullanım alanları

Feldispatlar, genellikle seramik, cam ve porselen üretiminde hammadde olarak kullanılırlar. Sofra eşyası, elektroporselen, sağlık gereçleri, karo, pencere camı, sır, emaye üretimlerinde sıklıkla tercih edilir. Cam sanayi halen en büyük feldispat ve nefelinli siyanit tüketicisi olma durumunu muhafaza etmektedir. Feldispatik mineraller, cam reçetesinde esas olarak alumina kaynağı şeklinde yer alırlar. Bununla birlikte ergitici (flaks) özellikleri de faydalıdır. Feldispat bünyesindeki alkaliler, ergime sıcaklığını düşürerek flaks görevi görürler. Alümina ise, bünenin mekanik mukavemetini ve termal şoklara karşı direncini artırır.

Feldispatik mineraller, yüzyıllardan beri seramik endüstrisinde reçete formülasyonlarında önemli rol oynamışlardır. Yakın gelecekte de, feldispat ve nefelinli siyanit için nihai kullanım alanı olarak en önemli pazarlardan biri olma özelliğini devam ettireceğine hiç şüphe yoktur. Genellikle feldispatlarda aranan özellikler, kullanım alanlarına göre az çok farklılık gösterirler. Ticari olarak bir K-feldispat, %10'dan fazla K_2O içerir. Na-feldispat ise, en az %5-7 Na_2O içeriğinin bulunması gerekir.

Seramik reçetesine flaksler (ergitiler), bünye pişirildiğinde sıvı faz oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürülmesi amacıyla katılır. Kil, feldispat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldispatlar yumuşar, camsı veya sıvı hale geçer, buna karşılık kil ve kuvars katı halde ıslanır ve gözenekler arasında dereceli olarak dağıldıkça, yüzey gerilimi taneleri birbirine çeker. Belirli bir mineralojik bileşime sahip her seramik, mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık genellikle 1100-1300°C'ler arasında bulunur. Örneğin, porselen, yarı camsı porselende bu sıcaklık 1300°C', buna karşılık sert porselen üretiminde pişirme sıcaklığı 1400°C civarındadır. Ergitici (flaks), pişirme sırasında seramik bünenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürün fırından istenen camlaşma derecesinde çıkar. Farklı seramik büneler değişik camlaşma derecesi gerektirdiğinden belirli bünelerde kullanılacak flaks miktarı da değişkendir [80]. Yumuşak porselenlerde (düşük ısıda pişirilmiş) feldispat reçete bileşiminin % 25-40'ını, sofrada eşyasında

% 18-30'unu, elektroporselende % 20-28'ini ve teknik porselende % 17-30'unu oluşturur. Sodyum ve potasyum feldispat, ya da nefelinli siyanit gibi flakslardan hangisinden ne kadar kullanılacağına, çok sayıda teknik kriter etki eder ve bu kriterler belirli bir flaksın ilavesiyle kazanılacak özellikleri de kapsar. Bunlara örnek olarak, üründe aranan beyazlık derecesi, kırılma mukavemeti örnek olarak gösterilebilir. Ergiti özelliğine etki eden faktörler arasında silika içeriği ile Na_2O , K_2O ve Li_2O gibi alkali oksitlerin oranları sayılabilir. Alkali içeriği yükseldikçe, ergitici özellik artar ve buna bağlı olarak ergime sıcaklığı düşer. Bir seramik üreticisinin ergitici (flaks) türü seçiminde etkili olan faktörler, maliyet, pazarlara yakınlık ve demir impüritesi miktarıdır. Bunlar, aynı zamanda, nefelinli siyanitin bazı seramik uygulamalarında daha popüler hale gelmesine neden olmuştur. Seramik kaplar ve karolarda esas olarak sodyum ve potasyum feldispatlar kullanılmaktadır. Seramik sanayiinde potasyum feldispat daha yaygındır. Potasyum feldispatın avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturmastır. Bu özelliğin sonucu olarak, eriyik pişirme sıcaklığına karşı seramik ürünün mukavemetinin artırılmasını sağlar [81]. Feldispatlarda difüzyonun hızlı ve kolay olmasının sebebi atom boşluk mesafesinin geniş olmasıyla beraber oluşan kanalların geniş olmasıdır (Şekil 4.1) [82].



Şekil 4.1. Kuvars ve feldispatın kafes yapısını gösterimi [83]

Parlatılmış porselen karolarda lekelenmeye neden olan ana faktör kapalı porların parlatma etkisiyle beraber açılmasıdır. Ayrıca porların boyutları, şekilleri, aspekt oranları dağılımı da leke dayanımını arttırmak açısından oldukça önemlidir (bkz. 2. Bölüm). Buna bağlı olarak, bünyedeki poroziteyi kontrol edebilmek için yoğunlaşma hızını etkileyen faktörler incelendiğinde camı fazın yüzey gerilimi ile viskozite parametreleri değiştirilebilecek faktörler olarak karşımıza çıkmaktadır (Eşitlik (4.1)). Her iki faktörün değiştirilebilmesi reçetelerdeki alkali miktarının değişimiyle mümkündür. Özellikle yüzey gerilimi reçetelerin değişimi ile çok fazla değiştirilemezken, viskozite değiştirilebilir. Eşitlik (4.1)'de görüleceği üzere, viskozitenin azalması yoğunlaşma hızını arttırmaktadır [50].

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{kn^{1/3}\gamma^{1/3}}{\eta} \quad (4.1)$$

$d\rho/dt$: Zamana bağlı yoğunlaşma hızı

k : Reaksiyon hızı Sabiti

n : Sinterleme Mekanizması Sabiti (Örneğin, n değeri 1/2 olduğunda latis difüzyonu kontrollü sinterleme, n değeri 1/3 olduğunda ise, tane sınırı difüzyonu ile sinterleme gerçekleşir).

γ : Yüzey Gerilimi

η : Viskozite

Seramik sektöründe hammaddelerin maliyet faktörleri ve sevkiyat gibi ana etmenleri göz önünde bulundurulduğunda en çok üzerinde durulan ve kullanım bakımından tercih edilen sodyum ve potasyum feldispatlardır. Bu yüzden çalışmanın bu bölümünde yeni kimyasal kompozisyonların oluşturulmasında sodyum ve potasyum feldispat oranları reçetelerde değiştirilmiştir ve bu kompozisyonel değişimin öncelikle viskozite daha sonra da mikroyapı ve lekelenme direnci üzerine etkisi tartışılmıştır [84].

4.3. Kompozisyon Çalışmalarında İzlenilen Yöntem

Parlatılmış porselen karoların lekelenme direncinin arttırılmasına yönelik yeni reçetelerin hazırlanmasında, kompozisyonlarda yer alan alkali oranlarının ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) nihai mikroyapı ve lekelenme direncine etkisi üzerinde durulmuş ve kompozisyonlara bağlı olarak değişen viskozite ile ilişkileri yorumlanmıştır. Hazırlanan reçetelerde sodyum oksit ve potasyum oksit miktarının değişiminin lekelenme dayanımı üzerine etkisi saf oksitler kullanılmadan, sodyum feldispat ve potasyum feldispattan gelen sodyum oksit ve potasyum oksit miktarı ile belirlenmiştir. Bu oranların değişimi reçetelerin rasyonel analizleri üzerinden gidilerek hazırlanmıştır. En eski rasyonel analiz Seger tarafından 1876'da geliştirilmiştir. Günümüze kadar gelen Seger Rasyonel Analizi modifiye edilmiş ve genişletilmiştir. Seger'in bulduğu rasyonel analizde bünyede çalışılan killerin kimyasal kompozisyonda yer alan ana bileşikler üzerinden hesaplama yapılır. Bu ana bileşikler sodyum, potasyum feldispat, kuvars ya da alümina olabilir. Ağırlıkça oranları belirlenen reçetelerde, hammaddelerin toplam mol sayıları belirlenerek hesaplama yapılmaktadır. Hesaplama yapılırken bazı kabullenmeler yapılmaktadır: Örneğin, kimyasal analizden gelen toplam potasyum oksit, sadece potasyum feldispattan ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) bünyeye girebilir ve kalan alümina

kaolenden ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sisteme girer, kalan silika ise, sadece kuvars üzerinden hesaplanmaktadır [85]. Dolayısıyla Seger formülasyonu bünye için hazırlanan reçetelerde de kullanılabilir ve hammaddelerin toplam mol sayıları, içerdikleri ana oksitlere göre belirlenebilir. Bu çalışmada da Seger formülasyonu kullanılarak hammaddelerden gelen sodyum oksit ve potasyum oksit oranının değişiminin camsı fazın viskozitesine ve porselen karonun lekelenme direnci üzerine etkisi araştırılmıştır.

4.4. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, porselen karolarda lekelenme direncinin artırılmasına yönelik reçete çalışmaları yapılmıştır. Kompozisyonlar Seger formülasyonları dikkate alınarak hazırlanmıştır ve Na₂O/K₂O oranları değiştirilmiştir. Çalışılan kompozisyonların kimyasal analizleri ve Na₂O/K₂O oranları Çizelge 4.2’de belirtilmiştir. Hazırlanan reçeteler 200 gr üzerinden tartılmıştır. Reçetelerin öğütülmesi bilyalı jet değirmenlerde 16 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası elde edilen çamurlar 150 µm’lik eleklerden elenmiş ve 100°C’lik etüvde kurutulmuştur. Kuruyan çamurlar %5 oranında nemlendirilerek Nannetti Marka Laboratuvar presinde 44 bar basınçta 50 mm çapında, tablet halinde preslenmiştir. Tüm denemeler Sacmi marka rulolu fırında 1220°C’de 37 dakika süre ile pişirilmiştir. Pişirilen numunelerin lekelenme dayanımlarının ölçülmesi için kalıcı kalem yardımıyla numune üzerleri lekelenmiştir, 2 dakika süre ile leke numune üzerinde bekletilmiş ve daha sonra da suyla temizlenmiştir. Temizleme öncesi ve sonrası yüzeydeki lekelenme derecesi ölçülerek, renk değiştirme değeri spektrometre (Minolta CR, 300 Colormeter Marka) cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Renk değişim değeri (ΔE) 0,5’ten küçük olan değerler, spektrometre cihazından renk değişim olarak algılanmadığı için, lekelenme testi sonucu bu değer altında olan reçetelerin leke dayanımını yüksek olduğu kabul edilmiştir.

Çizelge 4.2. Çalışılan kompozisyonların kimyasal analizleri ve ağırlıkça Na₂O/K₂O oranları

Kompozisyon	STD	N1	N2	N3	N4	N5
SiO ₂	67-69	66-70	67 -69	66-69	68-70	68-70
Ti ₂ O	0.53-0.55	0.56-0.58	0.50-0.55	0.54-0.56	0.52-0.54	0.56-0.6
Al ₂ O ₃	17-19	20-22	19-22	20-22	18-20	21-24
Fe ₂ O ₃	0.58-0.60	0.52-0.54	0.47-0.50	0.51-0.60	0.38-0,6	0.530.58
MgO	0.69	0.23	0.20	0.22	0.206	0.23
CaO	2-4	0.5-1	1,7-2.5	0.61-0.70	0.70-0.80	1.58.65
Na ₂ O	3.2-3.6	4.0-6	5.7-6.1	4-5	6.6-7	3.5-4
K ₂ O	0.80-1	1-2	2-4	3-5	1.9-2.1	1-2
P ₂ O ₅	0.1-0.2	0.08-1	0.09-1	0.08-1	0.1-0.2	0.08-1
L.O.I	6.8	5.668	3.2	3.637	3.2	3.374
Na ₂ O/K ₂ O	5,82	8,77	5,55	9,13	10,6	9,06

Sinterlenen, yeni kompozisyonla hazırlanan numunelerin teorik yoğunlukları helyum gaz piknometresiyle ölçülmüş, bulk yoğunlukları ve su emme değerleri ise, Arşimet yoğunluk ölçümü metoduyla hesaplanmıştır. Numunelerin yığınsal yoğunluk, su emme, % toplam porozite ve % kapalı porozite değerlerini hesaplamaya yönelik kullanılan eşitlikler, Eşitlik (4.2)-(4.5)'te verilmiştir.

$$Yığınsal\ Yoğunluk = \frac{w_k}{w_y - w_a} \times \rho_{su} \quad (4.2)$$

$$\% Su\ Emme = \frac{w_y - w_k}{w_k} \times 100 \quad (4.3)$$

$$\% Toplam\ Porozite = \varepsilon_T = \left(1 - \frac{\rho_{yığınsal}}{\rho_{teorik}}\right) \times 100 \quad (4.4)$$

$$\% Kapalı\ Porozite = \varepsilon_k = \varepsilon_T - \varepsilon_a \quad (4.5)$$

Reçetelerdeki alkali oranlarının numunelerin sinterleme davranışlarına olan etkisi ise, optik dilatometre cihazı (Misura Marka-ODHT) kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin sinterleme davranışlarına, 50°C/dak ile 1250°C sıcaklığa çıkılarak maksimum sıcaklıkta beklemeden sinterleme noktaları bulunarak başlanmıştır. Sinterlemenin en fazla olduğu nokta ve çekme eğrisinin maksimum pike ulaştığı noktada numunelerin sinterleme sıcaklıkları bulunmuştur. Hızlı pişirim programı kullanılarak bu kompozisyonların sinterleme davranışı incelenmiştir. Sinterleme sıcaklığının 10°C altı ve üstü sıcaklıklarda porselen karo rejimi uygulanarak optik dilatometrede bünyelerin sinterleme davranışları incelenmiştir. Reçetelerin maksimum sıcaklıkta 10 dakika bekletilmesinin nedeni bünyede herhangi bir genleşme olup olmadığını görmek içindir. Sinterleme noktasının 10°C altı ve üstü sıcaklıklarında yine aynı rejimde çalışılmasının sebebi ise, numunelerin bu sıcaklık aralıklarında kararlı bir küçülme davranışı gösterip göstermediğini araştırmak içindir.

Çalışmada ayrıca, alkali oranlarının değişimiyle porselen karolarda meydana gelen viskozite değişimleri de ölçülmüştür. Numunelerin viskoziteleri, numune üzerine belirli yük uygulanmasıyla numunede belirli bir deformasyon oluşturarak meydana gelen boyutsal değişim hızı göz önüne alınarak ölçülmüştür. Numunelerin viskoziteleri Termomekanik Analiz Cihazı (TMA, Shimadzu, 60-H) yardımıyla 1N-2N-3N'luk yükler uygulanarak ölçülmüştür. Numunelerde yük

uygulanmasıyla beraber herhangi bir yapışmanın gerçekleşmemesi ve ölçüm esnasında cihaza herhangi bir zarar verilmemesi açısından numune altına ve üstüne platin yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır. Platinin porselen karonun genleşme davranışı sonuçlarını etkilememesi için, aynı rejimde sadece platinin de genleşme eğrileri çekilmiş ve toplam genleşme eğrisinden çıkartılarak sadece porselen karonun küçülme davranışı incelenmiştir. Numunelerin küçülme hızı dikkate alınarak viskozite değerleri (1220°C için) ve sinterleme gerilimleri ölçülmüştür. Ölçülen viskozite değerleri reçetelerdeki alkali oranlarına göre yorumlanmış ve değişen viskozite değerleri ile lekelenme direncinin nasıl değiştiği tartışılmıştır.

Numunelerin mikroyapıları ise taramalı elektron mikroskobu (SEM-Zeiss Evo 50 EP ve ZEISS SUPRA 50 VP) kullanılarak incelenmiştir. Na₂O/K₂O oranının değişimi ile birlikte numunelerin mikroyapılarındaki por aspect oranları, por boyutları ve por boyut dağılımlarındaki değişimler Image J ve Image Analyser görüntü analizi programları kullanılarak en az 400 tane por üzerinden ölçüm yapılarak yorumlanmıştır.

4.5. Sonuçlar ve Tartışma

Porselen karo bünyesinde yer alan hem açık hem de kapalı porların miktarlarının azaltılması açısından, alkali oranı yüksek camsı faz kompozisyonları elde edilebilmesine yönelik, yeni kompozisyonlar hazırlama yoluna gidilmiştir. Hazırlanan reçetelerde sodyum feldispat ve potasyum feldispat oranlarının değişimiyle viskoziteye, mikroyapıya ve buradan da bünyenin leke dayanımında meydana gelen değişimler yorumlanmıştır.

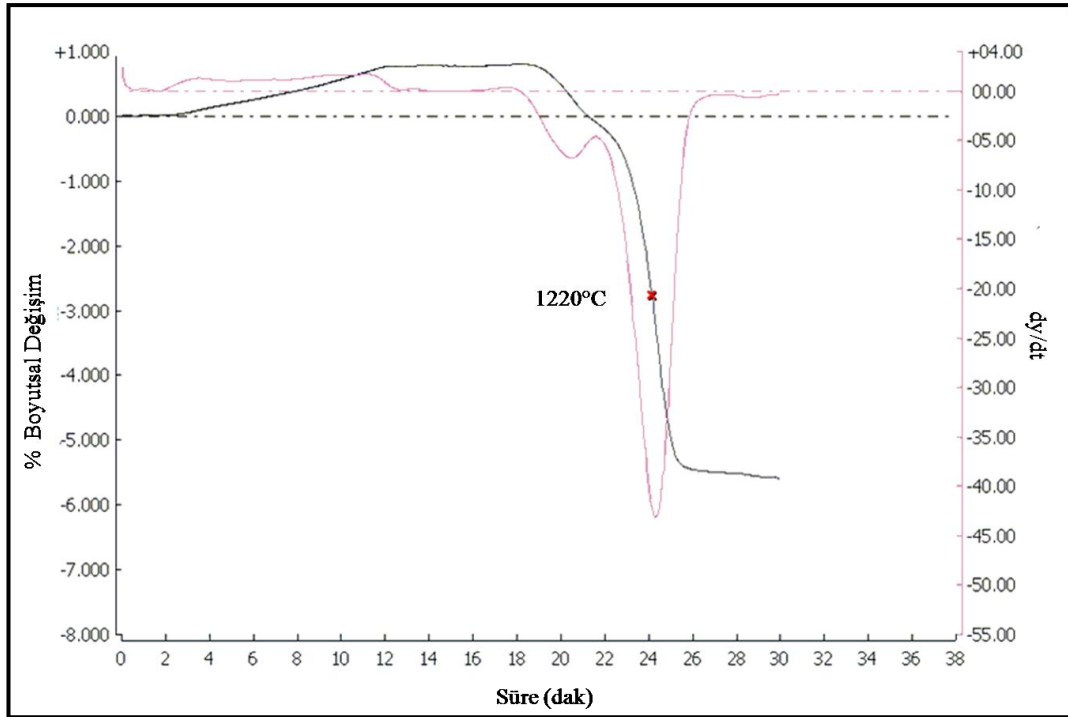
Standart porselen karo bünyesinin sahip olduğu $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı yaklaşık olarak 5,8'dir. Bu kompozisyonun optik dilatometrede sinterleme sıcaklığı 1220°C bulunmuştur (Şekil 4.2). 1220°C 'de ısıtma rejimi uygulanan standart bünyenin optik dilatometre eğrisi (Şekil 4.3)'de verilmiştir. Bu eğriden de görüleceği üzere, numeneye pişirim programının uygulanmasıyla birlikte numunede çekme davranışı incelenmektedir. Numunenin sinterlenmesi esnasında 400°C - 850°C civarında numunenin boyutunda bir artış söz konusudur, bu özellikle kuvarsın faz dönüşümü esnasında meydana gelen hacimsel artıştan kaynaklanmaktadır. 900°C - 1150°C arasında numunede çekme hızı artmış ve 1200°C 'ye ulaşıldığında yüzde çekme miktarı maksimum değere ulaşmıştır. Numunede sıcaklık programının uygulanmasından sonra numunedeki toplam küçülme miktarı yaklaşık %7,6'dır. Bu bünyeye ait su emme değeri yaklaşık olarak %0,03'tür.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı yaklaşık olarak 8,8 olarak çalışılan N1 reçetesinin sinterleme sıcaklığını gösteren eğri (Şekil 4.4)'de verilmiştir. Numunenin optik dilatometre analizi sonucu sinterleme sıcaklığı 1220°C bulunmuştur. N1 reçetesinin optik dilatometrede tespit edilen sinterleme sıcaklığının 10°C altı ve üstü sıcaklıklarında da sinterleme davranışları incelenmiştir (Şekil 4.5). Çekilen bu optik dilatometre eğrileri ile farklı sıcaklıklarda numunenin çekme miktarındaki değişimler incelenmiştir. 1210°C 'de numunedeki çekme miktarı yaklaşık olarak %6,3'tür. Numunenin sinterleme sıcaklığında (1220°C) sahip olduğu çekme miktarı yaklaşık olarak %8,3'tür. Sinterleme sıcaklığının 10°C üzerinde (1230°C) çekme miktarı ise, %11,2'dir. Sıcaklığın artması ile birlikte numunelerdeki çekme miktarında bir artış söz konusudur. Numunelerin çekme

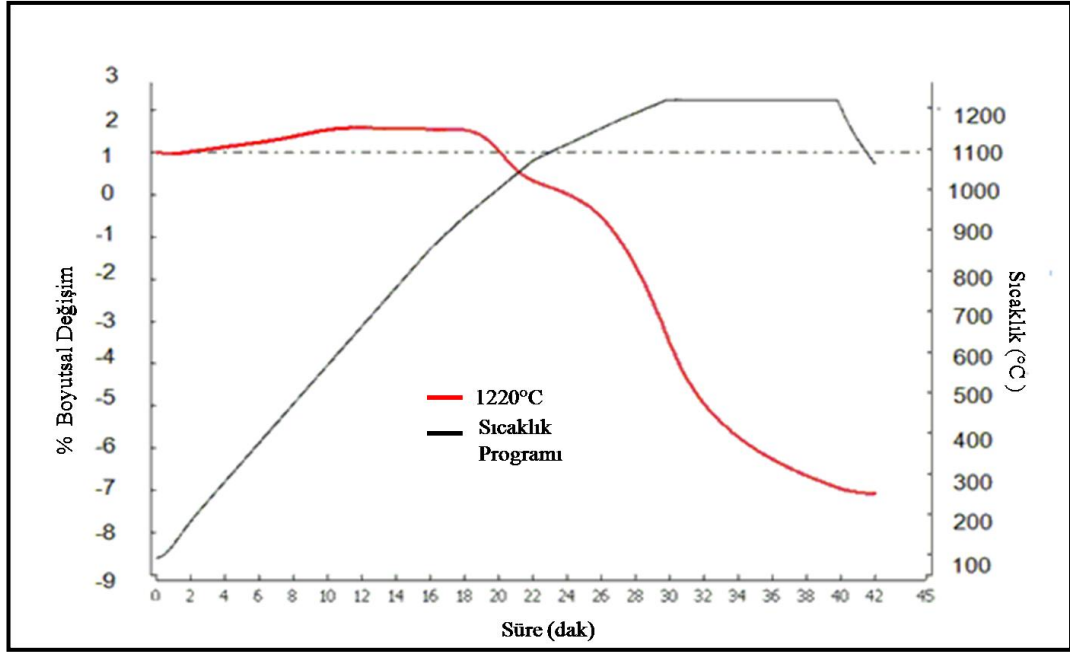
davranışlarını açıklayabilmek içasından bu sıcaklıklarda sahip oldukları viskozite değerleri de önem taşımaktadır. 1210°C’de bu kompozisyonun viskozite değeri yaklaşık olarak $10^{8,72}P$, 1220°C’de $10^{8,67}P$, 1230°C’de ise, yaklaşık olarak $10^{8,2}P$ ’dir. Dolayısıyla numunenin viskozitesi sıcaklık artıkça azalmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte numunenin akış özelliklerinde artış söz konusu olmaktadır. Bu bünyenin sinterleme sıcaklığında su emme değeri yaklaşık olarak %0’dır. Maksimum sıcaklıkta 10 dakika beklenilmesine rağmen bünyede herhangi bir genleşme (şişme) görülmemiştir. Bu reçete ile hazırlanan numunelerin leke dayanımı yüksektir, renk değişim değeri (ΔE) 0,5’ten küçüktür.

N2 reçetesinde Na_2O/K_2O oranı yaklaşık olarak 5,5’dir. Bu reçetede N1 reçetesine göre sodyum feldispat miktarı %7 azaltılmış, potasyum feldispat miktarı ise % 2 arttırılmıştır. Optik dilatometre analizinde bu bünyenin sinterleme sıcaklığı 1222°C bulunmuştur (Şekil 4.6). Bünyenin bu sıcaklıkta ve bu sıcaklığın 10°C üstü ve 10°C altı sıcaklıklarında elde edilen optik dilatometre analizi Şekil 4.7’de verilmiştir. Numunenin 1222°C’de çekme miktarı % 7,1; 1232°C’de çekme miktarı % 7,3’dür. 1212°C’de numunenin çekme miktarı yaklaşık olarak %10,2’dir. Numunede sıcaklığın düşmesiyle çekme miktarında artış görülmektedir. Bünyenin daha düşük sıcaklıkta daha fazla miktarda çekmesi, bu sıcaklık ve sürede bünye içinde hapsolan porların daha fazla atılabilmesine olanak sağlandığı anlamına gelebilir. Dolayısıyla bu sıcaklık ve sürede porların daha fazla elimine edildiği ve bünyenin bu yüzden çekmeye devam ettiği söylenilebilir. Bunun nedenini anlayabilmek ve bu sonuçları yorumlayabilmek için bu kompozisyon için belirlenen bu sıcaklıklarda viskozite değerlerinin belirlenmesinin gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. 1232°C’de numunenin ölçülen viskozite değeri yaklaşık olarak $10^{10,42}P$, 1222°C’de $10^{10,35}P$ ve 1212°C’de $10^{10,23}P$ ’dir. Bu sonuçlara baktığımızda sıcaklık artışıyla birlikte viskozite değeri azalmamış, aksine sıcaklığın düşmesiyle numunede çekme miktarında artış gözlenmiştir. Düşük sıcaklıktan numunenin çekmeye devam etmesi sinterlenme esnasında numune içinde kalan porların sistemden uzaklaşmaya devam etmesidir. Bu sıcaklıkta kompozisyonun sahip olduğu viskozite değeri ($10^{10,23}P$); 1232°C ($10^{10,42}P$) ve 1222°C’de sahip olduğu viskozite ($10^{10,35}P$) değerinden küçüktür. Bu kompozisyon için sıcaklığın azalmasına rağmen

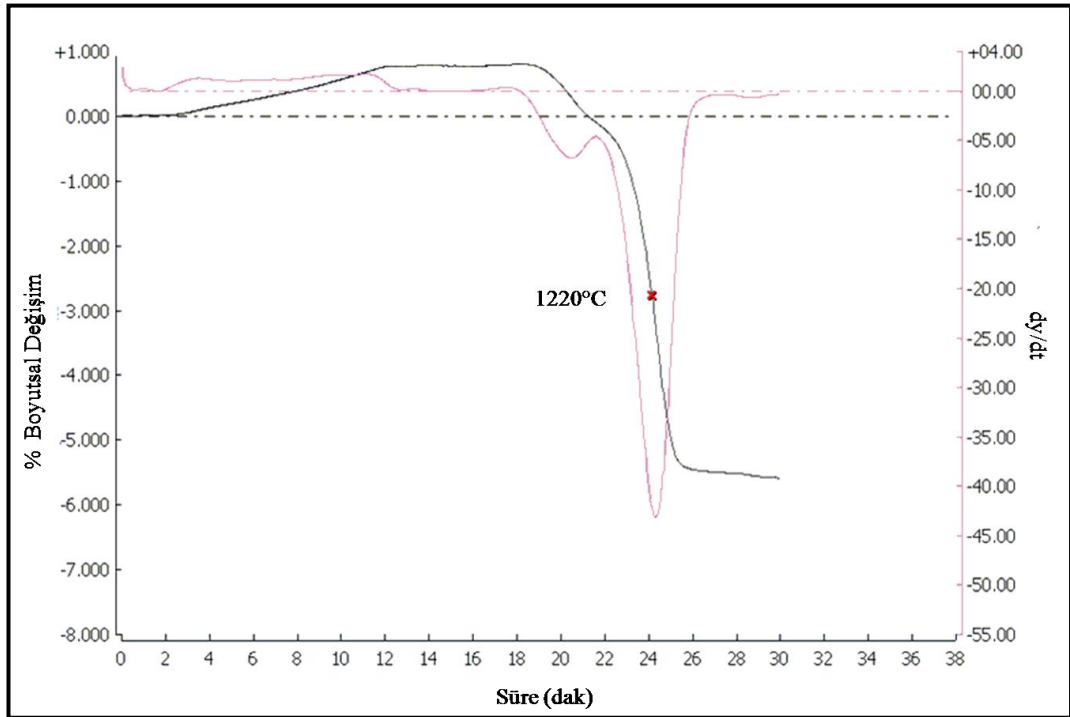
viskozite değeri de bir düşüş söz konusudur. Dolayısıyla bu viskozite değeri bu numune porlar daha iyi uzaklaştırılmaktadır. Sıcaklığın azalması ile viskozitedeki azalma bu sıcaklıkta bu kompozisyon için gerekli akış özelliğinin sağlanması şeklinde yorumlanabilir. Bu kompozisyon için sıcaklık, viskozite için baskın parametre olmayıp, hammaddelerin çözünme mekanizmaları kritik faktör olabilir. Yani; sıcaklığın artmasıyla birlikte viskozite değerindeki artış, sistemde kuvarsın bu kompozisyon için yüksek sıcaklıkta daha fazla çözünmesinden kaynaklanabilir. Diğer taraftan, maksimum sıcaklıkta 10 dakika beklenilmesi sonucunda bünyede herhangi bir genleşme (şişme) görülmemiştir. N2 reçetesinin 1220°C’de pişme sonrasında sahip olduğu su emme değeri ~%0,03’tür. Bu reçete ile hazırlanan numunelerin leke dayanımı düşüktür, renk değişim değeri (ΔE) 0,5’ten büyüktür.



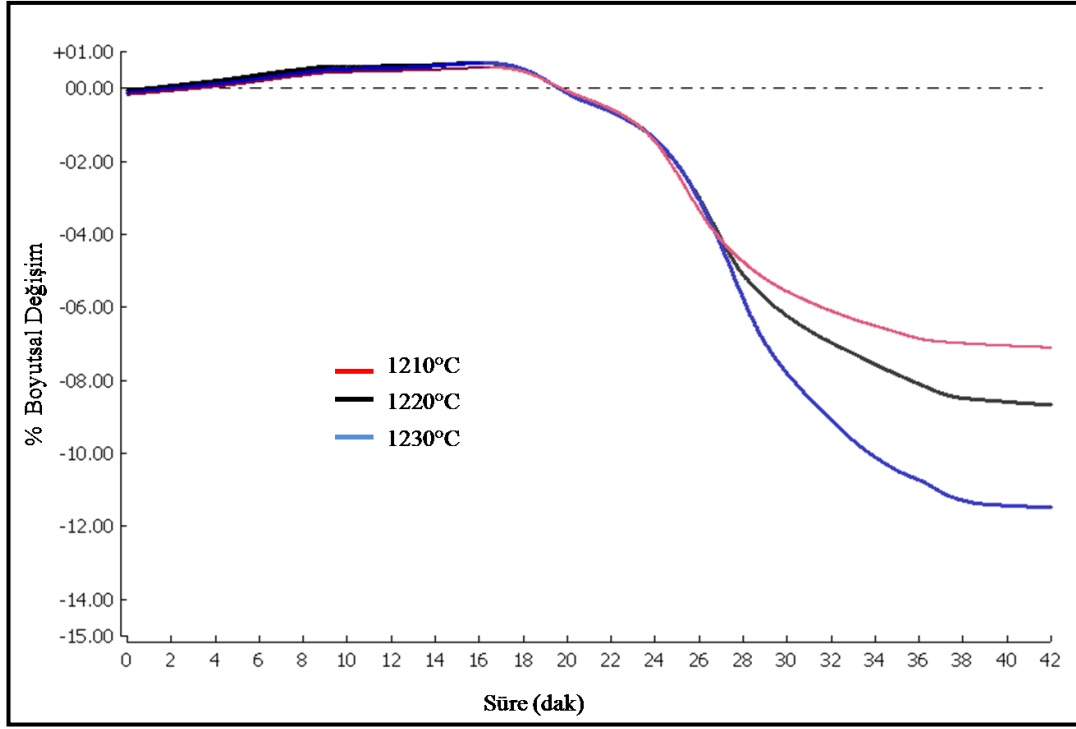
Şekil 4.2. Standart olarak belirlenen kompozisyonunun sinterleme sıcaklığının belirlenmesine ait grafik



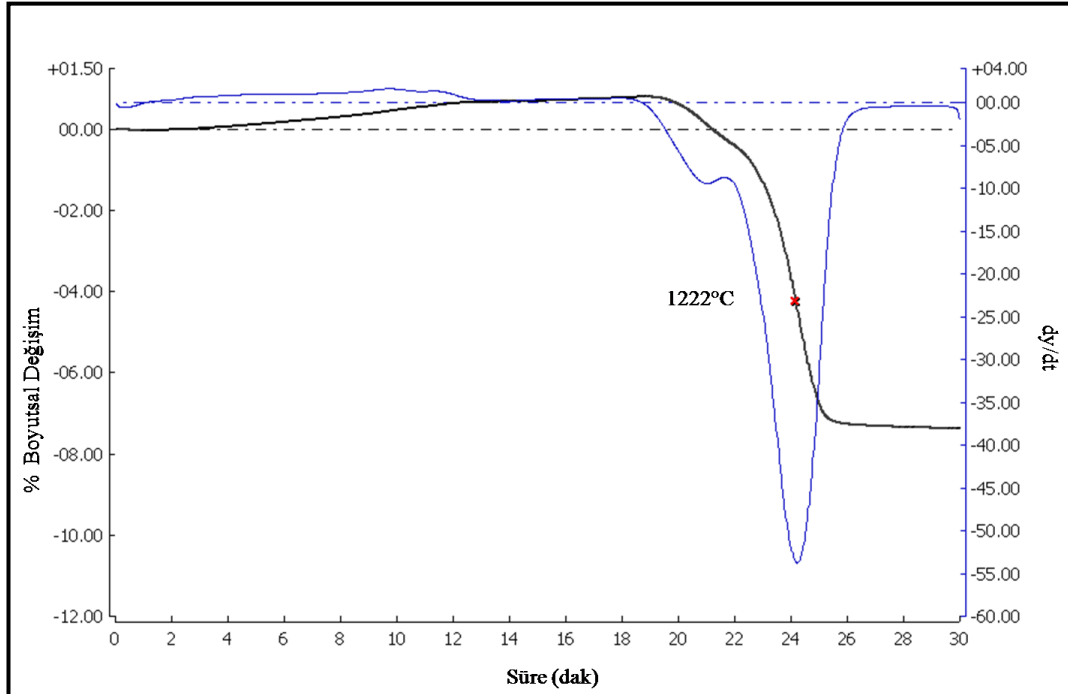
Şekil 4.3. Standart kompozisyonuna ait ısıtma programı uygulanan numuneye ait grafik



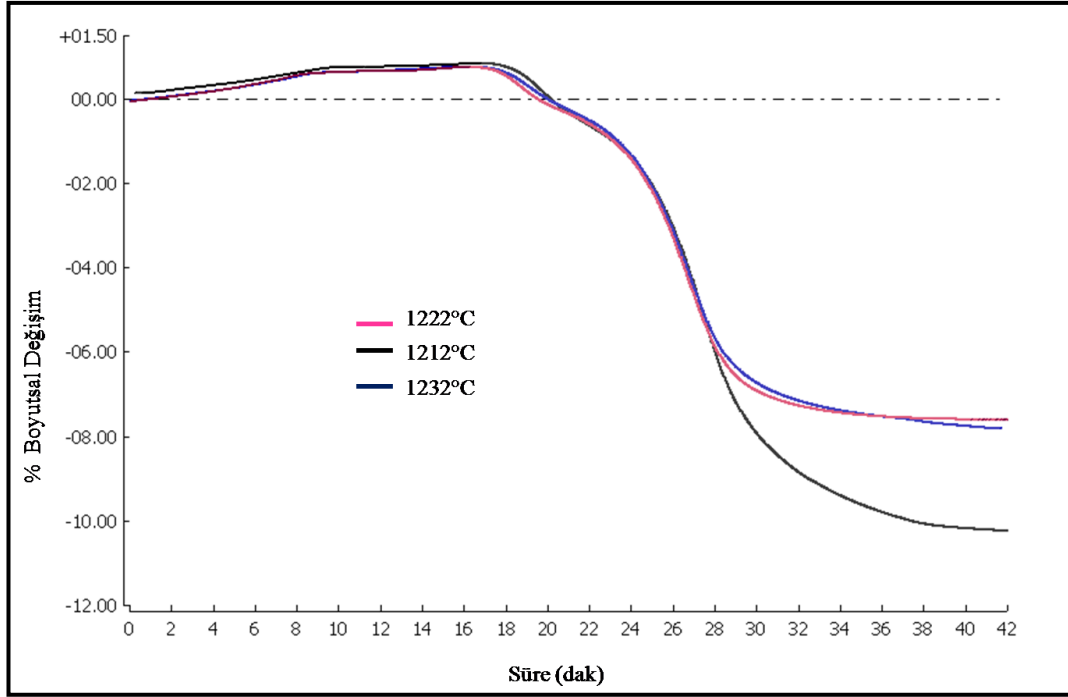
Şekil 4.4. N1 reçetesinin sinterleme sıcaklığının belirlenmesine ait grafik



Şekil 4.5. N1 reçetesinin 1210-1220-1230°C'de gösterdiği sinterleme davranışlarını gösteren grafik

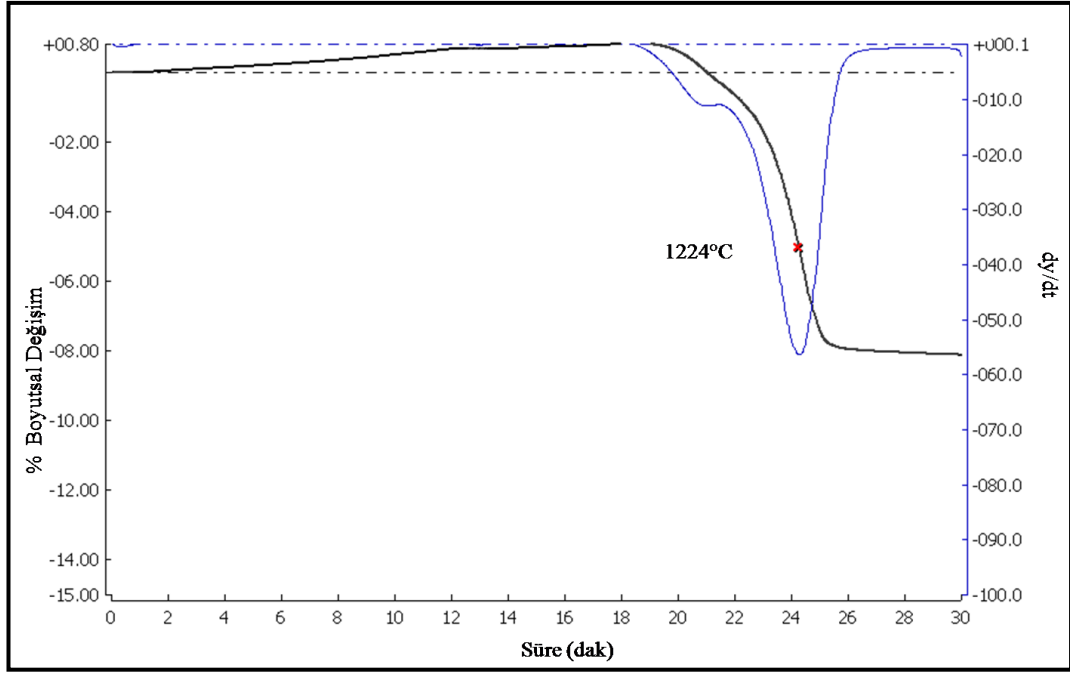


Şekil 4.6. N2 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığının belirlenmesine ait grafik

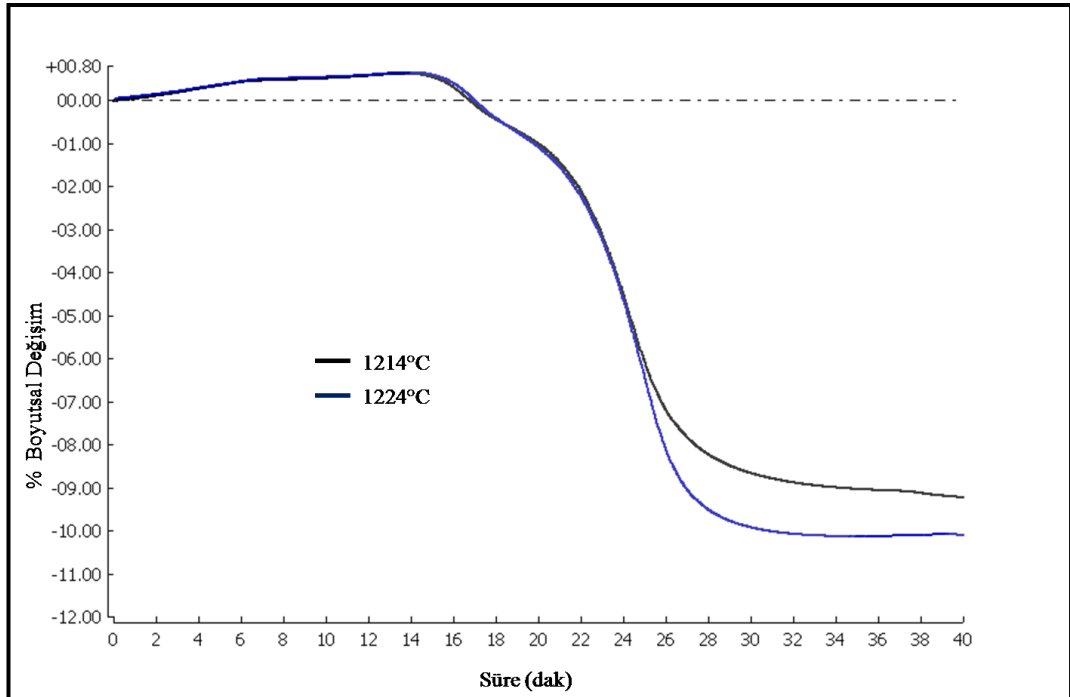


Şekil 4.7. N2 kompozisyonuna ait optik dilatometre eğrileri

N3 reçetesinde ise, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 9,1 olarak çalışılmıştır. Optik dilatometre analizinde bu bünynenin sinterleme sıcaklığı 1224°C bulunmuştur (Şekil 4.8). 1224°C ve 1214°C sıcaklıklardaki sinterleme eğrileri ise Şekil 4.9’da verilmiştir. Bu numunenin 1214°C ’de çekme miktarı %8,9; 1224°C ’de çekme miktarı %10,1’dir. Bu numunenin 1214°C ’de sahip olduğu viskozite değeri yaklaşık olarak $10^{8,42}\text{P}$, 1224°C ’de sahip olduğu viskozite değeri yaklaşık olarak $10^{8,20}\text{P}$ ’dir. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte numunenin yüzde çekme miktarında bir artış söz konusudur. Viskozite değerlerine bakıldığında da, sıcaklığın artışı ile viskozite değerlerinde bir azalma eğilimi göze çarpmaktadır.

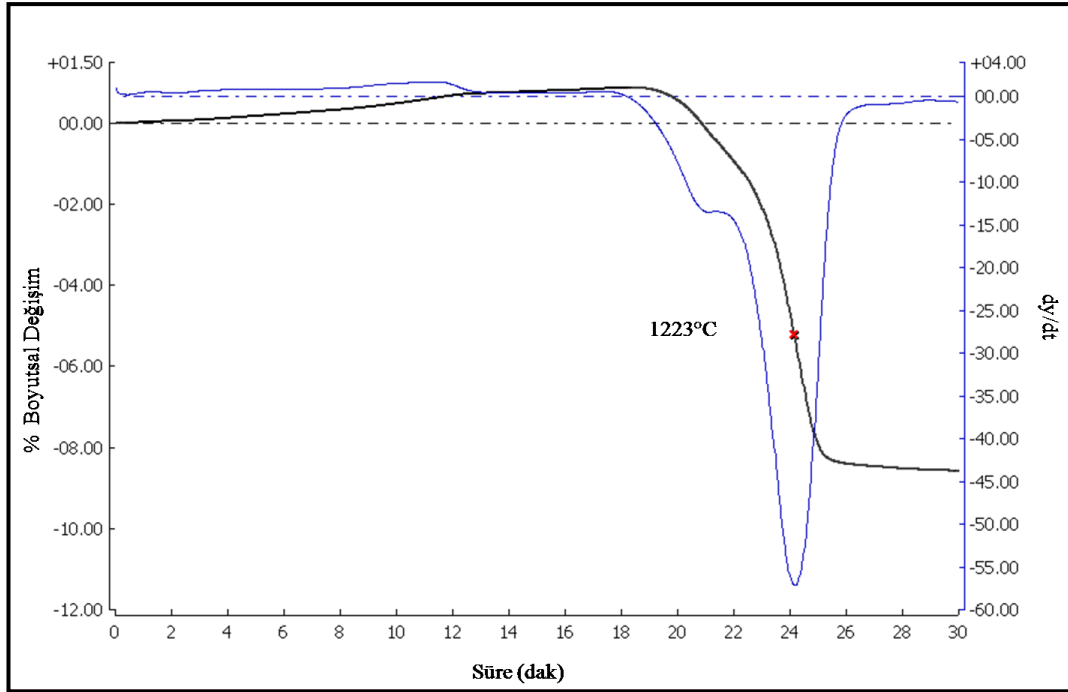


Şekil 4.8. N3 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığının belirlenmesine ait grafik

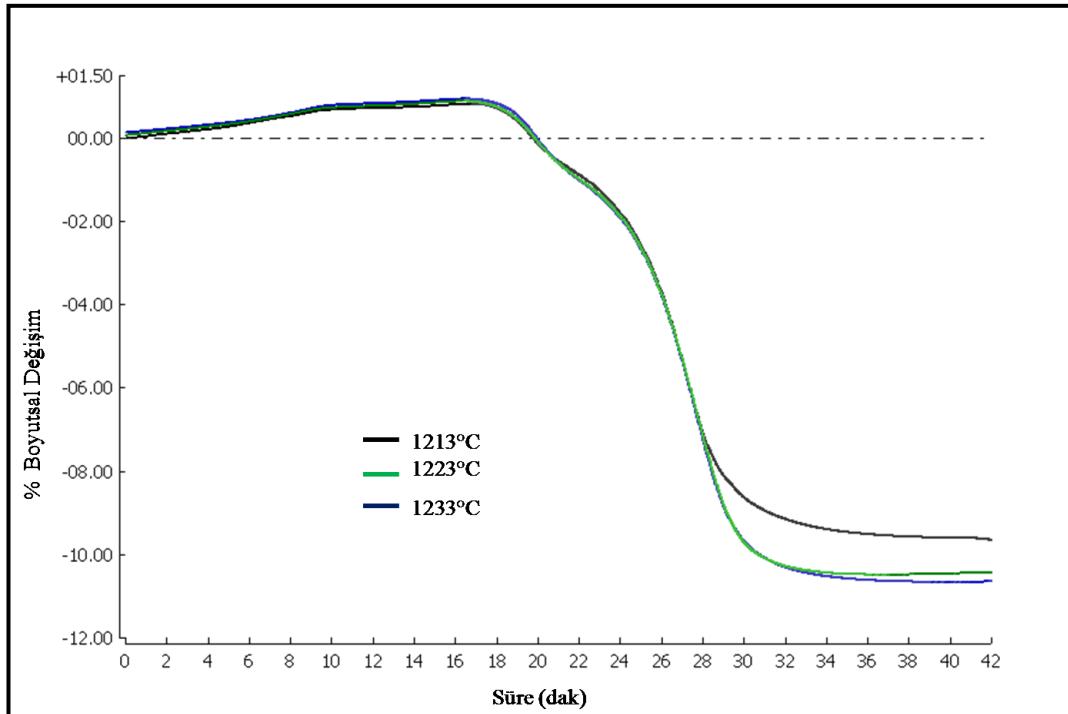


Şekil 4.9. N3 kompozisyonuna ait çeşitli sıcaklıklarda çekilen optik dilatometre eğrileri

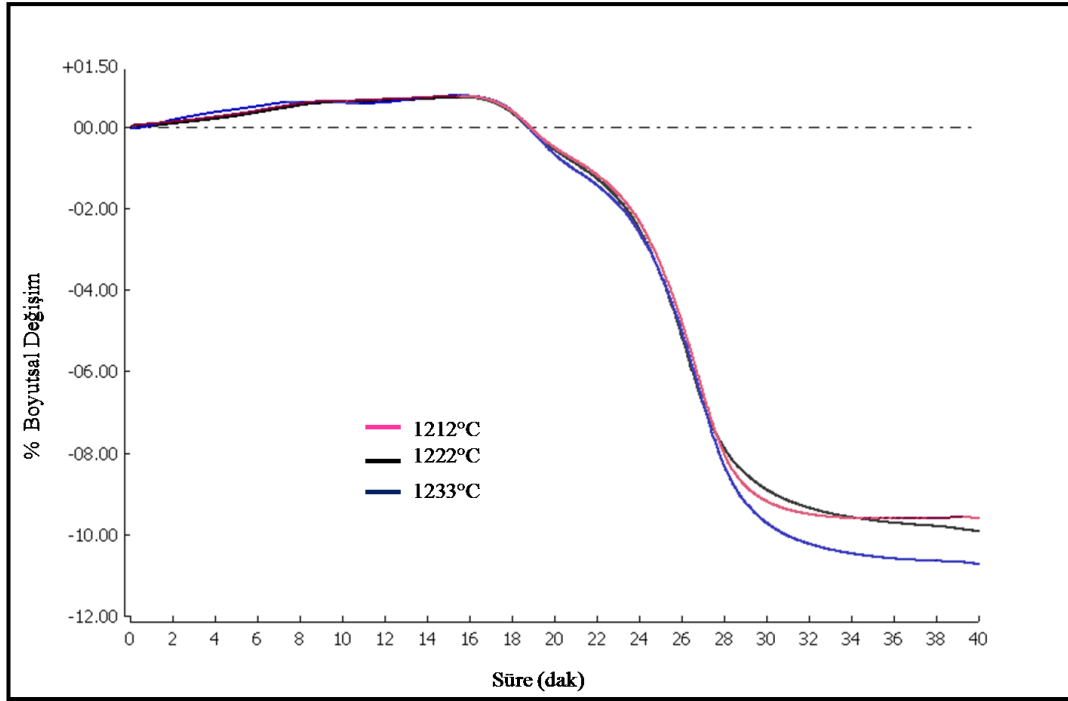
N4 reçetesinde ise, Na₂O/K₂O oranı 10,6 olarak çalışılmıştır. Optik dilatometre analizinde bu bünyenin sinterleme sıcaklığı 1223 C bulunmuştur (şekil 4.10). Bu kompozisyon ile hazırlanan bünyelerin; sinterleme sıcaklığının 10 C altı ve 10 C üstü sıcaklıklarda sahip oldukları sinterleme davranışları şekil 4.11’de verilmiştir. 1213 C’de numunenin çekme miktarı %9,8, 1223 C’de çekme miktarı %10,5’tir. Bu numunenin 1213 C’de sahip olduğu viskozite değeri 10^{8,2} P, 1233 C’de sahip olduğu viskozite değeri 10^{7,93} P’dir. Burada da görüldüğü üzere sıcaklık artışı ile birlikte viskozitede düşüş söz konusudur. N5 reçetesinde ise, alkali oranı 9,06 değerinde çalışılmıştır. Bu reçeteye ait sinterleme sıcaklığının 10 C altı ve üstünde çekilen optik dilatometre eğrileri şekil 4.12’de verilmiştir. Numunenin 1212 C’de çekme miktarı yaklaşık olarak %9 ve 1232 C’de çekme miktarı yaklaşık %11, ‘dir. Bu numunenin 1212 C’deki viskozite değeri 10^{8,62}P ve 1232 C’deki viskozite değeri 10^{8,33}P’dir.



Şekil 4.10. N4 kompozisyonunun sinterleme sıcaklığının belirlenmesine ait grafik



Şekil 4.11. N4 kompozisyonuna ait optik dilatometre eğrileri



Şekil 4.12. N5 kompozisyonuna ait optik dilatometre eğrileri

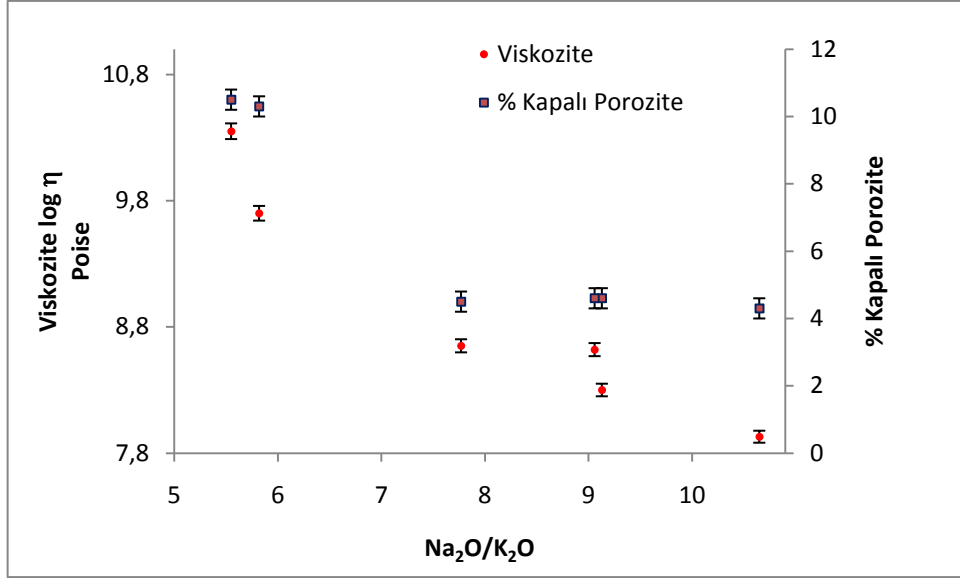
Hazırlanan reçetelerde sodyum feldispat ve potasyum feldispat oranlarının değişimiyle birlikte değişen sodyum oksit (Na_2O) ve potasyum oksit (K_2O) değişimlerine göre, numunelerde değişen kapalı porozite miktarları, suyla temizleme sonrası renk değişim değerleri (ΔE), yine bu oranların değişimiyle birlikte bünynenin viskozitesindeki değişime bağlı olarak numunelerdeki lekelenme sonucu renk değişimleri de incelenmiştir. Numuneler, rulolu fırında 1220°C 'de pişirilmiştir. Bundan dolayı, numunelerin bu sıcaklıkta sahip oldukları viskozite değerleri önem kazanmaktadır. Bu nedenle kompozisyonların 1220°C 'de sahip oldukları viskozite değerleri dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.3. Çalışılan kompozisyonlarla hazırlanan porselen karo tabletlerine ve standart porselen karo bünye tabletlerine ait teknolojik özellikler

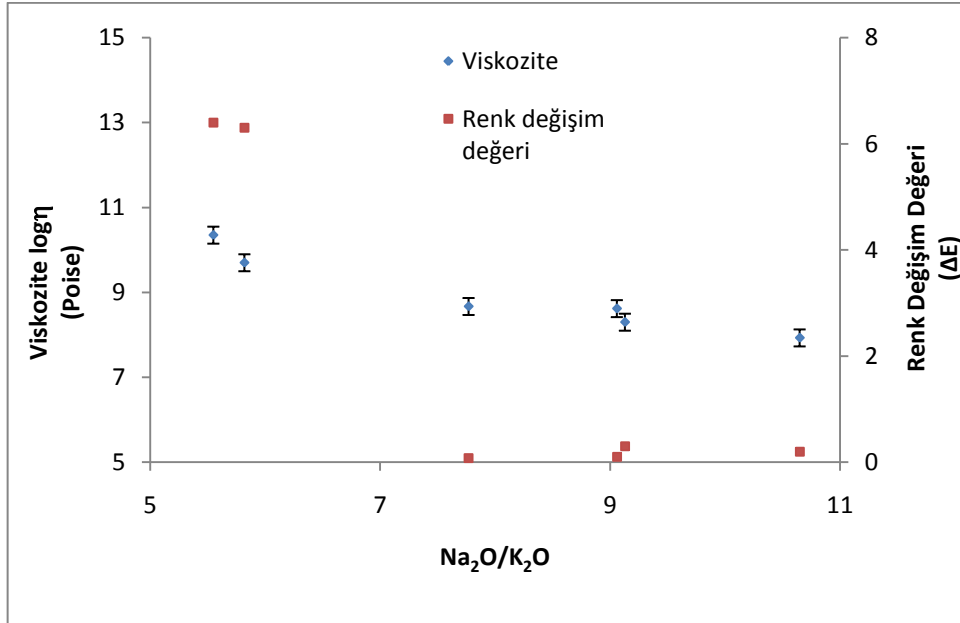
	KOMPOZİSYONLAR					
Özellikler	STD	N1	N2	N3	N4	N5
Na ₂ O/K ₂ O	5,8	8,8	5,5	9,1	10,6	9,1
Su Emme (%)	0,03	~0	~0,03	~0,005	~0	~0
Kapalı Porozite (%)	10,3	4,5	10,5	4,6	4,3	4,6
Viskozite (Poise) (1220°C)	10 ^{9,7}	10 ^{8,67}	10 ^{10,35}	10 ^{8,30}	10 ^{7,95}	10 ^{8,62}
Sinterleme Gerilimleri (σ_s) (MPa)	0,25	0,40	0,19	0,48	0,55	0,45
(%) Toplam Küçülme (1220°C)	7,6	8,3	7,2	9,12	10,1	10
ΔE (renk değişim değeri)	>0,5	<0,5	>0,5	<0,5	<0,5	<0,5

Reçetelerdeki alkali oranlarının değişimi ile birlikte, tek eksenli viskozite değişim değerleri Şekil 4.13'teki grafikte gösterilmektedir. Reçetelerdeki sodyum oksit ve potasyum oksit oranındaki değişimle beraber porselen karo bünyenin viskozitesinde belirgin değişimler gözlemlenmiştir. Reçetelerde çalışılan Na₂O/K₂O oranı arttıkça tek eksenli viskozite değerleri azalmakta, dolayısıyla camsı fazın akışkanlığı artmaktadır. Artan bu akışla birlikte numunede meydana gelen sinterleme geriliminde de artış söz konusudur. Örneğin viskozitesi 10^{10,35}P olan sistemin sahip olduğu sinterleme gerilimi 0,19 MPa iken; viskozitesi 10^{7,95}P olan sistemin sahip olduğu sinterleme gerilimi 0,55 MPa'dır.

Reçetelerdeki alkali oranlarının değişimi ile birlikte, tek eksenli viskozite değişim değerleri ve bünyelerdeki kapalı porozite miktarları gösterilmektedir. Numunelerde alkali oranlarının artışıyla beraber viskozite miktarı azalmış ve bünyede kalan kapalı porozite miktarında da azalma görülmüştür. Bu karolarda camsı fazın viskozitesinin azalmasıyla birlikte kapalı porozite miktarındaki azalma, numunelerde porların uzaklaştığı şeklinde yorumlanabilir (Şekil 4.14).



Şekil 4.13. Reçetelerdeki Na₂O/K₂O oranına bağlı olarak numunelerdeki tek eksenli viskozite (1220°C) ve % kapalı porozite değerlerini gösteren grafik



Şekil 4.14. Reçetelerdeki Na₂O/K₂O oranına bağlı olarak numunelerdeki tek eksenli viskozite ve su ile temizlenmesi sonucu renk değişim değerlerini gösteren grafik

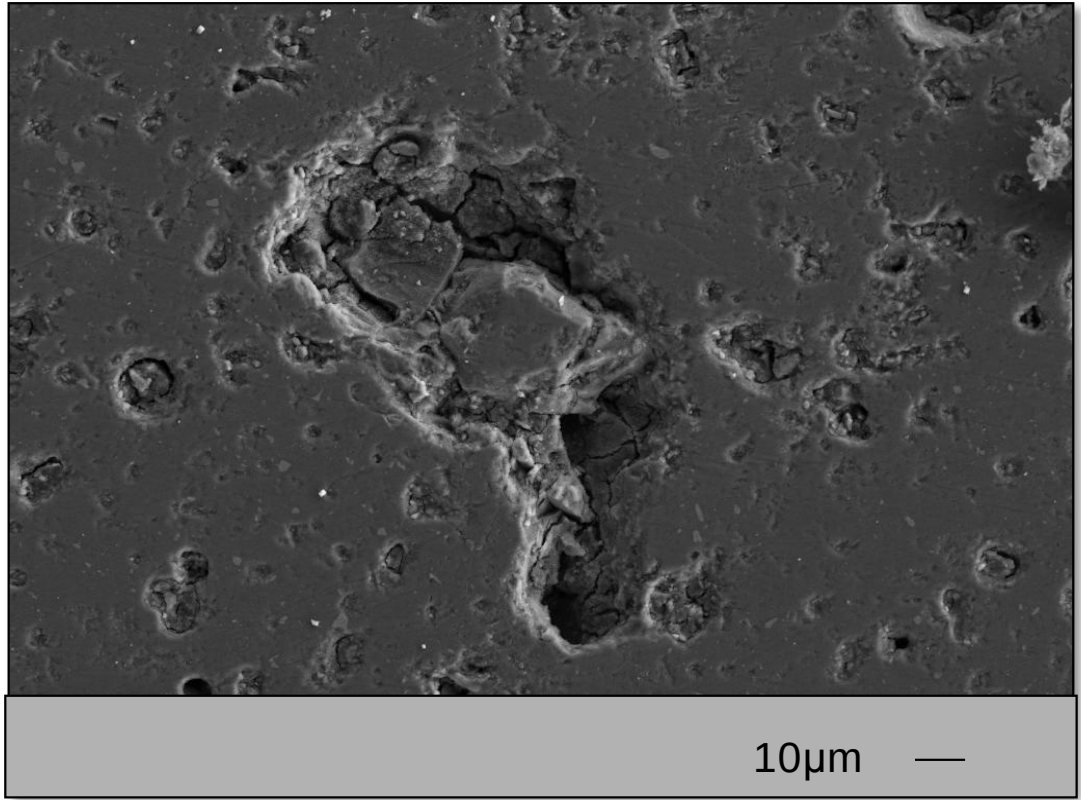
Literatürdeki çalışmalara baktığımızda da çalışmanın bu bölümünde elde edilen sonuçlar tutarlılık göstermektedir. Raimondo ve ark. [86] yaptıkları çalışmada yeni bir teknik olan piropplastik deformasyonla şekillendirilen özel tasarım karoların fleksimetre cihazı yardımıyla viskozite değişimleri ölçülmüştür. Reçetelerdeki alkali oranlarının artışı ile beraber viskozite değerlerinde azalma görülmüş, deneysel sürünme hızı sabitinde artış meydana gelmiştir. Salem ve ark. [48] yaptığı bir başka çalışmada ise, porselen karo reçetesinde ergitici olarak nefelin siyanit kullanılmış ve bünyede sinterleme davranışı optik dilatometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Numunelerde ergitici miktarının artışıyla beraber reaksiyon hız sabitinde ve çekme miktarlarında artış görülmüştür.

Numunelerin alkali oranlarının değişimiyle birlikte mikroyapılarındaki değişim de incelenmiştir. Standart kompozisyona ait ve bünyesinde leke tutan mikroyapı Şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. Standart kompozisyonda oldukça düzensiz şekilli porlar, kılcal çatlaklar dikkat çekmektedir. Alkali oranının artırılması ile elde edilen reçetelerden biri olan, N1 reçetesine ait mikroyapı görüntüsü Şekil 4.17'de verilmiştir. N5 reçetesiyle hazırlanan, numunenin mikroyapı görüntüsü de Şekil 4.18'de yer almaktadır. Her iki mikroyapıda da boyutları yaklaşık olarak 5 µm'den küçük olan küresel şekilli porlar dikkat çekmektedir. Her iki numunenin mikroyapısında kaba porlar yer almamaktadır. N2 reçetesiyle hazırlanan numunenin sahip olduğu mikroyapı görüntüsü Şekil 4.19 ve 4.20'de yer almaktadır. Bu numunenin mikroyapısında da oldukça düzensiz şekilli porlar yer almaktadır ve bu numune de leke tutmaktadır. Alkali oranı yaklaşık olarak ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) 10,6 olarak çalışılan N4 reçetesi ile hazırlanan numunenin sahip olduğu mikroyapı görüntüsü Şekil 4.21'de verilmiştir. Bu mikroyapıda porların boyutları yaklaşık 2-4 µm arasında yer alan porlar yer almaktadır ve porlar küreselleşmiştir.

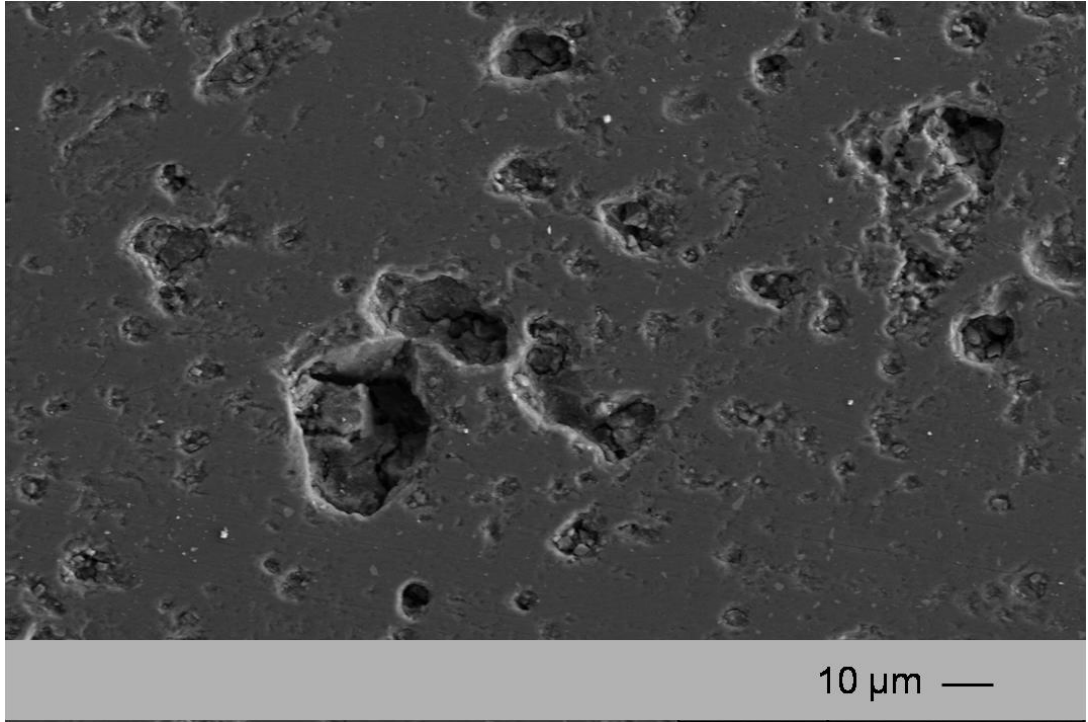
Dondi ve ark. [7] yaptığı bir çalışmada, parlatılmış porselen karoların lekelenme davranışları yüzeydeki por şekillerine bağlı olduğunu ve küresel porların daha kolay temizlenebildiğini belirtmişlerdir. N1, N4 ve N5 reçeteleriyle hazırlanan numunelerin mikroyapılarında da por boyutları oldukça küçük (2-4 μm) ve porlar küresele yakındır. Ayrıca bu çalışmanın ikinci bölümünde de, lekelenmeye neden olan ana parametrelerden birinin por boy/en oranı olduğu bulunmuştur. Boy/en oranı 4'ten büyük olan porların bünyede yer alan miktarlarının artışıyla lekelenme dayanımı olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu etkileri de göz önünde bulundurarak, standart reçete ile yeni hazırlanan reçetelerin mikroyapı analizleri de yapılmıştır. Şekil 4.22'de görüldüğü üzere, kompozisyonda kullanılan alkali oranlarının artışıyla aspekt oranı 1 olan küresel porların sayısı artmıştır, bu da porların yuvarlaklaştığını ve daha kolay temizlenebilir sınıfına dahil olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, alkali oranının artışıyla beraber, numunedeki kılcal çatlak olarak sınıflandırılan aspekt oranı 4'ten büyük olan porların sayısında bir azalma görülmektedir. Bu da bu karonun mikroyapı analizi de göz önüne alındığında, daha kolay temizlenebileceğini göstermektedir. Aspekt oranı 4'ten büyük olan porların genellikle kalıntı kuvars ve feldispat tanelerinin etrafında yer aldığı düşünülürse [7,87], alkali oranının artmasıyla, sistemde kuvarsın ya da feldispatın daha iyi çözündüğü ve bu yüzden daha az kılcal çatlak görüldüğü şeklinde yorumlanabilir.

Alkali oranının farklılaşmasıyla mikroyapının değişmesinin en önemli nedeni değişen camsı fazın viskozitesidir. Viskozitenin azalmasıyla bünyede daha homojen bir akış ile porların sistemden uzaklaşması sağlanmış olabilir. Yapılan ölçümler sonunda kompozisyonla birlikte değişen bünyenin viskozitesi de ölçülmüştür. Çalışılan kompozisyonların 1220°C'de sahip oldukları viskozite değerleri aralıkları $10^{7,95}\text{P}$ ile $10^{10,35}\text{P}$ arasında değişmektedir. Mikroyapı görüntülerine ve renk değişim sonuçlarına bakıldığında alkali oranı ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) yüksek sistemler daha kolay temizlenmekte ve daha az leke tutmaktadır (N1, N4, N5 kompozisyonları). Ancak, fazla miktarda alkali oranının ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) artışı bazı problemlere neden olabilir. Kompozisyonlarda yer alan alkali oranlarının ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) artışıyla viskozite hızlı bir şekilde düşebilir. Bu da numunelerde deformasyon problemine neden olur. Özellikle rulolu fırınlarda, hızlı pişirim

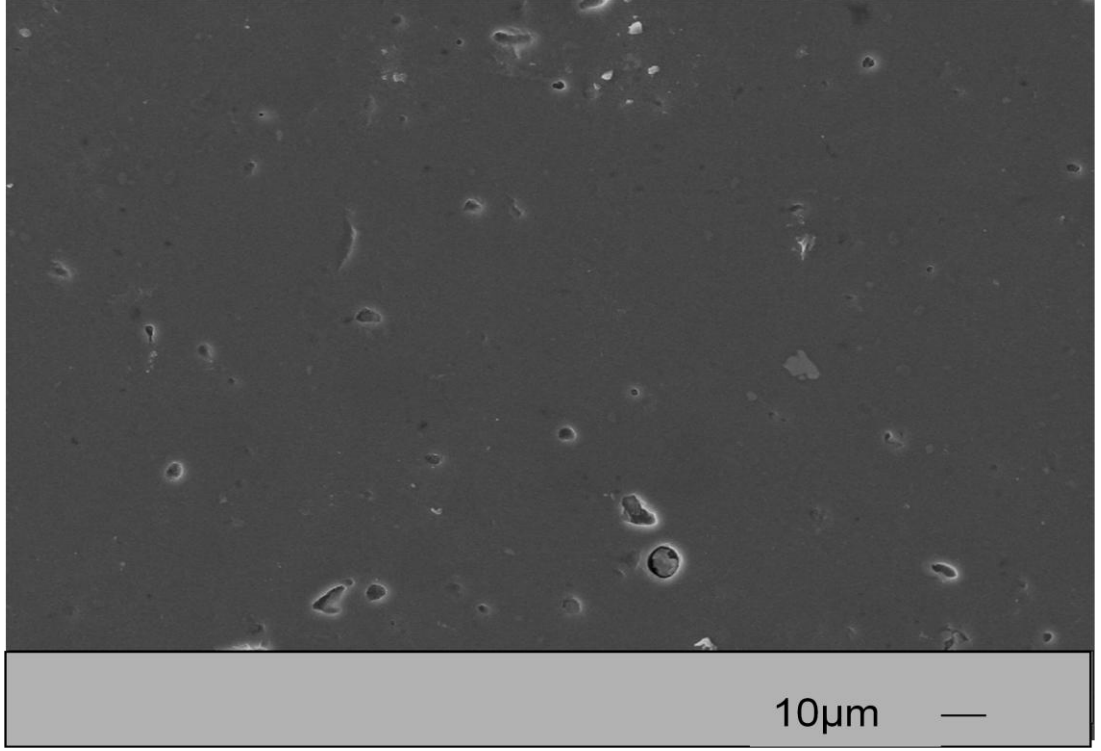
programı ile pişirilen porselen karolarda, pişirim esnasında porselen karolar fırın rulolarının izini alabilmektedirler. Bu yüzden camsı fazın viskozite değerlerinin belirli bir aralıkta olması gerekmektedir. Standart bünye reçetesiyle pişirilen numuneye ait karo görüntüsü Şekil 4.23'te verilmiştir. Numunede deformasyon söz konusu değildir. Ancak bu numune leke tutmaktadır ($\Delta E \sim 6.4$). Viskozite değeri 8P altında olan N4 numunesinde ($\eta = 10^{7,95}$ Poise) renk değişim değeri 0,5'in altındadır, ancak numunede meydana gelen deformasyon Şekil 4.24'te görülmektedir. Bu nedenle camsı faz viskozitesi, çalışılan bu sistem için ($\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$) viskozite 1220°C 'de 10^8P 'nin altında olduğunda numuneler deforme olmaktadır.



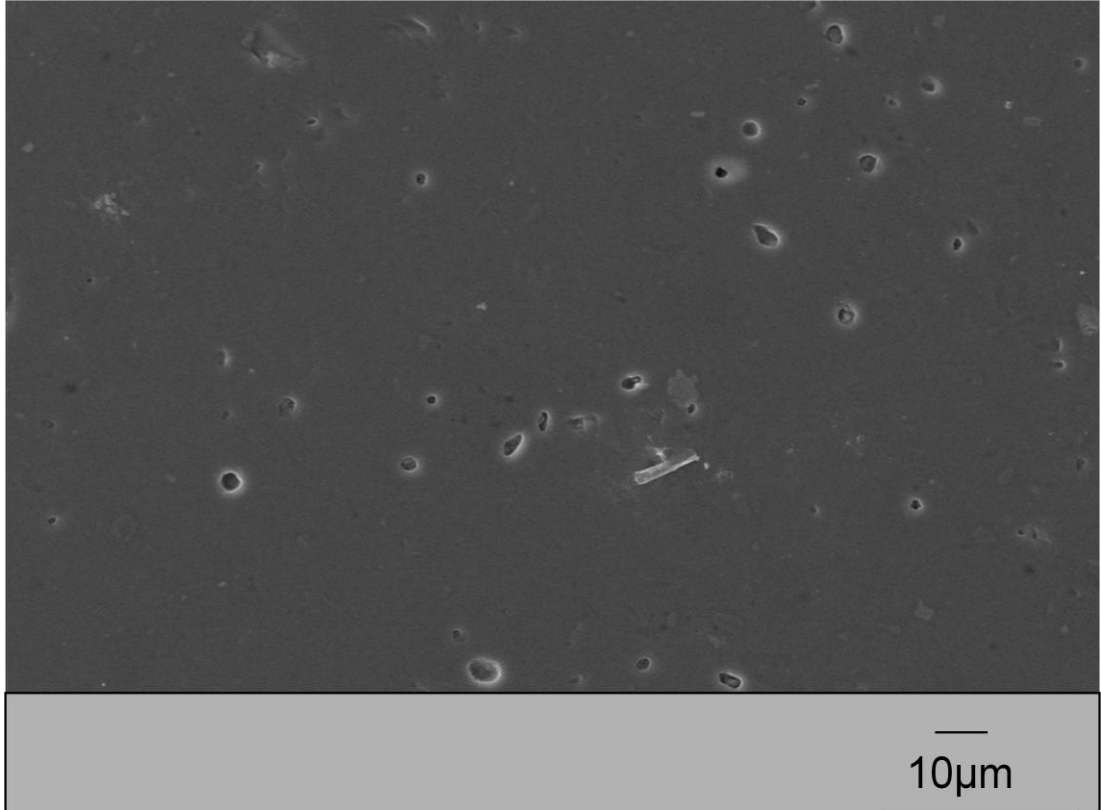
Şekil 4.15. Standart kompozisyona ait bünyenin mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 5.8)



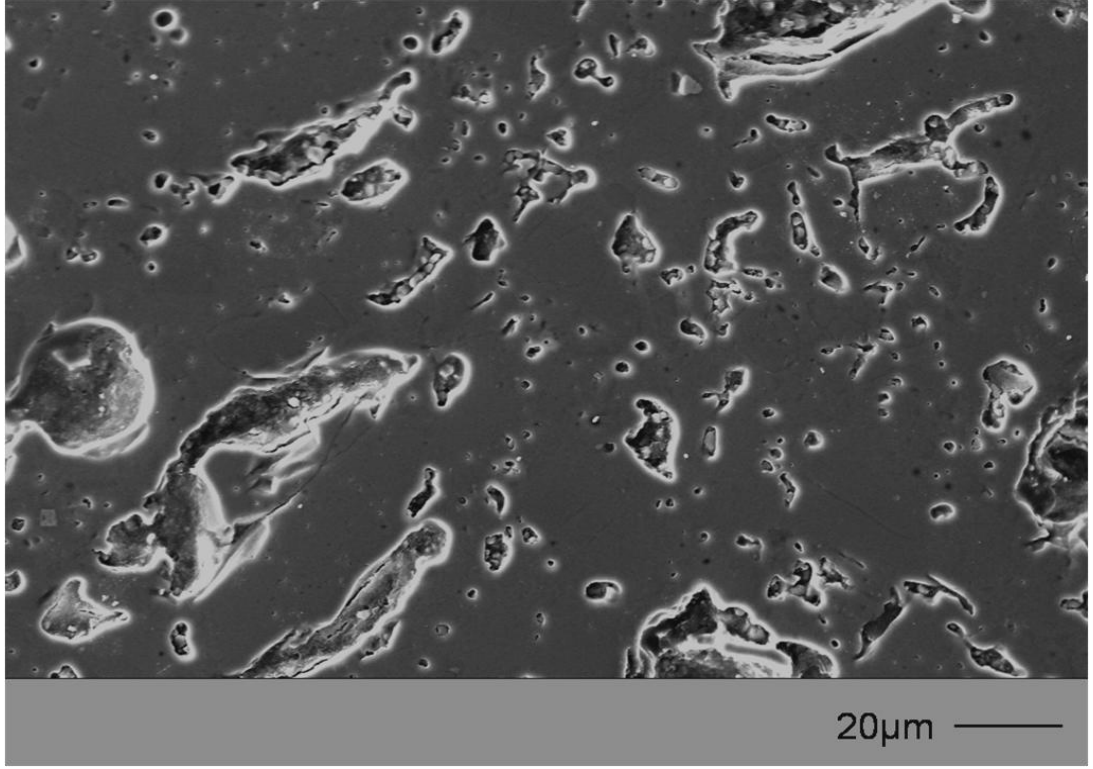
Şekil 4.16. Standart kompozisyona ait bünyenin diğer mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 5.8)



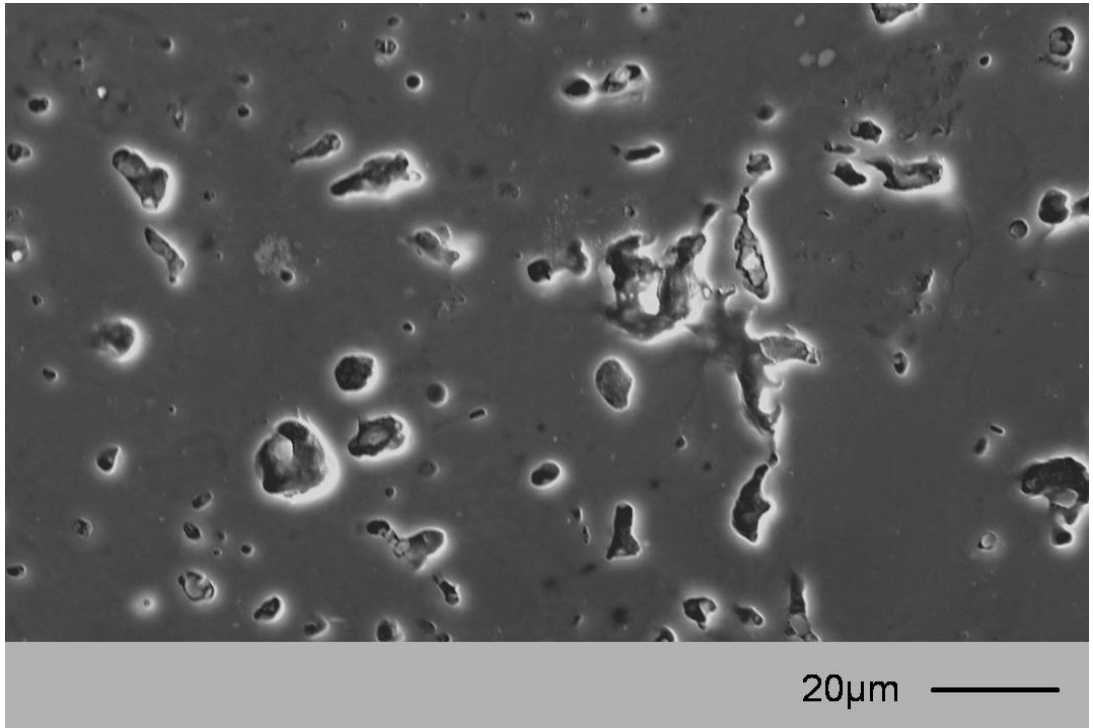
Şekil 4.17. Alkali oranı attırılan N1 reçetesine ait mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 8,8)



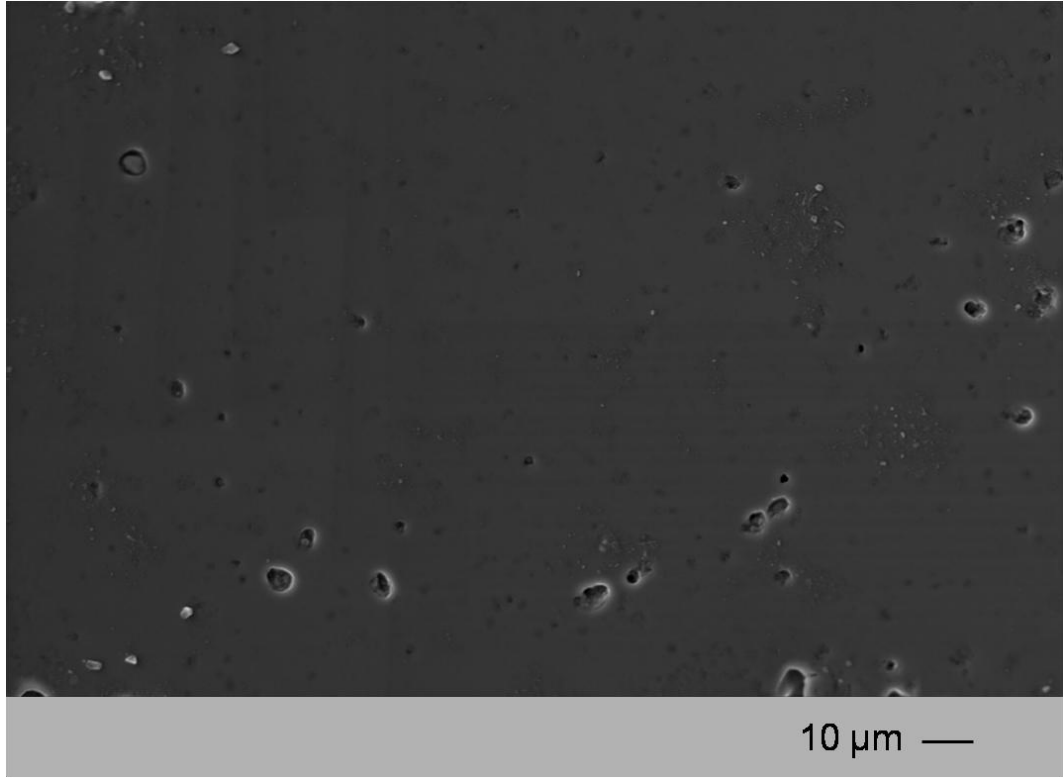
Şekil 4.18. Alkali oranı arttırılan N5 reçetesine ait mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 9,1)



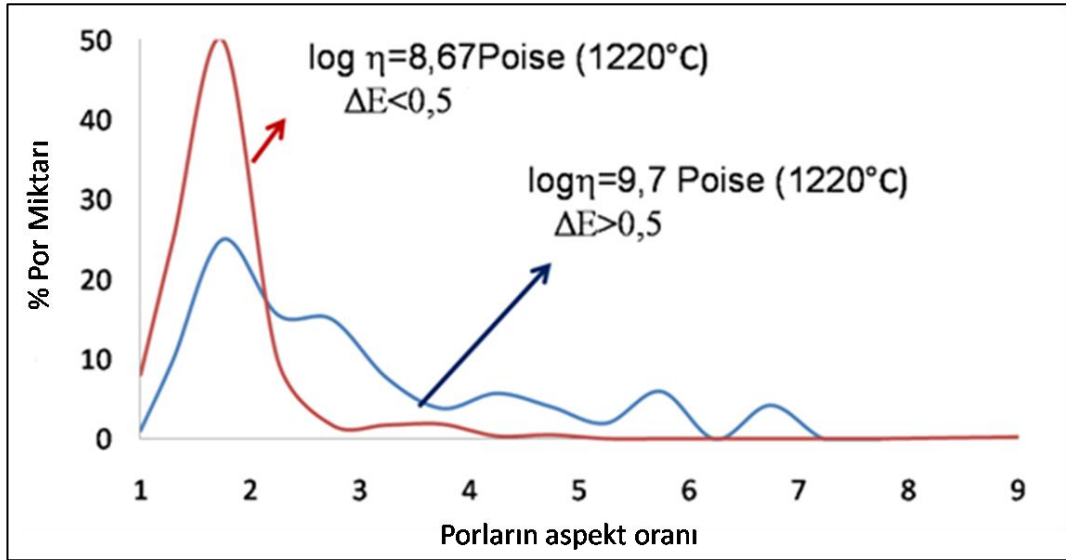
Şekil 4.19 N2 reçetesine ait bünyenin mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 5,5)



Şekil 4.20 N2 reçetesine ait bünyenin mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 5,5)



Şekil 4.21. N4 reçetesine ait bünyenin mikroyapı görüntüsü ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$: 10,6)



Şekil 4.22. Alkali oranının değişimiyle değişen camsı faz viskozitesinin, porselen karonun mikroyapısındaki porların boy/en oranlarına etkisini gösteren grafik



Şekil 4.23. 1220°C’de pişirilen Standart porselen karo numunesine ait görüntü



Şekil 4.24. 1220°C’de pişirilen N4 numunesinin pişme sonrası görüntüsü

Parlatılmış porselen karoların mikroyapı özellikleri, özellikle mikroyapıda lekelerin porlar tarafından absorbe edilmesi lekelenme direncini arttıran en önemli faktörlerden biridir. Bünyede çözünmeyen kalan kuvarsın etrafında oluşan çatlaklar, lekelenme direncini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden, çalışmanın diğer bölümünde (bkz. Bölüm 5), hammaddelerin öğütme süresindeki değişimlerin, sistemdeki kalıntı kuvarsın çözünmesindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenecektir.

4.4. Bu Bölümün Genel Olarak Değerlendirmesi

Çalışmanın bu bölümünde porselen karoların kompozisyonunda yapılan değişimlerin, porselen karoların sinterleme davranışlarına, viskozitelerine, mikroyapılarına ve lekelenme dayanımlarına olan etkileri araştırılmıştır.

Hazırlanan reçetelerde sodyum feldispat ve potasyum feldispat oranlarının değişimiyle birlikte değişen sodyum oksit (Na_2O) ve potasyum oksit (K_2O) değişimlerine göre, numunelerde değişen kapalı porozite miktarları, suyla temizleme sonrası renk değişim değerleri (ΔE), yine bu oranların değişimiyle birlikte bünyenin viskozitesindeki değişime bağlı olarak numunelerdeki lekelenme sonucu renk değişimleri de incelenmiştir. Kompozisyonda kullanılan alkali oranlarının artışıyla aspect oranı 1 olan küresel porların sayısı artmıştır, bu da porların yuvarlaklaştığını ve daha kolay temizlenebilir sınıfına dahil olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, alkali oranının artışıyla beraber, numunedeki kılcal çatlak olarak sınıflandırılan aspect oranı 4'ten büyük olan porların sayısında bir azalma görülmektedir. Bu da bu karonun mikroyapı analizi de göz önüne alındığında daha kolay temizlenebileceğini göstermektedir. Ancak çalışılan bu sistem için alkali oranlarının çok fazla artışıyla viskozite hızlı bir şekilde düşebilir. Bu yüzden camsı fazın viskozite değerlerinin belirli bir aralıkta olması gerekmektedir. Çünkü camsı fazın viskozite değerinin çok düşük olması numunelerde deformasyon problemine neden olmaktadır. Bu nedenle camsı faz viskozitesi, çalışılan bu sistem için ($\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$) 10^8 Poise altında çalışıldığında numuneler deforme olmaktadır.

5. KOMPOZİSYONLARDAKİ TANE BOYUTUNUN DEĞİŞİMİNİN PARLATILMIŞ PORSELEN KAROLARIN LEKELENME DİRENCİ ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

5.1. Giriş

Porselen karo üretimi bir çok süreç aşamasının birleştirilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu süreç aşamaları, hammaddelerin seçilmesi, uygun kompozisyonların belirlenmesi, öğütülmesi, elde edilen çamurun püskürtmeli kurutuculardan geçirilmesi, granüllerin uygun nem miktarında preslenmesi ve pişirilmesi olarak özetlenebilir. Her bir süreç aşaması porselen karoların özelliklerini etkilemektedir. Hammaddelerin öğütme şartlarının belirlenmesi de nihai ürün özelliklerinin kontrol edilebilmesi yönünden oldukça büyük bir öneme sahiptir. Artan öğütme süresiyle birlikte elde edilen ince tane boyutu sonucunda malzemenin yüzey alanı arttığı gibi, malzemenin eğimlilik yarıçapı da artar. Bu da sinterleme kinetiklerini hızlandıran bir etki yaratır [25,36]. Sinterleme esnasında oluşan camsı fazın miktarı da öğütme süreci ile ilgidir. Hammaddelerin ince öğütülmesi sıvı fazın oluşum sıcaklığını azaltmaktadır [88,89]. Bu çalışmalardan yola çıkarak, porselen karonun özelliklerinin iyileştirilmesinde öğütme sürecinin etkisinin büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla porselen karonun yoğunlaşması üzerine etkin parametrelerden biri de öğütme ve tane boyut dağılım aralığının kontrolüdür. Parlatılmış porselen karolarda lekelenme probleminin sinterleme kinetikleri ile ilgili olduğu göz önüne alınırsa, öğütme parametrelerinin değişimi ve tane boyut dağılımının incelenmesi porselen karonun lekelenme problemini düşürmek açısından fayda sağlayacaktır. Ayrıca leke dayanımını olumsuz yönde etkileyen porlardan biri olan kuvars etrafındaki çatlakların tane boyutunun değişimi ile engellenmesi ya oluşan çatlak miktarının ve aspekt oranlarının kontrol edilebilmesi amacıyla bu çalışmada öğütme süresinde değişikliğe gidilmiştir. Bu yüzden çalışmanın bu bölümünde belirlenen kompozisyonlarda tane boyutunun; porselen karonun mikroyapısına, sinterleme davranışlarına ve leke dayanımına etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

5.2. Porselen Karolarda Mekanik Özellikler ve Mekanik Özellikler İçin Geliştirilen Hipotezler

Porselen karolar üstün özellikleri sayesinde yapı sektöründe yaygın olarak kullanılan ürünlerdir. Bu yüzden porselen karolar mekanik, fonksiyonellik ve estetik görünüş gibi özellikler bakımından kullanım şartlarını yerine getirmelidirler. Porselen karoların çarpmaya, kırılmaya, darbelere karşı mukavetlerinin yüksek olması gerekir. Bu da mekaniksel özelliklerinin gelişimi ile mümkündür.

Porselen karoların mekanik özellikleri ve bünyelerin mukavemetleri çeşitli hipotezlerle açıklanmaktadır. Bunlar: Matris güçlendirme hipotezi, müllit hipotezi ve dağılan faz yardımıyla mukavemet sağlama hipotezleridir.

5.2.1. Matris güçlendirme hipotezi

Ana matris ve camsı faz içerisinde dağılan partiküller ile pişirim esnasında oluşan kristalin fazlar arasındaki ısı genleşme katsayıları arasındaki farktan dolayı basma gerilimleri meydana gelir. Küresel bir partikül için ısı genleşme katsayıları arasındaki farklar yarıçapsal ve çevresel çatlakların oluşmasına neden olmaktadır. Bir partikül üzerinde oluşan gerilim P , Eşitlik (5.1)'de ifade edilmektedir.

$$P = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1+V_m}{2E_m} + \frac{1-2V_p}{E_p}} \quad (5.1)$$

Burada, $\Delta\alpha$: Camsı faz ve partikül arasındaki ısı genleşme katsayısı arasındaki ısı genleşme katsayısı farkını,

ΔT : Matris ve partikül arasındaki sıcaklık farkını,

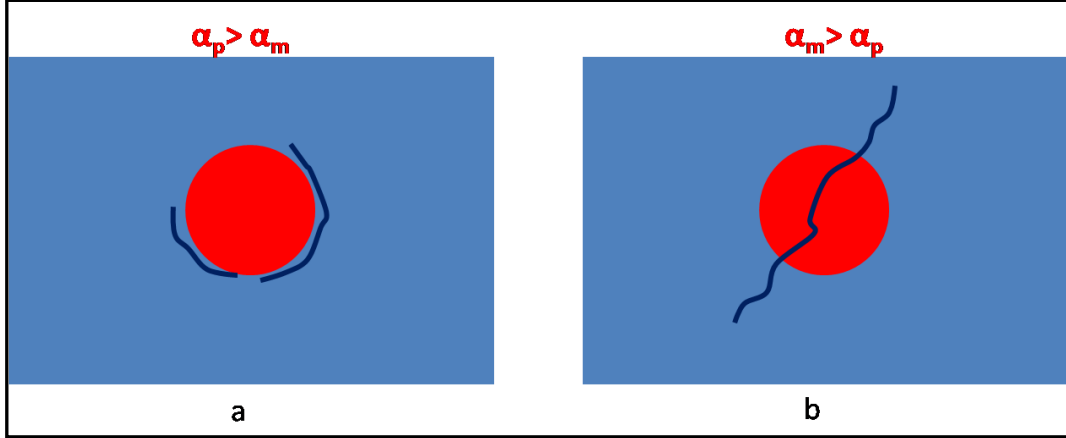
V_m ve V_p : Matrisin ve partikül arasındaki hacimsel farkı,

E_m : Matrisin elastisite modülü değerini,

E_p : Partikülün elastisite modülü değerini göstermektedir.

Partikülün ısı genleşme katsayısının matrisin ısı genleşme katsayısından daha büyük olması P (gerilim) değerini negatif yapar. Bu da partikül etrafında çevresel çatlağın oluşmasına sebep olur.. Matris, partikülden daha fazla küçülürse P pozitif bir değer alır. Bu da yarıçapsal çatlakların oluştuğunu gösterir. Bu

çatlaklar çok kolay birleşerek malzemelerin mukavemetini azaltır. Çatlakların oluşum tipleri Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Özellikle birinci duruma yani çevresel çatlakların oluşumuna, porselen karolarda kuvars etrafında oluşan çatlaklar örnek verilebilir.

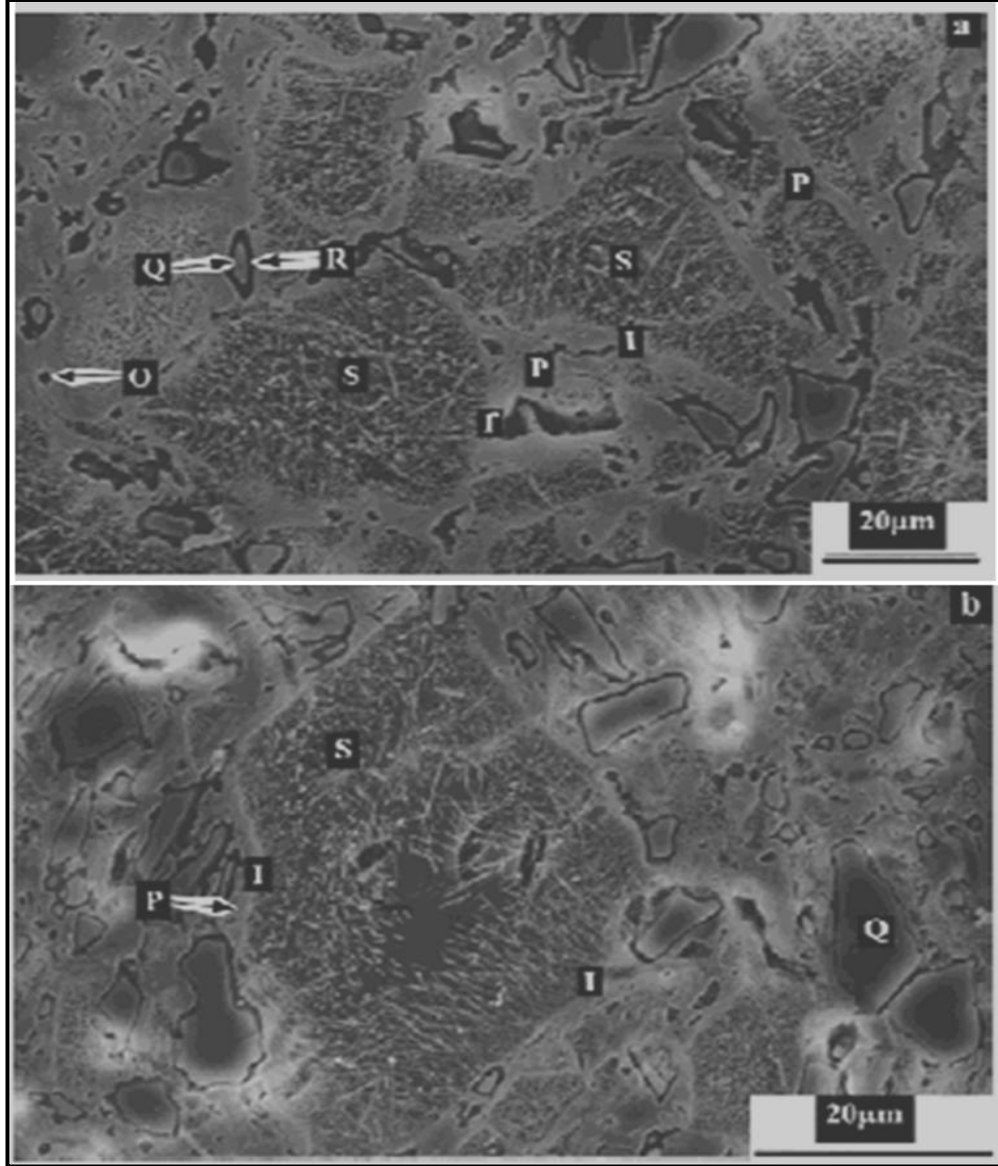


Şekil 5.1. Seramiklerde çatlak oluşumlarının gösterilmesi a) Çevresel Çatlak Oluşumu
b) Radyal Çatlak Oluşumu

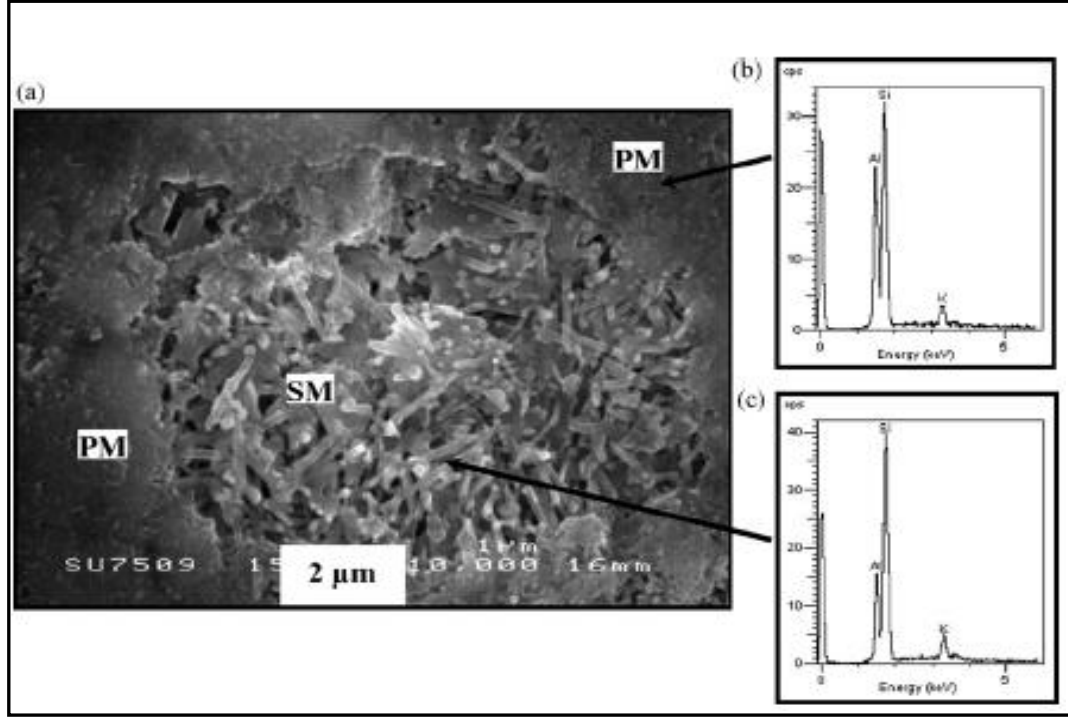
5.2.2. Müllit hipotezi

Porselen karolarda oluşan müllit kristallerinin mukavemet üzerine etkileri oldukça önemlidir [90,91]. Kil, feldispat ve kuvars ana bileşenlerinden oluşan bir porselen karoda pişirim sonrası mikroyapıda genellikle camsı faz, kalıntı kuvars, müllit kristalleri ve porlar bulunur (Şekil 5.2). Müllitin kompozisyonları $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ve $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ şeklindedir [92]. Bu müllitler (3:2) ve (2:1) olarak sınıflandırılır. Pişirim esnasında minerallerden oluşan müllitler birincil müllitlerdir (2:1). Kil mineralleri ve feldispatların reaksiyonları sonucu oluşan müllitler ikincil müllitler olarak tanımlanır (3:2). Seramik malzemelerin pişirimi esnasında 500-600°C’de metakaolen oluşumu, 950-1000°C arasında metakaolen spinel tipi yapıya ve 1070-1080°C arasında spinel yapı birincil müllitlere dönüşür. 1100-1200°C arasında müllit kristalleri çubuksu bir hal alarak ikincil müllitlere dönüşür. Killerin bozunmasıyla oluşan birincil müllitler küresel, ergimiş feldispat ve killerin reaksiyonu sonucu oluşan ikincil müllitler ise, iğnesel (çubuksu) şekle

sahiptir. Birincil müllit ve ikincil müllit tanelerinin mikroyapı görünüşleri ve enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi analizleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Çubuksu yapıdaki ikincil müllit tanelerinin birbirleri ile etkileşimi sonucu iç içe girerler ve çatlak başladığında çatlağın ilerlemesini engellerler, bu şekilde seramik malzemenin mukavemetini arttırıcı etki gösterirler [91,92].



Şekil 5.2. a) Kuvars (Q) tanelerini, kuvars tanelerini çevreleyen camlı fazı (R), porları (O), kil bölgelerini (P) ve camlı matris içinde kalan feldispatları (S) gösteren ikincil elektron görüntüsü. b) Kuvars tanelerini (Q), porları (O), kil bölgelerini (P) feldispat (S) kalınlarını gösteren ikincil elektron görüntüsü [90]



Şekil 5.3. 1200°C’de 3 saat pişirilen kaolen kil peletlerinin dağılmış halde çekilen ikincil elektron görüntüleri a) Müllit partiküllerinin görünümü b) Birincil müllit (PM) tanelerinin enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) analizleri c) İkincil müllit tanelerinin (SM) enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) analizleri [91]

5.2.3. Dağılan Faz ile Mukavemetin Arttırılması Hipotezi

Porselen karolarda camsı faz içerisine dağıtılan partiküller de porselen karoların mukavemetini etkilemektedir. Burada önemli olan parametre partiküllerin camsı faz içerisindeki miktarları ve boyutlarıdır. Özellikle pişirim esnasında oluşan müllit kristalleri dağılan faz ile mukavemet hipotezini desteklemektedir. Seramik malzemelerin kırılma mukavemetine ait kavramlar Davidge ve Evans tarafından geliştirilmiştir [93,94]. Gerilim konsantrasyonları hakkındaki çalışmalar ise, 1920’de Griffith tarafından yapılmıştır ve 1940’lı yıllarda kırılma mekanizmasının temelleri atılmıştır. Seramiklerin kırılma mukavemetleri Eşitlik (5.2)’de verilmektedir.

$$\sigma_f = \frac{1}{2} \left(\frac{2E\gamma_i}{c} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

Burada, σ_f , kırılma mukavemetini, γ_i , çatlak başlangıcı için gerekli olan enerjiyi, E , elastik modülünü, c , çatlak boyutunu, Y , kırılma mekaniği kalibrasyon faktörünü, temsil etmektedir. Kritik gerilim-yoğunluk faktörü, K_{IC} ise Eşitlik (5.3)'te tanımlanmaktadır.

$$K_{IC} = y\sigma_f c^{1/2} \quad (5.3)$$

Eşitliklerde tanımlanan kırılma mekaniği kalibrasyon faktörü malzemenin boyutlarına ve malzemenin yük altındaki geometrisine bağlıdır. 4 noktalı eğme testinde, kalibrasyon fonksiyonu ilk olarak Gross ve Srawley tarafından 1965'te tanımlanmıştır.

$$Y = 1.99 - 2.47 \left(\frac{c}{w}\right) + 12.97 \left(\frac{c}{w}\right)^2 - 23.17 \left(\frac{c}{w}\right)^3 + 24.8 \left(\frac{c}{w}\right)^4 \quad (5.4)$$

Burada w , eğme uygulanan çubuğun genişliğidir. K_{IC} (kritik gerilim yoğunluk faktörü) ile çatlak başlangıcı için gerekli olan enerji Eşitlik (5.5)'de birleştirilmiştir.

$$K_{IC} = (2E\gamma_i)^{1/2} \quad (5.5)$$

Bu eşitlikte de görüleceği üzere seramik bünyelerin mukavemeti çatlak boyutu (c) ve kritik gerilim-yoğunluk faktörü (K_{IC}) değerlerine bağlı olarak değişmektedir. Kırılma tokluğu değeri malzemelerin yük altındaki çatlağın başlaması ve ilerlemesine karşı gösterdiği direnci gösterir. Çatlak boyutuna bağlı olarak, mikroyapıdaki homojensizlikler yük altında gerilim konsantrasyonlarına neden olmaktadır. Kalıntı porlar, kabalaşmış taneler, mikroskobik yüzey hataları, kırık tane sınırları ve küçük safsızlık partükülleri çatlakların başlangıcını kolaylaştırır. Bu hatalar, uygun tane boyutunun elde edilmesiyle azaltılabilir. Büyük tane boyutu sınırlı mukavemet hatalarına neden olabildiğinden tane boyutunun küçülmesi önemlidir [94]. Özellikle seramik malzemelerin kompozisyonlarında yer alan kuvarsın tane boyutunun küçülmesiyle mikroyapıdaki hatalar azalır. Bragonça ve ark. [20] kuvars partikül boyutunun porselenin mukavemetine etkilerine yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada farklı porselen yığınları farklı kuvars partikül boyutları ile hazırlanmıştır ve diğer süreç parametreleri sabit tutulmuştur. %50 kaolen, %25 feldispat, %25 kuvars içeren kompozisyon hazırlanmış ve kompozisyonlar içerisindeki kuvarsların tane boyut dağılımları değiştirilmiştir. Çamur içerisinde yer alan kuvarsın tane boyutu 165µm

ile 5.5µm arasında çalışılmıştır. Kuvars boyutunun küçültülmesiyle kuvars etrafında oluşan çatlak boyutunda bir azalma saptanmış ve kırılma mukavemetinin de arttığı gözlemlenmiştir. Seramiklerin mekanik özellikleri mikroyapısal değişimlere bağlıdır. Süreç parametresindeki birçok değişim mekanik özelliklere etki etmektedir. Bunlar: Başlangıç hammaddelerinin kompozisyonları, karıştırma ve öğütme koşulları, şekillendirme koşulları ve sinterleme esnasındaki parametreler (bunlar maksimum sıcaklıklar, bu sıcaklıklardaki bekleme süreleri vb.) şeklindedir. Bu etmenler mikroyapı gelişimi ve sinterleme esnasındaki fazların gelişimi açısından önemlidir [92]. Warshaw ve ark. [95], 25-50 µm arasında olan kuvars tanelerinin daha az çevresel çatlak oluşturduğunu belirtmişler ve matris çatlaklarının da oldukça az olduğunu göstermişlerdir. Esposito ve ark. [78] ise, farklı kompozisyonlar denemişler ve bu kompozisyonların öğütme sürelerini laboratuvar şartlarında 8 saat ve 12 saat olarak değiştirmişlerdir. Öğütme sürelerinin artışı ile mekanik özelliklerde iyileşme sağlanmıştır. Ancak burada öğütme süresinin çok yüksek sürelerde olması, endüstride bu çalışmanın uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

Dönüşüm toklaştırması, çatlakların dallanması, köprülenmesi ve mikroçatlak oluşumları mukavemeti arttırabilen mekanizmalardır. Yeterli incelikte tane boyutunda çalışıldığında malzemenin tokluğunda da bir artış söz konusu olmaktadır [96]. Bu çalışmalardan ve geliştirilen hipotezlerden de görüleceği üzere, seramik malzemelerin özelliklerini kontrol edilebilmesi açısından tane boyutu oldukça önem taşımaktadır. Bundan dolayı bundan sonraki alt bölümde porselen karolarda uygulanan öğütme süreci incelenmiş ve kullanılan sistemlerin özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

5.3. Porselen Karoların Üretiminde Öğütme Süreci

Porselen karo reçetelerinde kullanılan hammaddeler doğadan çıkartıldıkları halde kullanılmamaktadırlar. Hammaddeler çoğu kez önce kırıcılardan geçirilerek daha küçük boyutlara getirilmektedirler. Daha sonra içerisindeki safsızlıklardan ayırtırmak için manyetik ayırıcılardan geçirildikten sonra tartım bantlarına verilerek istenilen oranda tartılırlar ve değirmenlere bu şekilde yüklenirler. Öğütme işleminin amacı, daha küçük partikül boyutu elde etmektir. Porselen karo üretim sürecinde öğütme, sürecin başlangıç aşamasında yer alır. Bir malzemenin tane boyutunun azaltılması, spesifik yüzey alanını arttırmak anlamına gelmektedir. Bu sayede malzemenin homojenliğinin artışıyla beraber, artan yüzey alanı sayesinde pişirim esnasında kimyasal reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi ve bu yolla yoğunlaşmanın hızlanması sağlanır.

5.3.1. Öğütülecek malzemeye bağlı olarak öğütme verimliliğini etkileyen özellikler

Öğütülecek olan malzemelerin özellikleri, öğütme verimliliğini etkileyen en önemli faktörlerdir. Bunların en önemlileri:

a) Partikül Boyutu:

Eğer malzemeler küreselse çapları, kübik şekle sahipse bir kenarının uzunluğu partikül boyutu olarak dikkate alınır. Seramik üretiminde killerde ise genellikle topakların çapları dikkate alınarak (10-20 cm ebatındaki halinde) öğütmeye alınmaktadır.

b) Öğütülecek olan partiküllerin dış yüzeylerinin boyutları da öğütme açısından önemlidir. Düzensiz formda olmalarına rağmen küresel ve kübik malzemelerin yüzey alanları kolayca hesaplanabilmektedir. Kil topakları ise, genellikle yuvarlak ya da katmanlı haldedir. Kalsit, feldispat ve silika gibi diğer malzemeler küresel, dikdörtgensel ya da kübik olabilirler.

c) Malzemelerin sertlikleri de öğütme verimliliğini etkileyen en önemli özelliklerden biridir. Özellikle kuru öğütme sistemlerinde malzemenin öğütme esnasındaki performansını, malzemenin sertliği belirler.

d) Spesifikyoğunluk: Başlangıçta öğütme için önemli bir özellik olarak görülmesine de farklı minerolojik kompozisyonlarla karıştırıldığında, malzemelerin taşınma esnasında segragasyonuna neden olabileceğinden öğütmenin verimliliği açısından önem taşır.

e) Malzemelerin nem miktarı ve suya karşı gösterdikleri karakterleri: Malzemelerin ıslanmaya karşı gösterdikleri davranış da öğütme sistemleri için oldukça önem taşımaktadır. Çok su tutan malzemeler öğütme öncesi kurutularak da öğütmeye alınabilir. Bunun dışında malzemenin nem tutması yaşı öğütme sırasında topaklanmalara neden olabileceğinden oldukça önemlidir. Bundan dolayı bünyelerinde su tutma özelliğine sahip killeri ve kaolen gibi hammaddeler kurutulduktan sonra öğütme işlemine tabii tutulmaktadır.

f) Malzemelerin flokulasyon ve aglomere olma eğilimi de öğütme verimliliğini etkilemektedir. Malzeme floküle olduğunda veya aglomere olduğunda öğütme verimliliği olumsuz etkilenmektedir. Öğütme sırasında ana etkenler, malzemenin sıkışması, çarpma, aşınma ve ufalanmadır.

Seramik hammaddelerin öğütme prosesini etkileyen morfolojik ve fiziksel karakteristikler, killerin minerolojik özellikleri, plastisite, su ile oluşan elektrostatik kuvvetler olarak özetlenebilir. Bu özellikler malzemelerin özelliklerine, killerin partikül boyutlarına, yüzey alanlarına, iyonik yük değişim kapasitesine, çözülebilir tuzların varlığına bağlıdır. Kil dışındaki malzemeler için boyut, partikül boyut dağılımı ve kristal özellikleri önem taşımaktadır. Kırma, hammadde sahasından alınan malzemelerin milimetre boyutuna getirilmesini sağlar. Birincil kırma malzemelerin 100 mm boyutuna getirilmesini, ikincil kırma ise, yaklaşık 10 mm boyutuna getirilmesini sağlar. Öğütmede ise, malzemeler mikron boyutuna getirilir. Malzemelerin kırma ve öğütme aşamalarından sonra elde edilen tane boyutları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Seramik bünyelerde hammaddeler oldukça heterojen bir özellik göstermektedirler. Bu heterojenlik malzemelerin hem minerolojik hem de fiziksel özelliklerinin farklılığından kaynaklanır. Bundan dolayı öğütme verimliliğini arttırabilmek için bazı gereksinimlere ihtiyaç duyulur. Bunlar:

Kil içerisindeki çeşitli bileşenlerin dağılımının ya da karışımının çok iyi ve homojen olması,

Bazı minerolojik bileşenler farklı derecelerde öğütölüp daha sonra tüm bileşenlerle öğütölmesi. Ayrıca, hammaddelerin içerdğı bazı safsızlıkların öğütmeden önce uzaklaştırılması da gerekebilir.

Çizelge 5.1. Temel tane boyut küçölme teknikleri ve elde edilen yaklaşık ortalama tane boyutları

Kırma	Elde Edilen Tane Boyutu
Birincil Kırma	100 mm
İkincil Kırma	5-10 mm
Öğütme	Elde Edilen Tane Boyutu
Birincil Öğütme	~0.5 mm
İkincil Öğütme	20-100 µm
Mikronizasyon	< 50 µm

5.3.2. Kuru Öğütme ve Yaş Öğütme

Seramik bünyelerde kuru ve yaş öğütme sistemiyle öğütme gerçekleştirilebilir. Yaş öğütme çok daha homojen bir karışım elde edebilmek için genellikle tercih edilir. Kuru öğütme teknolojisinde ise, hammaddeler genellikle hem morfolojik özellikleri hem de sertlik değeri birbirine benzeyen malzemeler olmalıdırlar. Son ürünün kalitesini arttırmak ya da çift pişirimle üretilecek malzemeler için kuru öğütme tercih edilmektedir. Yaş öğütme sisteminde hammaddeler başlangıçta bir süspansiyon içerisinde öğütölür. Öğütme süreci sonucunda çamur elde edilir. Kimyasal deflokulantlar malzemelerin daha az su kullanılarak öğütölmesini sağlar. Öğütme teknolojisinin seçimi, ne kadar ince tane boyut istenildiğine göre değişmektedir. Kuru öğütmede iki ya da en fazla üç tane kil karışımı için kullanılır ve bu killerin minerolojik ve fiziksel karakterlerinin birbirine yakın olması gerekir. Ayrıca, safsızlık miktarının da son derece az olması gerekmektedir.

Yaş öğütme, doğal kil karışımları ve sertliği yüksek olan malzemeler için uygulanır. Yaş öğütmede öğütölün malzemeler birbirinden farklı yoğunluklara ve partiköl boyutuna sahiptirler. Yaş öğütme ayrıca killerdeki safsızlıkları da bünyeden uzaklaştırmak için tercih edilmektedir. Safsızlıkların giderilmesi,

öğütme sonrası elde edilen çamurun uygun eleklerden elenmesiyle sağlanır. Yaş öğütme sistemi, vitrifiye ürünler ve hızlı pişirim uygulanan tüm ürünler için genellikle tercih edilen öğütme sistemidir. Yaş öğütme prosesi püskürtmeli kurutucuda elde edilen granüllerin daha akıcı olmasını sağlayarak, presleme evresinde kalıp boşluklarının daha muntazam bir şekilde dolmasını sağlar. Yaş ve kuru öğütme seçimi için, etken faktörler Çizelge 5.2’de verilmiştir. Burada da görüleceği üzere maliyetler, öğütme için planlanan bütçe de oldukça önemlidir.

Çizelge 5.2. Öğütme türlerinin seçimini etkileyen faktörlerin gösteren çizelge

Öğütme Türünün Belirlenmesini Sağlayan Faktörler
Son ürünün istenilen teknik özellikleri
Hammaddelerin tipi
İlave edilen bileşenlerin miktarı ve türleri
Son ürünün maliyeti
Öğütme prosesi için ayrılan bütçe

5.3.3. Öğütme teoremleri

Öğütme işlemi için çeşitli teoremler sunulmuştur ve bu teoremler çeşitli matematiksel formülasyonlarla ifade edilmektedir. Bunlardan en önemlileri Kick ve Rittinger yasalarıdır.

Kick Yasasına göre, partikülün kırılması için gereken enerji gerilim kuvvetlerinin oluşumu için gereklidir. Gerekli olan enerji miktarı malzemenin başlangıç ve son boyutunun birbirine orantısının logaritmasıyla doğru orantılı olarak değişmektedir. Eşitlik (5.6)’de Kick Yasasına ait eşitlik verilmiştir.

$$\omega = K_k \log \left(\frac{D}{d} \right) \quad (5.6)$$

Burada ω ; öğütme için gerekli olan enerjiyi, K_k ; malzemeye bağlı olarak değişen sabiti, D ; malzemenin öğütülmeden önceki boyutunu, d ; malzemenin öğütmeden sonraki elde edilen tane boyutunu temsil etmektedir. Burada ince tane boyutu elde etmek için gereken enerji logaritmik olarak artmaktadır.

Rittinger yasasına göre, bir partikülün boyutunun düşürülmesi için gerekli olan enerji miktarı partikülün öğütme sonunda sahip olduğu yüzey alanı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Eşitlik (5.7)'de Rittinger yasasının matematiksel olarak ifadesi verilmektedir.

$$\omega = K_r \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) \quad (5.7)$$

Burada ω ; öğütme için gerekli olan enerjiyi, K_r ; malzemenin şekline ve yüzey enerjisine bağlı olarak değişen sabiti, D ; malzemenin öğütülmeden önceki boyutunu, d ; malzemenin öğütmeden sonraki elde edilen tane boyutunu temsil etmektedir.

Uygulamada öğütme için harcanan enerji teorik olarak hesaplanan enerjiden daha fazladır. Çünkü pratikte enerji kayıpları söz konusudur.

Enerji kayıpları,

- 1) Öğütme başlangıcında partiküller arasındaki kohezyon kuvvetleri sonucu oluşan bağları kırmak için harcanan enerji,
- 2) Plastik ve elastik deformasyon sonucu oluşan deformasyon enerjisi,
- 3) Öğütücü ortam içerisinde enerjinin absorbe olması,
- 4) Titreşimden kaynaklanan enerjinin absorbe olması,
- 5) Isı enerjisi ile enerji kaybı olarak bu kayıplar açıklanabilir.

Öğütme ile ilgili diğer bir yasa da Bond yasasıdır. Bu yasaya göre, d_0 tane boyutuna sahip bir malzemenin tane boyutunu d_1 'e kadar düşürebilmek için gerekli olan enerji, o malzemenin sınırsız bir boyuttan d_0 ve d_1 boyutlarına düşürülmesi için harcanan toplam enerjilerinin farkına eşittir. Bu kanun için malzemelere özel enerji indeksleri kullanılır (Çizelge 5.3). Enerji indekslerinin artışı malzemenin daha küçük boyuta getirilmesi için gereken enerjinin fazlalaştığını gösterir.

Çizelge 5.3. Bond yasası için kullanılan malzemelerin enerji indeksleri

Malzemeler	Enerji İndeksi	Malzemeler	Enerji İndeksi
Kalsine kil	1.43	Kuvars	12.67
Cam	3.08	Spodumen	13.70
Ham kil	8.16	Nefelin Siyenit	14.90
Dolomit	11.31	Magnesit	16.50
Feldispat	11.67	Mika	134.5

5.3.3.1. Süreksiz bilyeli değirmenler

Yaş öğütmenin amacı sadece malzemelerin tane boyutlarını düşürmek değil, aynı zamanda homojen bir biçimde karışmalarını sağlamaktır. Yaş öğütme bilyeli değirmenlerde gerçekleşir. Burada 3 aşama önem taşımaktadır. Bunlar :

- 1) Hammaddelerin, suyun ve reolojik ilavelerin (deflokulantların) yüklenme aşaması,
- 2) Öğütme aşaması,
- 3) Elde edilen çamurun boşaltılması aşamasıdır.

Öğütme performansının en iyi şekilde gerçekleşmesi için bazı temel kavramlar öne çıkmaktadır. Bunlar: Değirmenin hızı, öğütücü ortam ve değirmenin doluluk oranıdır [95,96].

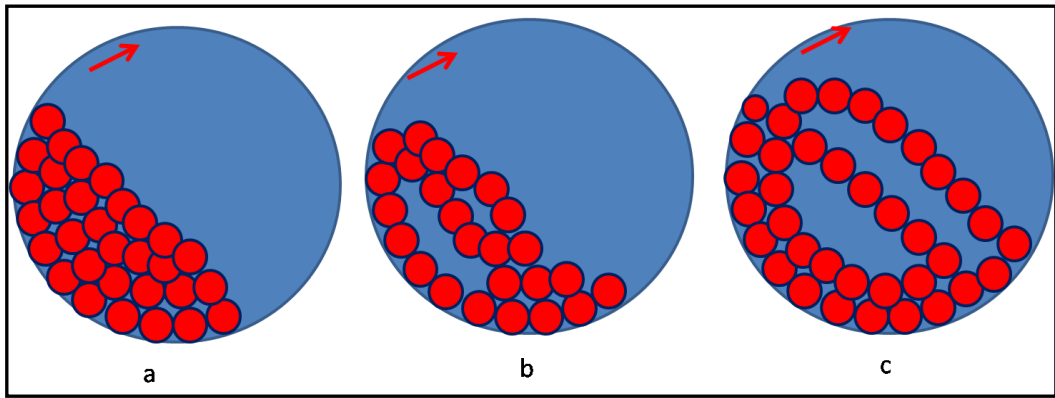
Değirmenin Hızı: D çapına sahip bir değirmenin dakikadaki devir sayısı (n) olarak ifade edilirse değirmenin dönüş hızı (v) Eşitlik (5.8) ile tanımlanır:

$$v = \left(\frac{\pi}{60}\right) Dn \quad (5.8)$$

Dönme esnasında bilyelere yer çekimi kuvvetinden kaynaklanan ağırlık kuvveti ve uygulana döndürme etkisinden kaynaklanan merkezkaç kuvveti etki etmektedir. Merkezkaç kuvvetinin yerçekimi kuvvetinden daha büyük olması yani öğütücünün çok hızlı döndürülmesi durumunda bilyeler ve masse değirmenin kenarına yapışık bir vaziyette döner ve öğünme gerçekleşmez. Değirmenin devir sayısı, kritik devir sayısı olarak tanımlanır ve Eşitlik (5.9) ile hesaplanır.

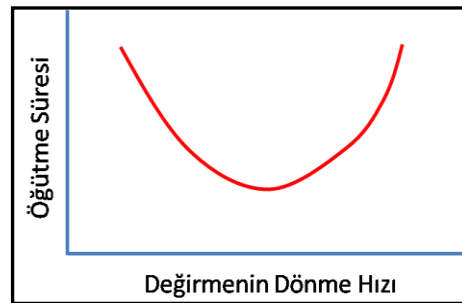
$$n_{kritik} = \frac{42.4}{\sqrt{D}} \quad (5.9)$$

Burada n_{kritic} , kritik devir sayısını (devir/dak), D, değirmen iç çapını (m) ifade etmektedir. Sulu öğütmelerde verimli devir sayısı kritik devir sayısının yaklaşık olarak %60'ı daolaylarındadır, yani $n=25/\sqrt{D}$ şeklindedir. Bu durumda bilyeler belirli bir yüksekliğe ulaştıktan sonra düşerler ve öğünmeyi hem sürtünme hem de çarpma (kaskad ve katarakt) etkisiyle gerçekleştirirler (Şekil 5.4). Devir sayısı düşük olduğunda bilyeler yeteri kadar yukarı çıkmadan sadece geriye doğru kayma (katarakt) davranışı veya yüksek olduğunda sadece düşme (kaskad) davranışı gösterirler [97,98].



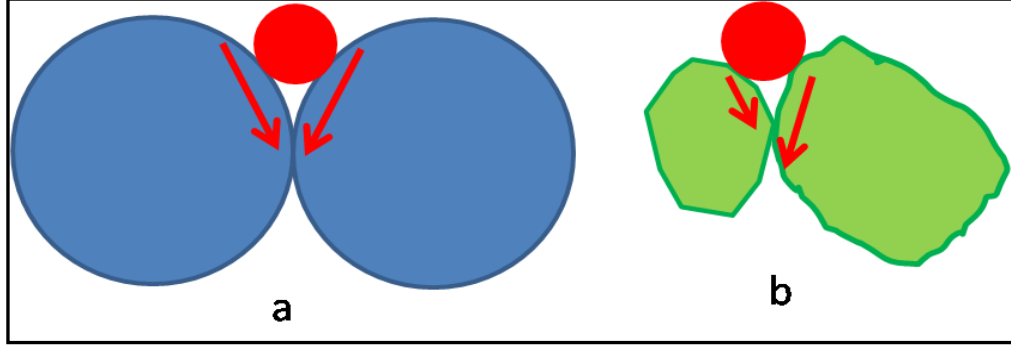
Şekil 5.4. Bilyeli öğütme esnasında değirmenin dönme hızına bağlı olarak bilyelerin gösterdikleri hareketler a) Kaskad etkisi b) Kaskad ve katarakt etkisi c) katarakt etkisi [98]

Dönme hızına karşılık değirmenin öğütme süresinin değişim grafiği ise Şekil 5.5'te ifade edilmektedir. Grafikte hem artan bir eğim hem de azalan bir eğim söz konusudur. Yavaş öğütmede ve hızlı öğütmede de çok yüksek süre ile öğütme gerçekleşebilir. Değirmenin dönme hızı optimum olarak ayarlandığında öğütme süresi de azalmaktadır.



Şekil 5.5. Değirmenin dönme hızına bağlı olarak değişen öğütme süresini gösteren grafik [97]

Öğütücü Ortam: Öğütücü ortam küresel ya da silindirik bilyelerden oluştuğunda öğütme daha etkilidir. Düzensiz şekilli öğütücü ortam heterojen bir öğütmeye neden olmaktadır. Bilyelerin etkinliği Şekil 5.6’da gösterilmiştir.

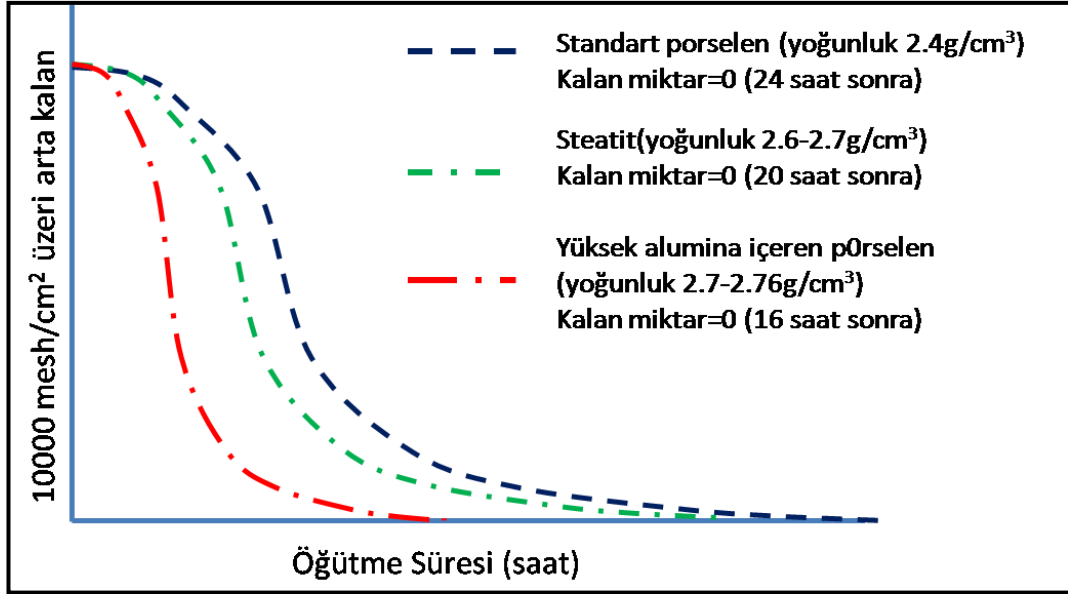


Şekil 5.6. Öğütücü ortamın etkinliğini belirleyen şekil faktörleri a) Küresel şekilli bilyeler
b)Düzensiz şekilli bilyeler [97]

Öğütücü ortamlar yoğunlukları göz önüne alınarak sınıflandırılabilir:

- 1) Düşük yoğunluktaki öğütücü ortam- yoğunlukları $2.4-2.7 \text{ g/cm}^3$ olan ortamlar- standart porselen ya da silika.
- 2) Orta yoğunluktaki öğütücü ortam- yoğunlukları $2.7-3.0 \text{ g/cm}^3$ olan ortamlar- yüksek alumina içeren porselen.

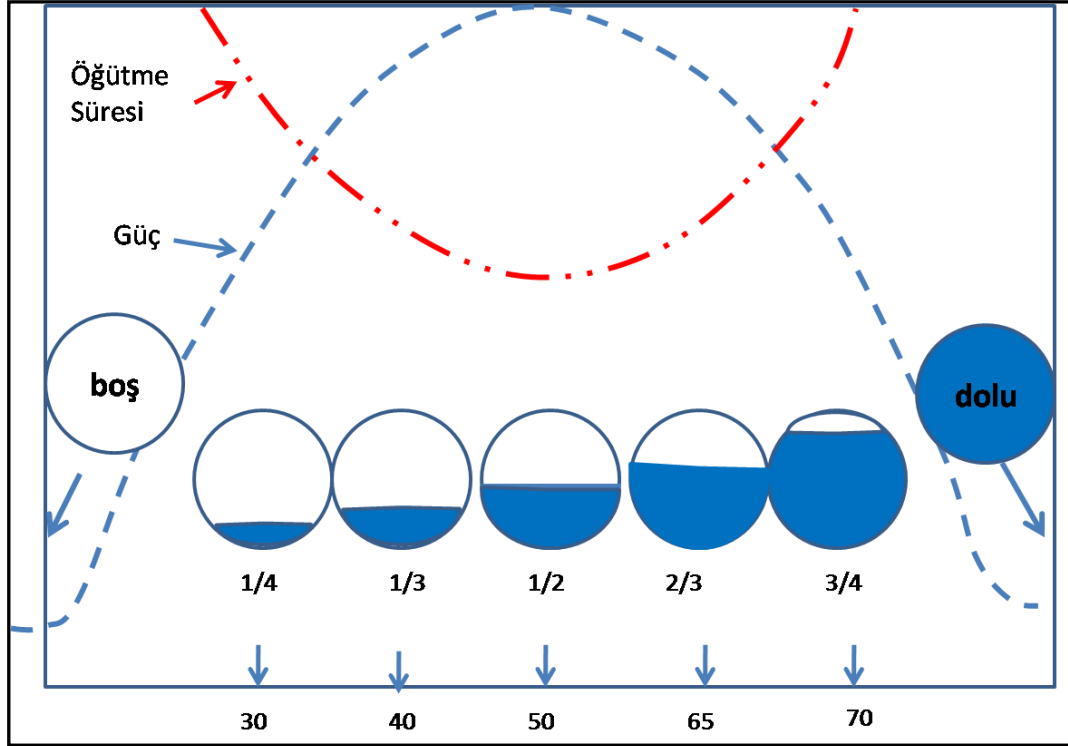
Yüksek yoğunluğa sahip öğütücü ortam- yoğunlukları $3.4-3.6 \text{ g/cm}^3$ olan ortamlar- sinterlenmiş alumina ya da alubittir. Kullanılan öğütücü ortama göre elek üstündeki miktarın değişimini gösteren grafik Şekil 5.7’de verilmiştir. Bu grafiğe göre, öğütücü ortamın spesifik ağırlıklarının artışıyla daha az sürede öğünme gerçekleşmektedir. Yüksek yoğunluk, dönme ve bilyelerin düşmesi esnasında daha fazla kinetik enejinin açığa çıkmasına neden olur ve daha etkili bir öğütme gerçekleşir. Bununla birlikte yaş öğütmede hidrostatik etkileşimlerden dolayı yerçekimi kuvveti öğütücü ortam ve öğütülen malzeme arasındaki yoğunluk farkına da bağlıdır ve bu fark arttıkça öğütme etkisi daha fazladır (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. Elek üstünde kalan miktar ile öğütme süresi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik [96]

Değirmenin Doluluk Oranı: Değirmenlerin doluluk oranı da öğütme verimini etkileyen parametrelerden biridir. Pratikte kullanılabilir hacmin %25-35'i bilyelerle doldurulur. Bu değer arttıkça değirmende aşınma görülmektedir. Değirmenin boş olduğu durumda öğünme işlemi gerçekleşmez. Öğütücü ortam ve sıvı ilavesi ile çarpma sayısı dolayısıyla öğütme kapasitesi artmaktadır. Bu artış bilyelerin değirmen haznesinin yaklaşık olarak %50'si doldurana kadar sürmektedir, bu seviyeden sonra öğütmede önemli bir değişiklik gözlenmez (Şekil 5.8). Bilyeler %65'ten fazla doldurulduğunda bilyelerin düşüş yüksekliği azalır, bu da öğünmenin etkinliğinin azalmasına yol açar. Değirmen tamamen doldurulduğunda öğütme gerçekleşmez. Öğütücü hacminin yaklaşık olarak %55'i kadar bilye ile doldurulur. Bilyeler küçük, orta ve iri olmak üzere üç farklı boyutta seçilir. Genel olarak bilye toplamının %50'sini küçükler (2-4cm), %30'unu ortalar (4-6 cm) ve %20'sini büyük boyutlu bilyeler (6-8cm) oluşturur. Bilyeler, sileks, alubit veya porselen olabilir. Değirmen hacminin bilyeler arasındaki boşluklar dahil %25'i süspansiyon ile doldurulur. Çalışma esnasında hacmin %30'u boş kalır. Süspansiyonun bilyeler üzerine taşan kısmı çok fazla olmamalıdır. Fazla miktar bilyelerin düşme hızlarını azalttığı için öğünmeyi olumsuz etkiler. Süspansiyonun katı madde miktarı fazla ama diğer taraftan akışkanlığı da iyi

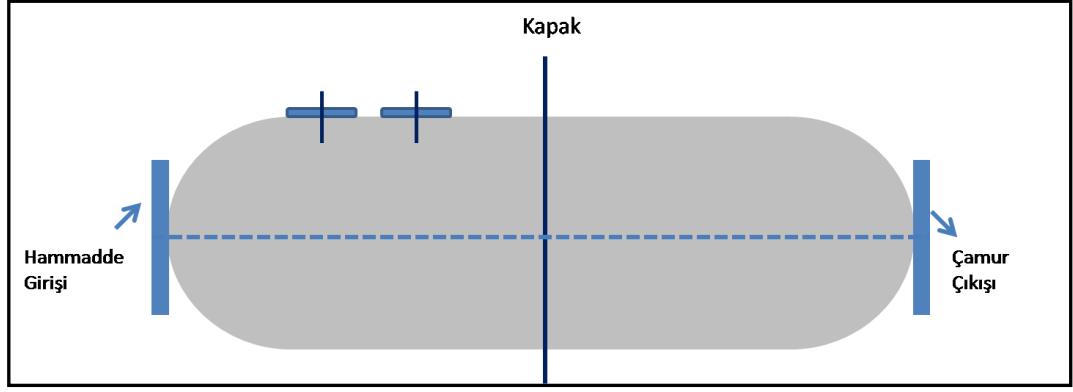
olmalıdır. Yüksek su miktarı öğütmeyi verimsiz kılar, düşük su miktarı bilye ve değirmen astarının aşınmasını hızlandırır.



Şekil 5.8. Değirmen doluluk oranının öğütmeye etkisi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik

5.3.3.2. Sürekli bilyeli değirmenler

Son yıllarda sürekli yaş öğütme tesislerinin kurulmasında bir artış söz konusudur. Hammaddeler (bünye bileşimleri ve su), değirmenin bir ucundan beslenir ve besleme devamlı yapılır. Diğer uçtan da öğütülen malzeme karşı uçtan boşaltılır. Sürekli değirmenler de süreksiz değirmenler gibi silindirik şekillidirler (Şekil 5.9). Sürekli değirmenler de bilgisayardaki programlar vasıtasıyla kontrol edilmektedirler. Kuvars, feldispat gibi sert malzemeler sürekli değirmenlerde ayrı olarak öğütülebilir daha sonra kıl gibi malzemeler eklenebilir. Sürekli değirmende sürekli bir hareket olduğundan dolayı çamurun viskozitesi daha düşüktür. Sürekli öğütmede yüksek katı oranına sahip çamur hazırlanabilir [12,99].

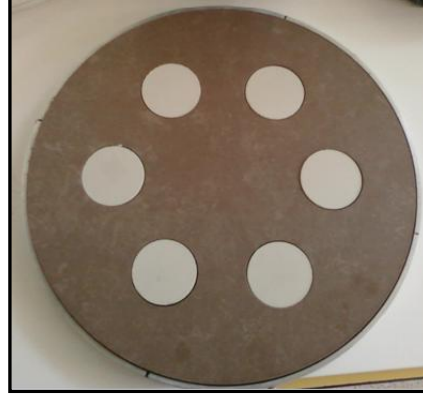


Şekil 5.9. Sürekli değirmenin şematik olarak gösterilişi [97]

5.4. Deneysel Çalışmalar

Tez çalışmasının bu bölümünde, öğütme süresinin ve tane boyut değişiminin parlatılmış porselen karoların lekelenme direncine etkisi araştırılmıştır. Üçüncü bölümde gerçekleştirilen kompozisyon çalışmaları sonucunda belirlenen leke dayanımı yüksek numuneler ve standart kompozisyon üzerinden gidilerek, kademeli olarak öğütme süreleri değiştirilerek kompozisyonlar hazırlanmıştır. 200 gr üzerinden hazırlanan kompozisyonlar bilyalı jet değirmenlerde öğütülmüştür. Elde edilen çamurların tane boyut dağılımları tane boyut ölçüm cihazında (Malvern Master Sizer) ölçülerek tane boyut değişim aralıkları kontrol edilmiştir. Çalışılan yeni kompozisyonlara ait reçetelerde öğütme süresinin lekelenme direncine etkisi görebilmek için 12-16 ve 20 dakika sürelerde öğütme yapılmıştır. Öğütme sonrası elde edilen çamurlar 150 μm 'lik eleklerden elenmiş ve 100°C'lik etüvde kurutulmuştur. Kuruyan çamurlar % 5 oranında nemlendirilerek Nannetti Marka Laboratuvar presinde 44 bar basınçta 50 mm çapında, tablet halinde preslenmiştir. Tüm denemeler rulolu fırında 1220°C'de 37 dakika süre ile pişirilmiştir. Numuneler üzerindeki basınç denemeleri de aynı zamanda gerçekleştirilmiş ve 400 kg/cm² ile 450 kg/cm² basınçlar çalışılarak preslenmiş (Nannetti 5x5cm) ve numunelerin yoğunlaşması üzerindeki etkilerine de bakılmıştır. Hazırlanan kompozisyonlardaki öğütme süresinin değişiminin numunelerin sinterleme davranışlarına olan etkisi ise, optik dilatometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Misura ODHT-HSM). Sinterlemenin en fazla olduğu nokta ve çekme eğrisinin maksimum pike ulaştığı noktada numunelerin sinterleme sıcaklıkları (fleks noktaları) bulunmuştur. Bu noktaların bulunması 50°C/dak ısıtma hızı ile 1250°C'ye çıkılarak bulunmuştur. Hazırlanan kompozisyonların sıcaklıkla birlikte deformasyon gösterip göstermediği feleksimetre cihazı kullanılarak karşılaştırılmıştır (Misura Optical Fleximeter). Çalışılan reçetelerin fleks noktaları bulunduktan sonra, fabrika rejimi uygulanarak numunelerin sinterleme eğrileri optik dilatometrede çekilmiştir. Pişirilen numuneler hazırlanan tabletler göz önüne alınarak 30 cm çapında disk hazırlanarak (Şekil 5.10) parlatılmıştır. Hazırlanan numuneler Çizelge 5.4'te belirtilen

koşullarda parlatılmıştır. Pişirilen numunelerin lekelenme dayanımlarının ölçülmesi için kalıcı kalem yardımıyla numune üzeri lekelenmiştir, 2 dakika süre ile leke numune üzerinde bekletilmiş ve daha sonra da suyla temizlenmiştir.



Şekil 5.10. Hazırlanan numunelerin parlatılabilmesi için hazırlanan diskin gösterimi

Çizelge 5.4. Hazırlanan kompozisyonların pişirim sonrası parlatılmasında kullanılan aşındırıcıların griti, aşındırma süresini ve uygulanan kuvveti gösteren çizelge

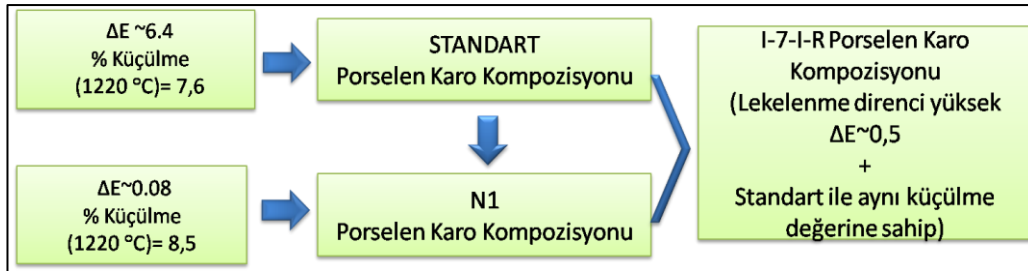
SiC Aşındırıcı Griti	Süre (dakika)	Uygulanan Kuvvet (N)	SiC Aşındırıcı Griti	Süre (dakika)	Uygulanan Kuvvet (N)
100 x	4	20	600 x	5	20
150 x	4	20	800 x	5	20
280 x	4	20	1000 x	5	20
400 x	5	20	1500 x	5	20

Ham ve pişmiş bünyelerden hazırlanan numunelerin mikroyapı karakterizasyonları Zeiss Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ham numunelerin mikroyapı incelemeleri şarjlanmayı önlemek amacıyla değişken basınç modu (VP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerdeki öğütme süresine bağlı olarak mikroyapıdaki kuvars tane boyutunun değişimi ise, atomik ağırlığına bağlı olarak kontrast sağlayan geri saçınımlı elektron görüntüleri alınarak yorumlanmıştır. Bu görüntülerdeki kuvarsı belirleyebilmek için mikroskoba bağlı olarak çalışan enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresinden (EDX-Oxford Instrument marka 7430 model) yararlanılmıştır. Numunelerdeki öğütme süresine bağlı olarak değişen kuvars tane boyutunun değişimi bilgisayardan ilgili görüntü analiz programı

kullanılarak (Fiji- Image J- Image Processing and Analysis in Java- Version 2006), görüntüdeki parlaklık ve karşıtlık ayarlarındaki değişime bağlı olarak incelenmiştir. Numunelerin dağlanmış yüzeylerinden de görüntüler alınmıştır. Kimyasal dağlama işlemi, numunelerin %5'lik hidroflorik asit (HF) çözeltisinde oda sıcaklığında 35sn bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

5.4. Sonuçlar ve Tartışma

Çalışmanın bu bölümünde standart karo reçetesi ve standarttan farklı olarak alkali oranı ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) değiştirilerek hazırlanan kompozisyonlar kullanılmış ve öğütme süresinin değişimiyle numunelerin sahip oldukları lekelenme dereçlerindeki değişimleri incelenmiştir. 20 dakika öğütme sonrası leke dayanımı yüksek olan ve lekesi temizlendikten sonra renk değişim değeri 0.5 değerinden az olan ($\Delta E < 0.5$) N1 reçetesinin işletme pışırımı sonrası boyutları standarttan küçük geldiği için hammaddelerin ve hammaddelerin reçete oranlarının modifiye edilmesiyle I-7-I-R reçetesi hazırlanmıştır (Şekil 5.11). Bu reçetede de tane boyut değişimine gidilmiştir. Reçetelerin içerdiği oksit oranları Çizelge 5.5'te verilmiştir. Çalışılan kompozisyonlara göre öğütme süresinin değişimiyle değişen öğütme sonrası elek bakiye değerleri (45 μm için) Çizelge 5.6'da verilmiştir. Öğütme süresinin artmasıyla birlikte öğütme sonrası elde edilen elek bakiye değerlerindeki azalma göze çarpmaktadır.



Şekil 5.11. Hazırlanan kompozisyonlar ve özelliklerin belirtilmesi

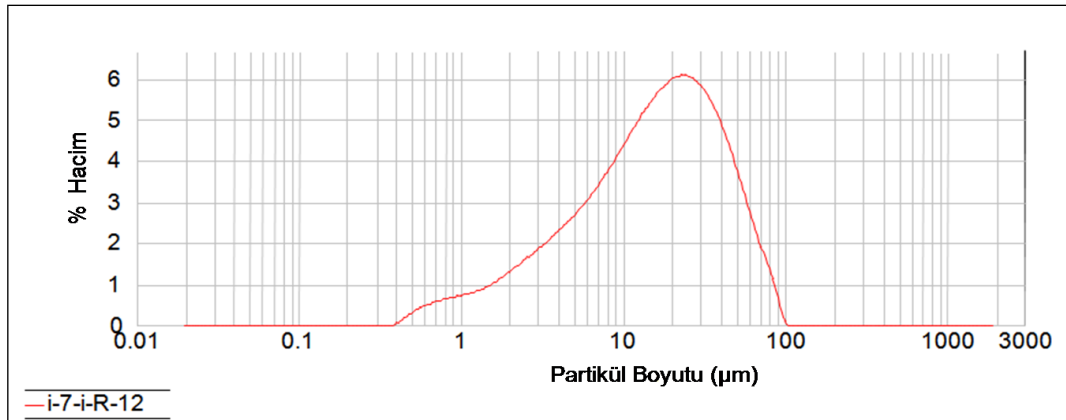
Çizelge 5.5. Hazırlanan Kompozisyonların alkali oranları

REÇETE KOMPOZİSYONLARI	Na ₂ O/K ₂ O
STANDART	5,82
I-7-I-R-20	8.717

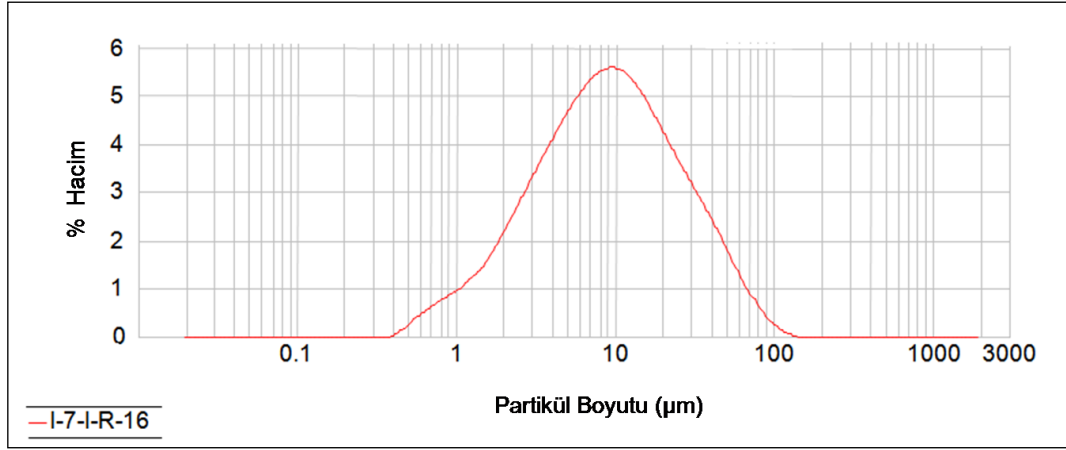
Çizelge 5.6. Hazırlanan kompozisyonların öğütme sürelerine bağlı olarak elek bakiye değerlerindeki değişimin gösterimi

Öğütme süreleri	STANDART Elek Bakiye (45µ)	I-7-I-R Elek Bakiye (45µ)
12 dakika	4	3.3
16 dakika	1.8	1.6
20 dakika	0.7	0.5

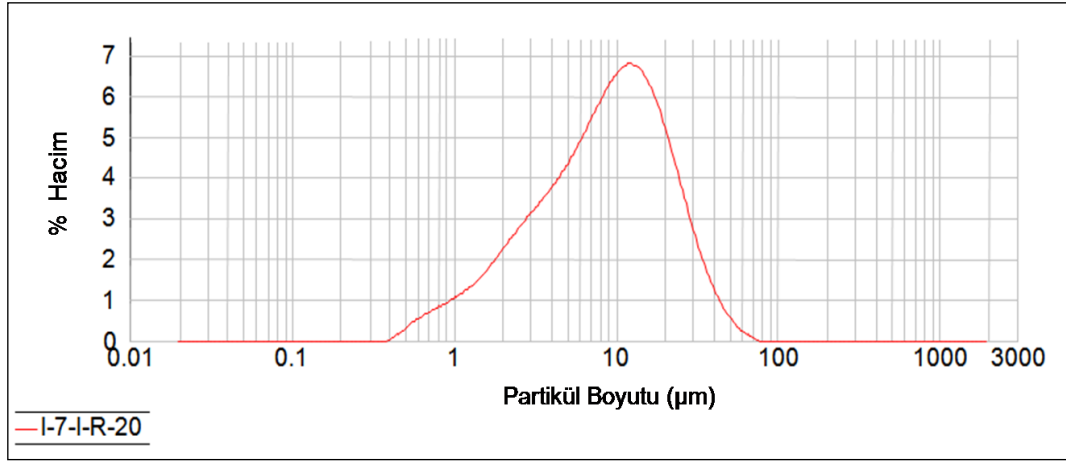
Farklı öğütme süreleri uygulanarak elde edilen çamurların tane boyut dağılımları tane boyut analiz cihazı kullanılarak elde edilmiştir. 12-16 ve 20 dakika öğütme süresi uygulanan I-7-I-R kompozisyonuna ait tane boyut dağılım grafiği Şekil 5.12-5.14'te verilmiştir. Standart kompozisyonun 16 dakika süre ile öğütülmesi sonucunda elde edilen tane boyut dağılım grafiği Şekil 5.15'te ve 20 dakika süre ile öğütülmesi sonucunda elde edilen tane boyut dağılım grafiği de Şekil 5.16'da verilmektedir.



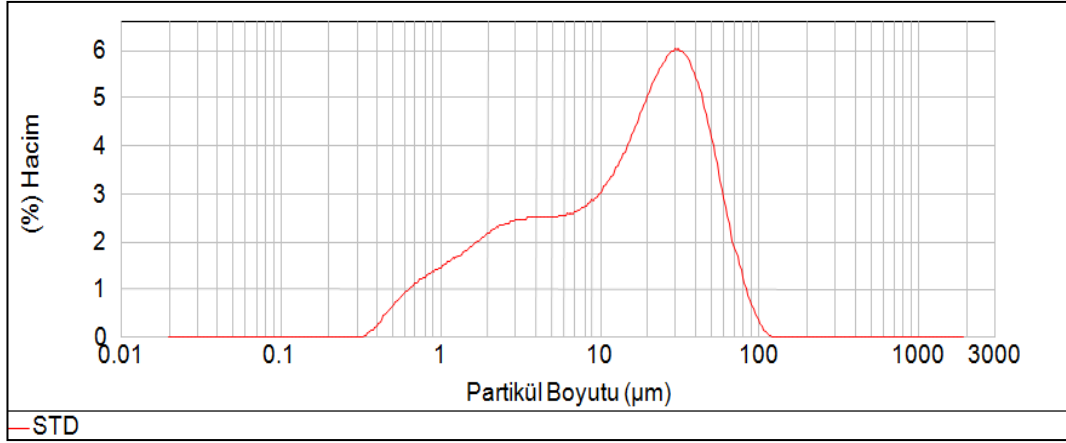
Şekil 5.12. 12 dakika öğütme süresi sonucunda elde edilen I-7-I-R kompozisyonuna ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği



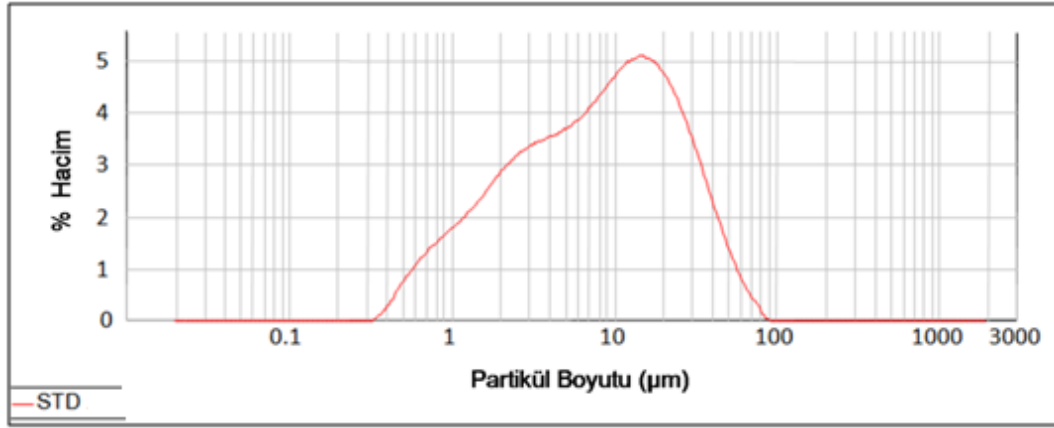
Şekil 5.13. 16 dakika öğütme süresi sonucunda elde edilen I-7-I-R kompozisyonuna ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği



Şekil 5.14. 20 dakika öğütme süresi sonucunda elde edilen I-7-I-R kompozisyonuna ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği



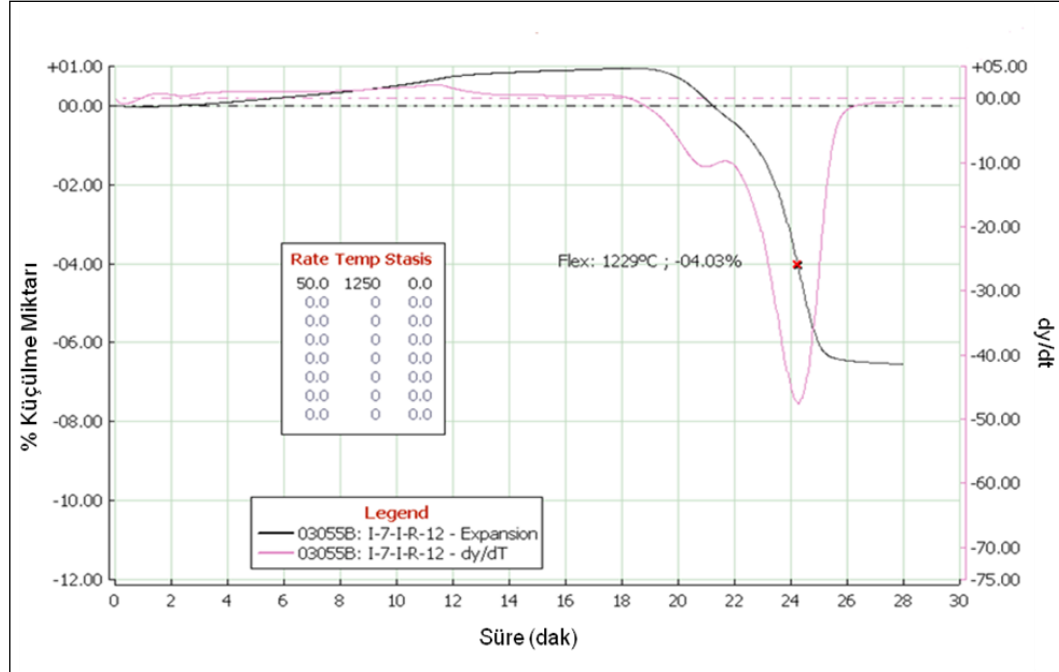
Şekil 5.15. 16 dakika öğütme süresi uygulanan standart kompozisyonuna ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği



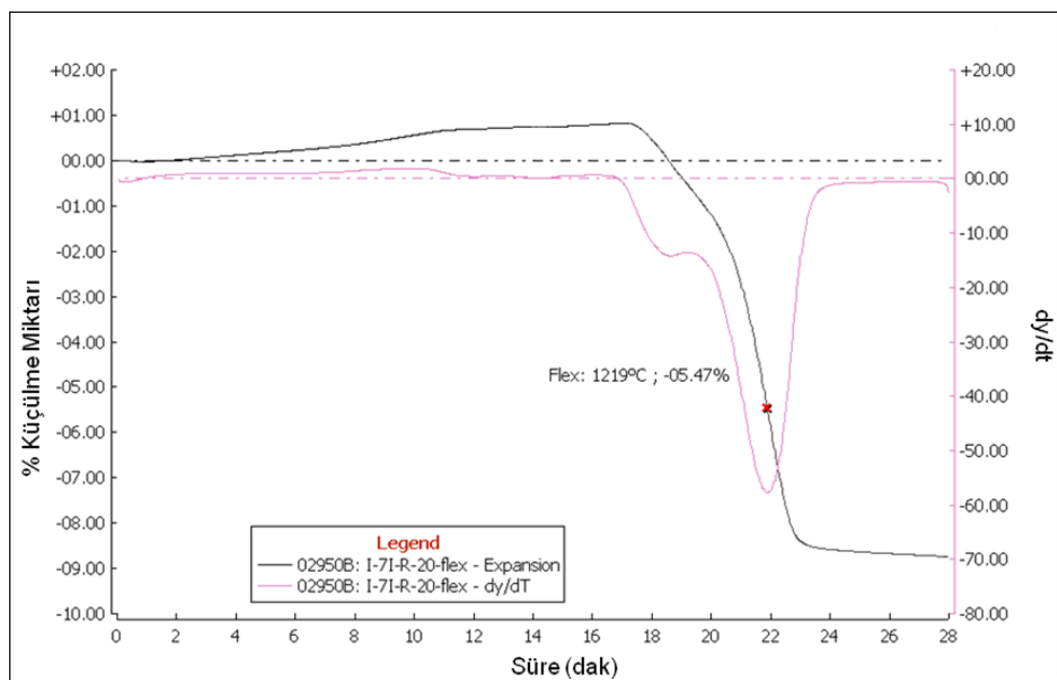
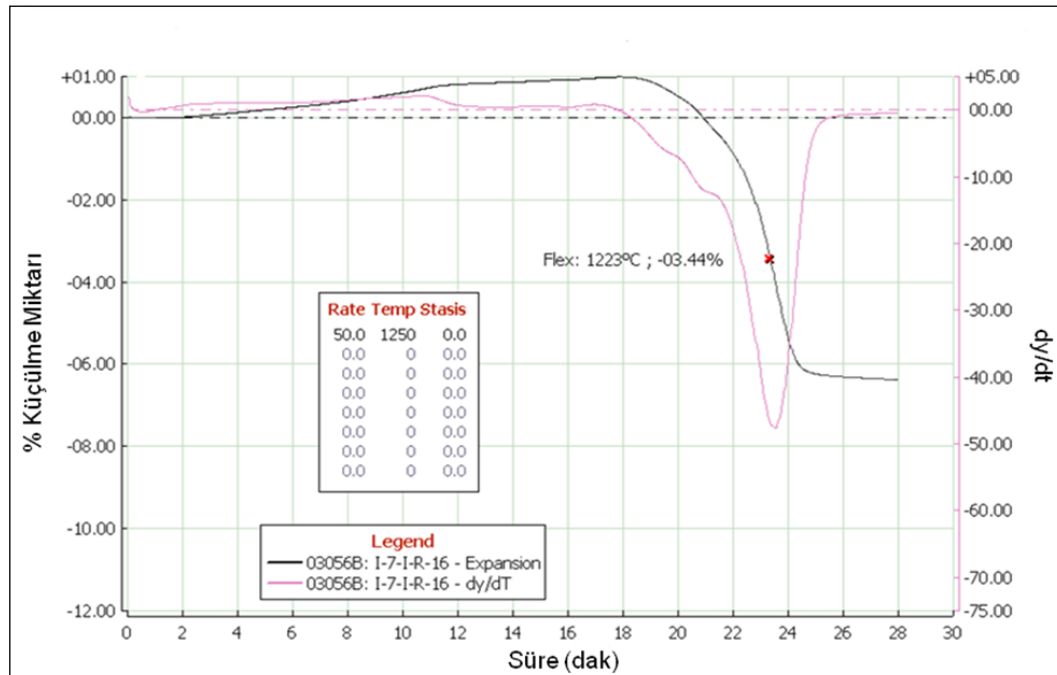
Şekil 5.16. 20 dakika öğütme süresi uygulanan standart kompozisyonuna ait çamurun tane boyut dağılımı grafiği

Hazırlanan kompozisyonlarda tane boyut değişiminin numunelerin sinterleme davranışları üzerine etkisi de incelenmiştir. Numunelerin maksimum çekme gösterdikleri ve çekmenin sabitlendiği nokta yani fleks noktaları optik dilatometre cihazı kullanılarak bulunmuştur. 12 dakika öğütme süresi uygulanan I-7-I-R kompozisyonuna ait ve bu kompozisyonun fleks noktasını gösteren sinterleme eğrisi Şekil 5.17’de verilmiştir. Bu grafiğe göre, bu kompozisyonun sinterleme sıcaklığı 1229°C’dir. 16 dakika öğütme süresi uygulanan ve yine I-7-I-R kompozisyonuna ait sinterleme eğrisi Şekil 5.18’de verilmiştir. Bu grafiğe göre, bu kompozisyonun sinterleme sıcaklığı 1223°C’dir. Son olarak 20 dakika öğütme

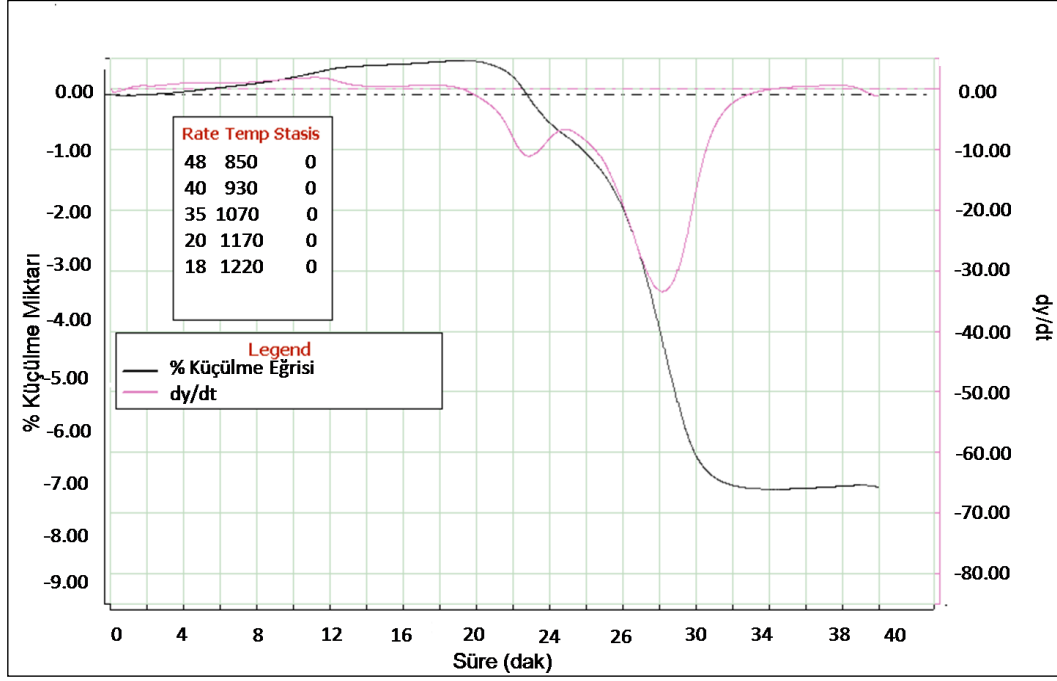
süresi uygulanan ve yine I-7-I-R kompozisyonuna ait sinterleme eğrisi Şekil 5.19’da verilmiştir. Bu grafiğe göre, öğütme süresinin 20 dakikaya çıkarılmasıyla sinteleme sıcaklığı 1219°C’ye düşmüştür. Öğütme süresinin azalmasıyla beraber sinterleme sıcaklığında azalma söz konusudur.



Şekil 5.17. 12 dakika öğütme süresi uygulanan I-7-I-R kompozisyonuna ait sinterleme eğrisi ve fleks noktasını gösteren eğri



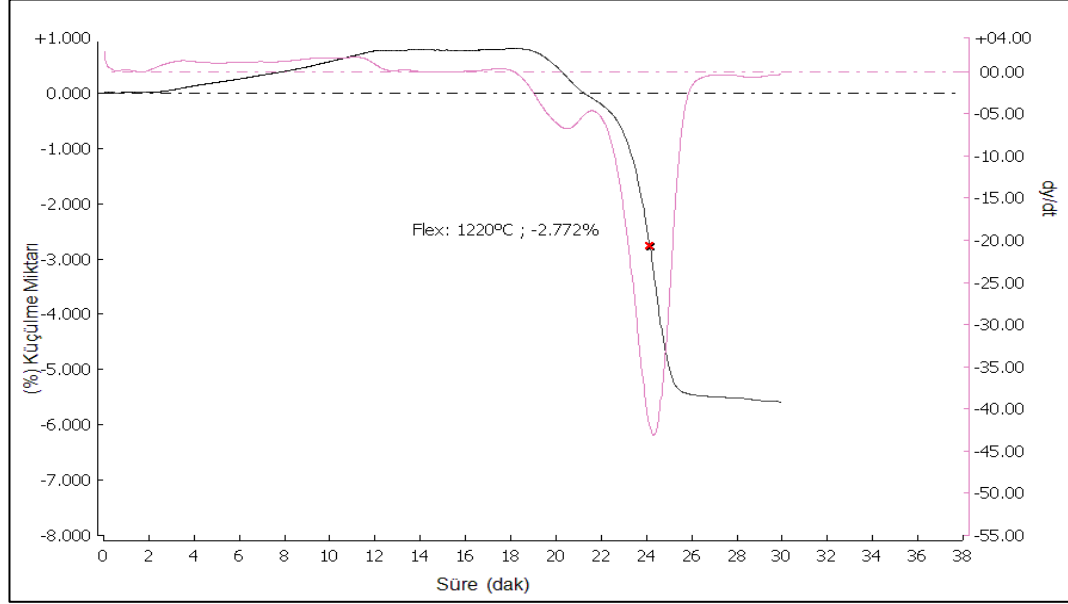
Öğütme süresi 20 dakika olarak uygulanan I-7-I-R kompozisyonunun 1220°C’de belirli bir programda ısıtma rejimi uygulanmasıyla elde edile grafik Şekil 5.20’de verilmiştir. Bu grafiğe baktığımızda bu kompozisyonla hazırlanan numunenin % çekme miktarı %7,2’dir. Numunenin maksimum sıcaklıkta 10 dakika beklemesi sonucunda da herhangi bir genleşme söz konusu değildir, numune de herhangi bir şişme etkisine rastlanmamıştır.



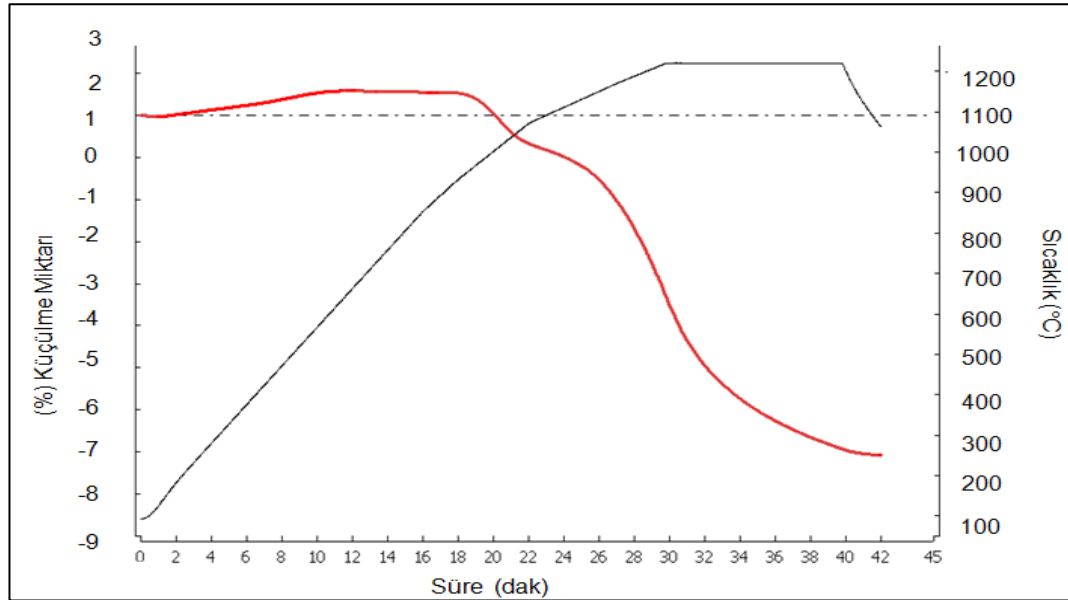
Şekil 5.20. 20 dakika öğütme süresi uygulanan I-7-I-R kompozisyonuna ait pişirim rejimi uygulanması sonucu elde edilen grafik

Çalışılan tüm parametreler standart bünye ile karşılaştırıldığından; öğütme süresindeki değişimin hem sinterleme hem de mikroyapı açısından yattığı değişimler de yine standart bünye ile karşılaştırılmıştır. 16 dakika öğütme süresi uygulanan standart bünyenin fleks noktasının belirlenmesini sağlayan grafik Şekil 5.21’de verilmiştir. Bu grafiğe göre elde edilen fleks noktası yaklaşık olarak 1220°C’dir. Standart bünyenin sinterleme eğrisi ise, Şekil 5.22’de verilmektedir. Numunelerdeki tane boyut modifikasyonunun değişime yol açmaması açısından geliştirilen I-7-I-R kompozisyonunun spektrometreden elde edilen renk değerleri (L^* , a^* , b^*), % küçülme değerleri ve % su emme değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda hazırlanan yeni

kompozisyonun su emme değeri standarta göre daha azdır. Öğütme süresinin değişimiyle elde edilen numunelerin sinterleme noktalarındaki düşüş göze çarpmaktadır (Çizelge 5.8).



Şekil 5.21. 16 dakika öğütme süresi uygulanan standart kompozisyonuna ait sinterleme eğrisi ve fleks noktasını gösteren eğri



Şekil 5.22. 16 dakika öğütme süresi uygulanan standart kompozisyonuna ait ısıtma programı uygulanan numuneye ait grafik

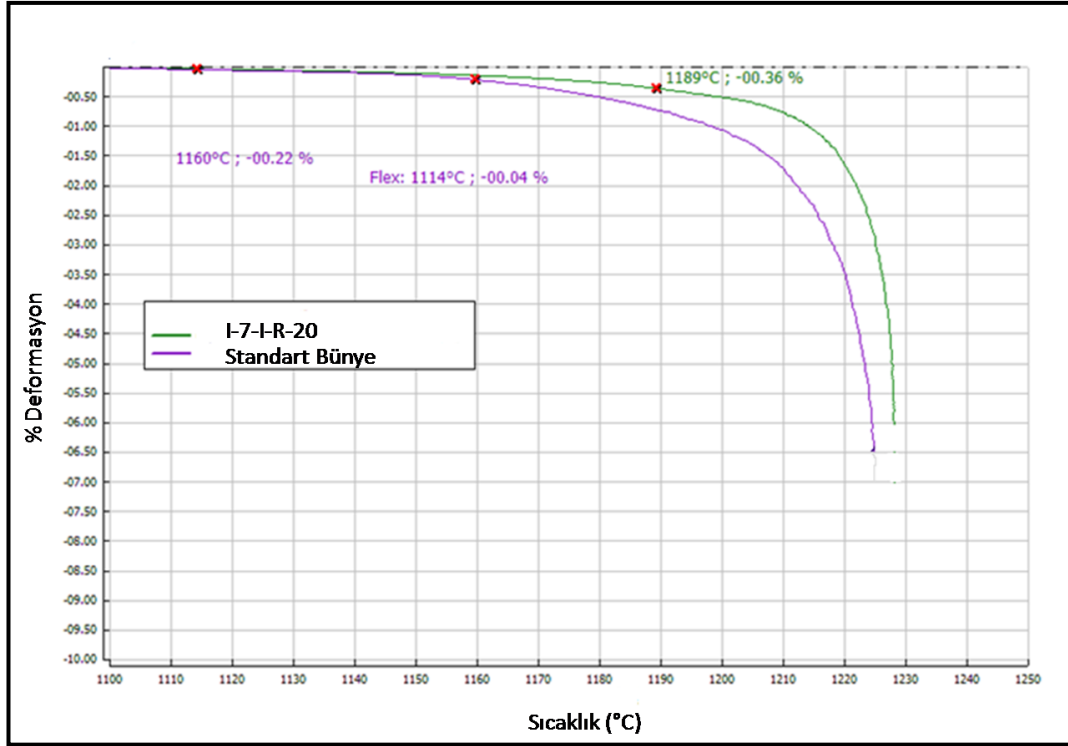
Çizelge 5.7. 20 dakika öğütme süresi sonucunda hazırlanan kompozisyonların renk ölçüm ve su emme değerlerini gösteren çizelge

REÇETE KOMPOZİSYONLARI	L*	a*	b*	% Küçülme	% Su Emme
Standart	75.90	1.81	9.41	% 7	% 0.03
I-7-I-R-20	75.17	1.40	10.50	% 7.2	% 0.01

Çizelge 5.8. Hazırlanan Kompozisyonların öğütme sürelerine bağlı olarak değişen fleks noktası ve tane boyut değişimlerini gösteren çizelge

KOMPOZİSYON	Fleks Noktaları	d (10)	d (50)	d (90)
I-7-I-R-12	1229°C	2.190	16.440	49.90
I-7-I-R-16	1223°C	2.070	8.985	35.197
I-7-I-R-20	1219°C	1.950	8.090	24.091
Standart (16 dak)	1220°C	2.010	15.985	49.084
Standart (20dak)	1217°C	1.317	8.315	31.048

Lekelenme dirençleri yüksek olan ve 1220°C’de rulolu fırında pişirim sonrası yüzde küçülme değeri standarta oldukça yakın olan I-7-I-R reçetesinin sıcaklıkla beraber gösterdiği piroplastik davranış da fleksimetre cihazı yardımıyla ölçülmüştür ve yinestandard bünyenin gösterdiği piroplastik davranış ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5.23). Bu grafikte de görüleceği üzere standart bünyede malzemenin ilk eğilmeye başladığı nokta 1114 °C iken I-7-I-R reçetesinin ilk eğilmeye başladığı nokta 1189 °C olarak görülmektedir. Standart kompozisyonunun toplam deformasyonu %7 kadarken, I-7-I-R kompozisyonun 1250°C’de toplam deformasyonu %5,8 kadardır.

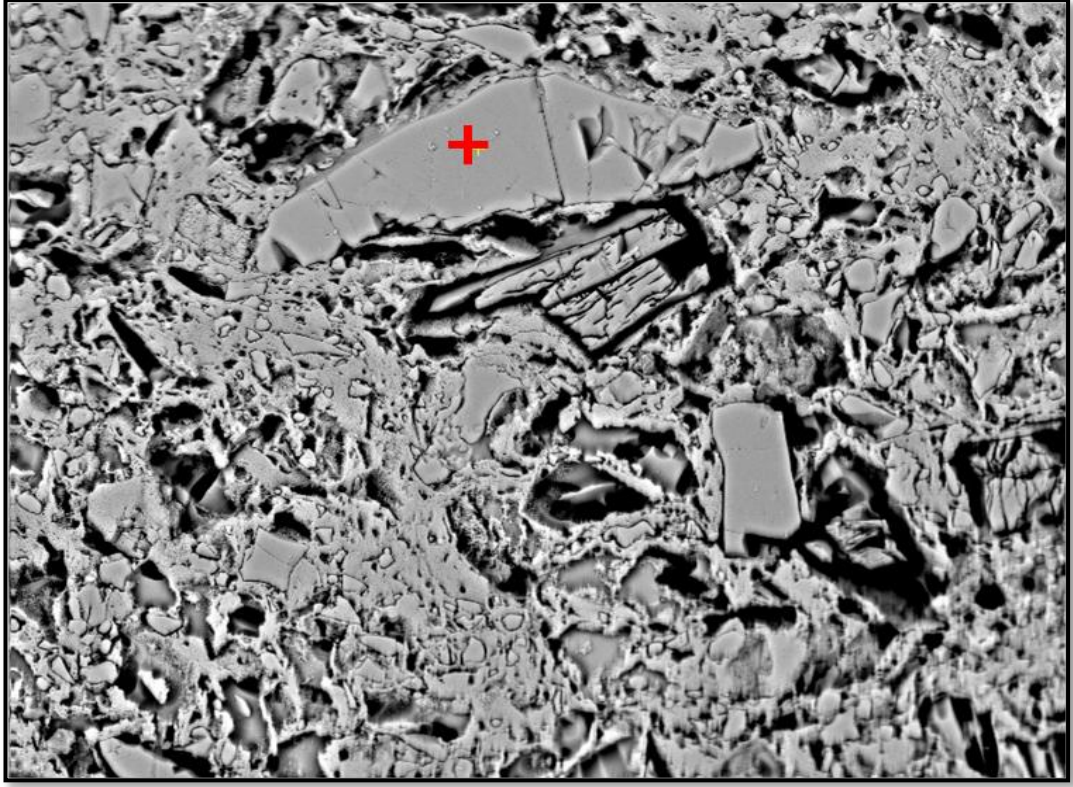


Şekil 5.23. Standart kompozisyon ve I-7-I-R-20 reçetelerine ait fleksimetre cihazından elde edilen deformasyon grafikleri

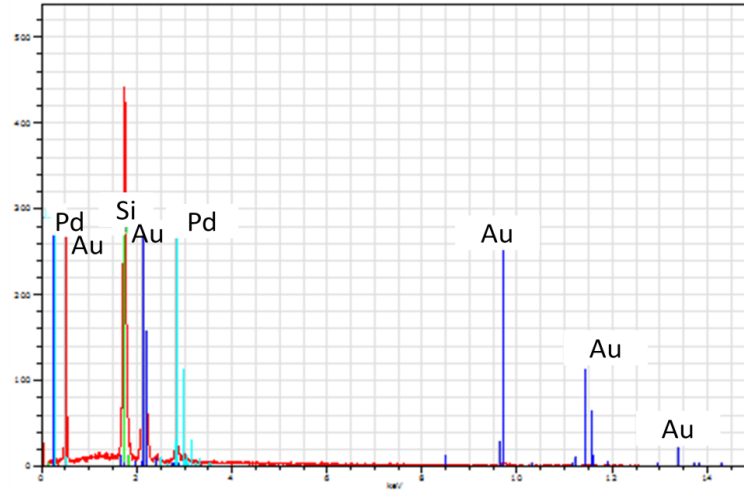
Malzemelerin öğütme süresinin artışıyla birlikte sinterleme kinetiklerinde de değişim olmaktadır. Porselen karolarda viskoz akışla sinterleme mekanizması gerçekleştiği için ergitici miktarının artışı ve tane boyutunun küçülmesi ile numunelerdeki yoğunlaşma miktarı artmaktadır. Dolayısıyla bünyedeki yoğunlaşma miktarının artışıyla malzemelerdeki porozite miktarının azalması sağlanmaktadır. Numunelerdeki artan öğütme süresinin ve lekelenme direnci üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Malzemelerde lekelenme problemine neden olan en baskın mikroyapısal özellik porlardır. Özellikle porların boy/en oranlarındaki artış, malzemelerin leke tutmasına neden olmaktadır (bkz. Bölüm II). Genellikle porselen karoların yapısında yer alan kuvars etrafındaki çatlaklar bu sınıfa girmektedir [48,85]. Tane boyutunun değişimiyle kuvars tanelerinin daha fazla küçülmesine olanak verildiğinden etrafındaki kılcal çatlakların da boy/en oranında bir azalma görülmüştür. Kuvars tane boyutundaki değişimleri inceleyebilmek için mikroyapısal karakterizasyona gerek duyulmuştur. Hazırlanan numunelerin geri yansıyan elektron mikroskop görüntüleri alınarak taneler

üzerinde enerji saçınımlı x-ışını dedektörü (EDX) kullanılarak taneler analiz edilmiştir. Geri yansıyan elektron görüntülerinde ağır elementler hafif elementlere göre daha açık renkte gözüktürler. Literatürde yer alan mikroyapı görüntülerinde keskin köşeli gri ton ile gözüken parçalar kuvars tanelerini, siyah renkli alanlar ise oluşan poroziteyi göstermektedir [44,100]. Çalışılan bünyelerde kuvars tanelerini belirleyebilmek için çekilen mikroyapılarına enerji saçınımlı x-ışını spektrometresi (EDX) analizi yapılmıştır. 12 dakika öğütülen I-7-I-R kompozisyonunun pişmiş numunesine ait mikroyapısı Şekil 5.24'te verilmiş, işaretlenen tanenin EDX sonucu ise, Şekil 5.25'te verilmiştir. Bu analiz sonucunda, Silisyum (Si) piki, Altın (Au) ve Paladyum pikleri (Pd) yer almaktadır. Silisyum kuvarstan gelmekte, altın ve paladyum ise, numunelerin şarj olmaması için yapılan altın-paladyum kaplamadan kaynaklanmaktadır.

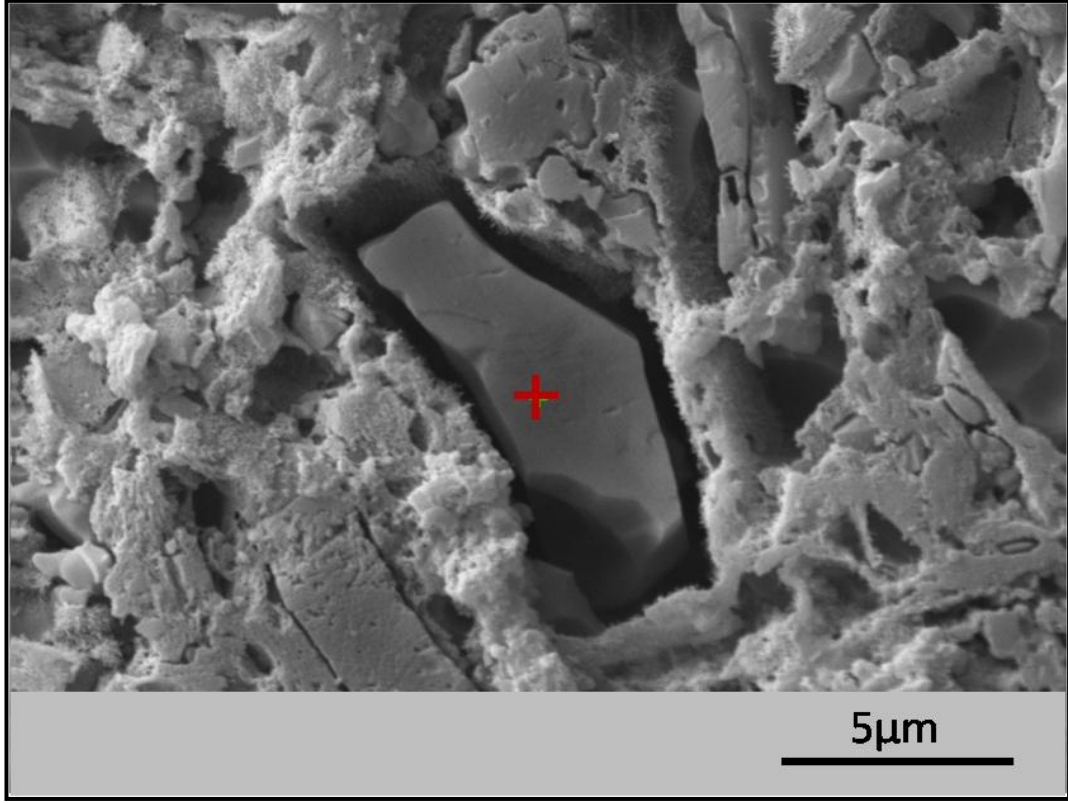
Bilyali değirmende 12 dakika öğütülen I-7-I-R kompozisyonunun pişmiş numunesine ait diğer bir mikroyapı görüntüsü Şekil 5.26'da verilmiştir. İşaretlenen tanenin EDX analizi sonucu Şekil 5.27'de görülmektedir. 12 dakika öğütülen I-7-I-R kompozisyonunun ham bünyesine ait değişken basınç modunda çekilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.28'de ve aynı bünyenin pişirilmiş mikroyapı görüntüsü ise Şekil 5.29'da görülmektedir. Burada, kuvars etrafındaki kılcal çatlaklar dikkat çekmektedir. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere kuvars tanelerinin köşeli kırıkları göze çarpmaktadır. Şekil 5.30'da bilyeli değirmende 16 dakika öğütülen I-7-I-R kompozisyonunun ham bünyesine ait mikroyapısı yer almaktadır. Aynı kompozisyonun pişmiş halinin mikroyapısı Şekil 5.31'de verilmektedir. 20 dakika öğütülen I-7-I-R kompozisyonunun ham bünyesine ait değişken basınç modunda çekilen mikroyapı görüntüsü Şekil 5.32'de ve aynı bünyenin pişirilmiş mikroyapı görüntüsü ise Şekil 5.33'te görülmektedir. Mikroyapılardan da görüleceği üzere, öğütme süresinin artışı ile kuvars tanelerinin boyutunda bir küçülme görülmektedir. Ancak, sadece birkaç mikroyapıya bakarak böyle bir genelleme yapmak doğru olmayacağından, öğütme süresinin değişimine göre kompozisyonlarda değişen kuvars boyutunu belirleyebilmek için değişik büyütmelerde her bir öğütme süresi için 20 farklı mikroyapı çekilerek, 400 tane üzerinden mikroyapı analizi yapılmıştır. Bu mikroyapı görüntülerinden bazıları Şekil 5.34-5.39'da verilmiştir.



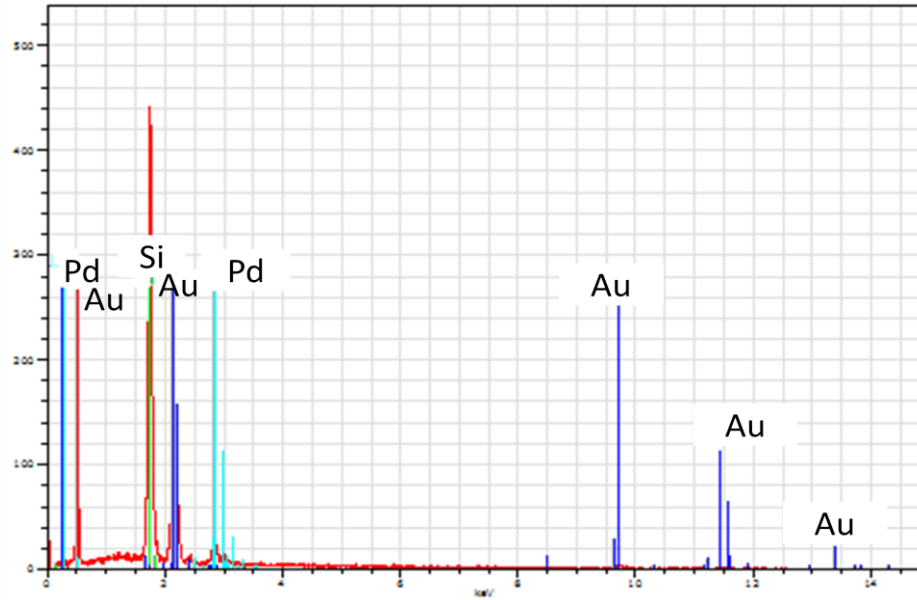
Şekil 5.24. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü



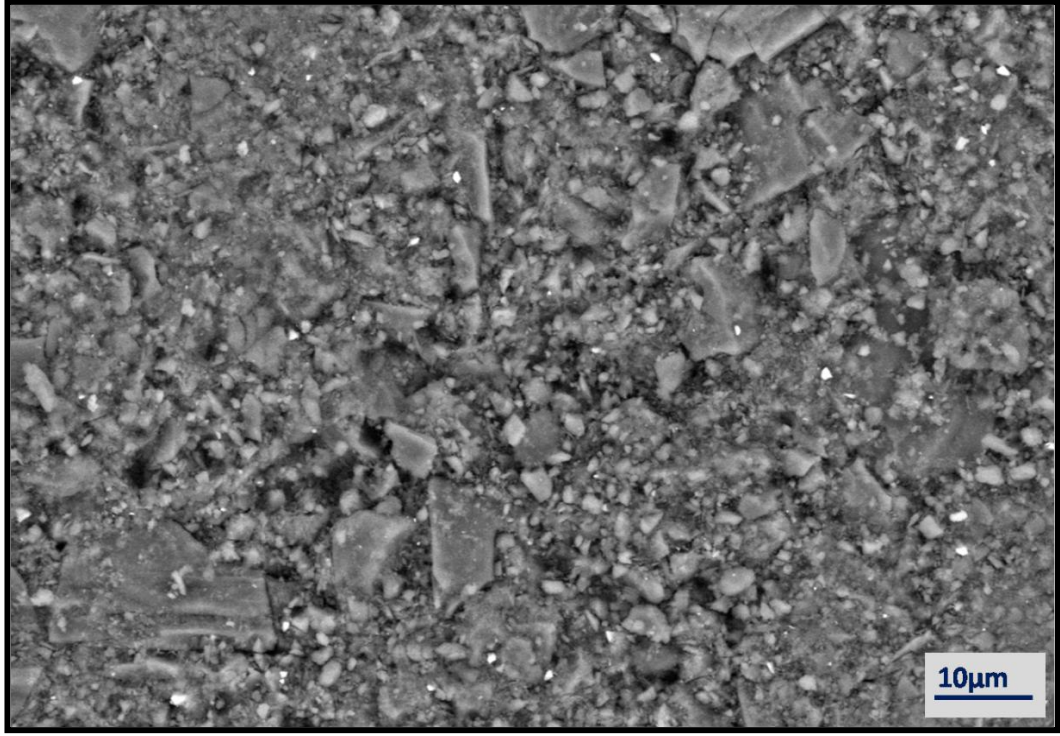
Şekil 5.25. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait EDX analizi



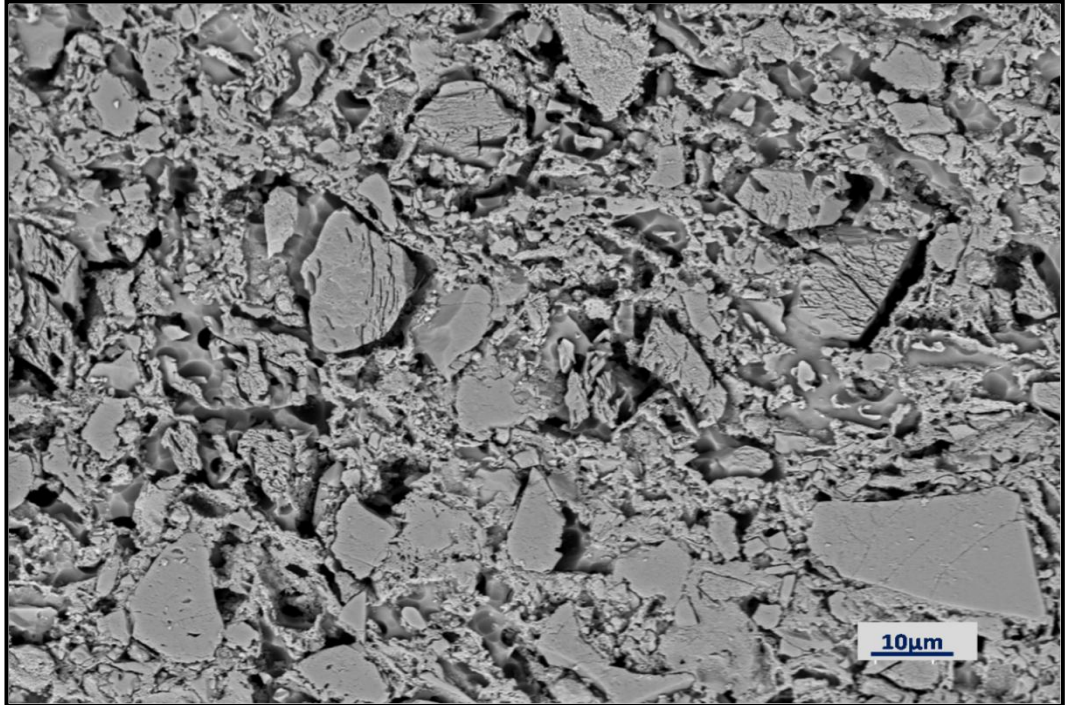
Şekil 5.26. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü



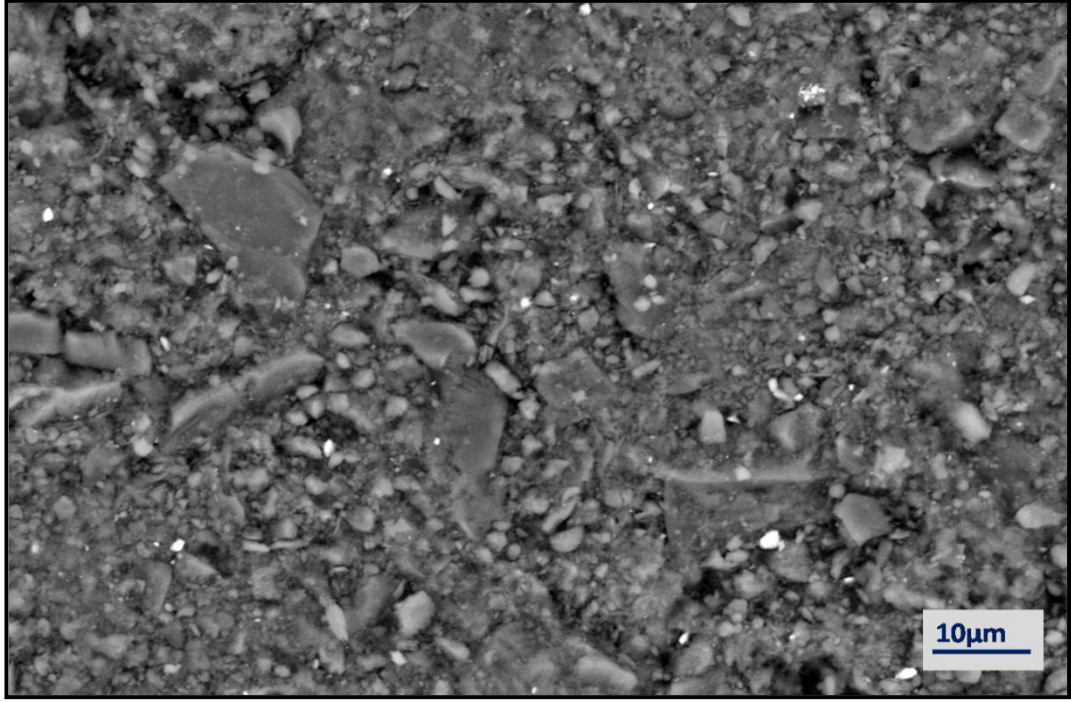
Şekil 5.27. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait EDX analizi



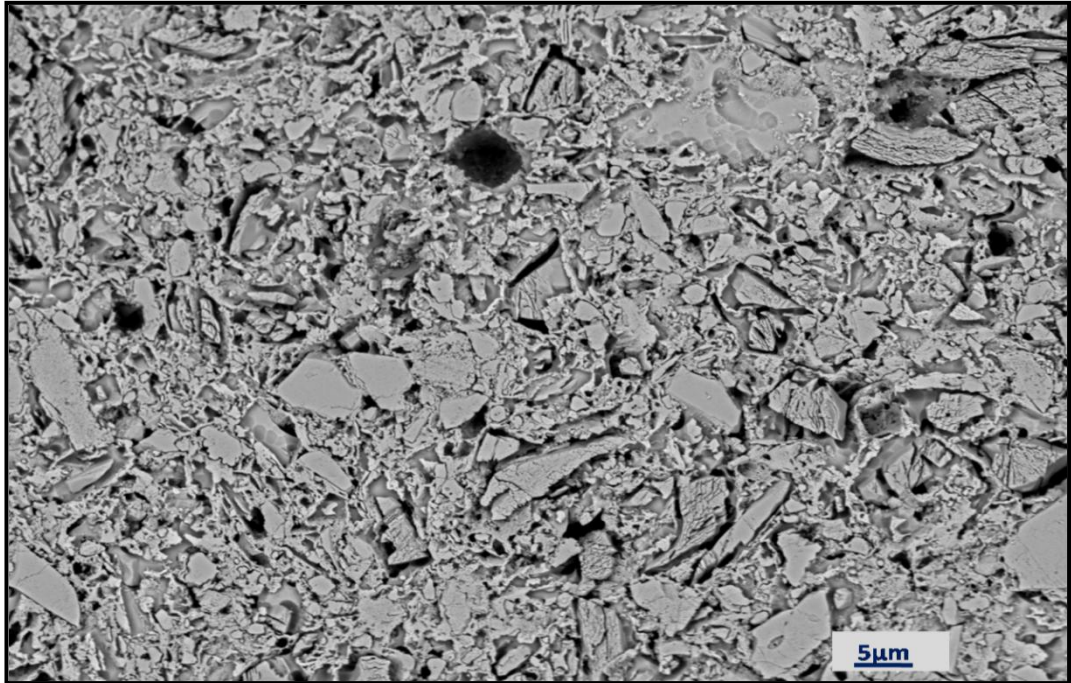
Şekil 5.28. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü



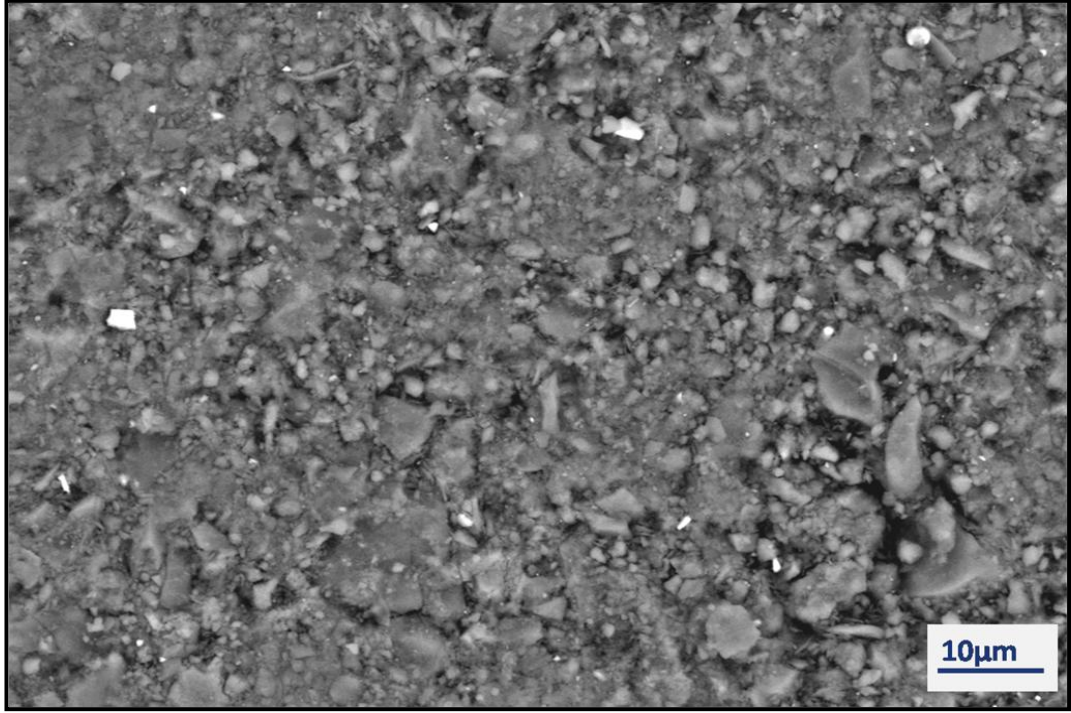
Şekil 5.29. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü



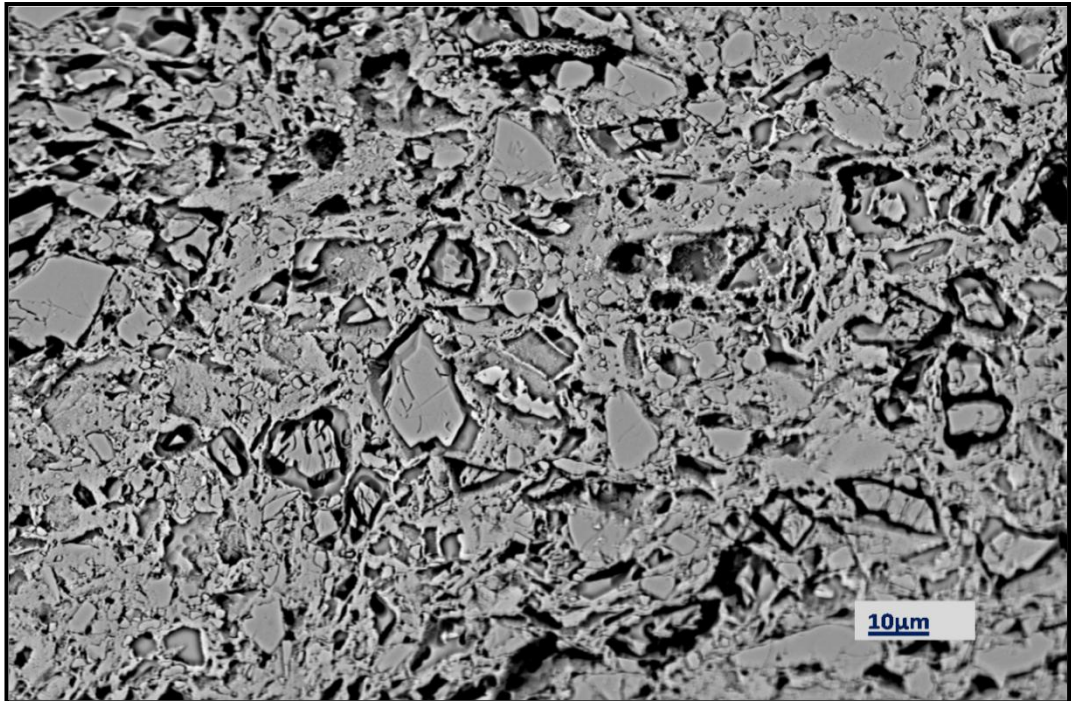
Şekil 5.30. I-7-I-R reçetesinin 16 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü



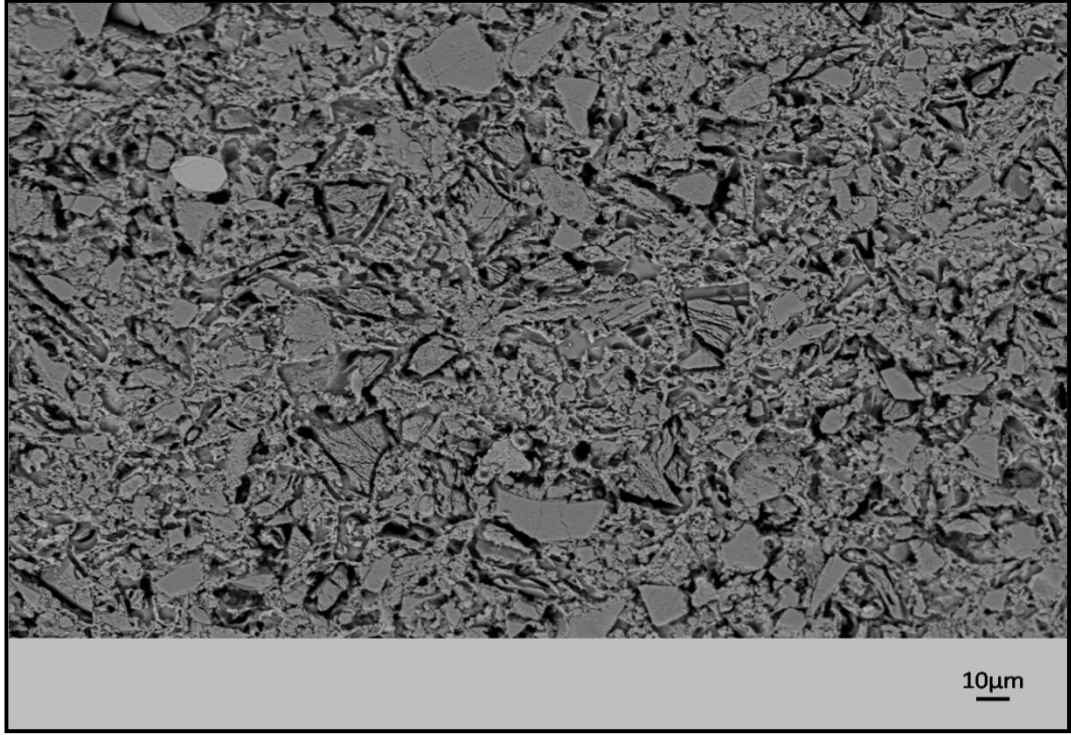
Şekil 5.31. I-7-I-R reçetesinin 16 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü



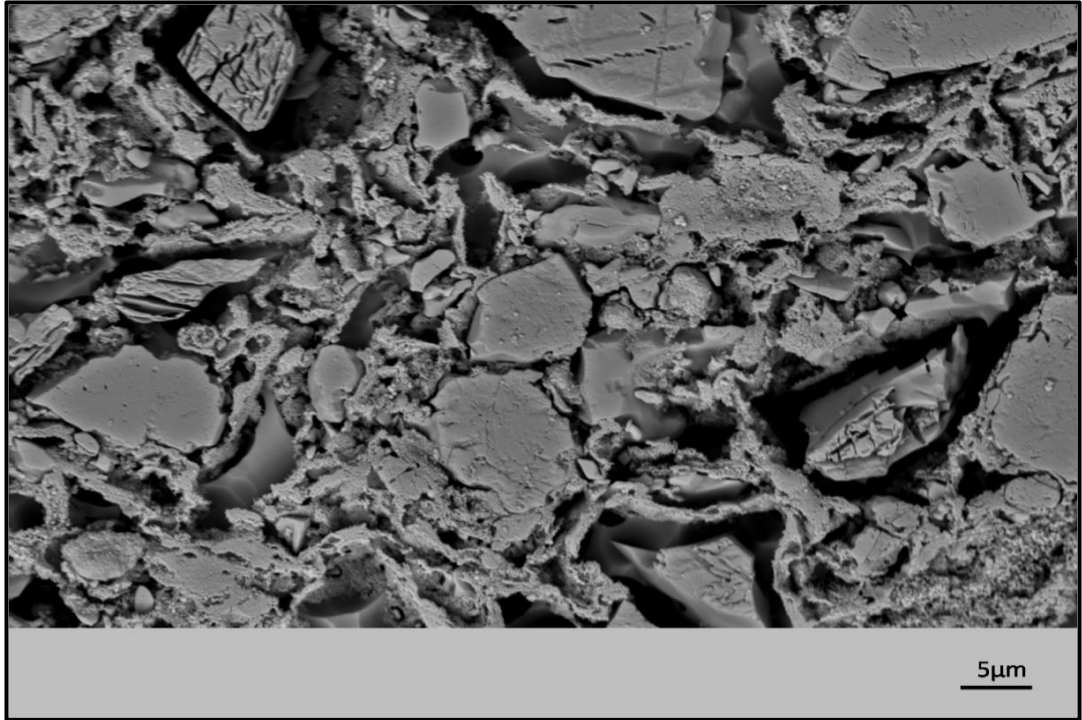
Şekil 5.32. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası elde edilen ham bünyesine ait mikroyapı görüntüsü



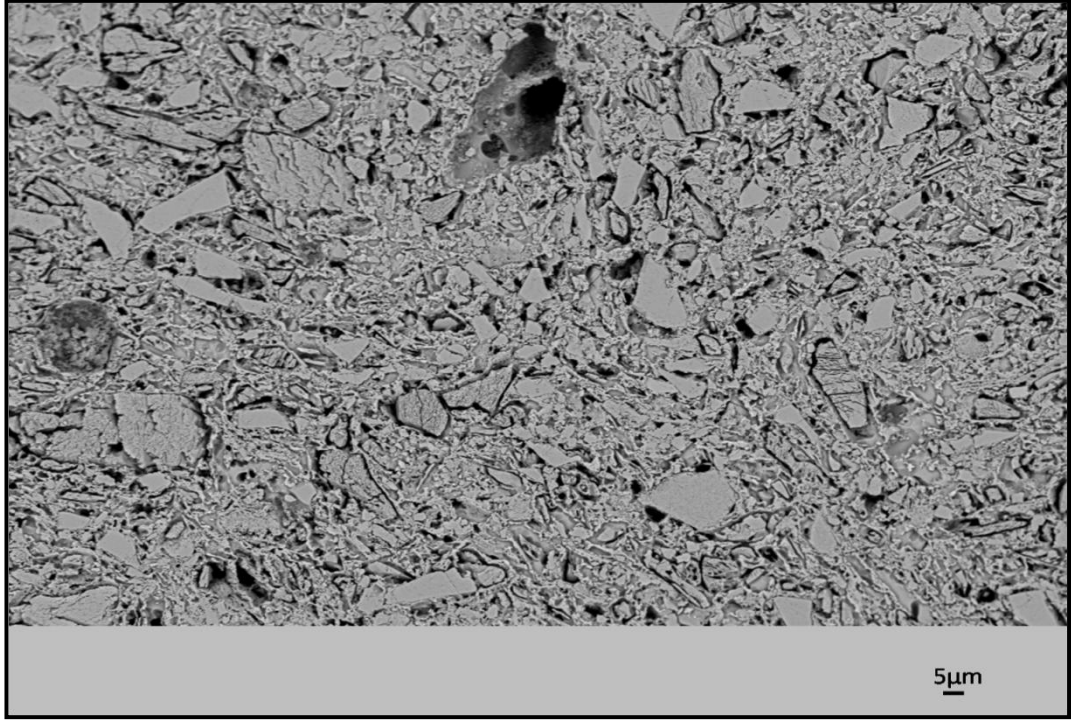
Şekil 5.33. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yansıyan elektron görüntüsü



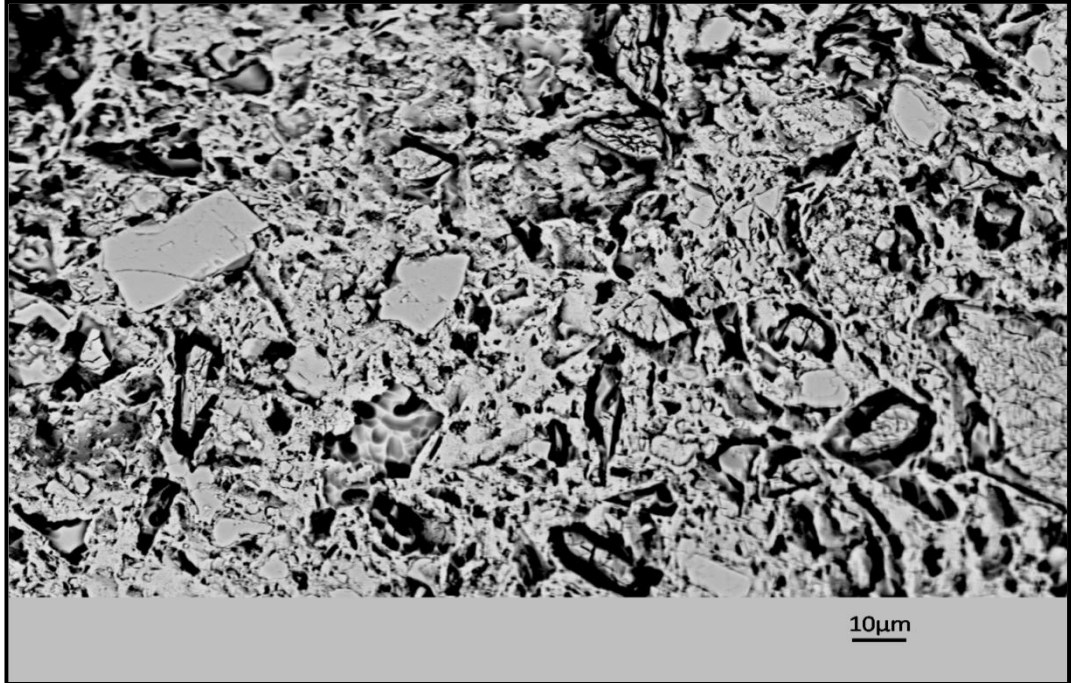
Şekil 5.34. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yasıyan elektron mikroyapı görüntüsü (1000 büyütme)



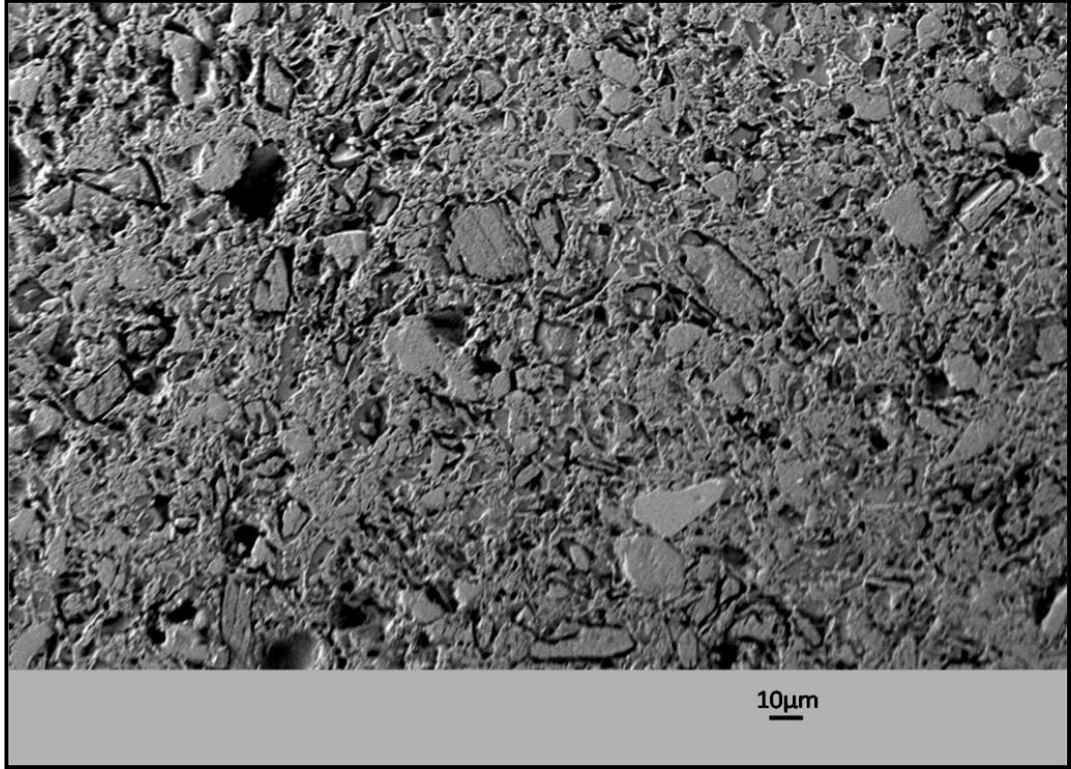
Şekil 5.35. I-7-I-R reçetesinin 12 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yasıyan elektron mikroyapı görüntüsü (5000 büyütme)



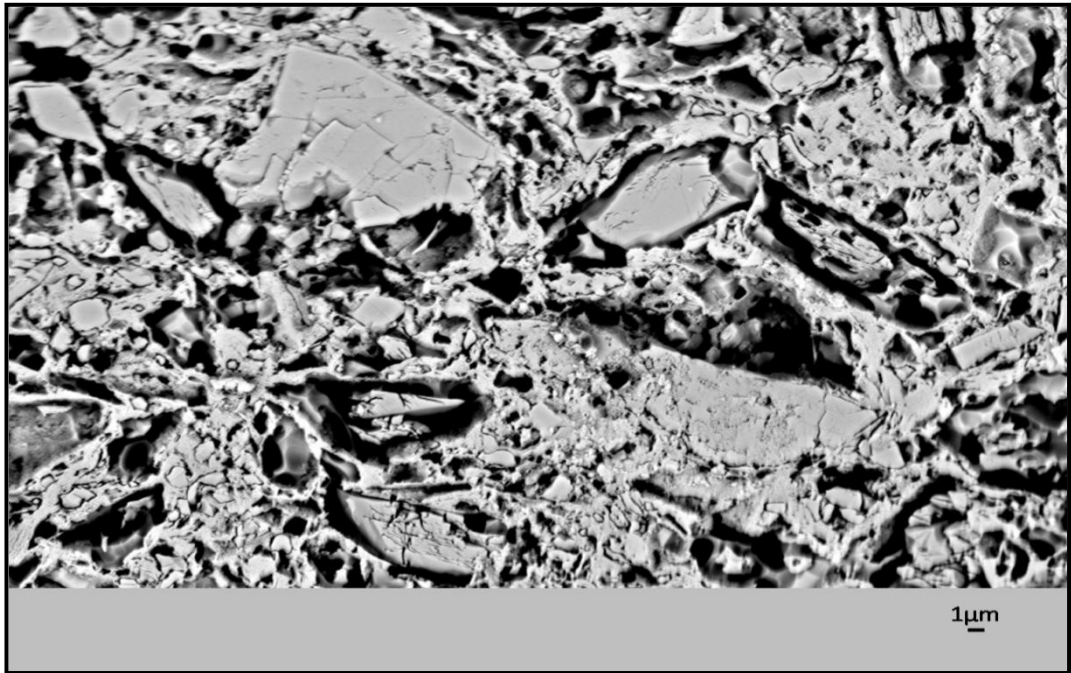
Şekil 5.36. I-7-I-R reçetesinin 16 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yasıyan elektron mikroyapı görüntüsü (1000 büyütme)



Şekil 5.37. I-7-I-R reçetesinin 16 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yasıyan elektron mikroyapı görüntüsü (3000 büyütme)

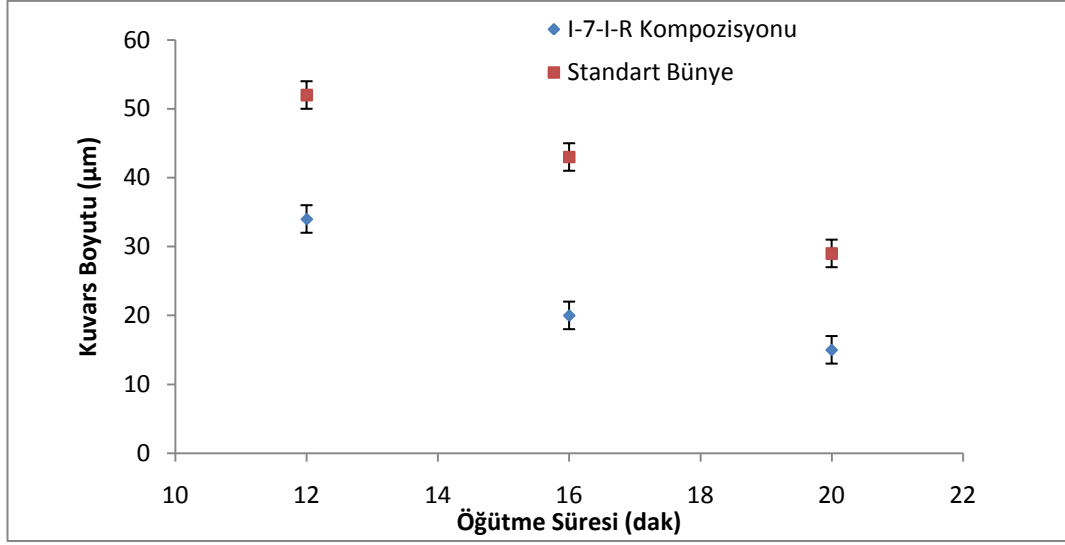


Şekil 5.38. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yasıyan elektron mikroyapı görüntüsü (1000 büyütme)

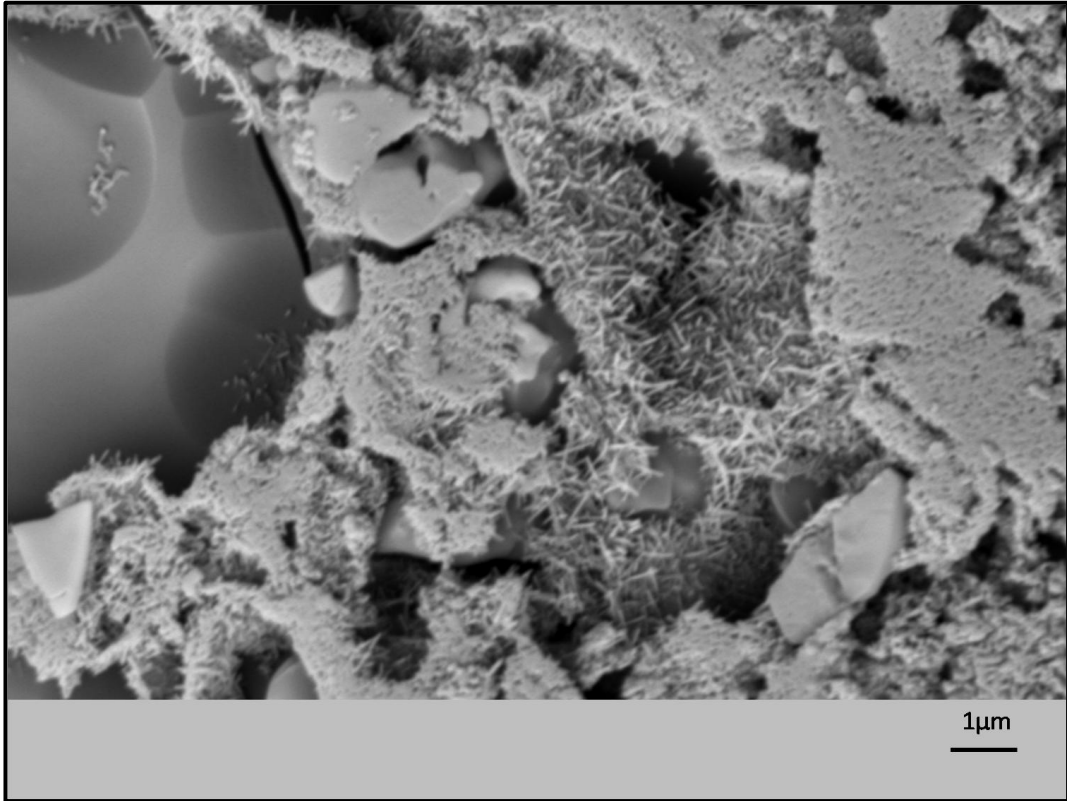


Şekil 5.39. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası elde edilen pişmiş bünyesine ait geri yasıyan elektron mikroyapı görüntüsü (3000 büyütme)

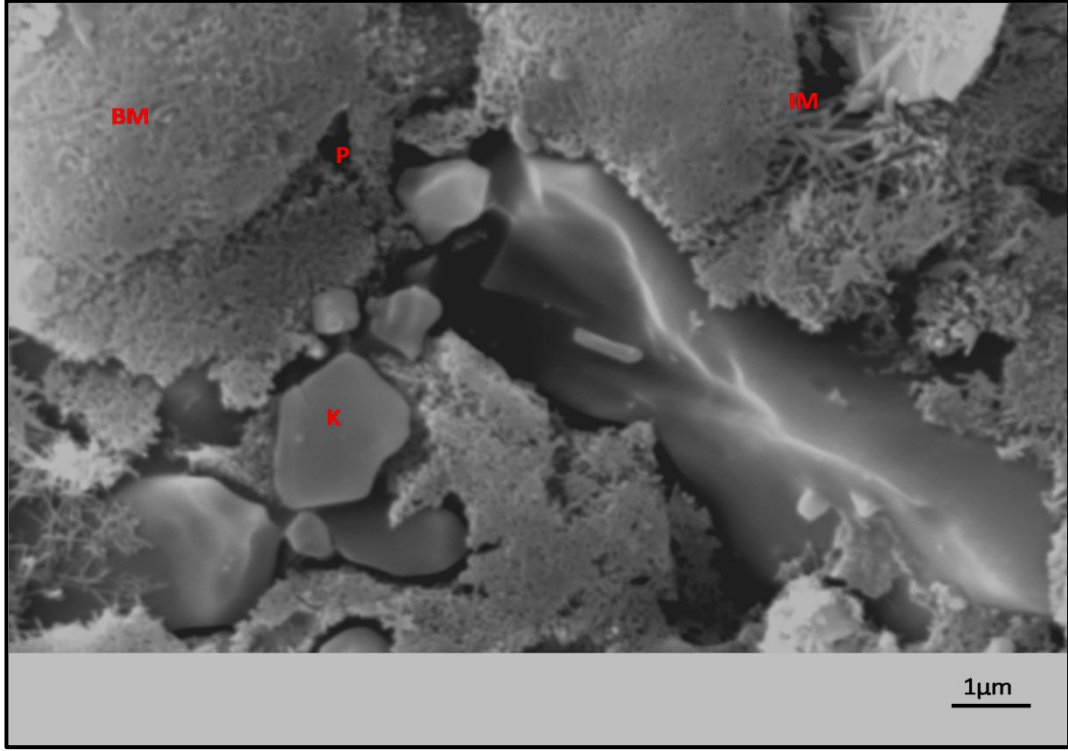
Kuvars tane boyutunun değişimi şekil 5.40'ta verilmektedir. Bu grafiğe baktığımızda öğütme süresi arttıkça, kuvarsın tane boyutu azalmaktadır. I-7-I-R kompozisyonunda 12 dakika öğütme sonrası pişirilen numunelere ait kuvars tanelerinin mikroyapı analizi sonrası elde edilen değeri 34 ± 2 μm iken, standart kompozisyonun analizinde bu değer 52 ± 2 μm 'dir. Öğütme süresinin 16 dakikaya ulaşmasıyla bu değer I-7-I-R kompozisyonu için 20 ± 2 μm 'ye, standart kompozisyonu için 43 ± 2 μm 'ye düşmüştür. 20 dakika öğütme sonrası bu değerler, I-7-I-R kompozisyonu için 15 ± 2 μm 'ye, standart kompozisyonu için 29 ± 2 μm 'ye düşmüştür. Her iki kompozisyon için sonuçların farklı çıkması, her iki kompozisyonda farklı hammaddeler ve oranları kullanılmasından kaynaklanır. Bununla birlikte, farklı öğütme sürelerinde çalışılan I-7-I-R kompozisyonunun dağlanmış, yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüleri de incelenmiştir. şekil 5.41, 12 dakika öğütülen kompozisyonunun numunelerine ait mikroyapı görüntüsüdür. Bilyeli değirmende 16 dakika öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş I-7-I-R karo bünyesine ait dağlanmış, yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü şekil 5.42'de verilmektedir. Burada BM, birincil müllitleri, IM, ikincil müllitleri, P, porları ve K, kuvars tanelerini göstermektedir. Bilyeli değirmende 20 dakika öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş I-7-I-R karo bünyesine ait dağlanmış, yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü ise, şekil 5.4,3'te gösterilmiştir. İğnesel tanelere yapılan EDX analizinin sonucu ise şekil 5.44'te yer almaktadır. Görülen pikler silisyum ve alüminyum pikleridir ve ikincil müllit taneleri olduğu açıktır.



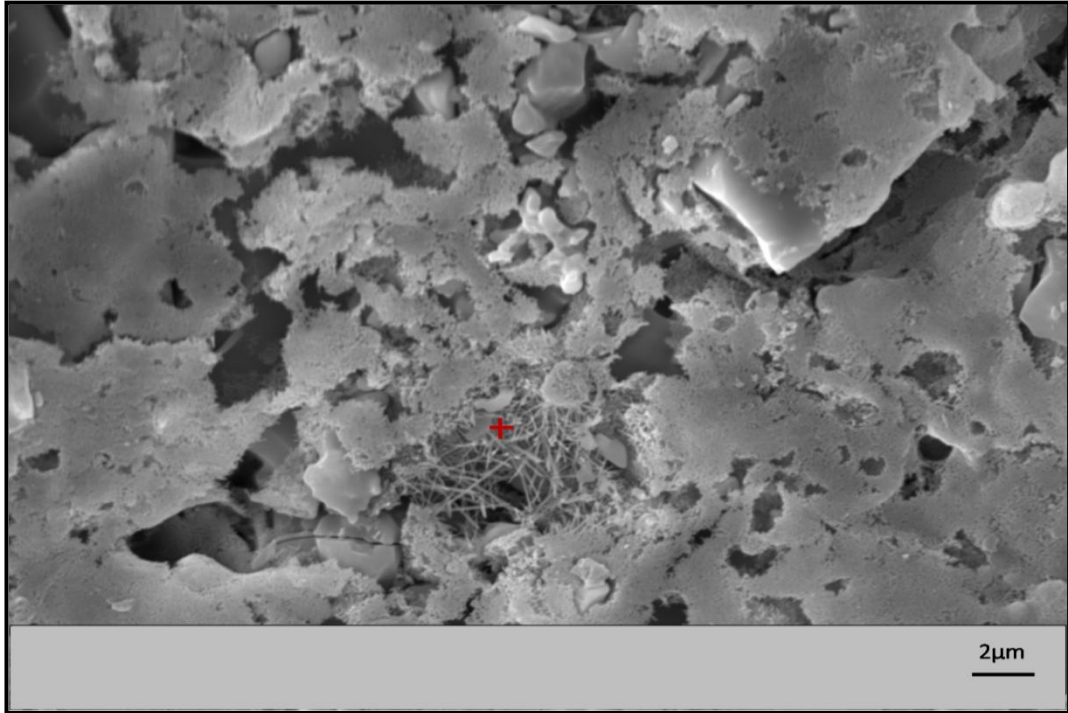
Şekil 5.40. Görüntü analizi sonrasında I-7-I-R reçetesinin farklı öğütme sürelerine göre elde edilen kuvars boyutunun değişimini gösteren grafik



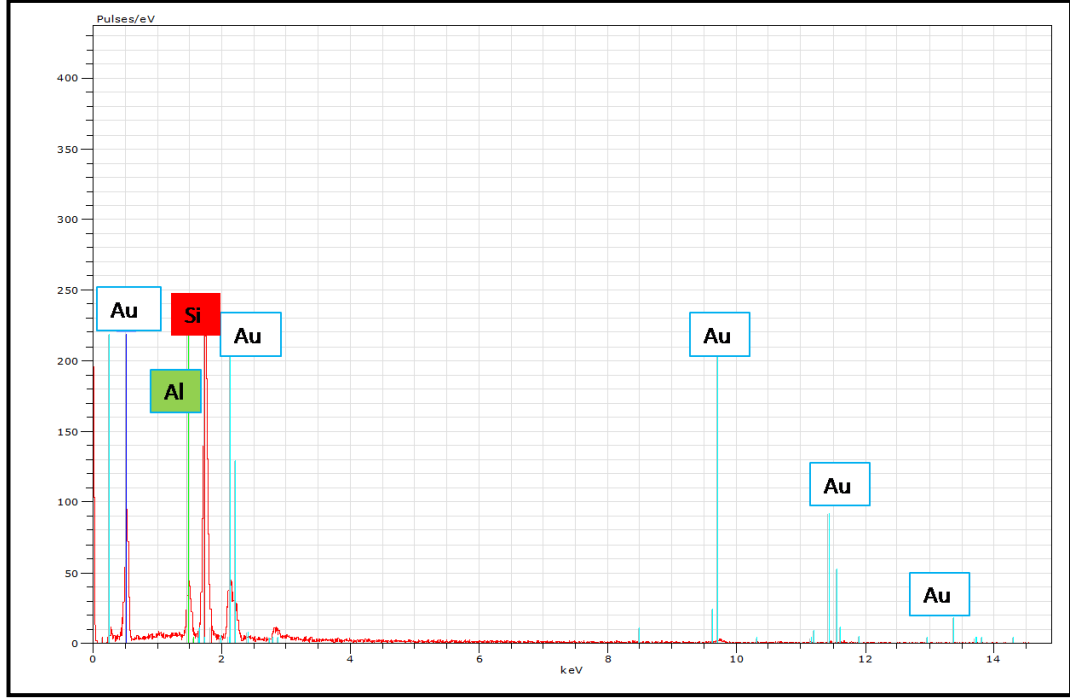
Şekil 5.41. Bilyeli değirmende 12 dakika öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş I-7-I-R karo bünyesine ait dağılmış, yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü



Şekil 5.42. Bilyeli değirmende 16 dakika öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş I-7- I-R karo bünyesine ait dağlanmış, yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü



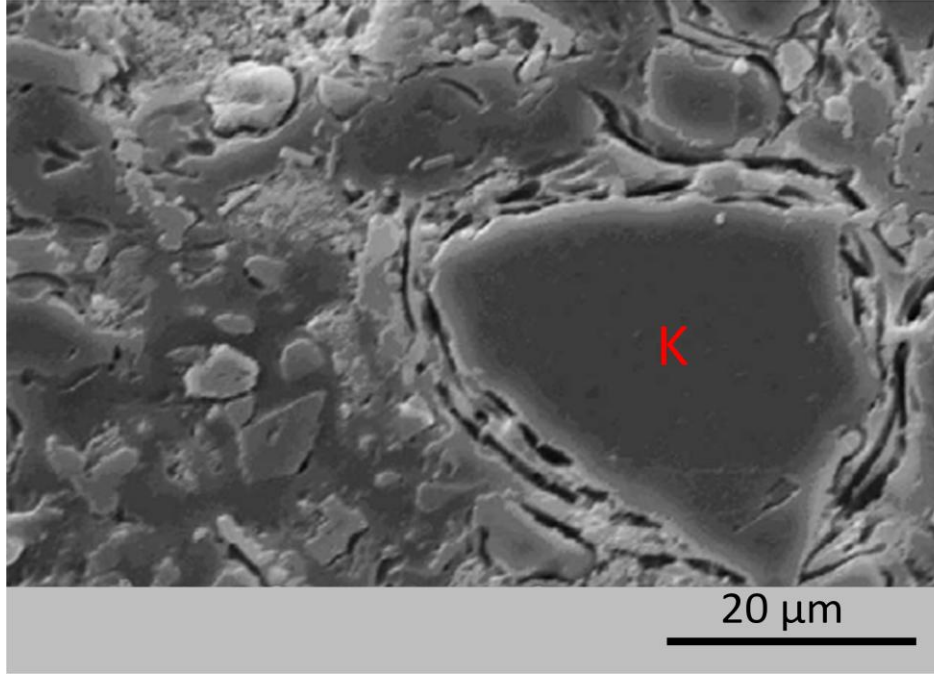
Şekil 5.43. Bilyeli değirmende 20 dakika öğütme sonucu elde edilen çamurdan oluşturulmuş I-7-I-R karo bünyesine ait dağlanmış, yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü



Şekil 5.44. I-7-I-R reçetesinin 20 dakika öğütme sonrası Şekil 5.42’de belirtilen işaretli alandan alınan EDX analizi sonucu

Porselen karolarda kalıntı kuvarsın etrafında oluşan çatlaklar, porselen karoların birçok özelliklerini etkilemektedir. Bragança ve ark. [20], kuvars partikül boyutunun mukavemet üzerine etkisini araştırmışlardır. Kuvars etrafında oluşan çevresel çatlakları da Şekil 5.45’teki mikroyapıda belirtmişlerdir. Öğütme süresinin artışıyla kuvars tanelerinin boyutlarının küçüldüğü ve buna bağlı olarak çatlak boyutunda azalmanın meydana geldiğini belirtmişlerdir. Bu tez çalışmasında da numunelerin öğütme süresinin artışı ile beraber kuvars etrafındaki çatlakların boyutunda bir azalma söz konusudur. Yapılan mikroyapı analizleri sonucu bünyede kalan kuvars tanelerinin boyutları sayısal görüntü analizi yöntemi ile elde ölçülmüştür. Bünyede kalan ortalama kalıntı kuvars boyutu kadar, kuvars tanelerini çevreleyen çatlaklar oluştuğu varsayılarak teorik hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalara göre elde edilen sonuçlar Çizelge 5.9’da verilmiştir. Burada da görüleceği üzere, kuvars boyutunun azalması ile matris mukavemetinde bir artış söz konusu olmuştur. Çalışmanın bu bölümünde elde edilen matris mukavemetine ait sonuçlar Bragança ve ark. [20] ve Küçüker’in [101] yaptıkları çalışmalarla tutarlılık göstermektedir. Ancak her iki

çalışmada da mikroyapıdaki bu değişimlerin leke dayanımına nasıl yansıdığı hakkında bir bilgi yoktur.



Şekil 5.45. Kuvars (K) etrafında oluşan yarıçapsal çatlakların gösterimi [7]

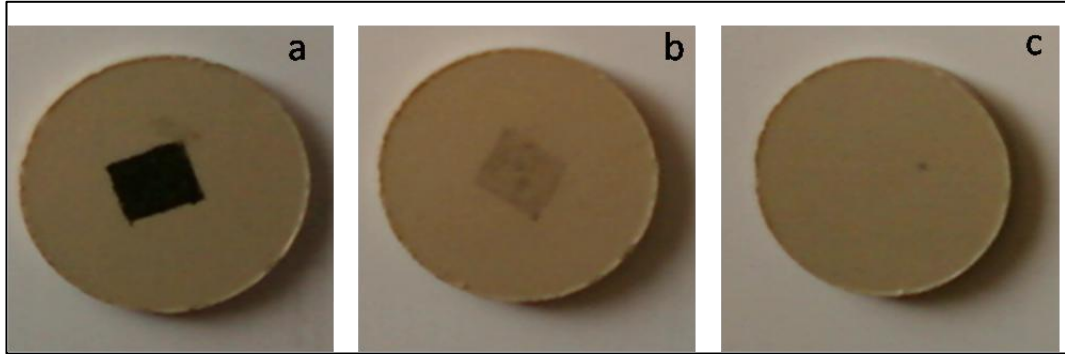
Çizelge 5.9. Öğütme sürelerine bağlı olarak değişen kuvars boyutunun teorik olarak matris mukavemetine etkisini gösteren çizelge

I-7-I-R Reçetesi Kuvars Boyutu (μm)	Teorik Olarak Hesaplanan Matris Mukavemeti (MPa)	Standart bünye Reçetesi Kuvars Boyutu (μm)	Teorik Olarak Hesaplanan Matris Mukavemeti (MPa)
34 $\pm$ 2	52	52 $\pm$ 2	42
20 $\pm$ 2	58	43 $\pm$ 2	49
15 $\pm$ 2	65	29 $\pm$ 2	54

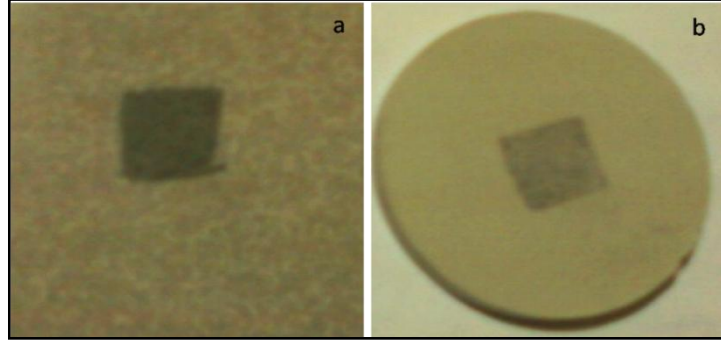
Hutchings ve ark. [27] ise, çalışmalarında farklı miktarlarda ve farklı boyutlarda kuvars kullanarak ve parlatmada kullanılan aşındırıcı boyutlarını değiştirerek mikroyapısal değişimleri incelemişler ve en homojen mikroyapının, kompozisyonlara az miktar kuvars ilavesiyle elde edildiğini belirtmişlerdir. Ancak leke dayanımını ne yönde değiştirdiğinden anılan bu çalışmada da söz edilmemiştir. Bu konu ile yapılan başka bir çalışma ise, Amoros ve ark. [102],

yaptıkları bir çalışmadır. Bu çalışmada ise, öğütme süreleri 40 μm 'den kalan miktarlar $\%11.7\pm0.2$, 6.1 ± 0.2 , 2.6 ± 0.2 , 1.6 ± 0.2 , ve $\%1.6\pm0.2$ olacak şekilde (10-16-26-30 dakika) ayarlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada farklı sıcaklıklarda elek bakiye değeri 1.6 olan numunenin leke tutma davranışları da incelenmiştir. Numunenin sinterleme noktasındaki sıcaklığında (1224°C 'de) pişirilen leke tutma değeri ($\Delta E\sim 2.60$) bulunmuş, 1240°C 'de pişirilen numunede ise, leke tutma değeri ($\Delta E\sim 2.90$) bulunmuştur. Sıcaklığın artışıyla beraber porların kabalaşmasından dolayı lekeler temizlenememiştir. Çalışılan bu elek bakiye değerinde de numuneler leke tutmuş, daha düşük elek bakiye değerine inilmemiştir.

Bu tez çalışmasında ise, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranı yüksek olarak çalışılan I-7-I-R reçetelerinin lekelenme dirençleri 20 dakika öğütme sonucunda oldukça büyük bir artış göstermiştir. Ancak, standart bünyede öğütme süresi arttırıldığında bile leke dayanımında yine bir iyileşme görülmemiştir (Şekil 5.46 ve 5.47). Dolayısıyla sadece tane boyut aralığının değişimi ile lekelenme direnci arttırılamamaktadır. Çalışılan bu sistem için, parlatılmış porselen karolarda leke dayanımını arttırmak için hem çalışılan kompozisyonunun değişimi hem de tane boyutu değişimine gerek duyulmaktadır.



Şekil 5.46. Öğütme süresi değişimlerinin parlatılmış numunelerin lekelenme dayanımlarına etkilerinin incelemesi. a) 12 dakika öğütme süresi ($\Delta E > 2.5$) b) 16 dakika öğütme süresi ($\Delta E > 2.5$) c) 20 dakika öğütme süresi ($\Delta E < 0.5$)



Şekil 5.47. Öğütme süresi değişimlerinin parlatılmış standart porselen karo numunelerinin lekelenme dayanımlarına etkilerinin incelenmesi. a) 16 dakika öğütme süresi ($\Delta E > 2.5$) b) 20 dakika öğütme süresi ($\Delta E > 2.5$)

5.6. Gerçekleştirilen İşletme Denemeleri ve Maliyet Analizleri

Porselen karolarda lekelenme dayanımını arttırabilmek için tezin herbir bölümünde baskın olabilecek parametreler ele alınmış ve bu tez çalışmasının sonunda parlatılmış porselen karoların lekelenme dayanımı üzerinde hem kompozisyonun hem de kompozisyon tane boyut değişiminin oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Denemeler önce laboratuvar ölçekli olarak gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar çalışmaları sonucunda leke dayanımı yüksek parlak porselen karo tabletleri hazırlanmıştır. Daha sonra elde edilen sonuçlara göre, lekelenme dayanımları yüksek olan reçeteler için işletme denemelerine geçilmiştir. İşletme denemeleri N1 ve I-7-I-R reçeteleri için Eczacıbaşı Vitra Karo-Bozüyük fabrikasında gerçekleştirilmiştir. İşletme denemesi gerçekleştirilen reçeteler 1220°C’de rulolu fırında pişirilmiştir.

Porselen karoların sahip oldukları teknolojik özellikler Çizelge 5.10’da belirtilmiştir. I-7-I-R reçetesi standart reçete ile aynı pişme küçülmesi değerine sahipken, N1 reçetesinin küçülme değeri standart reçetenin küçülme değerinden fazladır ancak lekelenme dayanımı yüksek bir reçete olduğundan bu reçetenin de işletme denemesi yapılmıştır. Numunelerin teknolojik özelliklerine baktığımızda yeni çalışılan N1 reçetesi ile I-7-I-R reçetelerinin mukavemet değerlerinin standartta göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Yüzdece su emme değerleri ise, standart reçetenin %0.03, I-7-I-R reçetesinin %0.01 ve N1 reçetesinin su emme değeri ise 0’dır. Lekelenme direnci düşük olan parlatılmış standart porselen karolarda lekelenme dayanımını arttırabilmek için protekt (koruyucu sır) numuneler üzerine uygulanmaktadır. Bu da porselen karoların üretim maliyetini arttırmaktadır. Ancak, yeni çalışılan porselen karo reçetelerinde bu sorun ortadan kalkmıştır. Çünkü standartın protekt uygulanmasıyla gösterdiği lekelenme dayanımı N1 ve I-7-I-R reçetelerinde protekt uygulanmaksızın elde edilmektedir. Bu da ek maliyeti ortadan kaldırmaktadır. Çünkü parlatılmış 30x30 ebatındaki karolarda lekelenme dayanımını arttırabilmek için yaklaşık olarak 4 gr’lık bir protekt malzemeye gerek duyulmakta, bu da metrakare başına yaklaşık olarak 2.8 TL’lik ek bir maliyet oluşturmaktadır.

Çizelge 5.10. İşletme denemesi yapılan reçetelerin teknolojik özelliklerini belirten çizelge

Çalışılan Reçeteler	Standart Reçete	N1 Reçetesi	I-7-I-R Reçetesi
Kırılma Mukavemeti (N/mm²)	54.5	62.0	56.3
Pişme Küçülmesi (%)	7.6	8.5	7.6
Su Emme (%)	~0.03	~0	~0.01

Bunun yanında, protekt malzemenin karo yüzeyine uygulanması ek bir işçilik maliyeti daha beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla N1 ve I-7-I-R reçetelerinin işletme denemeleri sonucunda leke dayanımları yüksek olan karoların üretilebileceği görülmüştür. Ayrıca işletme denemelerinde 30x30 ebatında işletme denemeleri gerçekleşmiştir, rulo izi ve deformasyon gibi problemlerle de karşılaşılmamıştır. N1 reçetesinde 2.5 gr protek uygulanmasıyla leke tutmayan numuneler elde edilmekte bu da 1milyon metrekare üretiminde yaklaşık olarak 380000\$'lık tasarruf sağlamaktadır.

Çizelge 5.11. İşletme denemesi yapılan reçetelerin renk değişim değerleri, protek uygulamaları sonucundaki leke turma değerlerinin karşılaştırılması

Kompozisyonlar		Lekelenmeden önce	Lekelendirildikten sonra
Standart (Proteksiz)	L*	76.20	54.92
	a*	1.61	1.36
	b*	9.07	4.02
	ΔE^*	21.04	
Standart (Protekli-5 gr)	L*	76.20	68.43
	a*	1.74	1.77
	b*	9.31	7.16
	ΔE^*	8.06	
N1 Kompozisyonu (Proteksiz)	L*	74.31	58.01
	a*	1.02	1.13
	b*	7.57	3.61
	ΔE^*	15.20	
N1 Kompozisyonu (Protekli-2.5 gr)	L*	73.85	68.27
	a*	1.06	1.09
	b*	7.95	6.15
	ΔE^*	5.86	
N1 Kompozisyonu (Protekli-5 gr)	L*	74.06	72.00
	a*	1.03	1.20
	b*	7.89	7.46
	ΔE^*	2.11	

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, parlatılmış porselen karoların lekelenme direncinin arttırılmasına yönelik birçok parametre dikkate alınmış ve incelenmiştir. Özellikle endüstriyel anlamda numuneler üzerine protekt malzeme kullanılması firmalar açısından ek bir maliyet yaratmaktadır. Bu çalışmada, numunelerin bazı özelliklerinin iyileştirilerek ek bir koruyucu malzemeye gerek kalmaksızın üretimlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Tezin herbir bölümünde farklı parametreler göz önüne alınmış ve lekelenme direncine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir:

1. Porselen karolarda lekelenme direnci bünyenin sahip olduğu mikroyapısal karakteristikler ile oldukça ilgilidir. Özellikle mikroyapıda yer alan porların aspekt oranının artışı ile lekelenme direnci olumsuz yönde etkilenmektedir.
2. Standart olarak belirlenen porselen karo reçetesinin modifikasyonu ile lekelenme direncinde bir gelişme saptanamamıştır. Bu yüzden yeni kompozisyon çalışmaları yapılmıştır.
3. Porselen karolarda çalışılan kompozisyonların bünyenin viskozitesi üzerinde yarattığı etki, lekelenme direnci açısından oldukça önem taşıdığı görülmüştür. Özellikle bu sistem için 1220°C’de viskozite değerleri $10^{8.62}$ - $10^{9.20}$ P. aralığında çalışıldığında lekelenme dayanımı yüksek porselen karolar üretilebilmiştir. Viskozite değeri $10^{8.62}$ P’den düşük olduğunda numunelerde deformasyon problemi görülmüştür.
4. Mikroyapıda aspekt oranı (bu çalışmada kritik aspekt oranı 4 olarak belirlenmiştir) yüksek porların yer alması leke dayanımını olumsuz yönde etkilediğinden ve bu porlar genellikle kuvars etrafında olduğundan hem bu çatlakların aspekt oranlarını azaltmak hem de yoğunlaşma kinetiklerini arttırabilmek açısından tane boyutunun da lekelenme direncine olan etkisi araştırılmıştır.
5. Kompozisyon ve tane boyutunun birlikte değişimiyle leke dayanımı yüksek numunelerin üretimi sağlanmıştır. Tane boyut ve dağılımının

ince olduğu bünyelerin mikroyapılarında por boyutlarında bir düşüş saptanmış ,porların hem miktarları azalmış hem de küreselleşmişlerdir. Ayrıca bünyede yer alan kalıntı kuvars boyutlarında da bir azalma söz konusudur. Bu sebepten dolayı çalışılan yeni reçetelerde ince tane boyutuna sahip bünyelerin kırılma mukavemetlerinde bir artış söz konusudur.

6. Yapılan üretim denemeleri sonrasında standart bünyeye oranla daha yüksek nihai özelliklere sahip bünyeler oluşturulmuştur.

7. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında parlatılmış porselen karoların lekelenme direncinin arttırılmasına yönelik çalışmalar yapılmış, lekelenme direncini etkileyen parametreler incelenmiş, lekelenmeye neden olabilecek faktörlerin etkileri ve bu faktörlerin ne şekilde kontrol edilebileceği belirlenmiştir.

Tezin birinci bölümünde leke dayanımı ve mikroyapısal karakteristikler üzerinde incelemeler yapılmış ve mikroyapıdaki çeşitli karakteristik özellikler (por alanları, por boyutları, por küresellik değerleri, por aspekt oranları) ölçülmüştür. Bununla birlikte bu bölümde incelenen karoların yüzey pürüzlülük değerleri de ölçülmüştür. İncelenen karoların hepsinin kompozisyonları, pişirim şartları gibi özellikleri birbirinden farklıdır. İncelenen karolar arasında lekelenme direnci yüksek olan numunelerin sayısı oldukça azdır. Sınıf 5 olan numuneden 1 adet, sınıf 4 olan numuneden de sadece 1 adet bulunabilmektedir. Lekelenme sınıfı 3 olan numune ise incelenen karolar arasında bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu bölümdeki sonuçların geliştirilmesi ve lekelenme dayanımı ve mikroyapı arasındaki ilişkiyi saptanabilmesi için lekelenme direnci yüksek olan (sınıf 4 ve sınıf 5) numunelerin sayısının arttırılması ve bu numunelerin de birinci bölümdeki gibi hem mikroyapı hem de yüzey pürüzlülük analizlerinin yapılması fayda sağlayabilir. Bu şekilde elde edilen diğer sonuçlarla karşılaştırma yapılabilir ve verilerin leke sınıflarına göre standartize edilmesi sağlanabilir. Dolayısıyla elde edilen sonuçlarla lekelenme sınıfına göre mikroyapı analizleri ve yüzey pürüzlülük değerlerini kapsayan bir veri tabanı yaratılarak, mikroyapı karakterizasyonuna ait bir şablon oluşturulmasıyla numunelerin leke dayanımları tahmin edilebilir. Bu da çeşitli kimyasalların yüzeye penetrasyonu sonucu ölçülen leke dayanımı testinin göreceli sonuçlarını ortadan kaldırarak leke dayanımı hakkında daha kesin sonuçlar elde edilmesini sağlayabilir.

Tezin ikinci bölümünde standart kompozisyonun, üçüncü bölümünde ise, çeşitli kompozisyonların sahip oldukları viskozite ölçümlerine ağırlık verilmiştir. Özellikle, porselen karo kompozisyonunun değişimiyle birlikte viskozite değerlerinde de değişiklik söz konusu olmuş ve bünye viskozitesin değişiminin mikroyapı ve lekelenme direnci üzerinde oldukça etkili olduğu sonucuna

varılmıştır. Bu çalışmada $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranının viskozite ve lekelenme dayanımına olan etkisi dikkate alınmış ancak diğer oksit oranlarının etkileri incelenmemiştir. Dolayısıyla diğer kompozisyonel değişimlerin etkisi de ileride yapılacak çalışmalarda incelenebilir. Özellikle viskozite değişimi üzerinde etkili olabilecek MgO ve CaO , ayrıca Al_2O_3 gibi bileşimlerin etkisi de araştırılabilir. Literatürde porselen karo gibi sistemlerin viskozite değerleri hakkında spesifik değerlerden söz edilmediğinden; bu çalışma referans alınarak başka oksit sistemlerinin viskozite değerleri de bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir. Diğer taraftan, porselen karolarda viskozite değerleri çok farklı tekniklerle ölçülebilmektedir. Bu tez çalışmasında porselen karonun bünye viskozitesi göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmış ve ölçümler için termomekanik analiz cihazı kullanılmıştır. Porselen karoların deformasyonu dikkate alınarak viskozite değerleri fleksimetre cihazı kullanılarak ölçülebilmektedir. Diğer bir yöntem ise, porselen karolarda oluşan camsı faz kompozisyonun ilgili faz fritleştirilerek ısı mikroskobunda analizinin yapılmasıyla gerçekleştirilir. Fritleştirilen numunelerin ısı mikroskobu kullanılarak, yumuşama, cam geçiş sıcaklıkları, küre, yarı küre oluşturma sıcaklıkları dikkate alınarak viskozite eğrileri çıkartılır ve viskozite değerleri istenilen sıcaklıklar için eğriden saptanır. Bu teknikte porselen karolarda oluşan camsı fazın viskozitesi ölçülmektedir. Görüldüğü üzere, porselen karoların bünyeleri ve camsı faz kompozisyonlarının viskoziteleri oldukça farklı tekniklerle ölçülebilmektedir. Dolayısıyla, ileride yapılacak olan çalışmalarda bu tekniklerin herbiriyle elde edilen viskozite değerleri karşılaştırılabilir, benzerlikler ve farklılıklar araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Sanchez .E, Ibanez M.J, *Porcelain Tile Microstructure: Implications for Polished Tile Properties*, J. Eur. Cer. Soc., **26**, 2533-2540, (2006).
- [2] Menezaggo A.PM, Paschoal J.O.A, *Evaluation of The Technical Properties of Porcelain Tile And Granite*, Qualicer 2002,VII World Congress on Ceramic tile Quality, **III** Castelloon p:211-230.
- [3] Esposito L, *The Reliability of Polished Porcelain Stoware Tiles*, , J. Eur. Cer. Soc.**25** (2005) 1487-1498.
- [4] Sanchez, .E, Ibanez M.J, *Porcelain Tile Polishing I.Wear Mechanism*, Am. Cer. Soc. Bull. **81**.No.9, 2002 ,p:50-54.
- [5] Esposito L, Tucci A, *Wear Resistance of Porcelain Stoneware of Porcelain Stoneware Tiles*, Key Engineering Materials, (2002) 1759-1762.
- [6] Esposito L, Tucci A, *Porcelain Stoneware Tile Surfaces*, Am. Cer. Soc. Bull. p:59-63. (2000).
- [7] Dondi M, Ercolani. T., *The Role of Surface Microstructure on The Resistance to Stains of Porcelain Stoneware Tiles*, J. Eur. Cer. Soc..**25**, (2005) 357-365.
- [8] Nakamura, M., Youssef, E.L., *Size and Shape Analysis of Particles of Municipal Solid Wastes and Waste to Energy Combustion Residues*, Earth Engineering Center, Columbia University, New York, Ny 10027.
- [9] Ruth E. Whan, *ASM Handbook, Materials characterization*, **10**, New York, (1992).
- [10] Cang, S., Gay, M., Michaelides, E.E., *Drag Coefficients of Irregularly Shaped Particles*, Powder Technology, **139**, 21-32, (2004).

- [11] Baytaş, A.C., *Gözenekli ortamlarda taşınım olayı*, İTÜ Dergisi/c, Fen Bilimleri, Cilt 4, Sayı:1,3-13, Kasım, (2006).
- [12] Gil, C., Peiro, M.C., Gomez, J.J., Chiva, L., Cerisuelo, E., *Study of Porosity in Porcelain Tile Bodies*, Qualicer 2006, Congress on Ceramic Tile Quality, **II**, Castellon p:43-47, (2006).
- [13] Duncan, A.J., Han Q., Viswanattan S., *Liquid Permeability Measurements in Solidifying Aluminium-Copper Alloys*, Metalurgical and Materials Transactions b. Volume 30, (1999).
- [14] Denesuk, M., Smith, G.L., Zelinski, B.J.J., Kredidl, N.J., Uhlmann, D.R., *Capillary Penetration of Liquid Droplets into Porous materials*, J. Coll. and Inter.Sci.**158**, 114-120 (1993).
- [15] Morrow, N.R., *Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery*, Mercel Dekker, New York, (1990).
- [16] Gu,Y.,Yang, C., *The Effects of Capillary Force and Gravity on the Interfacial Profile in a Reservoir Fracture or Pore*, Journal of Petroleum Science and Enginnering, **40**, 77-87 (2003).
- [17] Fiori. C, Fabbri. B, *Minerological Composition of the Clay Bodies Used in Italian Tile Industry*, Applied Clay Science, **4**, pp: 461-473, (1989).
- [18] Neil J. Shirtcliffe, Glen McHale, *Critical Conditions for the Wetting of Soils*, Applied Physics Letters, **89**, 2006.
- [19] E. Rambaldi, L. Esposito, *Recycling of Polishing Porcelain Stoneware Residues in Ceramic Tiles*, , J. Eur. Cer. Soc. , **27**, (2007) 3509-3515.

- [20] Braganca, S.R., Bergmann, C.P., Hübner, H., *Effect of Quartz Particle Size on the Strength of Triaxial Porcelain*, J. Eur. Cer. Soc., **26**, 3761-3768, (2006).
- [21] Bear, J., *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Environmental Science Series, New York, American Elsevier Pub. 764, (1972).
- [22] Gelfand M.P., *Wetting on cylinders and spheres*, The American Physical Society, Physical Review B, 36, 16, 8725-8735, (1987).
- [23] Scheidegger, A.E., *The Physics of Flow Through Porous Media*, New York, Macmillan, 313, (1960).
- [24] McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P., *Unit Operation in Chemical Engineering*, New York, 764, (1993).
- [25] Kingery, W.D., Bowen, H.K., and Uhlman, D.R., *Introduction to Ceramics*, (2nd ed.), John Wiley, New York, 791, (1976).
- [26] M. Raimondo, C. Zanelli, M. Dondi, *Surface Properties of Porcelain Stoneware Tiles: The Influence of Different Protective Coatings*, Qualicer (2006).
- [27] Hutchings, I.M., Xu, Y., Sanchez, E., Ibanez, M.J., Quereda, M.F., *Porcelain Tile Microstructure: Implications for Polishability*, J. Eur. Cer. Soc., **26**, 1035-1042, (2006).
- [28] James. S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, New York, (1995).
- [29] Brusa, A., Bresciani, A., *Using a multipurpose tile body*, Am. Cer. Soc. Bull. p:59-63. (1995).
- [30] Zanelli, C., Raimondo, M., Dondi, M., Guarini, G., *Sintering Mechanisms Of Porcelain Stoneware Tiles*, Qualicer 2004, **I**, 247-250, Castellon, Spain, (2004).

- [31] Dondi, M., Ercolani, G., Malandri, C., *The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties*, Interceram, **48**, 75-83, (1999).
- [32] Esposito, L., Tucci, A., Rastelli, E., Selli, S., *Stain resistance of porcelain stoneware tile*, Am. Cer. Soc. Bull., **81**, p: 38-42, (2002).
- [33] Manfredini, T., Pellacani, G.C., Ramognoli, M., *Porcelainized stoneware tiles*, J. Am. Cer. Soc. Bull., **74**, p: 76-79, (1995).
- [34] Leonelli C, Bondioli, F., Veronesi, P., Ramagnoli, M., *Enhancing The Mechanical Properties Of Porcelain Stoneware Tiles: A Microstructural Approach*, J. Eur. Cer. Soc., **21**, (2001) 785-793.
- [35] Prado, M., Zanotto, E., *Glass sintering with concurrent crystalization*, C. R. Chimie., **5**, p:773-786 (2002) .
- [36] Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*, Second Addition, Handbook of Metallurgical Process Design, New York (2003).
- [37] Kang, J. L., *Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford 2005.
- [38] Crowdy, D., *Viscous sintering of unimodal and bimodal cylindrical packings with shrinking pores*, Euro. Jnl of Applied Mathematics, **14**, p:421-445 (2003).
- [39] Frenkel, J., *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension*, J. Phys (USSR), IX, **5**, 385, (1945).
- [40] Mackenzie, J.K., Shuttleworth, *A Phenomenological Theory of Sintering*, R., Proc, Phys, Soc, Sect.B, **62**, 333, (1949).

- [41] Scherer, G.W., Bachman, D.L., Sintering of Low Density Glasses: II. Experimental Study, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, (5-6), 239-243, (1977).
- [42] Romero, M., Marquez, J. "Kinetic of Mullite Formation from a Porcelain Stoneware Body for Tiles Production", *J. Eur. Cer. Soc.*, **20**, (2006) 1647-1652.
- [43] Prado, M., Zanutto, E., *Model for sintering polydispersed glass particles*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **279**, p:169-178, (2001).
- [44] Tarnvornpanich, T., Souza G., P, *Microstructural Evolution in Clay Based Ceramics I: Single Components and Binary Mixtures of Clay, Flux and Quartz Filler*, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2272-2280, (2008).
- [45] Sacks, M.D., Tesng, T.Y., *Preperation of SiO₂ glass from model powder compacts, Part II, Sintering*, *J. Am. Cer. Soc.*, **67**, p: 532-537, (1984).
- [46] Orts, M.J., Amoros, J.L., *Kinetic model for the isothermal sintering of low porosity floor tiles*, *Applied Clay Science*, **8**, 231-245, (1993).
- [47] Kingery, W.D., Narasimhan, M.D., *Densification during sintering in the presence of a liquid phase*, *J. Appl. Phys.*, **30**, p: 307-310, (1959).
- [48] Salem A., Jazayeri, S. H., Rastelli, E., Timellini., G., *Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite*, *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 1240-1246, (2009).
- [49] Panda, P.C., *Sintering and Crystalization of Glass at Constant Heating Rates, Part II, Sintering*, *J. Am. Cer. Soc.*, **72**, p: 1564-1566, (1989).

- [50] Jonghe L. C. D., Rahaman M. N., "Sintering of Ceramics." Chapter 4 in Handbook of Advanced Ceramics. Vol. 1: Materials Science. Edited by S. Somiya et al. Elsevier Science, New York,; pp. 187-264, (2003).
- [51] Coble, R.L., *Sintering of Al₂O₃: effect of atmosphere*, J. Am. Cer. Soc, 45, p: 123-127, (1962).
- [52] Paganelli, M., *Understanding the Behaviour of Glazes with the Automatic Heating Microscope*, Process Engineering, **85**, (2008).
- [53] Harper, C.A, *Handbook of ceramics, glasses and diamonds*, Technology Seminars, Inc. Lutherville, Maryland, (2001).
- [54] Siligardi, C., Darrigoi C., *Sintering Behaviour of Glass-Ceramic Frits*, American Ceramic Society Bulletin, September, 88-92 (2000).
- [55] Bernardin, M.A., Mederios, D.S., Riella, H.G., *Pyroplasticity in porcelain tiles*, Materials Science and Engineering A, **427**, 316-319, (2006).
- [56] Messing, G., Lee, S.H., Green, D., *Bending Creep Test to Measure the viscosity of porous materials during sintering*, J. Am. Ceram. Soc. **86**, 872-882, (2003).
- [57] Mohanram, A., Green, D.L., Messing, G.L., *Densification and Sintering Viscosity of Low-Temperature Co-Fired Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 2681-2689, (2005).
- [58] Rahaman, M.N, Jonghe L.C., Scherer, G.W., *Creep and Densification During Sintering of Glass Powder Compacts*, J. Am. Cer. Soc.,**70**, [10], 766-774, (1987).

- [59] Xie, R.J., Zuo, R., *Uniaxial Viscosity of low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) Powder Compacts Determined by loading Dilatometry*, J. Eur. Cer. Soc., **25**, 4563-4574, (2003).
- [60] Cai, P.Z., Green, D.L., Messing, G.L., *Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, II: Viscoelastic Stress Computation*, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 1940-1948, (1997).
- [61] Zanelli, C., Dondi, M., Raimondo, M., *Phase Transformations During Liquid Phase Sintering of Porcelain Stoneware Tiles: A Petrological Approach*, Qualicer, (2004).
- [62] Green, D.L., Cai, P.Z., Messing, G.L., *Residual Stresses in Alumina-Zirconia Laminates*, J. Eur. Cer. Soc., **19**, 2511-2517, (1999).
- [63] Rahaman, M.N., Jonghe, L.C., *Sintering of CdO under low applied stress*, J. Am. Ceram. Soc. **67**, 205-207, (1984).
- [64] Zuo, R., Aulbach, E. and Rödel, J., *Experimental Determination of Sintering Stresses and Sintering Viscosities*, Acta Mat., **51**, 467-74, (2003).
- [65] Green, D.L., Cai, P.Z., Messing, G.L., *Mechanical characterization of Al_2O_3/ZrO_2 Hybrid Laminates*, J. Eur. Cer. Soc., **20**, 1647-1652, (2006).
- [66] Green, D.L., Messing, G.L., *Densification and Sintering Viscosity of LTCC Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 2681-2689, (2005).
- [67] Speyer R.F., *Thermal Analysis of Materials*, School of Mat. Sci.Eng. Georgia University of Technology, Atlanta, Newyork, (1994).
- [68] Shelby, E. J., *Introduction to Glass Science and Technology*, New York State College of Ceramics at Alfred University, 2 Pine Street , USA, (1997).

- [69] Paganelli, M. *Reology Applied to Ceramics Theory and Practice*, S.A.L.A., Modena, Italia (2006).
- [70] Bormans, P. *Ceramics are More than Clay Alone: Raw Materials, Products, Applications*, GBR: Cambridge International Science Publisher, (2003).
- [71] Biasini, V., C., Dondi, M., *Mechanical Properties of Porcelain Stoneware Tiles: the Effect of Glass-Ceramic Systems*, Key Engineering Materials Vols. 206, 1179-1802, (2002).
- [72] Bernardin, E.M, Riella, H., Elita, F.M., *Microstructural evolution of fast-firing soft porcelain*, Sixth International Latin American Conference on Powder Technology, November, 7-10, Brazil, (2007).
- [73] Rambaldi, E.M., Carty, W.M, Tucci., A., Esposito., L., *Using Waste Glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body*, Ceramics International, 33, 727-733, (2007).
- [74] Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., Rambaldi, E., *New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics*, Journal of European Ceramic Society, (2006).
- [75] Shartsis, L., Spinner, S., Capps, W., *Density, expansivity and viscosity of molten alkali silicates*, J. Am. Ceram. Soc., **35**, (6), p:155-160, (1952).
- [76] Lakotos, T., Johanson, G., *The effect of some glass components on the viscosity of glass*, The Glass Research Inst., Sweden, **27**, (1972)
- [77] Garcia-Ten, J., Moreno, A., Quereda, M.F., *New High-Performing ceramic tile compositions*, Qualicer, (2004).

- [78] Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., *The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles*, Ceramics International 31, 233-240, (2005).
- [79] Guner Sümer, *Seramik Hammaddeleri*, Ofset Yayınları, Eskişehir, (2005).
- [80] Reyes, Y., Lopez, R., Rodrugez, J.S., Characterization of Microstructure in Experimental Triaxial Ceramic Body, Journal of Materials Online, OARS, Azojomo, Volume 4, July, (2008).
- [81] Alain Meunier, *Clays*, Springer Berlin Heidelberg, Germany, (2005).
- [82] Chiang, Y.M., Birnie, D.P., Kingery, D.W., *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, (1996).
- [83] Wenk, H.R., Bulankh, A., *Minerology of the Earth's Crust*, Chapter 19, Geos 306, (2009).
- [84] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu: Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Ankara, DPT, Eylül, (1995).
- [85] Singer, Felix, Sanja. S., *Industrial Ceramics*, Chapman and Hall, New York, (1963).
- [86] Raimondo, M., Zanelli, C., *Process of Pyroplastic Shaping for Special-Purpose Porcelain Stoneware Tiles*, Ceramics International, (2008).
- [87] Braganca, S.R., Bergmann, C.P., Hübner, H., "Effect of Quartz Particle Size on the Strength of Triaxial Porcelain", Journal of European Ceramic Society, 26, 3761-3768, (2006).
- [88] Sallam, E.M.H., Chaklader, A.C.D., *Sintering Characteristics of Porcelain*, Ceram, Int., 11, 151-161, (1985).

- [89] Vilches, E. S., *Technical Considerations of Porcelain Tile Products and Their Manufacturing Process*, Qualicer 2002, Castellon, Spain, con-57-83, (2002).
- [90] Iqbal, Y., William, E.L., *Fired Porcelain Microstructures Revisited*, J. Am. Ceram. Soc., **82**, (12), 3584-3590, (1999).
- [91] Tarvornpanich, T., *Recycled colourless soda-lime-silica glass as alternative flux in whitewares*, PhD. Thesis, University of Sheffield, UK, (2007).
- [92] Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J, Mullite formatio in Clays and Clay derived Vitreous Ceramics, J. Eur. Ceramic Society, **28** 465-471 (2008).
- [93] Davidge, R.W., Evans, A.G., *The strength of ceramics*, Mater. Sci. Eng., **6**, 281-298 (1970).
- [94] Davidge, R.W., *Mechanical Behaviour of Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, (1979).
- [95] Warshaw, S. I., Seider, R., *Comparison of strength of triaxial porcelains containing alumina and silica*, J. Am. Ceram. Soc., **50**, (12), 337-343, (1967).
- [96] Cantivella, V., Sanchez, E., Juniour, A.D.N., Hotza, D., *Influence of microstresses and microstresses on the mechanical behaviour of porcelain tiles*, 10th. ECERS Conference, Göller Verlag, Boden, 1810-1817, (2007).
- [97] Sacmi, *Applied Ceramic Technology*, Volume 1-2, Editrice La Mondragora, SRL., Imola, Italy, (2002).
- [98] Kartal, A., *Sır ve Sırlama Tekniği*, Çizgi Basım, (1998).

- [99] Salnik, V.G., Sividerski, V.A., Chernyok, L.P., *Expansion of the raw materials base the production of sanitary ware ceramics, Glass and Ceramics*, **66**, 1-2, (2009).
- [100] Souza, G.P., Rambaldi, E., *Microstructural Variation in Porcelain Stoneware as a Function of Flux System*, , J. Am. Cer. Soc, **91**, 7, p: 1959-1966, (2004).
- [101] Küçüker, A. S., *Porselen Karo Üretiminde öğütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkileri*, Anadolu Üniversitesi, Ser. Müh. Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Mayıs, (2009).
- [102] Amoros, J.L., Orts, M.J., *Effect Of The Green Porous Texture On Porcelain Tile Properties*, J. Eur. Cer. Soc., **27**, 2295-2301, (2007).